

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 5, 2021

Применение метода фазово-амплитудных функций в рентгеновской и нейтронной рефлектометрии <i>Ю. А. Саламатов, Е. А. Кравцов</i>	3
Влияние режимов роста гетероструктур $\text{CaF}_2/(\text{Si} + \text{CaF}_2)/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ на спектр фотолюминесценции <i>А. А. Величко, А. Ю. Крупин, Н. И. Филимонова, В. А. Илюшин</i>	13
Агрегация полимерных микроглобул на поверхности поперечных срезов монокристаллических кварцевых капиллярных колонок <i>Н. А. Бубис, С. В. Мякин, А. Ю. Шмыков</i>	20
Мультифрактальная структура поверхности сверхрешеток Cu/Co <i>И. Г. Григоров, Л. Н. Ромашев</i>	27
Морфология и структурные свойства эпитаксиальных пленок AlGaInSbAs , выращенных на подложках InAs <i>Л. С. Лунин, М. Л. Лунина, Д. Л. Алфимова, А. С. Пащенко, О. С. Пащенко</i>	33
Модификация импульсным электронным пучком поверхности образцов Al-Mg -сплава, полученного методами аддитивных технологий: структура и свойства <i>Я. Гэн, И. А. Панченко, С. Чэнь, С. В. Коновалов, Ю. Ф. Иванов</i>	42
Формирование наночастиц в Si , имплантированном ионами цинка и кислорода с последующим отжигом в вакууме <i>В. В. Привезенцев, А. Н. Палагушкин, В. С. Куликаускас, В. И. Зиненко, О. С. Зилова, А. А. Бурмистров, Т. С. Ильина, Д. А. Киселев, А. Ю. Трифонов, А. Н. Терещенко</i>	47
Модернизированный Bosch-процесс травления для формирования конических структур на поверхности кремния <i>А. С. Рудый, О. В. Морозов, С. В. Курбатов</i>	56
Термо-ЭДС тонких пленок висмута на слюде <i>В. А. Гергега, В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, А. В. Суслов, М. В. Суслов</i>	63
Микротопография и микроструктура поверхности быстрорежущей стали после газолазерной резки <i>Л. Е. Афанасьева, В. В. Измайлов, М. В. Новоселова</i>	68
Микроструктурные исследования нефтенасыщенных пород в РЭМ при моделировании фильтрационных процессов <i>В. А. Кузьмин</i>	76
Технологии искусственного интеллекта и машинного обучения для двумерных материалов <i>Д. Ю. Кирсанова, М. А. Солдатов, З. М. Гаджимагомедова, Д. М. Пашков, А. В. Чернов, М. А. Бутакова, А. В. Солдатов</i>	84
Количественный анализ рентгеноспектральных данных для смеси соединений методами машинного обучения <i>А. С. Алгасов, С. А. Гуда, А. А. Гуда, Ю. В. Русалёв, А. В. Солдатов</i>	95
Калибровка растрового электронного микроскопа. 1. Выбор параметров РЭМ <i>Ю. А. Новиков</i>	102

Contents

No. 5, 2021

Application of the Method of Phase-Amplitude Functions in X-Ray and Neutron Reflectometry <i>Yu. A. Salamatov, E. A. Kravtsov</i>	3
Influence of Growth Modes of $\text{CaF}_2/(\text{Si} + \text{CaF}_2)/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ Heterostructures on the Photoluminescence Spectrum <i>A. A. Velichko, A. Yu. Krupin, N. I. Filimonova, V. A. Ilyushin</i>	13
Aggregation of Polymer Microglobules on Cross-Section Cut Surface of Monolith Fused Silica Capillary Columns <i>N. A. Bubis, S. V. Mjakin, A. Yu. Shmykov</i>	20
Multifractal Structure of the Surface Superlattices of Cu/Co <i>I. G. Grigorov, L. N. Romashev</i>	27
Morphology and Structural Properties of AlGaInSbAs Epitaxial Films Grown on InAs Substrates <i>L. S. Lunin, M. L. Lunina, D. L. Alfimova, A. S. Pashchenko, O. S. Pashchenko</i>	33
Modification by a Pulse Electron Beam of the Surface of Al–Mg Alloy Samples Obtained by the Methods of Additive Technologies: Structure and Properties <i>Y. Geng, I. A. Panchenko, X. Chen, S. V. Konovalov, Yu. F. Ivanov</i>	42
Nanoparticles Formation in Silicon, Subsequent Implanted with Zinc and Oxygen Ions and Thermal Treatment in Vacuum <i>V. V. Privezentsev, A. N. Palagushkin, V. S. Kulikauskas, V. I. Zinenko, O. S. Zilova, A. A. Burmistrov, D. A. Kiselev, T. A. Il'ina, A. Yu. Trifonov, A. N. Tereshchenko</i>	47
A Modified Bosch Etching Process for Formation of Tapered Structures on Silicon Surface <i>A. S. Rudy, O. V. Morozov, S. V. Kurbatov</i>	56
Thermoelectric Power of Thin Bismuth Films on Mica <i>V. A. Gerega, V. M. Grabov, E. V. Demidov, V. A. Komarov, A. V. Suslov, M. V. Suslov</i>	63
Microtopography and Microstructure of High-Speed Steel Surface after Gas Laser Cutting <i>L. E. Afanasieva, V. V. Izmailov, M. V. Novoselova</i>	68
Microstructural Studies of Oil-Saturated Rocks in SEM During Modeling Filtration Processes <i>V. A. Kuzmin</i>	76
Technologies of Artificial Intelligence and Machine Learning for 2D Materials <i>D. Yu. Kirsanova, M. A. Soldatov, Z. M. Gadzhimagomedova, D. M. Pashkov, A. V. Chernov, M. A. Butakova, A. V. Soldatov</i>	84
Quantitative Analysis of X-Ray Spectral Data for a Mixture of Compounds Using Machine Learning Algorithms <i>A. S. Algasov, S. A. Guda, A. A. Guda, Yu. V. Rusalev, A. V. Soldatov</i>	95
Calibration of Scanning Electron Microscope. 1. Choice of SEM Parameters <i>Yu. A. Novikov</i>	102

УДК 538.9

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФАЗОВО-АМПЛИТУДНЫХ ФУНКЦИЙ В РЕНТГЕНОВСКОЙ И НЕЙТРОННОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

© 2021 г. Ю. А. Саламатов^{a, *}, Е. А. Кравцов^{a, b, **}

^aИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
Екатеринбург, 620137 Россия

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

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

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

Поступила в редакцию 22.07.2020 г.

После доработки 18.09.2020 г.

Принята к публикации 22.09.2020 г.

Рассмотрено применение метода фазово-амплитудных функций для расчета рефлектограмм, получаемых при отражении нейтронов или рентгеновских лучей от планарных наноструктур. Описаны несколько приближений и подстановок, которые могут быть полезны для различных задач. Показано, что данным методом можно рассчитывать рефлектометрические кривые с меньшими вычислительными затратами, чем в других подходах. Приведено сравнение модельных численных результатов для различных алгоритмов. Для решения обратной задачи и восстановления потенциала рассеяния металлической пленки по экспериментальной интенсивности отражения применен алгоритм Левенберга-Марквардта. Представлены экспериментальные результаты для двух систем: пленки $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Cr}(200 \text{ \AA})$ и металлической сверхрешетки $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Cr}(100 \text{ \AA})/[\text{Gd}(50 \text{ \AA})/\text{Cr}(11 \text{ \AA})]_6/\text{Cr}(100 \text{ \AA})$. Полученные потенциалы рассеяния позволяют сделать выводы о слоистых структурах образцов и определить их зависимость от условий роста.

Ключевые слова: нейтронная и рентгеновская рефлектометрия, многослойные наногетероструктуры, сверхрешетка, потенциал взаимодействия, нелинейное дифференциальное уравнение, уравнение Риккати, метод Рунге-Кутты, алгоритм Левенберга-Марквардта.

DOI: 10.31857/S1028096021050174

ВВЕДЕНИЕ

Рентгеновская и нейтронная рефлектометрия представляет собой удобный и точный метод определения структуры тонких наноразмерных пленок и сверхрешеток. Она основана на измерении коэффициента зеркального отражения фотонов или нейтронов, падающих на образец под скользящими углами падения. Для типичных длин волн (единицы ангстрем) эти углы достаточно малы – не превышают 10° относительно поверхности. Особенно активно рефлектометрия применяется для изучения металлических многослойных наноструктур, обладающих необычными электрическими и магнитными свойствами и составляющих элементную базу квантовой наноспинтроники. Рефлектометрия позволяет определить такие характеристики, как толщины и плотности слоев отдельных элементов и сплавов, вид переходных областей между слоями, шероховатость поверхности и межслойных границ. Рефлектометрия является неразрушающим мето-

дом и никак не изменяет свойства образца. Все это обусловило довольно широкое применение данного подхода как в фундаментальных исследованиях свойств многослойных пленок, так и для текущей аттестации качества изготавливаемых образцов.

Математическая обработка рефлектометрического эксперимента заключается в анализе зависимости интенсивности зеркального отражения рентгеновских лучей от величины изменения волнового вектора. Углы падения, в отличие от углов падения при дифракции, очень малы – примерно 0° – 5° относительно поверхности образца (для наиболее широко используемых длин волн 1–10 Å). Такие углы часто называют углами скольжения. Малость углов скольжения приводит к тому, что показатель преломления рентгеновских лучей, хоть он и отличается от единицы на величину порядка 10^{-5} , начинает играть заметную роль и полностью определяет наблюдаемую картину интенсивности отражения.

Следует отметить, что показатель преломления для рентгеновских лучей и нейтронов меньше единицы, что означает, что воздух или вакуум оказываются оптически более плотными средами, чем материал образца. Это приводит к явлению полного внешнего отражения, когда ниже некоторого угла, называемого критическим, лучи почти полностью отражаются от поверхности. Коэффициент отражения в этой области примерно равен единице. Слабое проникновение первичного пучка в образец все же есть, это обусловлено ненулевой мнимой частью потенциала взаимодействия, который линейно связан с квадратом показателя преломления.

Зависимость показателя преломления от глубины проникновения в образец описывает структуру многослойной пленки. Зная эту функцию, можно определить последовательность слоев в пленке, их оптические характеристики, толщины и плотность, характер межслойного перемешивания. Для удобства чаще ищут не показатель преломления, а непосредственно численные значения указанных параметров. Эти значения позволяют при необходимости построить показатель преломления как функцию глубины. Минус данного подхода заключается в том, что особенно, не учтенные в слоистой модели пленки, не будут корректно определены. Показатель преломления позволяет описать любую структуру, не обязательно слоистую.

Существует несколько способов расчета интенсивности отражения по известному показателю преломления или набору параметров слоев. Абеле [1] связал эти величины с коэффициентами отражения и прохождения посредством оптических матриц размерности 2×2 , которые рассчитываются для каждого слоя, затем перемножаются между собой, и из полной оптической матрицы определяются искомые коэффициенты. Если показатель преломления изменяется непрерывно, то образец разбивается на множество слоев, достаточно тонких, для того чтобы считать показатель преломления постоянным в пределах одного слоя. Соответственно, увеличивается количество оптических матриц, и существенно возрастают вычислительные затраты.

Парратт [2] предложил рекуррентные соотношения, которые позволяют последовательно рассчитывать коэффициенты отражения и прохождения для всех слоев и для полной структуры. Здесь также используется разбиение образца на тонкие слои с постоянным показателем преломления. Поэтому алгоритм тоже требует много вычислительного времени в случае большого количества слоев.

Подходы Абеле и Парратта дают точное решение задачи рефлектометрии во всем диапазоне углов. Они относятся к динамической теории рас-

сеяния и учитывают взаимодействие отраженной волны с атомами пленки, так называемое многократное рассеяние. Это явление особенно существенно вблизи области полного внешнего отражения, т.е. при углах, близких к критическому. В динамической теории рассеяния показатель преломления и интенсивность рассеяния связаны нелинейными соотношениями, поэтому алгоритмы Абеле и Парратта не допускают простого обращения. Обратная задача решается различными методами оптимизации.

Если достаточно рассмотреть отражение вдали от критического угла, можно применить кинематическую теорию, которая не учитывает многократное рассеяние [3, 4]. Его рассматривают как возмущение и считают малым по сравнению с амплитудой падающей волны. По сути кинематическая теория является первым порядком теории возмущений, поэтому ее иногда называют борновским приближением в рефлектометрии. Для кинематической теории предложено несколько корректировок и более сложных аппроксимаций, которые существенно улучшают ее точность вблизи критического угла [4]. Подробное описание этих аппроксимаций, пределов их применимости и связи с точным решением в динамической теории можно найти в [3] и более широком обзоре [5]. Там же рассматриваются причины нелинейности уравнений динамической теории и условия, когда этой нелинейностью можно пренебречь, упростив расчеты.

Кинематическое приближение сводится к линейному интегральному уравнению Фредгольма первого рода, которое может быть решено путем прямого обращения интегрального оператора, при необходимости можно использовать методы регуляризации [6]. Таким образом, в кинематической теории возможно полностью модельно-независимое решение, но, к сожалению, не все ее модификации допускают обращение интегрального оператора. Кинематическое приближение может быть использовано только вдали от области полного внешнего отражения, но там коэффициенты отражения для различных потенциалов могут быть очень близки и практически неразличимы. Из-за этого иногда невозможно однозначно интерпретировать решение, полученное в рамках кинематического подхода.

В настоящей работе рассматривается метод расчета интенсивности отражения в рефлектометрии, основанный на использовании фазово-амплитудных функций [7, 8]. Он заключается в решении нелинейного дифференциального уравнения первого порядка для коэффициента отражения. Такой подход требует меньше вычислительных ресурсов, чем матричный формализм Абеле и рекуррентные соотношения Парратта. Уравнение точное, оно соответствует динамиче-

ской теории. Рассмотрены несколько приближений и подстановок, которые могут быть полезны в различных ситуациях. Показано, что метод оказывается достаточно эффективным для анализа экспериментальных данных рентгеновской рефлектометрии и позволяет получить зависимость показателя преломления от глубины как для простой, так и для более сложной многослойной системы – сверхрешетки. Уравнение для использования в нейтронной рефлектометрии аналогично и отличается только видом потенциала рассеяния.

ТЕОРИЯ МЕТОДА

В основе метода лежит представление о так называемой фазовой функции $\alpha(r)$, которая имеет простой и наглядный физический смысл [7]. При заданном центральном потенциале значение этой функции в некоторой точке r является фазой рассеяния на части потенциального барьера, заключенного в сфере радиуса r . Фаза рассеяния α на всем потенциальном барьере определяется как предел $\alpha = \lim_{r \rightarrow \infty} \alpha(r)$. Фазовая функция удовлетворяет дифференциальному уравнению Риккати, которое называется фазовым уравнением. Фазовая функция характеризует эффект действия потенциала и равна нулю, если равен нулю потенциал.

Задача описания отражения рентгеновских лучей от металлических пленок представляет собой вариант одномерной задачи о взаимодействии частицы (нейтрона или рентгеновского фотона) с потенциальным барьером (ядерной или электронной структурой отражающего слоя). Волновое уравнение в этом случае имеет вид (в случае рентгеновских лучей волновая функция имеет смысл напряженности электрического поля $E(x)$):

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + [k^2 - V(x)]\psi(x) = 0. \quad (1)$$

Волновая функция представляется в виде суперпозиции падающей и отраженной волн:

$$\psi(x) = A(x)[\exp(ikx) + B(x)\exp(-ikx)]. \quad (2)$$

Подставляя это выражение в уравнение (1) и проведя преобразования [7], можно получить уравнение для амплитуды отраженной волны $B(x)$ в форме фазового уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} B(x) = \\ = -\frac{1}{2ik} V(x)[\exp(ikx) + B(x)\exp(-ikx)]^2. \end{aligned} \quad (3)$$

Граничное условие $B(x_N) = 0$ соответствует отсутствию отраженной волны за потенциальным барьером.

Описанный выше подход к решению задачи одномерного прохождения через барьер иногда называется методом амплитудных функций [9]. В указанной работе также получено уравнение, аналогичное (3), и предложено использовать метод Рунге-Кутты для его численного решения. Рассматривается применение к задачам рассеяния нуклонов на ядрах атомов, и анализируются теоретические задачи с потенциалами различных видов.

Фазовое уравнение (3) довольно широко применяют в самых разнообразных теоретических и прикладных задачах квантовой механики. В [10, 11] использован иной вид фазового уравнения, с логарифмической производной показателя преломления и эйконалом. В этом случае несколько упрощается поиск аналитических решений для ряда задач оптики, в основном с нормальным падением луча на слоистую среду. Авторы [12] в достаточно общем виде обсуждают возможность сведения уравнения Шредингера (1) к уравнению Риккати и находят собственные значения и векторы для различных потенциалов. Уравнение (3) также может быть сведено к форме уравнения Риккати. Данное уравнение может быть использовано в случае нелокальных потенциалов и потенциалов, зависящих от импульса [7]. Метод позволяет решать задачи поиска стационарных и квазистационарных состояний (мнимые значения k) и туннелирования (например, при проводимости квантовых нитей) [13]. Та же группа авторов [14], рассматривая нелокальные потенциалы, приводит (3) к интегро-дифференциальному уравнению Вольтерры первого рода для амплитуды рассеяния и применяет его для поиска стационарных состояний в нейтральном атоме водорода и его отрицательном ионе.

К фазовому уравнению можно также прийти, начиная не с уравнения Шредингера, а с рекуррентных соотношений для амплитуд прохождения и отражения [15]. Потенциал для этого разбивается на малые интервалы. Тогда коэффициент отражения можно представить в виде бесконечной дроби. Если уменьшить длину интервалов разбиения до нуля, то рекуррентные соотношения в пределе переходят в уравнение Риккати, аналогичное (3). Другие авторы [16] комбинируют радиальное уравнение Шредингера и выражение для логарифмической производной волновой функции, получая уравнение Риккати. Затем, используя метод вариации постоянных, выводят фазовое уравнение, аналогичное (3). В [17] эти же авторы получают фазовые уравнения уже в рамках суперсимметричной квантовой механики.

Довольно глубокой связи между уравнением Шредингера, фазовым уравнением и уравнением Риккати посвящены отдельные работы (например, [18]), в которых свойства этих уравнений

рассматривают с математической точки зрения. Этой связи придают даже несколько философский смысл. Так, в [19] утверждают, что есть некоторое противоречие между описанием явлений макромира, которым соответствуют преимущественно нелинейные уравнения, и квантового микромира, основным уравнением которого является линейное уравнение Шредингера. Но последнее может быть сведено к нелинейному квадратичному уравнению Риккати, что позволяет связать две теории. У этой связи есть свои плюсы. Во-первых, уравнение Риккати допускает линеаризацию, что позволяет получить аналог принципа суперпозиции, важного для квантовой механики. Во-вторых, нелинейные уравнения часто бывают более наглядными, чем линейные, и отражают сильную зависимость решения от начальных условий. В-третьих, как уже было сказано выше, уравнения первого порядка, даже нелинейные, решаются проще, чем уравнения второго порядка. Все это свидетельствует о большой значимости нелинейных уравнений типа (3), как для теоретического анализа явлений, так и для практических расчетов. В [19] показана связь уравнения Риккати со многими физическими системами, как квантовыми, так и классическими. Автор применяет его даже к достаточно экзотическим задачам, типа поиска пифагоровых троек и космологического поведения Вселенной.

Таким образом, настоящая работа призвана дополнить этот широкий спектр исследований, посвященный фазовому уравнению и его представлению в форме уравнения Риккати, и дать последовательный вывод для применения метода фазово-амплитудных функций в прикладных экспериментальных областях – рентгеновской и нейтронной рефлектометрии.

ПРИЛОЖЕНИЕ К ЗАДАЧАМ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

При непосредственном рассмотрении уравнения (3) предполагают нормальное падение волны на потенциальный барьер, т.е. пучок рентгеновских лучей или нейтронов должен падать на пленку перпендикулярно ее поверхности. На самом деле рефлектометрия имеет дело со скользящими углами падения. В этом случае в отражении от барьера участвует лишь нормальная составляющая волнового вектора. Тогда в уравнении (3) $k = 2\pi/\lambda \sin \theta$, где θ – угол падения, отсчитанный от поверхности пленки, λ – длина волны рентгеновского либо нейтронного излучения. Вводя обозначение $k_0 = 2\pi/\lambda$, получим $k = k_0 \sin \theta$. В рефлектометрии также часто используют величину $q = 2k$, которая имеет смысл нормальной компоненты изменения волнового вектора при отраже-

нии. В дальнейшем будем использовать именно такую нотацию.

В случае рентгеновской рефлектометрии потенциал взаимодействия $V(x)$ связан с рентгенооптическими характеристиками вещества следующим соотношением [4]:

$$V(x) = k_0^2 (1 - (1 - \delta(x) - i\beta(x))^2), \quad (4)$$

где $\delta(x)$ и $\beta(x)$ – действительные функции, зависящие от длины волны и описывающие преломление и поглощение соответственно. Их численные значения для различных материалов и длин волн могут быть найдены в справочных таблицах или на интернет-ресурсах [20]. Видно, что потенциал взаимодействия для рентгеновских лучей является, в общем случае, комплексным, что отражает наличие поглощения в материале. Аналогичную связь потенциала и показателя преломления можно найти также в [19].

При определении начального условия к уравнению (3) предполагали, что слева и справа от пленки находится вакуум. В случае рефлектометрии это соответствовало бы изолированной металлической пленке. К сожалению, такие пленки слишком тонки, чтобы они могли существовать сами по себе. Их всегда синтезируют на подложках, очень толстых ($\sim 10^{-3}$ м) по сравнению с характерными толщинами пленок ($\sim 10^{-9}$ – 10^{-8} м), и их можно рассматривать как полубесконечную среду с одной стороны пленки. Это приводит к тому, что за исследуемой структурой пленки тоже возникает отраженная от подложки волна, и именно ее амплитуда должна быть взята в качестве граничного условия для уравнения (3).

Амплитуда отражения от поверхности среды с показателем преломления n описывается формулой Френеля [4]:

$$r_F(k) = \frac{n^2 k - k_0 \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta}}{n^2 k + k_0 \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta}}. \quad (5)$$

Тогда начальное условие в уравнении (3) для заданного k будет иметь вид $B(k, x_N) = r_F(k)$. Аналогичное условие предложено использовать в [21], хотя прямое применение к рефлектометрическим задачам там не рассматривают.

Для дальнейшего анализа удобно свести (3) к уравнению Риккати – простыми алгебраическими преобразованиями, после которых получаем:

$$\frac{d}{dx} B(x) = \left(-\frac{V(x) \exp(-2ikx)}{2ik} \right) B^2(x) + \left(-\frac{V(x)}{ik} \right) B(x) + \left(-\frac{V(x) \exp(2ikx)}{2ik} \right). \quad (6)$$

При таком виде уравнения становится очевидным физический смысл каждого слагаемого. Свободный член описывает первичное взаимо-

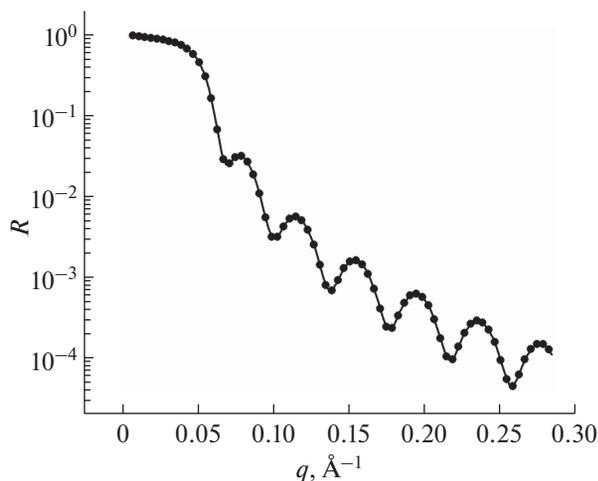


Рис. 1. Рефлектометрическая кривая для системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}(200 \text{ \AA})$, рассчитанная с использованием двух алгоритмов: Парратта (кривая); метод фазово-амплитудных функций (точки).

действие падающей волны с атомной структурой пленки. Линейный по $B(x)$ член – взаимодействие отраженной волны с атомной структурой – связан с многократными отражениями от границ внутри пленки. Наконец, квадратичный член позволяет корректно учесть эффект полного внешнего отражения.

Для проверки численного решения уравнения (3) проведем расчет для простейшей рефлектометрической задачи: пленка хрома толщиной 200 \AA на подложке из сапфира Al_2O_3 , длина волны падающего пучка 1.79 \AA , что соответствует средневзвешенной линии K_α излучения кобальта. Аналогичный расчет был осуществлен и методом Парратта. Результаты показаны на рис. 1. По оси ординат отложен коэффициент отражения $R(q) = |B(2k, 0)|^2 = |B(q)|^2$. Видно, что расчетные кривые, полученные двумя методами, хорошо совпадают. Отклонение в точке не превышает 6.6%, полное несоответствие двух кривых составляет 0.14%. Эти расхождения, по-видимому, объясняются особенностями программной реализации двух алгоритмов, поскольку уравнение (3) получено без каких-либо приближений, и неточности могут возникать только во время его численного решения.

Теперь предположим, что $|B(x)| \ll 1$. Это условие выполняется вдали от области полного внешнего отражения, при больших k . Тогда можно пренебречь квадратичным и линейным членом. Уравнение (6) принимает вид:

$$\frac{d}{dx} B(x) = -\frac{V(x)}{2ik} \exp(2ikx). \quad (7)$$

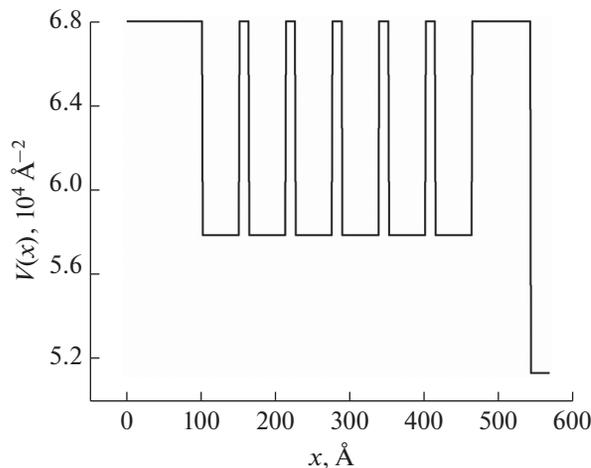


Рис. 2. Потенциал взаимодействия системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}(100 \text{ \AA})/[\text{Gd}(50 \text{ \AA})/\text{Cr}(11 \text{ \AA})]_6/\text{Cr}(75 \text{ \AA})/\text{Cr}_2\text{O}_3(25 \text{ \AA})$, глубина отсчитывается от подложки.

Уравнение может быть решено путем разделения переменных. Для потенциала произвольного вида имеем:

$$B(x) = -\frac{1}{2ik} \int V(x) \exp(2ikx) dx. \quad (8)$$

Это соответствует выражению в кинематической теории [4], здесь никак не учитывается многократное рассеяние. Потенциал взаимодействия показан на рис. 2. На рис. 3 представлен результат расчета отражения по формуле (8) в сравнении с решением точного уравнения (6). Модельная система – металлическая сверхрешетка $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}(100 \text{ \AA})/[\text{Gd}(50 \text{ \AA})/\text{Cr}(11 \text{ \AA})]_6/\text{Cr}(75 \text{ \AA})/\text{Cr}_2\text{O}_3(25 \text{ \AA})$.

Приближенное решение удовлетворительно совпадает с точным при $q > 10q_c$, где q_c соответствует критическому углу для данной системы. В этой области оправдано использование описанного приближения. При меньших q наблюдается смещение пиков влево. Здесь нельзя проводить количественный анализ и определять характеристики системы, поскольку возникнет большая погрешность. Но качественно оценить поведение интенсивности вполне возможно. Приближение нельзя использовать при $q < 2q_c$, поскольку в этот участок интенсивности существенный вклад дает именно многократное отражение. Таким образом, в методе фазово-амплитудных функций легко получить кинематическое приближение для рентгеновской и нейтронной рефлектометрии.

Качество приближения можно существенно улучшить, если, по-прежнему полагая $B(x) \ll 1$, пренебречь только квадратичным членом в уравнении (6). Тогда

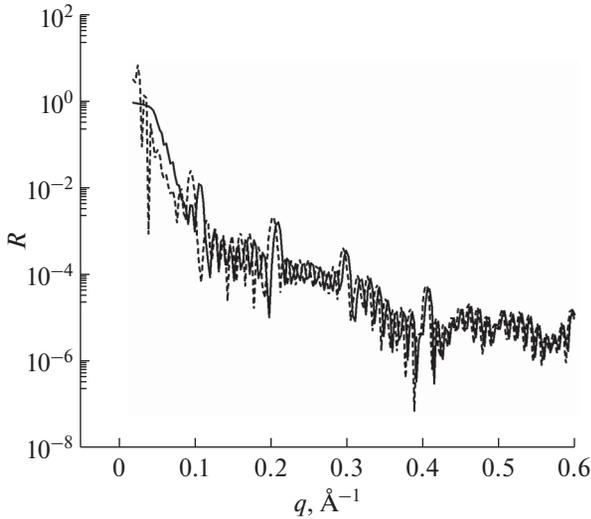


Рис. 3. Решение точного уравнения (6) (сплошная линия) и приближение, описываемое уравнением (7) (штриховая линия).

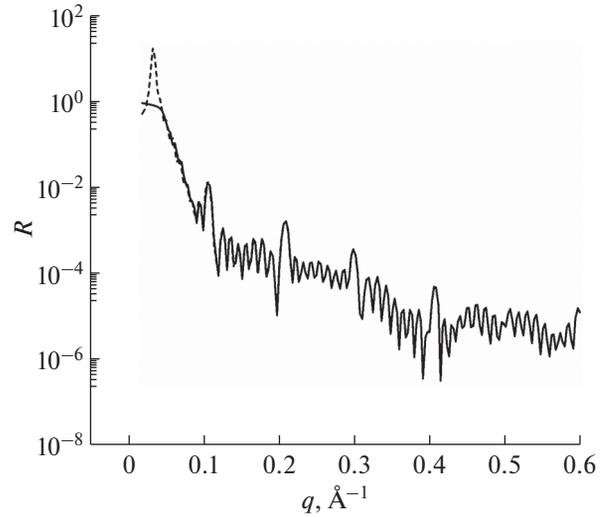


Рис. 4. Решение точного уравнения (6) (сплошная линия) и приближение, описываемое уравнением (9) (штриховая линия).

$$\frac{d}{dx} B(x) = \left(-\frac{V(x)}{ik} \right) B(x) + \left(-\frac{V(x)\exp(2ikx)}{2ik} \right). \quad (9)$$

Это линейное дифференциальное уравнение первого порядка. Оно может быть решено аналитически [22] путем введения интегрирующего множителя $\exp(F(x)/ik)$, где $F(x) = \int V(x)dx$. Общий вид решения:

$$B(x) = \frac{i}{2k} \exp\left(\frac{i}{k} F(x)\right) \times \left[\int V(x) \exp\left(2ik\left(x - \frac{1}{2k^2} F(x)\right)\right) dx + C \right], \quad (10)$$

где C – постоянная интегрирования, определяемая из начальных условий. Расчет в данном приближении для указанной выше сверхрешетки в сравнении с точным решением приведен на рис. 4.

Данное приближение хорошо совпадает с решением точного уравнения практически во всем диапазоне значений q . Исключение составляет область вблизи критического угла, в которой заметно влияние отброшенного квадратичного члена. При $q = q_c$ возникает острый пик, не имеющий физического смысла. Сходные пики в этой области появляются при расчете интенсивности методом искаженных волн [3, 5]. В обзоре [5] представлено еще несколько приближенных методов, но практически все они не вполне корректно описывают область полного внешнего отражения в случае сложных систем с большим количеством переходных областей между слоями. Для некоторых потенциалов хороший результат в этой области дает приближение взвешенной суперпозиции, но его расчетная формула суще-

ственно сложнее уравнения (9). Приближение, описываемое данным уравнением, можно использовать для количественного анализа данных при $q > 1.5q_c$, что вполне достаточно для большинства рефлектометрических задач.

Рассмотрим несколько подстановок, которые позволяют получить иные формы уравнения (3). Будем искать решение в виде $B(x) = \exp(2i\theta(x))$, где $\theta(x)$ – комплексная функция. После преобразований уравнение (3) примет вид:

$$\frac{d}{dx} \theta(x) = \frac{1}{k} V(x) \cos^2[\theta(x) - kx]. \quad (11)$$

Эту компактную форму удобно использовать в нейтронной рефлектометрии, поскольку потенциалы там преимущественно действительные вследствие очень слабого поглощения тепловых нейтронов в веществе. Численное решение уравнения (11) при некоторых k может давать большую погрешность. Это связано с особенностями косинуса комплексного аргумента – он периодичен, но может принимать сколь угодно большие значения. Погрешность можно уменьшить, если использовать методы интегрирования с переменным шагом. При малых k уравнение (11) устойчиво интегрируется и с постоянным шагом. Это также упрощает его использование в нейтронной рефлектометрии, поскольку там диапазоны k , как правило, меньше, чем в случае рентгеновской рефлектометрии и обычно не превышают $0.05\text{--}0.1 \text{ \AA}^{-1}$.

Комплексное уравнение (3) можно свести к системе двух действительных уравнений. Пусть $B(x) = G(x)\exp(2i\theta(x))$, где $G(x)$ и $\theta(x)$ – действительные функции. Тогда получаем систему для их определения:

$$\begin{cases} \frac{d}{dx} G = \frac{1}{2k} [(G^2 - 1)V \sin \varphi - (G^2 + 1)\tilde{V} \cos \varphi - 2G\tilde{V}], \\ \frac{d}{dx} \theta = \frac{1}{4Gk} [(G^2 + 1)V \cos \varphi + (G^2 - 1)\tilde{V} \sin \varphi + 2GV]. \end{cases} \quad (12)$$

Здесь для наглядности опущены аргументы функций, введено обозначение $\varphi = 2(kx - \theta)$, комплексный потенциал представлен в виде $V + i\tilde{V}$. Решением системы являются непосредственно модуль и фаза отраженной волны. Наблюдаемую интенсивность можно рассчитать как $R(q) = G^2(q)$, без использования фазы. Полагая $G(x) \ll 1$, легко использовать приближения, рассмотренные выше для уравнения (6). Система (12) также существенно упрощается в случае действительных потенциалов, используемых в нейтронной рефлектометрии.

В виде системы можно представить и уравнение (11), если заменить $\theta(x) = \rho(x) + i\gamma(x)$, где $\rho(x)$ и $\gamma(x)$ – действительные функции. Они изменяются плавно, что несколько улучшает точность численных расчетов при больших значениях k . Система в этом случае имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{d}{dx} \rho = -\frac{1}{2k} [V \sin \varphi \text{sh} y + \tilde{V} \cos \varphi \text{ch} y + \tilde{V}], \\ \frac{d}{dx} \theta = \frac{1}{2k} [V \cos \varphi \text{ch} y - \tilde{V} \sin \varphi \text{sh} y + V]. \end{cases} \quad (13)$$

Здесь также опущены аргументы функций, введено обозначение $y = -2\rho$. При равном шаге интегрирования система уравнений (13) достаточно устойчиво решается в больших диапазонах k по сравнению с уравнением (11) – до $0.15-0.2 \text{ \AA}^{-1}$.

Итак, показано, что метод фазово-амплитудных функций позволяет рассчитывать коэффициент отражения по известному потенциалу, причем можно использовать различные приближения и формы уравнений. Но при обработке эксперимента возникает обратная задача – зная зависимость интенсивности от угла падения, нужно определить потенциал взаимодействия и характеристики слоистой структуры образца. К сожалению, представленные уравнения не допускают непосредственного обращения в силу нелинейности исходной задачи. Для поиска потенциала рассеяния можно использовать различные методы спуска, например, алгоритм Левенберга-Марквардта [23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ АПРОБАЦИЯ

Проверим применимость метода фазово-амплитудных функций для анализа экспериментальных данных рентгеновской рефлектометрии. Для этой цели был изготовлен образец металлической пленки, аналогичный рассматриваемой

выше модели, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}(200 \text{ \AA})$. Синтез образца проводили в Институте физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург) на установке молекулярно-лучевой эпитаксии “Катунь-С”. Подложка размером $15 \times 15 \text{ мм}^2$ вырезана в ориентации R -плоскости (кристаллографическая плоскость $(1\bar{1}02)$, совпадающая с поверхностью). Для очистки от загрязнений подложку промывали в изопропиловом спирте в ультразвуковой ванне в течение 2 мин, остатки спирта удаляли деионизированной водой. Затем подложку прокаляли в вакууме до 900°C . Хром напыляли из эффузионной ячейки при температуре подложки 350°C , чтобы увеличить коэффициент поверхностной диффузии и обеспечить бездефектный рост пленки. Давление остаточных газов в камере роста во время синтеза составляло 10^{-7} Па.

Рефлектометрические кривые измеряли также в Институте физики металлов УрО РАН на дифрактометре PANalytical Empyrean Series 2 в геометрии параллельного пучка с использованием излучения CoK_α (длина волны $\lambda = 1.79 \text{ \AA}$). Параллельный пучок формировали с помощью параболического зеркала Si/W, высота пучка на образце, задаваемая системой щелей, составляла 0.05 мм . Экспериментальные данные были обработаны методом фазово-амплитудных функций с использованием алгоритма Левенберга-Марквардта, начальное приближение было выбрано с учетом номинальной толщины слоя Cr. При обработке эксперимента также применяли коррекцию при условии, что при малых углах падения засвечиваемое пучком пятно больше, чем размер образца [24]. Этот эффект снижает интенсивность полного внешнего отражения по сравнению с теоретической за счет потери части первичного пучка, падающей мимо образца. На экспериментальных рефлектометрических кривых это проявляется как спад интенсивности в самых малых углах.

Экспериментальные данные и результат обработки для образца $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}(200 \text{ \AA})$ представлены на рис. 5 и 6. Относительное отклонение расчетной рефлектометрической кривой от экспериментальной на рис. 5 составляет 1.6%. Относительная погрешность значения потенциала в каждой точке не превышает этого значения. Учитывая величину погрешности, можно сказать, что в области от 0 до 160 \AA потенциал является постоянным или меняется слабо, что соответствует небольшим вариациям плотности слоя чистого хрома, возникающим в процессе синтеза. Высококачественные осцилляции и скачок вблизи подложки

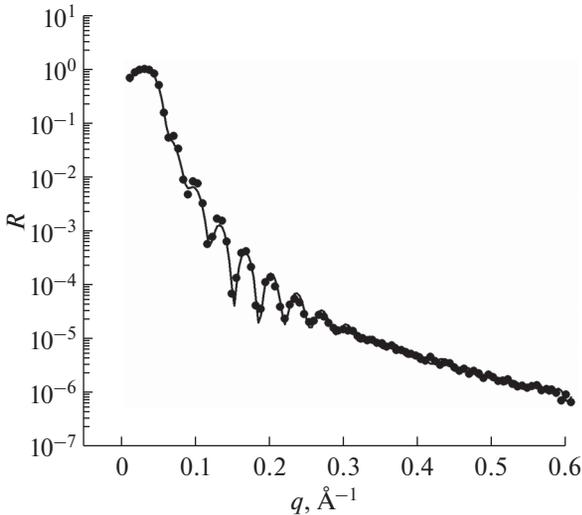


Рис. 5. Экспериментальная рефлектометрическая кривая (точки) образца $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}(200 \text{ \AA})$ и ее аппроксимация в результате решения (линия).

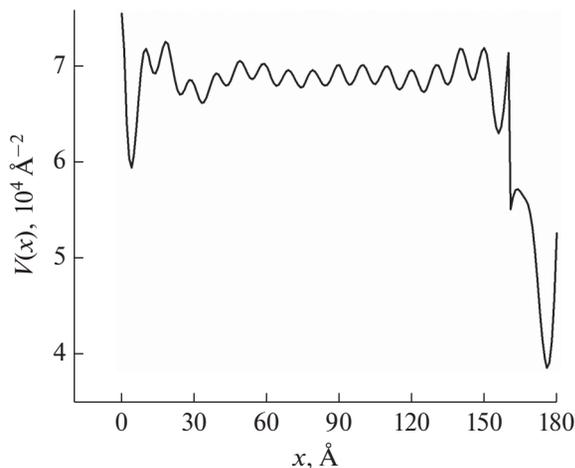


Рис. 6. Потенциал взаимодействия для образца $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}(200 \text{ \AA})$, рассчитанный методом фазово-амплитудных функций, глубина отсчитывается от подложки.

являются следствием ограниченного диапазона величины q и зашумления экспериментальной интенсивности. Они не несут структурной информации, их величина не превышает относительной погрешности. Спад потенциала в диапазоне от 0 до 10 \AA связан с шероховатостью подложки. Спад в хвосте кривой обусловлен наличием на поверхности пленки окисленного слоя Cr_2O_3 толщиной примерно 16 \AA . В конце диапазона (т.е. на поверхности пленки) потенциал должен обращаться в ноль. Но ввиду плохой обусловленности обратной задачи рефлектометрии, нулевые или очень малые величины определяются с очень

большой погрешностью. Этим объясняется скачок потенциала вблизи поверхности пленки.

Результаты, полученные методом фазово-амплитудных функций, сравнивали с результатами, полученными методом Парратта с использованием коммерческой программы X'pert Reflectivity, поставляемой в комплекте с дифрактометром. Согласно обработке методом Парратта, толщина слоя Cr составляет 163 \AA , толщина Cr_2O_3 13 \AA . Это находится в хорошем соответствии с приведенным выше анализом потенциала рассеяния. Общая толщина пленки совпадает в пределах погрешности в обоих подходах и составляет 176 \AA . Полученную толщину пленки использовали для калибровки скорости напыления хрома на установке молекулярно-лучевой эпитаксии.

Также был изготовлен образец металлической сверхрешетки $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}(100 \text{ \AA})/[\text{Gd}(50 \text{ \AA})/\text{Cr}(11 \text{ \AA})]_6/\text{Cr}(100 \text{ \AA})$. Использовали аналогичную подложку и методику подготовки. Гадолиний и хром напыляли из эффузионных ячеек. Синтез буферного слоя хрома проводили при температуре подложки 350°C , все последующие слои напыляли при комнатной температуре, чтобы подавить диффузию компонентов и перемешивание слоев. Для усложнения структуры образца и проверки возможности ее аттестации предлагаемым методом был имитирован отказ оборудования — уменьшение температуры эффузионной ячейки хрома в процессе напыления до такого значения, при котором рост слоя невозможен. Температура ячейки была восстановлена при напылении закрывающего слоя хрома, чтобы предотвратить окисление гадолиния.

Эксперимент по рентгеновской рефлектометрии проводили в тех же условиях, что и для предыдущего образца. Результаты представлены на рис. 7 и 8. Относительное отклонение расчетной кривой от экспериментальной составляет 2.5%. На рис. 8 видно, что в первых трех периодах сверхрешетки (считая от подложки) есть заметные слои хрома, а в последних трех хром практически отсутствует. Эта часть пленки представляет собой слой гадолиния с небольшими добавками хрома. Это приводит к видимому отсутствию брэгговских пиков на рефлектометрической кривой, соответствующих сверхрешетке. На самом деле брэгговские пики есть, но из-за несовершенства структуры они слабы, а начиная со второго порядка затухают совсем.

Анализ потенциала рассеяния дает возможность определить, что после падения температуры ячейки вместо роста слоев происходит лишь образование очень малых кластеров хрома в толстом слое гадолиния. При расчете только характеристик слоев это было бы сделать сложнее, поскольку необходимо моделировать кластерно-слоистую структуру. А предположить ее существование можно, только заранее зная об измене-

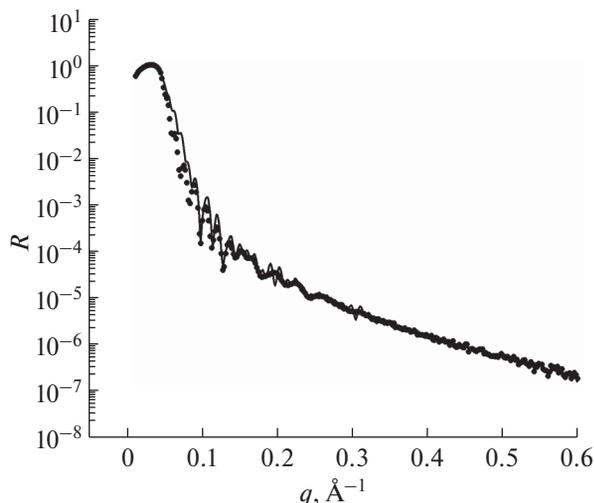


Рис. 7. Экспериментальная рефлектометрическая кривая (точки) образца $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}(100 \text{ \AA})/[\text{Gd}(50 \text{ \AA})/\text{Cr}(11 \text{ \AA})]_6/\text{Cr}(100 \text{ \AA})$ и ее аппроксимация в результате решения (линия).

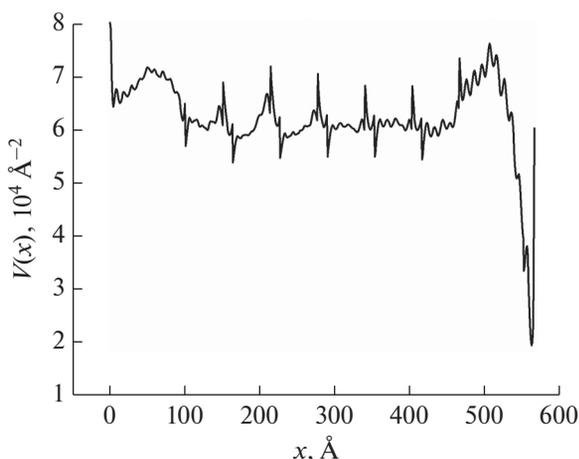


Рис. 8. Потенциал взаимодействия для образца $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}(100 \text{ \AA})/[\text{Gd}(50 \text{ \AA})/\text{Cr}(11 \text{ \AA})]_6/\text{Cr}(100 \text{ \AA})$, рассчитанный методом фазово-амплитудных функций, глубина отсчитывается от подложки.

ниях строения образца в результате отказа оборудования.

Скорость расчета рефлектометрической кривой методом фазово-амплитудных функций примерно в два раза выше, чем при использовании формализма оптических матриц. Это связано с тем, что нет необходимости проводить вычисление элементов и перемножение большого количества матриц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было рассмотрено применение метода фазово-амплитудных функций для решения при-

кладных экспериментальных задач рефлектометрии. Показано, что нелинейное дифференциальное уравнение метода можно свести к линейному в рамках различных приближений и получить его аналитическое решение. Исходное уравнение не имеет аналитического решения для потенциала общего вида. Приведены несколько подстановок, позволяющих представить уравнение в более компактном виде или в форме системы действительных уравнений. Рефлектометрические кривые, рассчитанные методом фазово-амплитудных функций, хорошо совпадают с данными, полученными с использованием алгоритма Парратта и формализма оптических матриц. Программно реализован метод решения обратной задачи (определение потенциала рассеяния по известной зависимости интенсивности от угла падения) на основе алгоритма Левенберга-Марквардта. Для проверки возможности решения обратной задачи использованы экспериментальные данные для двух образцов. Для тонкой пленки хрома из анализа потенциала выведены толщины слоя хрома и окисленного слоя на поверхности. Эти величины с хорошей точностью совпали со значениями, полученными при обработке с использованием алгоритма Парратта. Потенциал для сверхрешетки Gd/Cr четко отражает изменения в структуре образце, возникшие в результате имитации отказа оборудования во время синтеза.

Таким образом, предлагаемый метод может быть достаточно эффективен как для исследования структурных свойств образцов, так и для их аттестации. Плюсом метода фазово-амплитудных функций можно также считать более высокую скорость расчетов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Спин” (№ АААА-А18-118020290104-2) при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-02-00674).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abeles F.* // *Annales de Physique.* 1950. Т. 12. № 5. P. 596. <https://doi.org/10.1051/anphys/195012050596>
2. *Parratt L.G.* // *Phys. Rev.* 1954. V. 95. № 2. P. 359. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.95.359>
3. *Zhou X.-L.* // *Phys. Rev. E.* 1995. V. 52. № 2. P. 1938. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.52.1938>
4. *Zimmerman K.M.* *Advanced Analysis Techniques for X-Ray Reflectivities: Theory and Application: Дис. ... д-ра наук.* Карлсруэ: Университет Дортмунда, 2005. 190 с.
5. *Zhou X.-L., Chen S.-H.* // *Phys. Rep.* 1995. V. 257. № 4–5. P. 223. [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(94\)00110-O](https://doi.org/10.1016/0370-1573(94)00110-O)

6. Babanov Y., Salamatov Y., Vasin V., Ustinov V. // Superlatt. Microstr. 2015. V. 82. P. 612.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.02.035>
7. Бабиков В.В. Метод фазовых функций в квантовой механике. М: Наука, 1976. 288 с.
8. Calogero F. Variable Phase Approach to Potential Scattering. N-Y.: Academic Press Inc., 1967. 243 p.
9. Tikochinsky Y. // Ann. Phys. 1977. V. 103. № 1. P. 185.
[https://doi.org/10.1016/0003-4916\(77\)90268-8](https://doi.org/10.1016/0003-4916(77)90268-8)
10. Крайнов В.П., Пресняков Л.П. // Успехи физических наук. 1993. Т. 163. № 7. С. 85.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0163.199307f.0085>
11. Presnyakov L.P. // Progress in Optics. 1995. V. 34. P. 159.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6638\(08\)70325-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6638(08)70325-1)
12. Mielnik B., Reyes M.A. // J. Phys. A. 1996. V. 29. P. 6009.
<https://doi.org/10.1088/0305-4470/29/18/029>
13. Kidun O., Fominykh N., Berakdar J. // Phys. Rev. A. 2005. V. 71. P. 022703.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.71.022703>
14. Kidun O., Fominykh N., Berakdar J. // J. Phys. A. 2002. V. 35. P. 9413.
<https://doi.org/10.1088/0305-4470/35/44/310>
15. Игнатович В.К. // Теоретическая и математическая физика. 1991. Т. 88. № 3. С. 477.
<https://doi.org/10.1007/BF01027704>
16. Jana A.K., Bera P.K., Das U., Talukdar B. // J Phys. A. 1990. V. 23. № 2. P. 153.
<https://doi.org/10.1088/0305-4470/23/2/012>
17. Bera P.K., Nandi T.K., Talukdar B. // J. Phys. A. 1993. V. 26. № 20. P. L1073.
<https://doi.org/10.1088/0305-4470/26/20/003>
18. Kryachko E.S. // Collection Czech. Chem. Commun. 2005. V. 70. № 7. P. 941.
<https://doi.org/10.1135/cccc20050941>
19. Schuch D. // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 538. P. 012019.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/538/1/012019>
20. CXRO X-Ray Interactions with Matter. http://henke.lbl.gov/optical_constants/
21. Costa E.D'M., Cordeiro L., Lemes N.H.T., Braga J.P. // Química Nova. 2016. V. 39. № 7. P. 882.
<https://doi.org/10.5935/0100-4042.20160061>
22. Зайцев В.Ф., Полянин А.Д. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М: Физматлит, 2001. 576 с.
23. Поляк Б.Т. // Тр. Ин-та системного анализа РАН. 2006. Т. 28. С. 48.
24. Gibaud A., Vinaud G., Sinha S.K. // Acta Crystallogr. A. 1993. V. 49. P. 642.
<https://doi.org/10.1107/S0108767392013126>

Application of the Method of Phase-Amplitude Functions in X-Ray and Neutron Reflectometry

Yu. A. Salamatov^{1,*}, E. A. Kravtsov^{1,2,**}

¹Mihev Institute of Metal Physics of Ural Branch RAS, Ekaterinburg, 620137 Russia

²Yeltsin Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia

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

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

The application of the method of phase-amplitude functions for calculating the X-ray or neutron reflectivity from planar nanostructures is considered. Several approximations and substitutions are described, which can be useful for different problems. It is shown that this method can be used to calculate reflection curves with lower computational costs than in other approaches. Comparison of model numerical calculations for various algorithms is presented. The Levenberg-Marquardt algorithm is used to solve the inverse problem and reconstruct the scattering potential of a metal film from the experimental reflection intensity. Experimental results are presented for two systems: Al₂O₃/Cr(200 Å) film and Al₂O₃/Cr(100 Å)/[Gd(50 Å)/Cr(11 Å)]₆/Cr(100 Å) metal superlattice. The obtained scattering potentials allow us to draw conclusions about the layered structures of the samples and determine their dependence on growth conditions.

Keywords: neutron and X-ray reflectometry, multilayer nanoheterostructures, superlattice, scattering potential, nonlinear differential equation, Riccati equation, Runge-Kutta method, Levenberg-Marquardt algorithm.

УДК 538.958

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ РОСТА ГЕТЕРОСТРУКТУР CaF₂/(Si + CaF₂)/CaF₂/Si(111) НА СПЕКТР ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

© 2021 г. А. А. Величко^а, А. Ю. Крупин^{а, *}, Н. И. Филимонова^{а, **}, В. А. Илюшин^а

^аНовосибирский государственный технический университет, Новосибирск, 630073 Россия

*e-mail: mirazh@eml.ru

**e-mail: ninafilimonova@ngs.ru

Поступила в редакцию 27.07.2020 г.

После доработки 14.10.2020 г.

Принята к публикации 17.10.2020 г.

Работа посвящена исследованию влияния условий формирования структур CaF₂/(Si + CaF₂)/CaF₂/Si(111) на их излучательную способность в видимой области спектра. Многослойные гетероструктуры CaF₂/(Si + CaF₂)/CaF₂/Si(111) выращивали на подложках Si(111) методом молекулярно-лучевой эпитаксии в замкнутом технологическом цикле. Фотолюминесценцию возбуждали He–Cd лазером с длиной волны излучения 325 нм. Спектры измеряли при комнатной температуре. Подобранные параметры технологического процесса для получения структур, способных излучать в видимом диапазоне спектра. Экспериментально установлено, что люминесценция в структурах CaF₂/(Si + CaF₂)/CaF₂/Si(111) наблюдается только при соотношении потоков Si и CaF₂ 3.6–4.0. Экспериментально показано, что уменьшение скоростей роста слоев Si и CaF₂ в 1.5 раза, как и уменьшение толщины разделительных слоев CaF₂ до 1 нм, не влияет на положение максимумов в спектрах фотолюминесценции. Изменение режима отжига структур CaF₂/(Si + CaF₂)/CaF₂/Si(111) приводит к изменению положения максимума в спектрах фотолюминесценции. Оценка размеров нанокристаллов кремния, соответствующих наблюдаемым при фотолюминесценции значениям энергии, хорошо коррелирует с экспериментальными данными высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии и фотолюминесценции.

Ключевые слова: фотолюминесценция, молекулярно-лучевая эпитаксия, фторид кальция, гетероструктуры, нанокристаллы кремния.

DOI: 10.31857/S102809602103016X

ВВЕДЕНИЕ

Быстродействие современных интегральных схем высокой степени интеграции ограничено задержками в линиях связи. Решение этой проблемы, возможно, заключается в использовании оптических технологий, что требует создания интегральных оптоэлектронных компонентов и устройств, совместимых с технологией кремниевых интегральных схем. Такой подход наталкивается на существенные трудности, связанные с тем, что кремний является не прямозонным полупроводником и характеризуется неприемлемо низкой для изготовления светоизлучающих элементов эффективностью излучения. Поэтому обнаружение фотолюминесценции в пористом кремнии [1–3] стимулировало ее интенсивное исследование и активный поиск других способов повышения излучательной способности кремния.

В последнее время на основе кремния были получены структуры, способные люминесцировать как в инфракрасной, так и видимой области

спектра. Для увеличения квантового выхода люминесценции использовали различные способы, такие как введение в кремний специальных примесей с высокой эффективностью внутрицентровых переходов, например, Er³⁺ [4, 5], дефектов решетки кремния [6, 7], дефектов, создаваемых имплантацией ионов кислорода [8–10], фтора [11], ионов III и V групп [12], пластической деформацией кремния [13, 14] и так далее. Еще один эффективный способ увеличения квантового выхода люминесценции кремния – использование свойств наноструктурированного материала, в котором вследствие квантово-размерного эффекта происходит модификация зонной структуры. Нанокристаллы кремния уже применяются в оптоэлектронике [15, 16]. Перспективно их использование в элементах памяти [17, 18].

Для применения в электронике практический интерес представляют нанокристаллы кремния в широкозонной матрице. Как правило, их получают имплантацией кремния в SiO₂ с последующей высокотемпературной термообработкой [19–22].

Другой подход заключается в использовании в качестве матрицы фторида кальция, являющегося широкозонным диэлектриком, хорошо согласованным по параметру решетки с кремнием. Термическое испарение CaF_2 происходит без существенной диссоциации, что позволяет легко получать эпитаксиальные структуры $\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}$ в замкнутом технологическом цикле. Для получения нанокристаллов кремния в матрице CaF_2 потоки CaF_2 и Si , формирующиеся термическим испарением, направляют на подложку совместно. Такие слои, содержащие нанокристаллы кремния в матрице CaF_2 , обычно разделяют слоями диэлектрика для предотвращения образования крупных кристаллитов кремния. В этом качестве используют чистый фторид кальция. Для стимуляции образования нанокристаллов кремния применяют термообработку [23–25]. Кроме того, хорошо известно, что малая поверхностная энергия $\text{CaF}_2(111)$ обеспечивает трехмерный механизм роста Si на CaF_2 (по механизму Фольмера–Вебера). Следовательно, можно ожидать, что этот механизм роста будет действовать и при одновременном осаждении Si и CaF_2 на слое $\text{CaF}_2(111)$, способствуя образованию в матрице CaF_2 нанокристаллов кремния. Размеры нанокристаллов кремния и плотность их зарождения можно корректировать, меняя соотношение потоков Si и CaF_2 и температуру осаждения.

Целью настоящей работы было экспериментальное определение условий формирования нанокристаллов кремния в широкозонной матрице фторида кальция, способных излучать в видимой области спектра, и оптимизация технологических процессов получения таких структур.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Гетероструктуры $\text{CaF}_2/(\text{Si} + \text{CaF}_2)/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ выращивали на подложках $\text{Si}(111)$ КДБ-20 в установке молекулярно-лучевой эпитаксии “Катунь-100” в замкнутом технологическом цикле. Пучок кремния формировался при электронно-лучевом испарении, фторида кальция – при испарении из источника резистивного типа с тиглем из стеклоуглерода. Потоки частиц кремния и фторида кальция калибровали в каждом эксперименте по осцилляциям интенсивности зеркального рефлекса при дифракции быстрых электронов в процессе эпитаксиального роста [26]. Стандартная предэпитаксиальная обработка подложек кремния включала стадии очистки в органических растворителях, травливание оксида в HF и формирование пассивирующего оксида в $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{HNO}_3$. После загрузки подложки в камеру роста пассивирующий оксид удаляли в процессе отжига при температуре $\sim 700^\circ\text{C}$ в слабом потоке кремния. Затем при этой же темпера-

туре выращивали буферный слой Si до появления отчетливой дифракционной картины $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$. После этого температуру подложки понижали до $\sim 330\text{--}340^\circ\text{C}$ и поддерживали постоянной на протяжении роста всей структуры. Давление в камере во время роста составляло $\sim 10^{-7}$ Па.

Все выращенные структуры для повышения интенсивности фотолюминесценции содержали 10 пар слоев $(\text{Si} + \text{CaF}_2)\text{--CaF}_2$. Первым выращивали разделительный слой CaF_2 , затем слой $(\text{Si} + \text{CaF}_2)$ и так далее. Для исключения образования нежелательных связей $\text{Si}\text{--O}$ формирование всех структур завершали слоем CaF_2 . Его толщина составляла 5–6 нм. В отличие от [23] слои $(\text{Si} + \text{CaF}_2)$ выращивали без ионизации потока фторида кальция.

Режимы роста структур приведены в табл. 1. Указаны номера образцов, температура подложки, скорости роста эпитаксиального слоя Si в калибровочном эксперименте, эпитаксиального слоя CaF_2 , отношение этих скоростей роста $(\text{CaF}_2 : \text{Si})$, толщина слоя $(\text{Si} + \text{CaF}_2)$ и разделительного слоя CaF_2 , режимы отжига. Отношение скоростей роста калибровочных слоев $\text{CaF}_2 : \text{Si}$ задает относительное содержание кремния в слое фторида кальция при совместном включении источников. Важно, чтобы это отношение не вышло за пределы диапазона 3.6–4.0. В противном случае структуры не люминесцируют. Для улучшения формирования нанокристаллов кремния в диэлектрической матрице полученные образцы подвергали отжигу. Были выращены две группы образцов (1, 2 и 3, 4), которые резко отличались режимами отжига. Структуры 1 и 2 отжигали в камере роста при температуре $\sim 650\text{--}700^\circ\text{C}$ в течение 10 мин, а структуры 3 и 4 подвергались импульсному отжигу галогенными лампами в атмосфере азота в течение 3 мин при температуре $\sim 670^\circ\text{C}$ (табл. 1).

Для возбуждения люминесценции использовали $\text{He}\text{--Cd}$ лазер с длиной волны излучения 325 нм. Спектры фотолюминесценции регистрировали с помощью двойного дифракционного монохроматора и кремниевой CCD -матрицы в ИФП СО РАН. Измерения проводились при комнатной температуре, фотолюминесценция наблюдалась невооруженным глазом в темном помещении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены типичные спектры фотолюминесценции образцов первой и второй серий. Образцы серий 1 и 2 отличались толщиной разделительных слоев CaF_2 и соотношением потоков $\text{Si} : \text{CaF}_2$. Толщины слоев $(\text{Si} + \text{CaF}_2)$ образцов первой и второй серий были одинаковы.

Таблица 1. Режимы роста структур $\text{CaF}_2/(\text{Si} + \text{CaF}_2)/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$

№ образца	Температура подложки, °C	Скорость роста Si, Å/с	Скорость роста CaF_2 , Å/с	Отношение скоростей роста $\text{CaF}_2 : \text{Si}$	Толщина слоя $(\text{Si} + \text{CaF}_2)$, Å	Толщина слоя CaF_2 , Å	Режим отжига
1	340	0.15	0.57	3.8	20	20	10 мин, 650°C, МЛЭ
2	340	0.1	0.36	3.6	20	10	10 мин, 650°C, МЛЭ
3	340	0.12	0.48	4.0	18	20	Импульсный, 3 мин в азоте, 670°C
4	340	0.16	0.6	3.75	24	20	Импульсный, 3 мин в азоте, 670°C

Примечание. МЛЭ – молекулярно-лучевая эпитаксия.

Спектры образцов первой серии содержат два максимума разной интенсивности. Более интенсивный наблюдается на длине волны 660 нм. Полная ширина на полувысоте составляет около 130 нм. Менее интенсивный – на длине волны 450 нм с полной шириной на полувысоте примерно 70 нм. Более интенсивный максимум излучения образцов второй серии наблюдается на длине волны 670 нм. Полная ширина на полувысоте составляет 150 нм. Менее интенсивный максимум наблюдается на длине волны 460 нм с полной шириной на полувысоте ~100 нм. Таким образом, спектры образцов первой и второй серий практически идентичны.

На рис. 2 и 3 приведены спектры фотолюминесценции образцов третьей и четвертой серий соответственно. От образцов серий 1 и 2 образцы серий 3 и 4 отличаются режимом отжига, а между собой – толщинами слоев $(\text{Si} + \text{CaF}_2)$. Максимум излучения образцов серии 3 наблюдается на длине волны 485 нм. Полная ширина на полувысоте составляет 148 нм (рис. 2а). В спектрах образцов серии 4 можно выделить два пика. Более интенсивный наблюдается на длине волны 534 нм с полной шириной на полувысоте 220 нм. Вторым – на длине волны 650 нм с полной шириной около 25 нм (рис. 2б). (Второй пик можно увидеть и в спектрах образцов третьей серии, но он мал и плохо различим на фоне шумов). Из сравнения рис. 1 с рис. 2 и 3 следует, что спектры образцов первой, второй и третьей, четвертой серий отличаются на качественном уровне.

Для эффективной пространственной локализации носителей и модификации зонной структуры размер кремниевого нанокристалла не должен превышать боровский радиус экситона, что для кремния соответствует 4.9 нм. Квантово-размерный эффект проявляется в нанокристаллах кремния размером до 10 нм [27], что хорошо коррели-

рует с экспериментальными данными [28, 29], где авторы наблюдали эффект квантового ограничения в тонких (5–10 нм) слоях Si, расположенных между слоями CaF_2 . Вследствие быстрого затухания волновых функций носителей заряда в диэлектрической матрице фторида кальция размер области локализации волновых функций оказывается порядка размера нанокристалла кремния. Фотолюминесценция в видимом диапазоне спектра наблюдается только при толщине слоев кремния порядка 3 нм [30]. Режимы роста структур подбирали таким образом, чтобы обеспечить формирование в матрице CaF_2 монокристаллов кремния, соответствующих этим параметрам. Плотность нанокристаллов кремния и их средние размеры в матрице CaF_2 определяются, в основном, соотношением потоков Si и CaF_2 . Варьируя это соотношение, удалось установить, что люми-

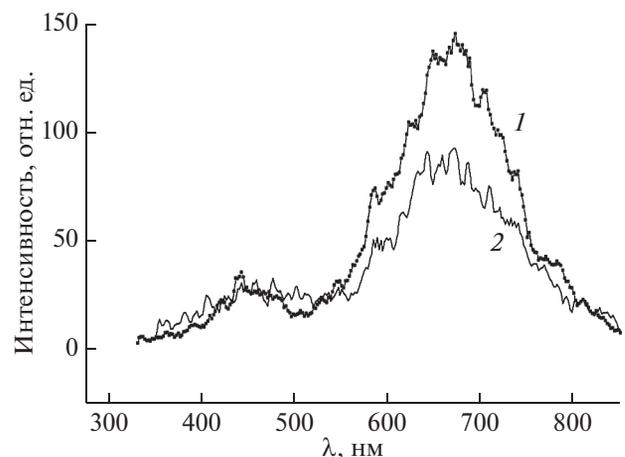


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции образцов первой (1) и второй (2) серий, $\lambda = 325$ нм.

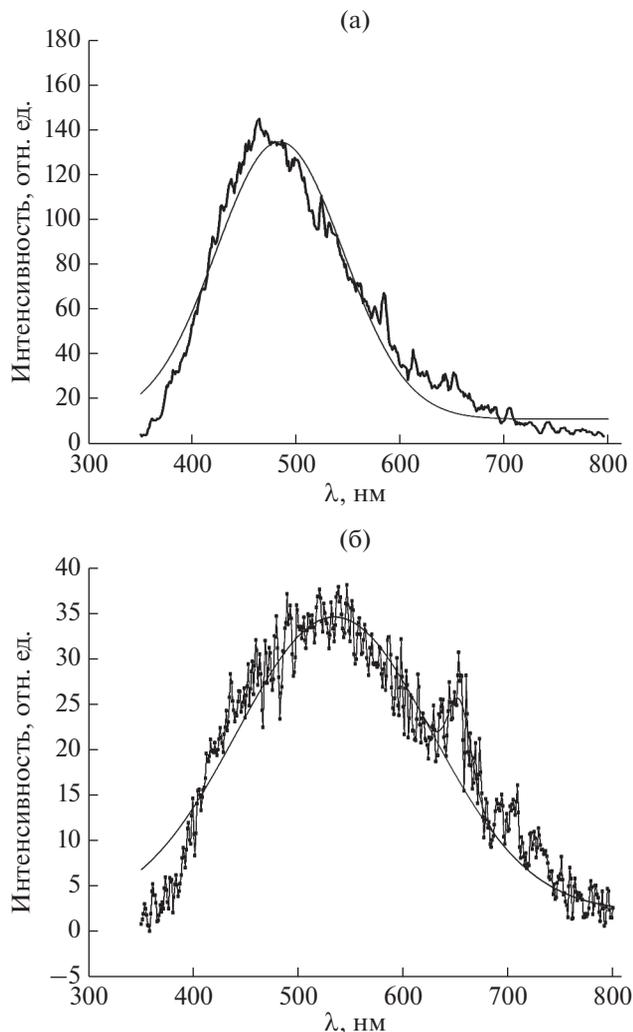


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции образцов третьей (а) и четвертой (б) серий (точки). Сплошные линии – аппроксимация спектров функцией Гаусса.

несценция в структурах $\text{CaF}_2/(\text{Si} + \text{CaF}_2)/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ наблюдается только тогда, когда оно оказывается в диапазоне 3.6–4.0. Дополнительную коррекцию размеров кремниевых нанокристаллов можно получить с помощью отжига полученных структур.

Формирование нанокристаллов кремния в матрице CaF_2 в структурах $\text{CaF}_2/(\text{Si} + \text{CaF}_2)/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ было подтверждено методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 4 приведено изображение поперечного среза десятипериодной гетероструктуры $\text{CaF}_2/(\text{Si} + \text{CaF}_2)/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ образца 1, свидетельствующая об образовании в матрице фторида кальция нанокристаллов кремния с широким разбросом по размерам. Нанокристаллам кремния на изображении соответствуют светлые области. В отдельных областях образца наблюдаются

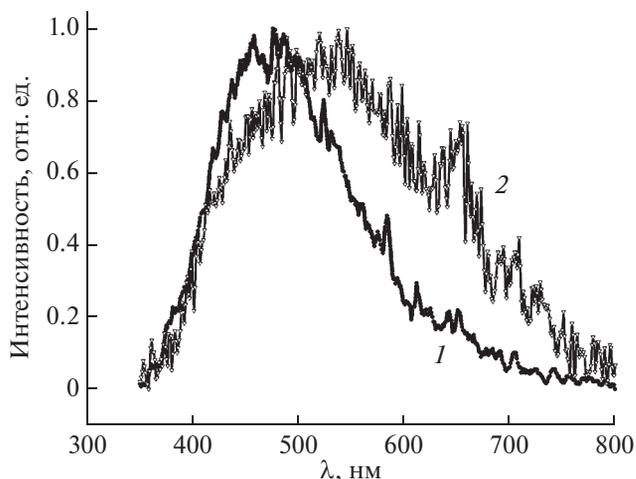


Рис. 3. Нормированные спектры фотолюминесценции образцов третьей (1) и четвертой (2) серий.

кристаллиты кремния макроскопического размера (порядка 40 нм) (рис. 4а). В других областях наблюдаются нанокристаллы размером менее 3 нм (рис. 4б), что соответствует условию наблюдения люминесценции в видимом диапазоне спектра.

Из рис. 1 видно, что при одинаковых толщинах слоев ($\text{CaF}_2 + \text{Si}$) спектры образцов серий 1 и 2 практически идентичны. Этого следовало ожидать, поскольку параметры слоев ($\text{CaF}_2 + \text{Si}$) у данных образцов одинаковы. Именно размеры нанокристаллов кремния определяют положения пика люминесценции при квантово-размерном эффекте. Кроме того, уменьшение скоростей роста слоев Si и CaF_2 в 1.5 раза при условии неизменности соотношения потоков $\text{CaF}_2 : \text{Si}$ в пределах 3.6–4.0 на положение максимумов не влияет, как и уменьшение от 2 до 1 нм толщины разделительных слоев CaF_2 . И то, и другое также вполне ожидаемо.

В образцах серий 3 и 4 изменение толщины слоя ($\text{CaF}_2 + \text{Si}$) от 1.8 до 2.4 нм приводит к сдвигу пика фотолюминесценции λ_{max} в сторону более длинных волн от 485 до 534 нм. Это находится в качественном соответствии с эффектом квантового ограничения (рис. 3). Значительная ширина пиков в спектрах излучения, вероятно, обусловлена разбросом нанокристаллов по размеру. Наличие двух пиков в спектрах фотолюминесценции, особенно очевидное для образцов серий 1 и 2 (рис. 1), также, вероятно, связано с разбросом нанокристаллов кремния по размеру. Так как размеры и плотность нанокристаллов кремния в основном определяются соотношением потоков Si и CaF_2 , которое у всех образцов варьировалось незначительно, оставаясь в выбранном диапазоне 3.6–4, единственным приемлемым объясне-

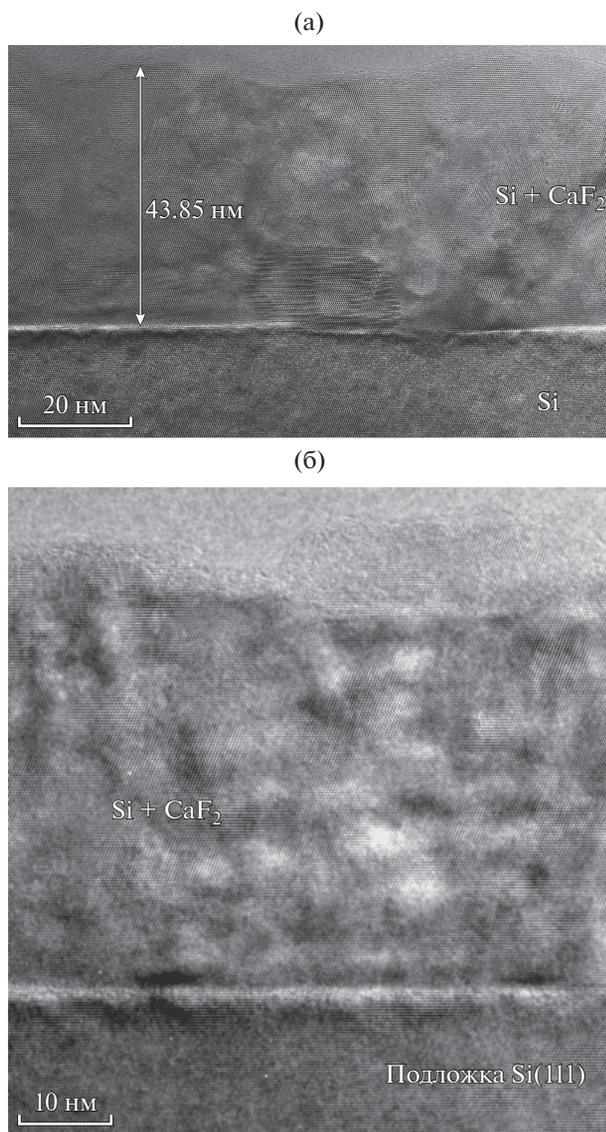


Рис. 4. Изображение десятипериодной структуры $\text{CaF}_2/(\text{Si} + \text{CaF}_2)$, полученное методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии с разным увеличением. Светлые области – нанокристаллы кремния.

нием отличия спектров образцов серий 1, 2 и 3, 4 являются различия в режимах отжига структур. Если положения максимумов спектра излучения определяются квантово-размерным эффектом, то следовало бы ожидать, что один из максимумов спектров излучения образцов серий 1 и 2 должен находиться между максимумами спектров излучения образцов серий 3 и 4, как это следует из соотношения толщин слоев $\text{CaF}_2 + \text{Si}$. В первом приближении это почти выполняется для максимума на длине волны 460 нм.

Грубая оценка размеров нанокристаллов кремния, соответствующих наблюдаемым при фото-

люминесценции значениям энергии [31, 32], дает 1.6–3.3 нм, что хорошо коррелирует с экспериментальными данными высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии и фотолюминесценции. Эти значения не совпадают с толщиной слоев $\text{Si} + \text{CaF}_2$ в исследуемых образцах. Следовательно, в структурах $\text{CaF}_2/(\text{Si} + \text{CaF}_2)/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ формируются нанокристаллы кремния как меньшего, так и несколько большего размера, чем толщина слоя $\text{Si} + \text{CaF}_2$. Вероятно, в результате изменения режимов отжига соотношение между количеством нанокристаллов разных размеров меняется, что проявляется в появлении дополнительных пиков в спектрах фотолюминесценции. Следовательно, длина волны, соответствующая пику спектра фотолюминесценции в полученных структурах, определяется не столько толщиной слоя $(\text{Si} + \text{CaF}_2)$, сколько размерами объемных нанокристаллов кремния, находящихся внутри этих слоев. Данный вывод также коррелирует с оценкой размеров квантовых точек, которые и незначительно превышали толщину слоя $(\text{Si} + \text{CaF}_2)$, и были меньше нее. Определение влияния режимов отжига на плотность и размеры нанокристаллов кремния требует более детального исследования.

ВЫВОДЫ

В замкнутом технологическом цикле методом молекулярно-лучевой эпитаксии получены многослойные гетероструктуры $\text{CaF}_2/(\text{Si} + \text{CaF}_2)/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$, содержащие нанокристаллы кремния и излучающие в видимом диапазоне спектра при комнатной температуре. Выявлено влияние соотношения потоков Si и CaF_2 и режимов отжига на оптические свойства структур. Подобраны параметры технологического процесса для получения структур, способных излучать в видимом диапазоне спектра. Длины волн, соответствующие максимумам спектров фотолюминесценции, хорошо согласуются с расчетами длины волны излучения за счет эффекта квантового ограничения при размерах квантовых точек 1.6–3.3 нм, а разброс размеров нанокристаллов кремния, полученный на основе данных высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии, находится в разумном соответствии с шириной полосы излучения. Полученные структуры могут быть использованы для создания интегральных оптоэлектронных компонентов и устройств, совместимых с технологией кремниевых интегральных схем [33].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Canham L.T.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. № 10. P. 1046.
<https://doi.org/10.1063/1.103561>
2. *John G.C., Singh V.A.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 8. P. 5329.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.5329>
3. *Латухина Н.В., Лизункова Д.А., Рогожина Г.А. и др.* // Фотоника. 2018. Т. 12. № 5. С. 508.
<https://doi.org/10.22184/1993-7296.2018.12.5.508.513>
4. *Franzo G., Priolo F., Coffia S. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. P. 2235.
<https://doi.org/10.1063/1.111655>
5. *Etelyanov A.M., Sobolev N.A., Yakimenko A.N.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. P. 1223.
<https://doi.org/10.1063/1.121020>
6. *Kveder V., Badylevich V., Steinman E. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 2106.
<https://doi.org/10.1063/1.1689402>
7. *Шкляев А.А., Латышев А.В., Ичикава М.* // ФТП. 2010. Т. 44. Вып. 4. С. 452.
8. *Соболев Н.А., Калядин А.Е., Шек Е.И., Штельмах К.Ф.* // ФТП. 2017. Т. 51. С. 1182.
<https://doi.org/10.21883/ФТП.2017.09.44880.8561>
9. *Соболев Н.А., Калядин А.Е., Коновалов М.В. и др.* // ФТТ. 2016. Т. 58. С. 2411.
<https://doi.org/10.21883/фт.2016.12.43865.199>
10. *Калядин А.Е., Штельмах К.Ф., Аруев П.Н. и др.* // ФТП. 2020. Т. 54. С. 580.
<https://doi.org/10.21883/ФТП.2020.06.49389.9369>
11. *Соболев Н.А., Калядин А.Е., Сахаров В.И. и др.* // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. Вып. 1. С. 14.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.01.4408416420>
12. *Власукова Л.А., Комаров Ф.Ф., Пархоменко И.Н. и др.* Свечение ионно-имплантированного кремния в ИК-диапазоне: люминесценция от дислокаций и нанокристаллов A_3B_5 // Матер. 12-й Международ. конф. "Взаимодействие излучений с твердым телом". Минск, 2017. С. 219.
13. *Нагорных С.Н., Павленков В.И., Тетельбаум Д.И. и др.* // Изв. вузов. Матер. электрон. техн. 2014. Т. 17. № 4. С. 252.
<https://doi.org/10.17073/16093577-2014-4-252-256>
14. *Kveder V., Steinman E. A., Shevchenko S.A., Grimmeiss H.G.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 10520.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.10520>
15. *Pavesi L., Dal Negro L., Mazzoleni C. et al.* // Nature. 2000. V. 408. P. 440.
<https://doi.org/10.1038/35044012408>
16. *Boyras O., Jalali B.* // Opt. Express. 2004. V. 12. Iss. 21. P. 5269.
<https://doi.org/10.1364/OPEX.12.005269>
17. *Lu T.Z., Alexe M., Scholz R. et al.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. № 1. P. 01431.
<https://doi.org/10.1063/1.2214300>
18. *Ng C.Y., Chen T.P., Ding L. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. № 6. P. 063103.
<https://doi.org/10.1063/1.2172009>
19. *Zhang Qi, Bayliss S.C., Hutt D.A.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66. P. 1977.
<https://doi.org/10.1063/1.113296>
20. *Ioannou-Sougleridis V., Kamenev B., Kouvatsos D.N., Nassiopoulou A.G.* // Mater. Sci. Eng. 2003. V. 101. P. 324.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00733-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00733-X)
21. *Терехов В.А., Теруков Е.И., Ундалов Ю.К., Паринова Е.В.* // ФТП. 2016. Т. 50. Вып. 2. С. 212.
<https://doi.org/10.1134/S1063782616020251>
22. *Неизвестный И.Г., Володин В.А., Камаев Г.Н. и др.* // Автометрия. 2016. Т. 52. № 5. С. 84.
<https://doi.org/10.15372/AUT20160510>
23. *Watanabe M., Matsunuma T., Maruyama T., Maeda Y.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. P. 591.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.37.L591>
24. *Maruyama T., Nakamura N., Watanabe M.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. V. 39. P. 1996.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.39.1996>
25. *Maruyama T., Nakamura N., Watanabe M.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. P. L904.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.38.L904>
26. *Величко А.А., Илюшин В.А., Крупин А.Ю. и др.* // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 9. С. 33.
<https://doi.org/10.7868/S020735281609016X>
27. *Михайлов А.Н., Белов А.И., Марычев М.О. и др.* Физические основы ионно-лучевого формирования и свойства квантовых точек кремния в диэлектрике (учебно-методический комплекс). Нижний Новгород: ННГУ, 2010. 66 с. <http://www.unn.ru/pages/e-library/methodmaterial/2010/32.pdf>
28. *Ioannou-Sougleridis V., Ouisse T., Nassiopoulou A.G. et al.* // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. Iss. 1. P. 610.
<https://doi.org/10.1063/1.1330551>
29. *Bassani F., Menard S.* // Phys. Stat. Sol. 1998. V. 165. № 49. P. 49.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199801\)165:1<49::AID-PSSA49>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199801)165:1<49::AID-PSSA49>3.0.CO;2-L)
30. *Ioannou-Sougleridis V., Nassiopoulou A.G., Ouisse T., Bassani F.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. Iss. 13. P. 2076.
<https://doi.org/10.1063/1.1405004>
31. *Бурдов В.А.* // ФТП. 2002. Т. 36. Вып. 10. С. 1233.
32. *Белолипецкий А.В., Нестоклон М.О., Ясиевич И.Н.* // ФТП. 2018. Т. 52. Вып. 10. С. 1145.
<https://doi.org/10.21883/ФТП.2018.10.46454.8859>
33. Патент 2642132 (РФ). Оптоэлектронное устройство / НГТУ. Величко А.А., Крупин А.Ю., Гавриленко В.А. // Заявл. 20.07.2016. Опубл. 24.01.2018. Бюл. № 3.

Influence of Growth Modes of $\text{CaF}_2/(\text{Si} + \text{CaF}_2)/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ Heterostructures on the Photoluminescence Spectrum

A. A. Velichko¹, A. Yu. Krupin^{1,*}, N. I. Filimonova^{1,**}, V. A. Ilyushin¹

¹The Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, 630073 Russia

*e-mail: mirazh@eml.ru

**e-mail: ninafilimonova@ngs.ru

This work is devoted to the study of the influence of the conditions for the formation of $\text{CaF}_2/(\text{Si} + \text{CaF}_2)/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ structures on their emissivity in the visible region of the spectrum. The multilayer $\text{CaF}_2/(\text{Si} + \text{CaF}_2)/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ heterostructures were grown on Si(111) substrates by molecular beam epitaxy in a closed technological cycle. Photoluminescence was excited by He–Cd laser with a radiation wavelength of 325 nm. The spectra were measured at room temperature. The parameters of the technological process were selected for obtaining structures capable of emitting in the visible range of the spectrum. It was found experimentally that luminescence in the $\text{CaF}_2/(\text{Si} + \text{CaF}_2)/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ structures was observed only when the ratio of the Si and CaF_2 fluxes was 3.6–4.0. A 1.5-fold decrease in the growth rates of Si and CaF_2 layers, as well as a decrease in the thickness of the CaF_2 separation layers to 1 nm, was shown to not affect the position of the maxima in the photoluminescence spectra. A change in the annealing mode for the $\text{CaF}_2/(\text{Si} + \text{CaF}_2)/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ structures resulted in a change in the maximum position in the photoluminescence spectra. The estimation of the sizes of silicon nanocrystals corresponding to the energies observed during photoluminescence correlated well with the experimental data of both high-resolution transmission electron microscopy and photoluminescence.

Keywords: photoluminescence, molecular beam epitaxy, calcium fluoride, heterostructures, silicon nanocrystals.

УДК 532.614

АГРЕГАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОГЛОБУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОПЕРЕЧНЫХ СРЕЗОВ МОНОЛИТНЫХ КВАРЦЕВЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК

© 2021 г. Н. А. Бубис^а, С. В. Мьякин^{а, *}, А. Ю. Шмыков^{а, **}

^аИнститут аналитического приборостроения Российской академии наук,
Санкт-Петербург, 198095 Россия

*e-mail: sergey_mjakin@mail.ru

**e-mail: shmykov.alexey@gmail.com

Поступила в редакцию 19.03.2020 г.

После доработки 14.05.2020 г.

Принята к публикации 20.05.2020 г.

Методами электронной и конфокальной лазерной микроскопии исследована кластерная структура агрегатов полимерных микроглобул на поверхности поперечных срезов монолитных колонок с полиметакрилатным сорбентом, синтезированным *in situ* в кварцевых капиллярах путем инициируемой ускоренными электронами (энергия 700 кэВ, ток пучка 1 мА, поглощенная доза 50 кГр) полимеризации смеси мономеров – глицидилметакрилата, метилметакрилата и этиленгликоль диметакрилата. В приближении кластерной решеточной модели изучен ближний порядок, распределение микроглобул и рассчитаны флуктуации решеточной плотности агрегатов частиц на поверхности поперечных срезов колонок. Установлено, что на масштабах, близких к корреляционному радиусу ξ , агрегаты микроглобул неупорядочены, а флуктуации решеточной плотности агрегатов частиц, вызванные неоднородным распределением микропор, приводят к изменению координационного числа m (от $m \approx 3$ до $m \approx 6$) и типа квазирешетки. На масштабах, превышающих координационный радиус ξ , структура бесконечного кластера частиц на поверхности поперечных срезов формируется путем чередования агрегатов микроглобул с периодом, близким к ξ .

Ключевые слова: капиллярные колонки, монолитные сорбенты, метакрилаты, полимеризация, микроглобулы, ускоренные электроны, микропоры, квази-решетка, решеточная плотность, перколяция.

DOI: 10.31857/S1028096021050058

ВВЕДЕНИЕ

Монолитные сорбенты были предложены в 1990 году [1–3] как новый тип стационарной фазы и нашли широкое применение в жидкостной и газовой хроматографии, капиллярной электрохроматографии, микрочипах и т.д. [4, 5]. В настоящее время монолитные сорбенты получают полимеризацией *in situ* в виде непрерывной однородной пористой структуры непосредственно в колонке, капилляре, микрофлюидном чипе, фильтрах и пр. [4–6].

Важнейшей характеристикой монолитного сорбента, определяющей его проницаемость и скорость массопереноса внутри разделительной среды, является пористая структура, т.е. размер и распределение по размерам пор внутри монолитного сорбента [4–6]. Пористая структура монолитной полимерной матрицы регулируется за счет варьирования условий и метода инициирования полимеризации, состава реакционной сме-

си (соотношения порогенного растворителя/лей, мономеров, сшивающего агента, инициатора) [5, 6].

Для синтеза монолитных сорбентов обычно применяют инициирование полимеризации фото- (под воздействием УФ-излучения) и термическими методами, отличающиеся простотой и доступностью. Вместе с тем перспективным подходом является применение электронно-лучевого инициирования. Несмотря на то, что данный метод применяется редко в связи с использованием сложного дорогостоящего оборудования (ускорителя электронов), он обеспечивает ряд значительных преимуществ, включая отсутствие необходимости в использовании инициатора при проведении прямой и постполимеризации, упрощение состава реакционной смеси, повышение жизнеспособности полупродуктов, сокращение времени полимеризации до нескольких минут и в конечном счете повышение воспроизводимости синтеза монолитных сорбентов.

В работах [7–9] была показана возможность создания полиметакрилатных монолитных капиллярных колонок посредством иницируемой ускоренными электронами полимеризации смеси мономеров глицидилметакрилата (GMA), метилметакрилата (MMA) и этиленгликольдиметакрилата (EGDMA) *in situ* в кварцевом капилляре. Важным условием однородного заполнения кварцевого капилляра глобулярными микрочастицами полиметакрилатного сорбента является использование порожденного растворителя – формамида (PNA) [10]. Отметим, что благодаря возможности регулирования режимов синтеза сорбента под воздействием ускоренных электронов (энергии электронов, тока пучка и поглощенной дозы), радиационный способ синтеза полиметакрилатного сорбента является перспективным для получения монолитных колонок с воспроизводимыми характеристиками, в частности, средним радиусом частиц и степенью заполнения капилляра полимерными микроглобулами [11].

Исследование распределения полимерных микроглобул на поверхности поперечных срезов монолитных кварцевых колонок представляет интерес для направленного регулирования пространственной структуры поли-метакрилатного сорбента, предназначенного для капиллярной электрохроматографии, жидкостной нано-хроматографии, твердофазной экстракции и пр. [12]. Весьма актуальным является изучение закономерностей изменения решеточной плотности частиц и распределения микропор в капиллярных колонках при вариации состава и условий полимеризации смеси мономеров.

Согласно [12, 13], при моделировании заполнения простой кубической решетки (ПКР) квазисферическими частицами узлы решетки, содержащие такие частицы, формируют конечные кластеры или агрегаты частиц. При моделировании промежуточных поперечных срезов ПКР (размером $19 \times 19 \times 19$ узлов), отображающих узлы, занятые частицами, показано [12], что концентрация таких узлов близка к порогу перколяции на квадратной решетке.

При исследовании методом электронной микроскопии поперечных срезов микроколонок с монолитным сорбентом, синтезированным при концентрации смеси мономеров в растворе, равной 40 масс. %, установлено [10], что на поверхности такого среза бесконечный кластер микроглобул формируется на квадратной квазирешетке ($m = 4$) [10], однако свободные узлы решетки или поры монолитного сорбента не являются перколирующими [11].

Особый интерес представляет исследование флуктуации решеточной плотности и фрактальной размерности агрегатов полимерных микроглобул на поверхности поперечных срезов поли-

метакрилатной капиллярной колонки, полученных с некоторым конечным шагом вдоль ее длины. С этой целью в настоящей работе изучен ближний порядок распределения микрочастиц на поверхности шести поперечных срезов на масштабах, близких к нижнему пределу к размеру частиц, а также на промежуточном масштабе: порядка минимального радиуса R_0 окружности, вмещающей от 2 до 8 глобулярных частиц со средним радиусом 0.60 ± 0.05 мкм. Также проведен количественный анализ корреляций типа “число частиц s – масштаб радиуса R ” при $R > R_0$, а также “локальной плотности частиц ρ_s – масштаб радиуса R/R_0 ”, рассчитанных для поперечных срезов монолитных колонок по способу, приведенному в работе [10].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Реактивы, приборы и материалы

В работе использовали следующие реактивы, мономеры и растворители: гидроксид натрия (ч. д. а.) (“Химреактив”, Россия), этанол (х. ч.) (“Реахим”), соляная кислота (х. ч.), (“Реахим”), ацетонитрил (Labscan Ltd., Dublin, Ireland), формамид (х. ч.) (“Реахим”, Россия), (триметоксисил)-пропиловый эфир метакриловой кислоты (MTS) (“Aldrich”-“Sigma”, UK), ацетон (“Реахим”), глицидилметакрилат (GMA) (“Merck”, Germany), метилметакрилат (MA) (“Merck”, Germany), этиленгликольдиметакрилат (EGDMA) (“Merck”, Germany), уксусная кислота (х. ч.) (“Реахим”, Россия), бидистиллят воды.

Использовали кварцевые капилляры с полиимидным покрытием (внешний диаметр капилляра – 360 мкм, внутренний – 75 мкм, длина – 50 см (PolymicroTechnologies, LLC, США)) и систему для обрезки капилляров “Supelco 21386-U” (Malaisia). Для заполнения капилляров смесью мономеров: метилметакрилата (MMA), глицидилметакрилата (GMA) и этиленгликольди-метакрилата (EGDMA, “Merck”, Germany), и для промывки ацетонитрилом (Labscan Ltd., Dublin, Ireland) синтезированных монолитных колонок использовали жидкостной хроматограф “Jasco”, в том числе насос “Jasco 880-PU” (Япония). Растворы и смеси мономеров перед заполнением капилляров дегазировали и обрабатывали в ультразвуковой ванне “Сапфир” (Россия).

Для обеспечения максимального количества гидроксильных групп на внутренней поверхности кварцевого капилляра последний промывали 1 М раствором NaOH в течение 30 мин, герметизировали и помещали в термостат при температуре 120°C на 2 ч; затем последовательно промывали водой 0.1 М раствором HCl (15 мин), водой (15 мин), ацетоном (15 мин) и сушили в токе азота

под давлением 2 атм. в течение 1 ч при температуре 120°C.

Протравленный капилляр промывали водным раствором, содержащим 20 об. % триметоксисиллпропилового эфира метакриловой кислоты и 30 процентов уксусной кислоты (1%-раствор). Затем концы капилляра заклеивали и оставляли на сутки при комнатной температуре. На следующий день капилляр промывали ацетоном (15 мин) и продували азотом (30 мин).

Синтез полиметакрилатного сорбента проводили непосредственно в кварцевых капиллярах под воздействием ускоренных электронов с помощью резонансно-трансформаторного ускорителя электронов РТЭ-1В (НИЭФА им. Д.В. Ефремова, Санкт-Петербург, Россия) по методике, отработанной и оптимизированной в [8, 9], при энергии электронов 700 кэВ и поглощенной дозе 50 кГр, массовом соотношении MMA : GMA : EGDMA = 1 : 1 : 2 (смесь № 1, табл. 1) и содержании смеси GMA и EGDMA в растворе в РНА, равной 40% (массовое соотношение GMA : EGDMA = 3 : 1, смесь № 2).

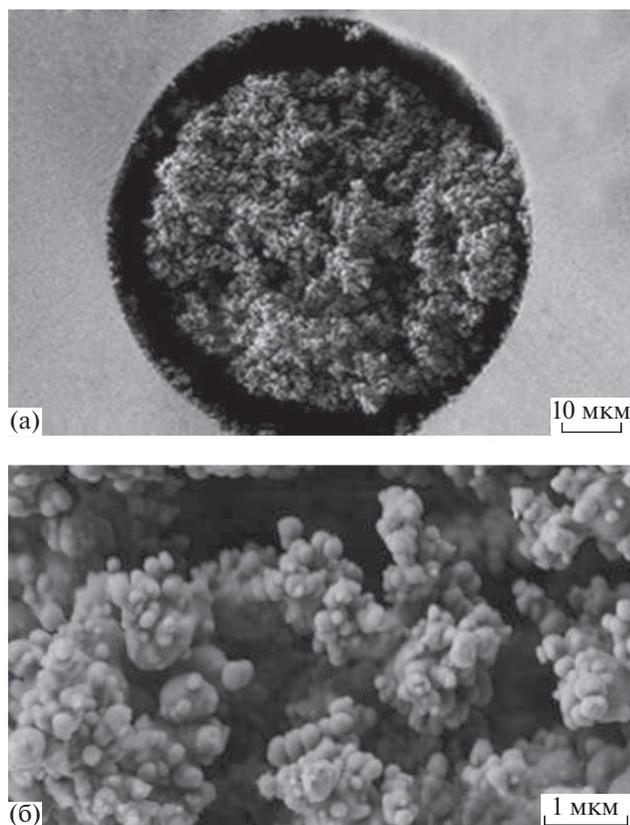


Рис. 1. РЭМ-изображения поперечного среза (а) и участка поверхности (б) монолитного полиметакрилатного сорбента, синтезированного непосредственно в кварцевом капилляре диаметром 75 мкм. Смесь мономеров № 1.

Таблица 1. Составы реакционных смесей для синтеза монолитного сорбента в кварцевых колонках под воздействием ускоренных электронов

№ смеси	Состав смеси, масс. %			
	c_1	c_2	c_3	c_4
1	12.5	12.5	25	50
2	—	30	10	60

Микрофотографии поверхности поперечных срезов монолитных колонок изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-35CF (JEOL, Япония) и конфокального лазерного сканирующего микроскопов LeicaTCS SL (Leica Microsystems, Германия) при $\lambda = 488$ нм (рис. 1, 2).

Расчетные методики

Микрофотографии поверхности поперечных срезов монолитных колонок подвергали оцифровке, полагая, что микроглобулы со средним радиусом $r = 0.25 \pm 0.03$ и 0.60 ± 0.05 мкм являются точечными частицами. Были получены двумерные массивы координат геометрических центров, содержащих не менее 800–1000 точечных частиц,

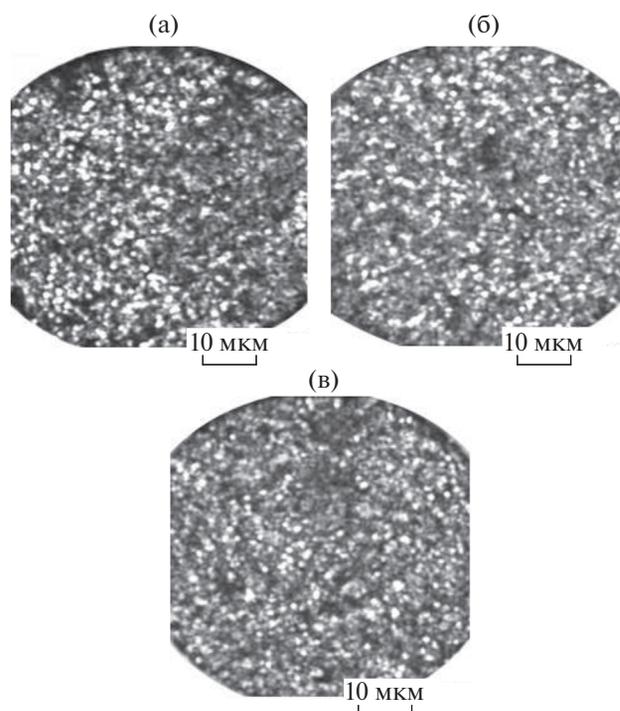


Рис. 2. Микрофотографии поперечных срезов № 2 (а), № 8 (б) и № 10 (в) монолитного полимерного сорбента в кварцевой капиллярной колонке, полученные с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа с $\lambda = 488$ нм. Смесь мономеров № 2.

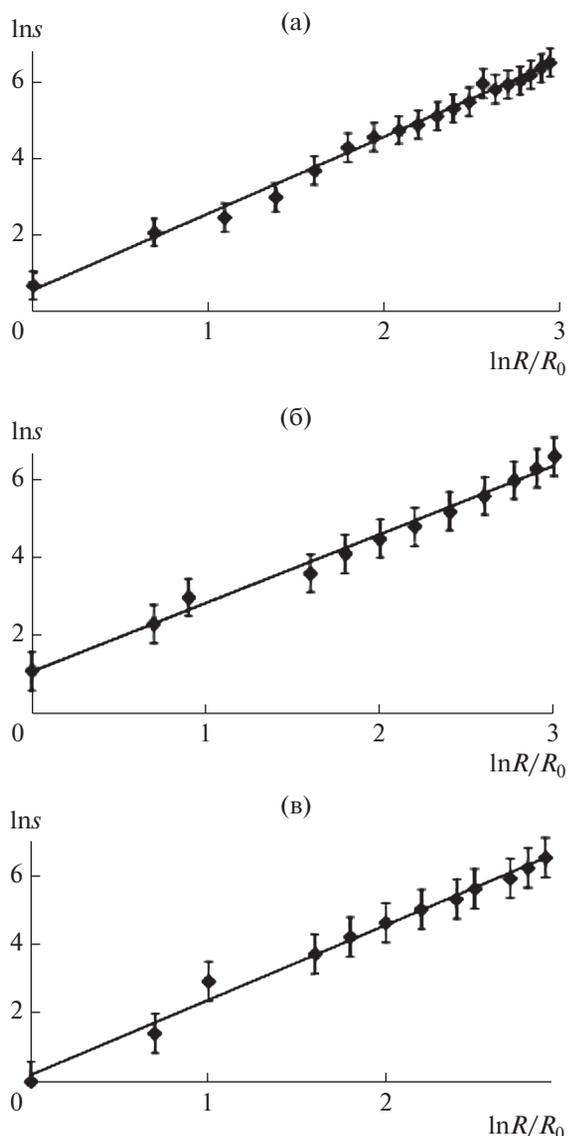


Рис. 3. Корреляции типа “число частиц s —относительный радиус масштаба окружности R/R_0 ”, полученные для поперечных срезов № 2 (а), № 8 (б) и № 10 (в).

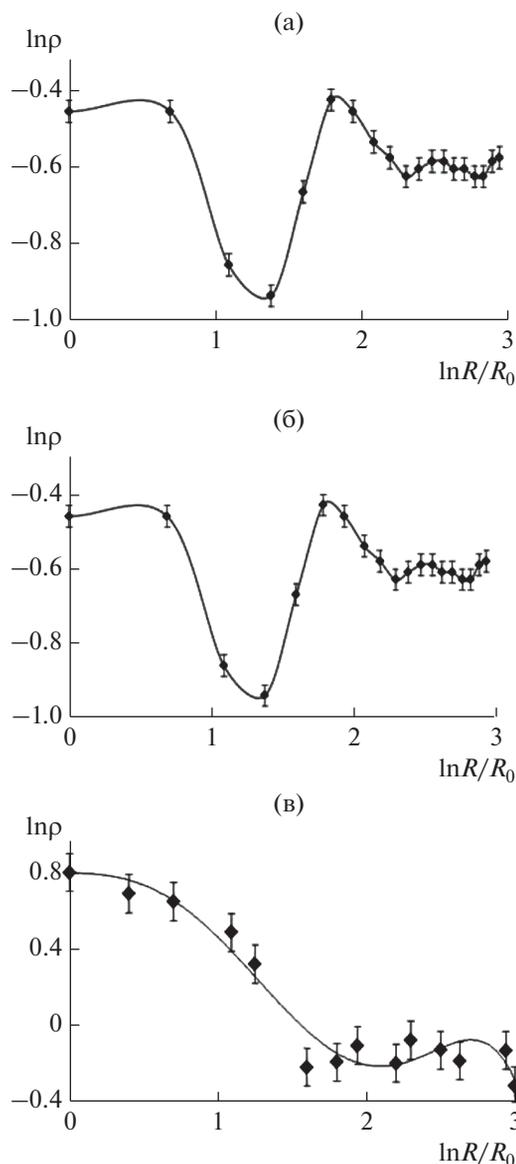


Рис. 4. Зависимости решеточной плотности ρ_s распределения кластеров частиц на поверхности срезов № 2 (а), № 8 (б) и № 10 (в) от масштаба радиуса окружности R/R_0 , вмещающей кластер.

при этом учитывали наложение проекций и взаимопenetрование глобулярных частиц вследствие их агрегации (рис. 3, 4).

Ближний порядок распределения микрочастиц определяли на расстояниях, близких на нижнем пределе к размеру частиц r и на верхнем пределе порядка минимального радиуса R_0 окружности, вмещающей от 2 до 8 глобулярных частиц. Пространственные корреляции типа “число частиц s — масштаб радиуса R ” при $R > R_0$ ”, а также локальная плотность частиц ρ_s —масштаб радиуса R/R_0 ” в широком диапазоне $R = 1.9–35$ мкм получали аналогично способу расчета радиаль-

ных функций распределения $g(R)$ частиц и кластеров микроглобул соответственно [12–14].

Согласно работе [9], доля поверхности Ω , занятая агрегатами глобул, равна относительной площади микрофотографии, покрытой окружностями с соответствующими центрами в центре глобул радиусом $R \geq r_s/2$, где r_s — радиус координатной сферы, отвечающий первому пику функции $g(R)$ [14]. Решеточная плотность ρ_s агрегатов глобул пропорциональна числу глобул, находящихся в окружности, вписанной в данный агрегат. С ростом радиуса окружности R , вмещающей агрегат, величина ρ_s изменяется по закону [14]:

Таблица 2. Средний радиус r микроглобул, фрактальная размерность конечных D_1 и наибольшего кластера D_2 , координационное число m , локальная плотность ρ_s , корреляционный радиус ξ и степень заполнения $\Omega_{\text{пор}}$ поверхности порами для срезов № 2, 4, 6, 8, 10 и 12. Смесь мономеров № 2 (табл. 1, рис. 2)

№ среза	r , мкм ± 0.05	R_0 , ± 0.10 мкм	D_1	D_2	$m \pm 0.2$	$\rho(R \geq \xi) \pm 0.02$	$\xi(R = \xi)$ мкм $\pm 5\%$	$R/R_0 \pm 5\%$	$\Omega_{\text{пор}}$
			$(R < \xi)$	$(R \geq \xi)$					
2	0.60	3.75	—	1.82	3.3	0.61	45(7.5)	12.9	0.21
4	0.60	1.78	1.42	1.66	3.4	0.55	24.0	(2)	0.26
6	0.55	1.875	1.22	1.87	4.9	0.67	15	13.5	0.22
8	0.60	1.875	1.24	1.66	2.8	0.54	(3.7)	8.0	0.30
10	0.60	3.75	1.63	1.83	3.0	0.70	34	18	0.25
12	0.70	1.875	1.23	1.78	3.9	0.66	27.8	7.4	0.23
*	0.25	0.60	—	1.8	—	0.55	16.9	9.0	0.45
					6.5	—	6.5	10.8	—

Примечание. В скобках приведены значения параметров для пор; * — в последней строке таблицы приведены значения параметров для среза полиметакрилатного сорбента, полученного для смеси мономеров № 1 (табл. 1, рис. 1).

$$\rho_s \sim (R/R_0)^{D-2},$$

где R/R_0 — относительный радиус агрегатов глобул, D — фрактальная размерность агрегатов микроглобул. Функции локальной плотности частиц $\rho_s(R/R_0)$ рассчитывали с шагом 1.78 и 3.75 мкм для шести поперечных срезов колонки длиной 180 мм через каждые 30 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [11–13], степень агрегации s элементов фрактального кластера на масштабе радиуса R равна $s = \omega(R/R_0)^D$, где R_0 — радиус элементарной частицы кластера, ω — плотность массы кластера.

Корреляции: “число частиц s — относительный радиус масштаба R/R_0 ”, полученные для шести поперечных срезов монолитной колонки, хорошо аппроксимируются степенной зависимостью $s \sim (R/R_0)^D$, где D — фрактальная размерность агрегатов микроглобул. Прямые в координатах $\ln s - \ln(R/R_0)$ с угловым наклоном, равным фрактальной размерности D , показывают возможные границы флуктуации величины D и распределения локальной плотности ρ_s агрегатов частиц на поверхности срезов № 1–6 (рис. 3, табл. 2).

Полученные корреляция типа “локальная плотность ρ_s агрегатов частиц — масштаб радиуса окружности R/R_0 ”, вмещающей кластер, можно условно разделить на три основные группы (рис. 4).

Первая группа таких корреляций характеризуется наличием локального максимума и глобального минимума величины ρ_s (срезы № 2 и № 6). Вторая группа корреляций содержит отчетливо

выраженный глобальный максимум величины ρ_s (срезы № 4 и № 8).

К третьей группе корреляций можно отнести кривые “классического” типа (срезы № 10 и № 12). Они содержат начальный участок снижения величины локальной плотности ρ_s и второй участок, соответствующий предельному насыщению величины ρ_s на больших масштабах $R > \xi$ или области плато.

По положению локального максимума и глобального минимума функции $\rho_s(R/R_0)$ для срезов № 2 и № 6 можно судить об относительных размерах агрегатов микроглобул и средних размеров микропор (табл. 2).

В целом, микроскопические данные свидетельствуют, что топологические параметры изученных поперечных срезов капиллярной колонки достаточно близки с учетом условия, что средний радиус микропор сопоставим с размерами агрегатов частиц на данном масштабе безразмерного радиуса R/R_0 . Различия по величинам координационного числа m и фрактальной размерности D агрегатов частиц обнаружены на масштабах меньше координационного радиуса $R < \xi$.

Локальная плотность распределения частиц ρ_s вблизи корреляционного радиуса ξ агрегатов частиц, соответствующего величине масштаба радиуса R/R_0 для данного среза, малочувствительна к наличию пор на поверхности. Изменение величины ρ_s от 0.54 до 0.70 вблизи корреляционного радиуса ξ или соответствующего отношения R/R_0 для изученных срезов (табл. 2, рис. 5) удовлетворяет выражению для плотности распределения кластеров частиц по размерам или степенному закону [15]:

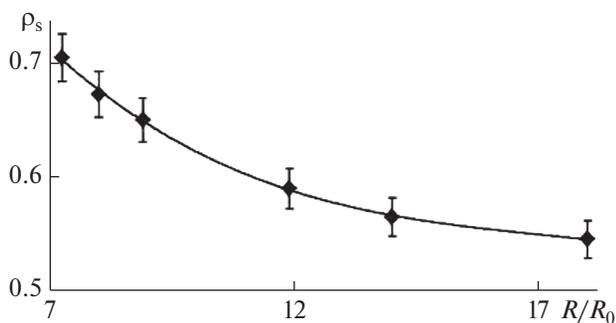


Рис. 5. Решеточная плотность ρ_s распределения кластеров микроглобул на поверхности шести поперечных срезов вблизи корреляционного радиуса ξ как функция масштаба радиуса R/R_0 , вмещающего бесконечный кластер.

$$\rho_s = (\omega/\rho_1)R_0^{-D\xi D - 2},$$

где корреляционный радиус ξ агрегатов микроглобул соответствует величине R/R_0 на пороге протекания p_c для данной квазирешетки, а величина ρ_1 относится к пространственной решетке с плотностью узлов $a(2R_0)^{-2}$, где a — константа, зависящая от координационного числа m решетки.

Согласно микроскопическим данным, средний размер микропор не превышает величины координационного радиуса ξ агрегатов частиц, причем микропоры определяют ближний порядок распределения микроглобул на поверхности.

Следовательно, на масштабах, меньших корреляционного радиуса ($R < \xi$), конечные кластеры микроглобул однородно не упорядочены, причем флуктуации фрактальной размерности D агрегатов микроглобул от среза к срезу обусловлены изменением координационного числа m решетки и особенностями распределения микропор, которые определяют характеристики ближнего порядка (табл. 2).

Таким образом, бесконечный кластер на поверхности поперечных срезов монолитного сорбента формируется на масштабах $R > \xi$ путем чередования агрегатов микроглобул с периодом, близким к ξ . На масштабах $R \leq \xi$ происходит трансформация квазирешетки с координационным числом $m \approx 3$ (для образцов № 2 и № 10) до $m \approx 5$ для образца № 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе кластерной решеточной модели определены топологические параметры кластерной структуры агрегатов микроглобул на поверхности поперечных срезов капиллярной колонки, заполненной полиметакрилатным сорбентом,

который синтезирован *in situ* в кварцевом капилляре под воздействием ускоренных электронов.

Установлено, что на масштабах, меньших и близких к корреляционному радиусу ξ , конечные кластеры частиц неупорядочены, флуктуации фрактальной размерности D и решеточной плотности агрегатов микроглобул на поверхности поперечных срезов обусловлены изменением координационного числа m и типа квазирешетки, а также характера распределения микропор, которые определяют характеристики ближнего порядка.

На масштабах, близких к корреляционному радиусу ξ , происходит трансформация квазирешетки сорбента, вызванная изменением решеточной плотности агрегатов микроглобул и координационного числа решетки от $m \approx 3$ до $m \approx 5$. На масштабах, превышающих координационный радиус ξ , структура бесконечного кластера на поверхности поперечных срезов микроколонки формируется путем чередования агрегатов микроглобул с периодом, близким к ξ .

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в ИАП РАН в рамках Государственного задания 075-01073-20-00 по теме № 0074-2019-0013 Министерства науки и высшего образования РФ.

Статья посвящается памяти Александра Николаевича Красовского, внесшего огромный вклад в разработку рассмотренных теоретических подходов и организацию экспериментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. US Patent No. 4889632. 1989. Macroporous Polymeric Membranes for the Separation of Polymers and a Method of Their Application // *Svec F., Bleha M., Tennikova T., Belenkii D.* Dec. 26. 1989.
2. US Patent No. 4 923 610. Macroporous Polymeric Membranes for the Separation of Polymers and a Method of Their Application // *Svec F., Belenkii B.*, May 8. 1990.
3. *Tennikova T.B., Belenkii B.G., Svec F.* // *J. Liquid Chromatogr.* 1990. V. 13. P. 63.
4. *Бельский Б.Г.* // *Научное приборостроение.* 2005. Т. 15. № 3. С. 3.
5. *Бельский Б.Г.* // *Биоорг. химия.* 2006. Т. 32. № 4. С. 360.
6. *Svec F., Tennikova T.V., Deyl Z.* *Monolithic Materials: Preparation, Properties and Applications.* / Eds., Amsterdam: Elsevier, 2003. 135 p.
7. *Beilera B. Vinczeb A., Svec F., Sáfrány Á.* // *Polymer.* 2007. V. 48. Iss. 11. P. 3033. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.04.002>
8. Патент РФ № 2446390, 2010. Способ изготовления оптического окна детектирования в монолитной кварцевой капиллярной колонке / Учреждение Российской академии наук Институт аналитического приборостроения Российской академии на-

- ук, Шмыков А.Ю. // опубл. 27.03.2012 по заявке от 20.05.2010.
9. Курочкин В.Е., Борисова С.В., Евстратов А.А., Васильева И.В., Мякин С.В., Кузнецов Л.М., Шмыков А.Ю. // Научное приборостроение. 2011. Т. 21. № 4. С. 47.
 10. Курочкин В.Е., Красовский А.Н., Новиков Д.В., Шмыков А.Ю., Борисова С.В., Мякин С.В., Васильева И.В., Стовяга А.В., Кузнецов Л.М. // Научное приборостроение. 2013. Т. 23. № 3. С. 82.
 11. Бельский Б.Г. Высокоэффективный капиллярный электрофорез. Санкт-Петербург: Наука, 2009. 320 с.
 12. Новиков Д.В., Красовский А.Н. // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. № 11. С. 2180.
 13. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 254 с. [J. Feder. Fractals. Plenum Press, N.Y.–London (1988). 260 p.].
 14. Красовский А.Н., Новиков Д.В., Васина Е.С., Матвейчикова П.В., Сычев М.М., Рожкова Н.Н. // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 12. С. 2479.
 15. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. 529 с. [J.M. Ziman. Models of Disorder. London: Cambridge Univ. Press, 1979. 480 p.]

Aggregation of Polymer Microglobules on Cross-Section Cut Surface of Monolith Fused Silica Capillary Columns

N. A. Bubis¹, S. V. Mjakin^{1,*}, A. Yu. Shmykov^{1,**}

¹*Institute for Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, 198095 Russia*

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

***e-mail: shmykov.alexey@gmail.com*

Electron and confocal laser microscopy techniques are used to study the cluster structure of aggregates in polymer microglobules on the cross-section cut surface of monolith columns containing a polyacrylate sorbent synthesized *in situ* in fused silica capillaries (outer and internal diameters 360 and 75 μm , respectively) via electron beam (energy 700 keV, absorbed dose 50 kGy) initiated polymerization of a monomer mixture comprising glycidilmethacrylate (GMA), methyl methacrylate (MMA) and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA). According to the lattice model approximation, a short-range order and distribution of microglobules are studied and lattice density fluctuations of particle aggregates on the surface of column cross-section cuts are calculated. At the scales close to the correlation radius ξ microglobule aggregates are found to be non-ordered and particle aggregate lattice density fluctuations caused by a non-uniform distribution of micropores lead to changes in the coordination number m (from $m \approx 3$ to $m \approx 6$) and quasi-lattice type. For scales exceeding the correlation radius ξ , an infinite cluster structure of particles on cross-section cuts is formed due to the alternation of microglobule aggregates with the period close to ξ .

Keywords: capillary columns, monolith sorbents, methacrylates, polymerization, microglobules, electron beam, micropores, quasi-lattice, lattice density, percolation.

УДК 62-408;538.97

МУЛЬТИФРАКТАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ СВЕРХРЕШЕТОК Cu/Co

© 2021 г. И. Г. Григоров^а, *, Л. Н. Ромашев^б, **

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, 620990 Россия

^бИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: grigorov@ihim.uran.ru

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

Поступила в редакцию 07.06.2020 г.

После доработки 18.09.2020 г.

Принята к публикации 25.09.2020 г.

Измерения параметров шероховатости и фрактальной размерности поверхности сверхрешеток Cu/Co проведены методами сканирующей туннельной микроскопии. Фрактальный анализ поверхности сверхрешеток показал, что кривую фрактальной размерности можно условно разделить на два участка с разным наклоном в зависимости от шага сканирования. На кривой фрактальной размерности можно выделить два интервала, определяющих разнородные по морфологии группы объектов: фрактальную размерность зерен наноструктуры и фрактальную размерность микро рельефа поверхности. В этой связи параметры среднеквадратичной шероховатости рельефа поверхности и фрактальная размерность морфологии поверхности могут быть использованы в качестве количественных параметров при анализе структурных особенностей поверхности сверхрешеток на заключительной стадии их синтеза.

Ключевые слова: фрактальная размерность, среднеквадратичная шероховатость, сверхрешетки с гигантским магнитосопротивлением, сканирующая туннельная микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096021050101

ВВЕДЕНИЕ

Исследования структуры поверхности сверхрешеток на заключительной стадии их синтеза позволяет оптимизировать технологические условия для получения высококачественных образцов магнитных металлических сверхрешеток. Непосредственно контролировать процесс их выращивания можно, если использовать *in situ* метод, описанный в работе [1].

Известно, что сверхрешетки со сплошными ферромагнитными слоями (ФМ) обладают гигантским магнитосопротивлением (ГМС). Величина ГМС при комнатной температуре может достигать в полях, создаваемых в обычном электромагните, десятки процентов. Сверхрешетки с ультратонкими слоями ФМ-металла обладают уникальными магнитными и транспортными свойствами, что позволяет создавать на их основе сенсорные устройства для слабых магнитных полей [2–4].

Сверхрешетки можно выделить как класс материалов с искусственной периодической структурой. Они представляют собой многослойные системы, состоящие из чередующихся слоев ферромагнитных и неферромагнитных металлов

(например, Fe/Cr, Co/Ag, Co/Cu и др.), наследующих друг от друга одну и ту же кристаллическую структуру. Толщина отдельных слоев составляет обычно 1–15 нм, а общая толщина всей сверхрешетки 20–200 нм. Для ФМ-сверхрешеток с ультратонкими слоями, в данном случае Co и Cu, толщина слоев составляет до 15 Å. Металлы-компоненты сверхрешетки выбираются таким образом, чтобы можно было обеспечивать согласование кристаллической структуры соседних слоев на атомном уровне и получить (по возможности) идеальные межслойные границы [5]. В настоящее время для исследования поверхности твердых тел с очень малым значением шероховатости эффективно используют методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) [6, 7]. Однако практика показывает, что нельзя представить свойства шероховатости поверхности одним конкретным числом на всех масштабных уровнях [8, 9].

В цель работы входило показать на примере сверхрешеток Co/Cu возможность двух подходов в метрологии поверхности по данным СЗМ: в терминах классической статистики и фрактальной геометрии.

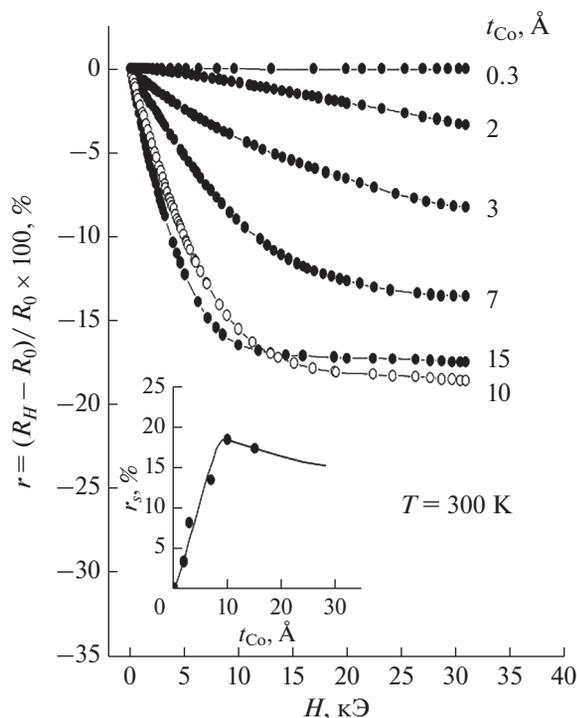


Рис. 1. Магнитосопротивление (r) сверхрешеток $\text{Co}(t \text{ \AA})/\text{Cu}(9.6 \text{ \AA})$ с различной толщиной слоев Co при $T = 300 \text{ K}$. На вставке: магнитосопротивление (r) в магнитном поле $H = 32 \text{ кЭ}$ [3].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сверхрешетки с ультратонкими слоями кобальта были синтезированы на магнетронной установке MPS-4000-C6 (ULVAC), имеющей 6 магнетронов на постоянном токе для распыления мишеней различных металлов. В качестве подложек использовали монокристаллические пластины сапфира Al_2O_3 ($10\bar{1}2$) размером $30 \times 30 \times 0.5 \text{ мм}$. Мощность магнетронного испарителя во время напыления была равна 100 Вт, давление аргона равнялось 0.1 Па, температура подложек во время напыления была комнатной.

На рис. 1 приведены полевые зависимости r — относительного магнитного сопротивления свехрешетки $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}(80 \text{ \AA})/[\text{Co}(t \text{ \AA})/\text{Cu}(9.6 \text{ \AA})]_{30}/\text{Cr}(20 \text{ \AA})$ с различной толщиной слоев Co , где Al_2O_3 — тип подложки, $\text{Cu}(80 \text{ \AA})$ — толщина буферного слоя, t — толщина слоя из Co в \AA , $\text{Cu}(9.6 \text{ \AA})$ — толщина слоя из Cu , 30 — число чередующихся слоев Co/Cu и $\text{Cr}(20 \text{ \AA})$ — толщина поверхностного слоя сверхрешетки. Номинальные толщины слоев определяли по скорости и времени напыления, и соответственно для слоев Co и Cu скорости равны 30 и 70 $\text{ \AA}/\text{мин}$ [3].

Исследования магнитных и магнитотранспортных свойств сверхрешеток Co/Cu показали, что толщина слоев Co существенно влияет на

формирование мультислойной наноструктуры и, следовательно, магниторезистивные свойства свехрешеток. Магнитосопротивление свехрешетки в процентном отношении (рис. 1) определяется по формуле

$$r = (R_H - R_0) / R_0 \times 100\%, \quad (1)$$

где r — магнитосопротивление в %, R_H — электро-сопротивление в магнитном поле напряженностью H , R_0 — электросопротивление в отсутствие магнитного поля. Благодаря ГМС (20–30% при комнатной температуре) и его хорошей временной стабильности, магнитные металлические свехрешетки стали перспективными базовыми материалами для высокочувствительных элементов в устройствах неразрушающего контроля, т.е. как сенсоры магнитного поля.

В работе использовались режимы измерения параметров рельефа поверхности свехрешеток методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [6]. Измерения производились с помощью СММ2000Т при постоянном туннельном токе [9, 10]. Для исследования микрорельефа поверхности свехрешеток был выбран размер поля сканирования поверхности со стороны в пределах от 0.5 до 1 мкм, который позволил наблюдать как зернистую микроструктуру рельефа поверхности, так и ее шероховатость [11]. Из рис. 2 следует, что микроструктура поверхности свехрешеток $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}(80 \text{ \AA})/[\text{Co}(t \text{ \AA})/\text{Cu}(9.6 \text{ \AA})]_{30}/\text{Cr}(20 \text{ \AA})$ с различной толщиной слоев Co имеет характерную для свехрешеток с ГМС зернистую структуру [12] с размером зерен в диапазоне 10–50 нм. Следовательно, в поле сканирования могут находиться более 400 зерен, что вполне достаточно для достоверности статистических наблюдений.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МИКРОРЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ

В статье [7] приведена общая характеристика метрических и фрактальных параметров, а также аналитические выражения для многих из них в методе СЗМ. Приведенную в статье систему параметров для анализа поверхности твердых тел предложено использовать в качестве сертификата при аттестации пленок и материалов с очень малыми значениями шероховатости. Указанные параметры позволяют всесторонне характеризовать не только шероховатость поверхности, но и ее морфологические особенности.

Для исследования рельефа поверхности свехрешеток с ультратонкими слоями кобальта ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}(80 \text{ \AA})/[\text{Co}(t \text{ \AA})/\text{Cu}(9.6 \text{ \AA})]_{30}/\text{Cr}(20 \text{ \AA})$) были выбраны два параметра: среднеквадратичная шероховатость (амплитудный параметр) и фрактальная размерность (фрактальный параметр).

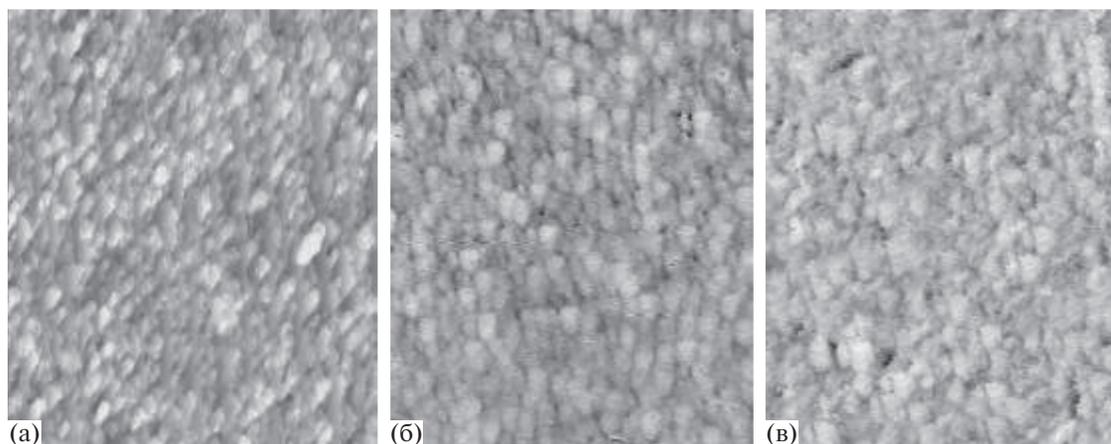


Рис. 2. СТМ-изображения поверхности размером 1×1 мкм сверхрешетки $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}(80 \text{ \AA})/[\text{Co}(t \text{ \AA})/\text{Cu}(9.6 \text{ \AA})]_{30}/\text{Cr}(20 \text{ \AA}))$ с различными значениями t в \AA : а – 10, б – 3, в – 0.3.

$R_q(S_q)$ – среднеквадратичная шероховатость (root mean square roughness, ISO 4287/1) является определяющей характеристикой шероховатости и имеет метрическую размерность.

D_f – фрактальная размерность (fractal dimension) не является метрической и выражается безразмерным дробным числом, которое для поверхности в СЗМ лежит между числами 2 и 3. На практике целесообразно использовать термин “фрактальный параметр”, который в качестве интегральной количественной меры структурности объекта совместно с функциональными параметрами позволяет давать полное представление о структуре поверхности [7].

Установлено, что при изменении размеров области сканирования поверхности в методе СЗМ наблюдаются изменения значений параметров шероховатости [11]. Шероховатость поверхности можно характеризовать двумя масштабными параметрами: размерами зоны сканирования в плоскости (координаты x и y) и размером по высоте (координата z). В тех случаях, когда геометрические свойства объекта меняются с масштабом, а поверхность не описывается одной величиной фрактальной размерности, то используют понятие о неоднородных фракталах или мультифракталах [13].

Параметр R_q рельефа поверхности сверхрешетки определяли как по всему кадру сканирования, так и для наглядности по профилю (табл.

1), а параметр D_f поверхности сверхрешетки определяли только по всему кадру изображения (рис. 3 и табл. 2). В основе алгоритма расчета D_f поверхности лежит вариационный метод [7]. Вычисляется площадь кусочно-плоской поверхности, построенной путем аппроксимации поверхности треугольными плоскостями. Через точки графика, расположенных между двумя измерительными маркерами (рис. 4), методом наименьших квадратов проводится прямая и определяется ее наклон a и D_f .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Технология синтеза сверхрешеток включает в себя несколько последовательных операций. На первом этапе для уменьшения шероховатости поверхности подложки (до 0.8 нм) и улучшения ее структурного согласования с кристаллической структурой многослойной системы на подложку осаждают буферный слой меди толщиной 80 \AA . На втором этапе на буферном слое последовательно выращивают слои Со разной толщины (максимально до 15 \AA) и Си постоянной толщины 9.6 \AA . С увеличением числа пар слоев величина магниторезистивного эффекта сначала линейно возрастает, а при числе пар слоев более 16 практически уже не изменяется [5]. На конечной стадии формирования сверхрешеток Со/Си их поверхность покрывали защитным слоем Сг толщиной

Таблица 1. Параметры среднеквадратичной шероховатости (R_q) рельефа поверхности сверхрешетки $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}(80 \text{ \AA})/[\text{Co}(t \text{ \AA})/\text{Cu}(9.6 \text{ \AA})]_{30}/\text{Cr}(20 \text{ \AA}))$

Толщина слоя Со, \AA	15	10	7	3	0.3
$R_q (\pm 0.1)$, нм площади	1.0–1.3	0.8–0.9	0.9–1.2	0.6–1.0	0.8–1.0
$R_q (\pm 0.1)$, нм профиля	1.9–2.1	0.7–1.0	1.1–1.2	0.8–1.2	1.2–1.3

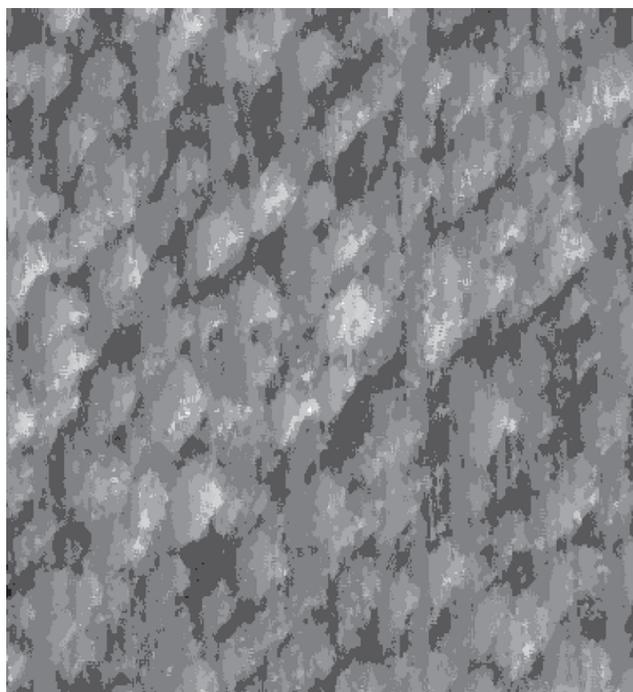


Рис. 3. Вид микроструктуры поверхности размером 0.5×0.5 мкм сверхрешетки Co–Cu с $t_{\text{Co}} = 10$ Å.

20 Å, который позволяет использовать данные образцы магнитных металлических сверхрешеток в качестве сенсоров независимо от внешних условий их применения. На практике контролировать процесс выращивания сверхрешеток на этапах роста ФМ-слоев можно только, если использовать *in situ* метод, описанный в работе [1]. Нанесение внешнего защитного слоя на заключительной стадии синтеза сверхрешеток не позволяет оценить реальный параметр шероховатости структуры многослойной системы. Данные R_q поверхностного защитного слоя могут дать лишь косвенную информацию о шероховатости ультратонких слоев структуры многослойной системы [2, 5].

В работе [14] рассмотрено несколько механизмов процесса роста, при котором кристаллическая решетка напыляемой пленки закономерно ориентирована относительно системы кристалл–подложка. Согласно данной работе, для реализации буферного и защитного слоев подходит механизм роста по Фольмеру–Веберу, который предполагает зарождение изолированных трехмерных



Рис. 4. Окно данных фрактального анализа (Area Fractal Analysis) ПО “Scan Master” CMM2000.

островков, их рост и коалесценцию с образованием сплошной пленки. Для роста ФМ-слоев более справедлив механизм Франка–Ван дер Мерве, при котором рост пленки начинается с образования двумерных зародышей и происходит за счет последовательного наращивания моноатомных слоев. Если предположить, что интерфейсная область между ФМ-слоями состоит из чередующихся между собой атомов Co и Cu, то шероховатость границы будет не больше 0.03 Å вследствие близких по значению атомных размеров Co (1.25 Å) и Cu (1.28 Å). Следовательно, суммарная шероховатость 30 слоев, как у сверхрешетки Cu/Co (1), при условии, что общее значение R_q является суммой значений шероховатости всех границ между ФМ-слоями, будет составлять приблизительно 0.9 Å.

Из табл. 1 следует, что минимальное значение параметра R_q рельефа поверхности сверхрешетки Cu/Co наблюдается для толщины слоя Co, равной 10 Å, что соответствует максимальному значению параметра r (рис. 1). Однако строгой зависимости между значениями параметров r для различных толщин слоев Co и R_q рельефа поверхности сверхрешетки Cu/Co по данным, приведенным в табл. 1, не наблюдается.

Исследования, проведенные в работе [2], позволили выделить три участка толщин слоя Co: область $t_{\text{Co}} = 7–15$ Å со сплошными ФМ-слоями, кластерно-слоистые наноструктуры с толщиной слоя Co, равной 2 и 3 Å, и $t_{\text{Co}} = 0.3–1$ Å. Из работы [3] следует, что отсутствие сплошной границы между ферромагнитным и немагнитным слоями

Таблица 2. Параметры фрактальной размерности (D_f) поверхности сверхрешетки (1)

Толщина слоя Co, Å	15	10	7	3	0.3
D_f до 30 нм ²	2.06 ± 0.01	2.06 ± 0.01	2.10 ± 0.01	2.10 ± 0.01	2.10 ± 0.01
D_f после 30 нм ²	2.005 ± 0.001	2.005 ± 0.001	2.002 ± 0.001	2.002 ± 0.001	2.002 ± 0.001

ухудшает осциллирующее обменное взаимодействие электронов в сверхрешетке, поэтому величина ГМС уменьшается. Резкий спад время релаксации между толщинами слоя Co 7 и 3 Å характеризует промежуточную область кластеризации слоев кобальта, а при толщинах $t_{\text{Co}} = 0.3\text{--}1$ Å происходит дальнейшее измельчение кластеров Co в интерфейсных областях и снижение их концентрации в матрице Cu . В этой металлической среде наблюдается аномальная температурная зависимость электросопротивления, подобно тому, как это происходит в сплавах, обладающих эффектом Кондо. В тоже время возможность диффузии Co или Cu между соседними слоями должна мало изменять общее значение параметра R_q ультратонкой структуры из-за близких по значению атомных размеров Co и Cu .

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что в лучшем случае измерение параметра R_q рельефа поверхности сверхрешетки на конечном этапе ее синтеза позволит судить только лишь о влиянии режимов технологии осаждения химических элементов на формирование мультислойной наноструктуры сверхрешеток, но не о процессах и механизмах формирования сплошной ФМ-наноструктуры сверхрешеток.

На рис. 2 и 3 показано, как выглядят структурно-морфологические образования островков на поверхности защитного слоя сверхрешеток. Островки образуют структуру в виде зерен с очень малым значением шероховатости (табл. 1). Фрактальный анализ кадра поверхности (рис. 3) показал, что кривая D_f (табл. 2) имеет два участка с разным наклоном (рис. 4). На кривой D_f можно выделить две разнородных по морфологии группы: объекты в интервале до 30 нм^2 , которые задают фрактальную размерность зернистой наноструктуры поверхности сверхрешетки, и объекты в интервале размеров после 30 нм^2 , которые определяют D_f общей поверхности сверхрешетки. Минимальную D_f зернистой структуры 2.06 ± 0.01 имеют сверхрешетки с толщиной слоя из Co $10\text{--}15$ Å (табл. 2), что соответствует минимуму параметра R_q рельефа поверхности сверхрешетки Cu/Co для толщины слоя из Co 10 Å и максимальному значению параметра r . При этом невысокое значение параметра $D_f = 2.002 \pm 0.001$ в 30 нм^2 указывают на то, что по своей геометрии поверхность сверхрешеток представляет кусочно-гладкую плоскость с D_f , близкой к топологической размерности 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предварительно алгоритм вычисления фрактальной размерности поверхности (программа "Scan Master" [8]), который использовался в работе, был протестирован с использованием эффек-

тивного способа вычисления фрактальной размерности – клеточным алгоритмом (box covering algorithm) [8, 15] по профилю. Тестирование показало хороший результат совпадения данных вычисления фрактальной размерности поверхности.

В работе установлено, что значения R_q рельефа поверхности сверхрешетки (1) не могут дать какой-либо точной информации о параметрах R_q внутренних ультратонких слоев многослойной наноструктуры сверхрешеток, но дают возможность судить о суммарной R_q этой системы. Данную информацию можно использовать в дальнейшем при решении проблем метрологического обеспечения для качественного и количественного контроля процесса промышленного производства сверхрешеток.

Обобщая полученные результаты, можно сделать предположение, что параметры среднеквадратичной шероховатости рельефа и фрактальной размерности поверхности сверхрешетки могут быть использованы в качестве интегральной количественной меры структурности решеток при дальнейших исследованиях физической природы ГМС и связанных с ним уникальных магнито-транспортных свойств у многослойных наноматериалов (сэндвичей, сверхрешеток, клапанов). Актуальность разработок и совершенствования методик аттестации планарных наноструктур с повышенными функциональными характеристиками представляет не только научный, но и большой практический интерес, а мультифрактальность, наблюдаемая для сверхрешеток ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}(80 \text{ Å})/[\text{Co}(t \text{ Å})/\text{Cu}(9.6 \text{ Å})]_{30}/\text{Cr}(20 \text{ Å})$), позволит получить информацию не только о шероховатости поверхности сверхрешеток, но и информацию о морфологии их поверхности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке по теме государственного задания № АААА-А19-119031890025-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахтизин Р.З., Шуе К.-К., Шуе Ч.-Ж., Хасемва Ю., Сакурай Т., Цочг И.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2000. № 11. С. 9–14.
2. Ринкевич А.Б., Ромашев Л.Н., Устинов В.В. // Сб. докл. IX Междунар. научно-тех. конф. М.: Изд-во ОАО ЦНИТИ Техномаш, 2003. С. 336.
3. Лобов И.Д., Кириллова М.М., Махнев А.А., Ромашев Л.Н., Королев А.В., Миляев М.А., Проглядю В.В., Банникова Н.С., Устинов В.В. // ФТТ. 2017. Т. 59. Вып. 1. С. 54.
4. Бабанов Ю.Б., Саламатов Ю.А., Устинов В.В., Мухамеджанов Э.Х. // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып. 9. С. 1839.

5. Устинов В., Ромашев Л., Ринкевич А., Ювченко А., Бурханов А. // Практика приборостроения. 2002. № 1. С. 56.
6. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Москва: Техносфера, 2004. 144 с.
7. Арутюнов П.А., Толстихина А.Л., Демидов В.Н. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. № 9. С. 27.
8. Уайтхауз Д. Метрология поверхностей. Принципы, промышленные методы и приборы. Долгосрочный: Издательский Дом "Интеллект", 2009. 472 с.
9. Логинов Б.А. Сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия: учебное методическое пособие. Москва: МИФИ, 2008. 224 с.
10. Корнилов В.М., Лачинов А.Н. // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2000. № 11. С. 47.
11. Новиков В.А. // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 5. С. 109.
12. Lawler J.F., Schad R., Jordan S., Van Kempen H. // J. Magnetism and Materials. 1997. V. 165. P. 224.
13. Хлюпин А.Н., Динариев О.Ю. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 6. С. 17.
14. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Изд. центр "Академия", 2005. 192 с.
15. Григоров И.Г., Зайнулин Ю.Г., Швейкин Г.П. в // Материаловедение. 2016. № 6. С. 16.

Multifractal Structure of the Surface Superlattices of Cu/Co

I. G. Grigorov^{1,*}, L. N. Romashev^{2,**}

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

²*Institute of Metal Physics UB RAS, Yekaterinburg, 620990 Russia*

**e-mail: grigorov@ihim.uran.ru*

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

Measurements of roughness parameters and fractal dimension of Cu/Co superlattices surface were carried out by scanning tunneling microscopy. Fractal analysis of the superlattice surface showed that the fractal dimension curve can be divided into two sections with different slopes depending on the scanning step. On the fractal dimension curve, two intervals can be distinguished that define groups of objects that are heterogeneous in morphology: the fractal dimension of the nanostructure grains and the fractal dimension of the surface microrelief. In this regard, the parameters of the root-mean-square roughness of the surface relief and the fractal dimension of the surface morphology can be used as quantitative parameters for analyzing the structural features of the surface of superlattices at the final stage of their synthesis.

Keywords: fractal dimension, mean square roughness, superlattices with giant magnetoresistance, scanning tunneling microscopy.

УДК 539.23

МОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК AlGaInSbAs, ВЫРАЩЕННЫХ НА ПОДЛОЖКАХ InAs

© 2021 г. Л. С. Лунин^а, *, М. Л. Лунина^а, Д. Л. Алфимова^а,
А. С. Пашенко^а, О. С. Пашенко^а

^аЮжный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*e-mail: lunin_ls@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2020 г.

После доработки 03.06.2020 г.

Принята к публикации 05.06.2020 г.

Обсуждается влияние условий выращивания на морфологию поверхности и структурные свойства твердых растворов AlGaInSbAs, полученных на подложках арсенида индия. Определены оптимальные параметры процесса выращивания ($T < 873$ К, $G \leq 60$ К/см, $l > 80$ мкм) изопериодных пленок AlGaInSbAs на подложках InAs с высоким структурным совершенством $B_{H/2} < 30''$ и шероховатостью поверхности менее 12 нм. Исследовано влияние состава эпителиальных пленок AlGaInSbAs на рассогласование периодов решетки пленки и подложки InAs. Показано, что рассогласование периодов решеток пленки и подложки увеличивается с ростом галлия в твердом растворе $Al_xGa_yIn_{1-x-y}Sb_zAs_{1-z}$ и достигает величины $\Delta a = 1.8 \times 10^{-2}$ Å. В случае изменения концентрации сурьмы рассогласование решеток достигает $\Delta a = 7.2 \times 10^{-3}$ Å при $z = 0.5$ моль доли.

Ключевые слова: эпитаксиальные пленки, полупроводниковые твердые растворы AlGaInSbAs, термодинамические и кристаллохимические параметры, ширина запрещенной зоны, кривые дифракционного отражения, гетерограница, поверхность, морфология, рассогласование периодов решеток.

DOI: 10.31857/S1028096021050137

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых конструктивных материалов с заданными свойствами и характеристиками в твердотельной микроэлектронике зачастую основано на использовании полупроводниковых твердых растворов [1–6], что обуславливает актуальность их изучения. Выбор пятикомпонентных твердых растворов обусловлен возможностью повысить совершенство гетерограницы “эпитаксиальный слой–подложка” за счет одновременного согласования параметров решетки и коэффициентов термического расширения (КТР) сопрягаемых материалов [1, 7]. Это позволяет создавать изопараметрические гетероструктуры для высокоэффективных приборов, работающих в широком спектральном диапазоне. Для создания термофотоэлектрических преобразователей (ТФЭП) и фотоприемников (ФП), работающих в диапазоне длин волн более 2.2 мкм, необходимо получение и исследование твердых растворов AlGaInSbAs, изопериодных арсениду галлия [8–14]. Использование гетероструктур AlGaInSbAs/InAs для ТФЭП и ФП предъявляет повышенные требования к морфологии поверхности эпитаксиальных слоев и их структурному совершенству [15–17].

Целью настоящей работы является исследование морфологии поверхности и структурного совершенства эпитаксиальных слоев твердых растворов AlGaInSbAs, выращенных на подложках InAs.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для выращивания твердых растворов AlGaInSbAs на подложках InAs необходим теоретический анализ их устойчивости к спинодальному распаду. По методике [7] был проведен расчет областей спинодального распада. На рис. 1 приведены линии спинодали при 773 К для твердого раствора AlGaInSbAs без учета возможного влияния упругих напряжений на границе слой–подложка. Видно, что с ростом концентрации Al в твердом растворе область спинодального распада расширяется и все большая часть изопериодических составов попадает в зону распада. Тем не менее, даже при небольшом отклонении от изопериодных составов появляются напряжения из-за рассогласования периодов решеток подложки и слоя, которые сужают область спинодального распада [1, 7, 18].

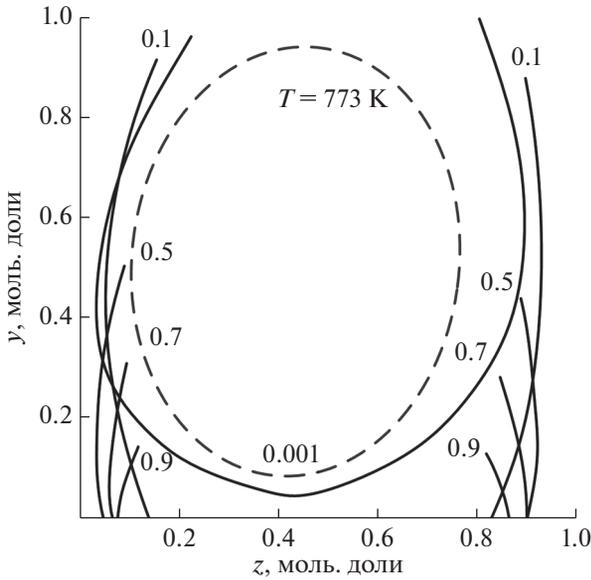


Рис. 1. Концентрационные зависимости $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{As}_{1-z}/\text{InAs}$ -областей спиноподобного распада (пунктиром обозначены области составов, подверженных распаду при относительном рассогласовании периодов решетки пленки и подложки $\Delta a/a = 2.8 \times 10^{-3}$ ($\Delta a = 1.8 \times 10^{-2} \text{ \AA}$); цифры при кривых указывают значения содержания Al в твердой фазе (x)).

На рис. 1 пунктирная кривая соответствует твердому раствору $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{As}_{1-z}$, рассогласованному по параметру решетки на $\Delta a/a = 2.8 \times 10^{-3}$ ($\Delta a = 1.8 \times 10^{-2} \text{ \AA}$) для $x = 0.1$ мол. доли.

Следует отметить, что точность расчетов зависит от выбора модели распределения компонентов твердого раствора в подрешетках III и V групп:

1) распределение атомов случайное, т.е. пятикомпонентная твердая фаза представляет регулярный раствор;

2) упорядоченное распределение атомов в твердом растворе, которое учитывает парное взаимодействие.

Влияние упорядочения в твердых растворах на параметр кристаллической решетки и его отклонения для случайного распределения атомов представлены на рис. 2 и рис. 3 соответственно.

Видно, что параметр решетки твердого раствора, рассчитанного в рамках модели регулярного раствора $a_{\text{рег}}$, больше того же параметра, найденного с учетом упорядочения $a_{\text{орд}}$, при всех значениях x . Зависимость $(a_{\text{рег}} - a_{\text{орд}})/a_{\text{рег}} = \Delta a/a_{\text{рег}}$ от z имеет при $z = 0.5$ мол. доли максимумы, высота которых растет с увеличением x . Отношение мольных долей x_{AlSb} , x_{GaAs} с упорядочением к соответствующим полям случайного распределения в твердом растворе (рис. 3) подтверждает необ-

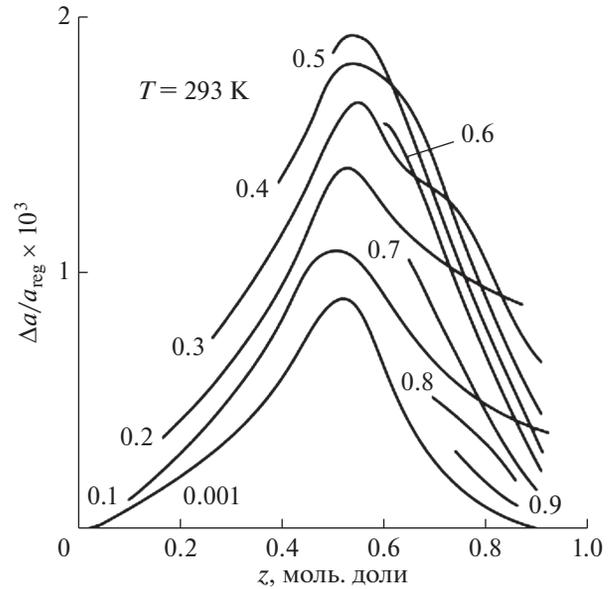


Рис. 2. Влияние эффекта упорядочения на параметр кристаллической решетки регулярного твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{As}_{1-z}$.

димостью учета упорядочения в твердом растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{As}_{1-z}$.

Зависимости коэффициентов распределения компонентов в гетеросистеме $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{As}_{1-z}/\text{InAs}$ от состава представлены на рис. 4. На графиках отсутствует коэффициент распределения индия. В нашем случае он находился в диапазоне $0.1 \leq K_{\text{In}} \leq 0.6$. Величина K_{Al} меняется с изменением z в пределах от 10^4 до 10, причем $K_{\text{Al}} \leq 500$, когда $z \geq 0.75$ мол. доли практически при любом значении x . В этом случае для $x \leq 0.2$ мол. доли имеются два состава в пределах $0 \leq z \leq 0.6$ мол. доли, для которых K_{Al} одинаков. Аналогичная ситуация наблюдается и для K_{Ga} . Величина K_{Ga} также заметно зависит от состава твердого раствора и лежит в пределах $0.2 \leq K_{\text{Ga}} \leq 40$, т.е. имеет значения, при которых осуществление жидкофазного роста без подпитки не вызывает особых трудностей.

K_{Sb} растет с увеличением z , а K_{Ga} , наоборот, снижается. Величина K_{As} зависит от состава существенно, однако K_{As} , в отличие от K_{Al} , увеличивается с ростом z , и уже при $x > 0.3$ мол. доли величина K_{As} превышает 500. Это делает проблематичной возможность выращивания слоев твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{As}_{1-z}$ при $x > 0.3$ мол. доли и $z > 0.6$ мол. доли без подпитки жидкой фазы соответствующими элементами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выращивание эпитаксиальных слоев твердого раствора AlGaInSbAs толщиной 1–5 мкм на под-

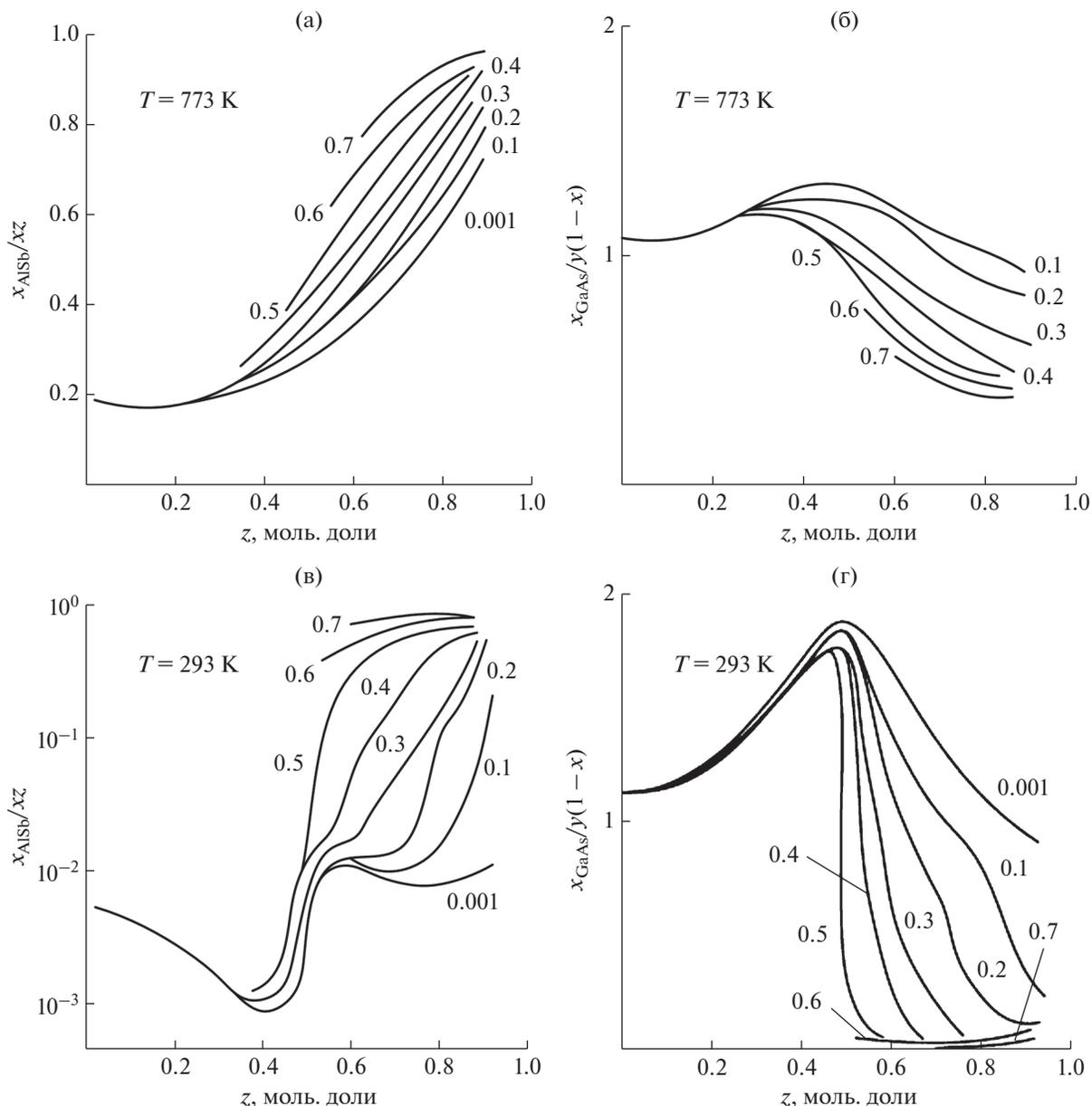


Рис. 3. Отклонения упорядоченного распределения компонентов в твердом растворе $Al_xGa_yIn_{1-x-y}Sb_zAs_{1-z}$ от случайного при температуре $T = 773$ К (а, б) и $T = 293$ К (в, г).

ложках InAs осуществляли методом ЗПГТ [18, 19]. К исходным материалам для проведения эпитаксии из жидкой фазы в поле температурного градиента относится также материал подложки. Мы использовали монокристаллические подложки InAs. Экспериментальные данные показывают, что основные характеристики эпитаксиальных слоев твердых растворов АПВV, полученных методом ЗПГТ, существенно зависят от кристаллографической ориентации и качества подготовки поверхности [19]. Подготовка пластин предполагает обеспечение планарной зеркальной поверхности с шероховатостью менее 10 нм. При этом поверх-

ность подложки должна быть ориентирована и точно соответствовать заданной кристаллографической плоскости. Причем пределы разориентации должны составлять не более $10''$. Перед эпитаксией проводились традиционные операции обезжиривания, химической и плазмохимической обработки. Для уменьшения шероховатости поверхности подложки InAs до 1 нм применяли ионно-лучевую полировку [20].

Для получения эпитаксиальных слоев твердого раствора AlGaInSbAs постоянного состава использовалась подпитывающая твердая фаза, содержащая компоненты с большим коэффициен-

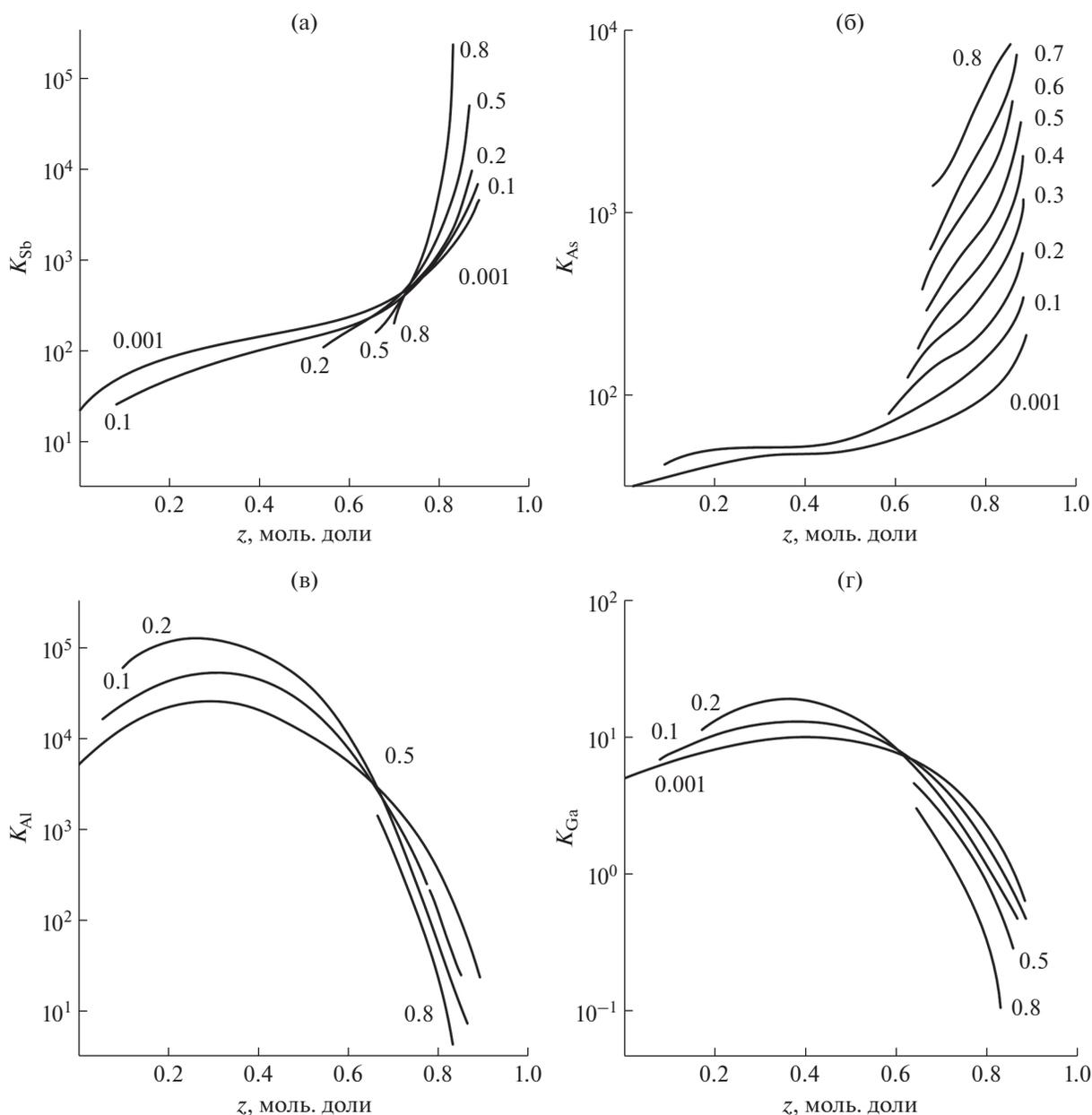


Рис. 4. Зависимости коэффициентов распределения химических элементов в твердом растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{As}_{1-z}$ от их концентрации: (а) Sb; (б) As; (в) Al; (г) Ga.

том распределения Al и As (рис. 3). В качестве подпитывающей твердой фазы применяли предварительно синтезированные поликристаллы AlGaSbAs необходимого состава. Методика синтеза поликристалла описана в работе [19].

Определение несоответствия параметров решеток подложки и слоя, а также оценка кристаллического совершенства гетероструктур осуществлялись методом регистрации рентгеновской дифракции. Получение кривых дифракционного отражения (КДО) рентгеновского излучения проводилось на высокоразрешающем рентгеновском

дифрактометре ТРС-1 в двухкристальной геометрии с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Погрешность измерений составляла 10^{-4} Å. Кристаллическое совершенство структуры также оценивалось на электронографе ЭМР-102 по электронограммам, снятым на отражение (путем анализа наличия Кикучи-линий) при ускоряющем напряжении 100 кВ и токе луча 1 мА.

Составы полученных твердых растворов определяли методом масс-спектропии вторичных нейтральных частиц [21]. Масс-спектры измерялись при травлении поверхности гетероструктур

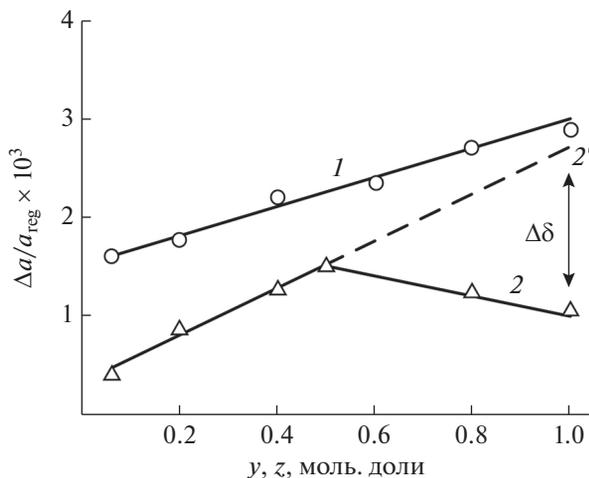


Рис. 5. Зависимость рассогласования периодов решеток подложки InAs и эпитаксиальной пленки твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{As}_{1-z}$ от концентрации галлия (кривая 1) и сурьмы (кривая 2) при $T = 753 \text{ K}$, $G \leq 30 \text{ K/см}$, $l > 120 \text{ мкм}$.

со стороны эпитаксиального слоя ионами аргона с энергией 4 кэВ и плотностью тока 50 мкА/см^2 . Вторичные частицы регистрировали квадрупольным масс-спектрометром Micromass PC100 в режиме многоканального ионного мониторинга. Относительное среднеквадратическое отклонение измерений массовой доли составляет не более 0.1%. Давление аргона в камере составляло $6.5 \times 10^{-4} \text{ Па}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При гетероэпитаксии наиболее важную роль в дефектообразовании играет различие периодов кристаллических решеток, сопрягающихся на границе материалов. Согласно закону Вегарда, период решетки твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{As}_{1-z}$ определяется интерполяционной зависимостью от его состава. На рис. 5 приведена зависимость рассогласования периодов решетки от концентрации атомов галлия (кривая 1) и сурьмы (кривая 2).

Видно, что с ростом концентрации Ga разница периодов решетки возрастает, достигая максимального значения $\Delta a/a = 3 \times 10^{-3}$ ($\Delta a = 1.8 \times 10^{-2} \text{ \AA}$). Для сурьмы $\Delta a/a$ вначале возрастает, достигая максимума 1.2×10^{-3} при $z = 0.5$ мол. доли, а затем спадает. Это связано, по-видимому, с усилением эффекта упорядочения при концентрациях $\text{Sb} > 0.5$ моль. доли, что подтверждает характер расчетов, проведенных с учетом эффекта упорядочения (рис. 3). Пунктирная кривая 2' (рис. 5) показывает зависимость $\Delta a/a$ при случайном распределении атомов в твердом растворе AlGaInSbAs. Величина $\Delta\delta$ является параметром упорядочения.

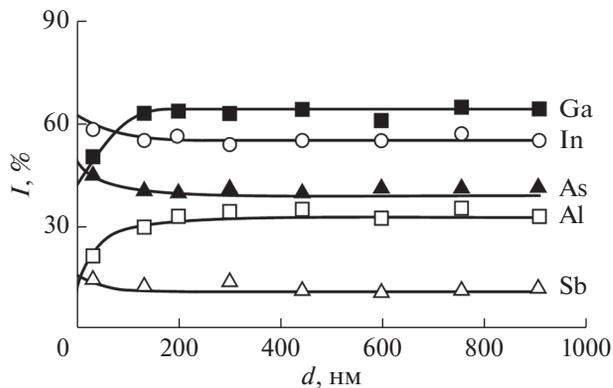


Рис. 6. Профиль распределения компонентов по глубине эпитаксиального слоя твердого раствора AlGaInSbAs/InAs, полученный методом оже-спектроскопии.

Как видно, для твердого раствора AlGaInSbAs при расчетах периода решетки следует учитывать эффект упорядочения распределения атомов в подрешетке. Следует заметить, что эпитаксиальные пленки имеют постоянный состав по толщине (рис. 6).

Для исследования структурного совершенства выращивались изопериодные ($\Delta a/a < 1 \times 10^{-3}$, $\Delta a < 6 \times 10^{-3} \text{ \AA}$) и неизопериодные ($\Delta a/a > 5 \times 10^{-3}$, $\Delta a > 3 \times 10^{-2} \text{ \AA}$) гетероструктуры, составы которых были получены из расчетных данных, представленных на рис. 1, в области существования твердого раствора. Результаты исследования структурного совершенства (рис. 7) показали, что во всех изопериодных гетероструктурах $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{As}_{0.7}/\text{InAs}$ (изолиния 0.1 на рис. 1) интенсивность пиков и полуширина КДО на половине высоты $B_{H/2}$ для слоя и подложки сравнимы (рис. 7, кривые 2 и 1 соответственно).

Для неизопериодной гетероструктуры $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.4}\text{In}_{0.4}\text{Sb}_{0.4}\text{As}_{0.6}/\text{InAs}$ наблюдается значительное увеличение $B_{H/2}$ и уменьшение интенсивности пика (рис. 7, кривая 3). Следует отметить, что увеличение полуширины КДО эпитаксиального слоя влечет к росту аналогичной величины у подложки. Это связано с тем, что ухудшение структуры слоя приводит к появлению в нем дополнительных напряжений, действующих на подложку.

При малой толщине эпитаксиальных слоев AlGaInSbAs ($< 1 \text{ мкм}$) возрастание $B_{H/2}$ их КДО не приводит к увеличению $B_{H/2}$ КДО подложки. Уменьшение полуширины переходного слоя (неоднородного по составу рис. 6) на границе раздела слой–подложка или его отсутствие приводит к улучшению кристаллического совершенства слоя в целом. Из-за низкой плотности ростовых дефектов сохраняется однородность эпитаксиаль-

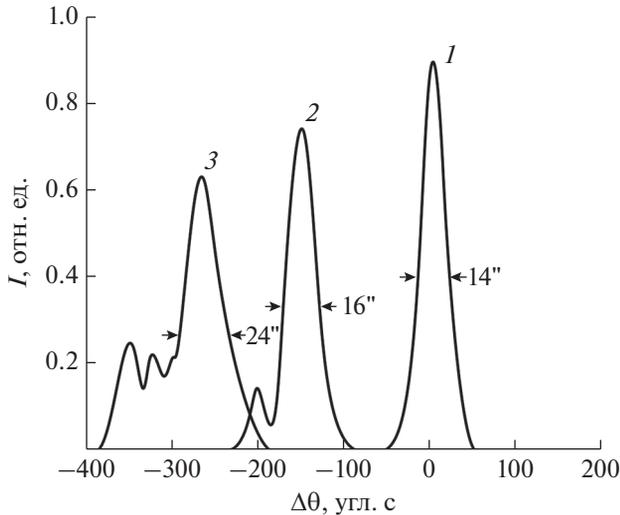


Рис. 7. Кривые дифракционного отражения: 1 – подложки InAs, 2 – изопериодного слоя $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{As}_{0.7}$, 3 – не изопериодного твердого раствора $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.4}\text{In}_{0.4}\text{Sb}_{0.3}\text{As}_{0.7}$.

ных слоев AlGaInSbAs, о чем свидетельствует присутствие четко наблюдаемых толщинных осцилляций на КДО, обусловленных интерференцией излучения в эпитаксиальном слое с планарным верхним и нижним ограничениями (между прямой волной и двукратным отражением). Отметим, что картина дифракции рентгеновского излучения в условиях четких фазовых соотношений оказывается наиболее чувствительной к минимальным нарушениям кристаллического совершенства, возникающим на начальной стадии релаксации упругих напряжений. Увеличение значения рассогласования параметров слоя AlGaInSbAs и подложки InAs ведет к уменьшению амплитуды, увеличению $B_{H/2}$ и количества толщинных осцилляций, что, в свою очередь, указывает на ухудшение планарности эпитаксиальных слоев и гладкости гетерограницы (рис. 7).

Кристаллическое совершенство эпитаксиальных слоев AlGaInSbAs/InAs также оценивалось по электронограммам, полученным на отражение, путем анализа Кикучи-линий (рис. 8).

Видно, что для изопериодных гетероструктур $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{As}_{0.7}/\text{InAs}$ кристаллическая структура поверхностного слоя высокосовершенна, о чем свидетельствует наличие на электронограммах сетки штрихов и Кикучи-полос (рис. 8а). При увеличении несоответствия ($\Delta a/a$) до 1×10^{-3} структура верхнего слоя мозаична, а более глубоких слоев (свыше 10 нм) совершенна (рис. 8б). При еще большем увеличении несоответствия $\Delta a/a > 5 \times 10^{-3}$ ($\Delta a > 3 \times 10^{-2}$ Å) структура остается мозаичной на всю глубину эпитаксиального слоя,

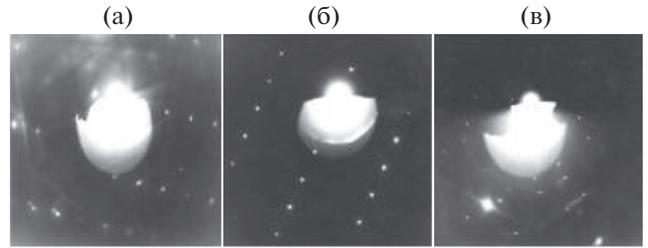


Рис. 8. Электронограммы дифракции быстрых электронов эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{As}_{1-z}$ на подложках InAs: а – $x = 0.1, y = 0.2, z = 0.3$ моль. доли; б – $x = 0.2, y = 0.4, z = 0.4$ моль. доли; в – $x = 0.8, y = 0.1, z = 0.6$ моль. доли.

что свидетельствует о наличии неомогенности состава твердого раствора (рис. 8в).

В работе было исследовано влияние толщины жидкой зоны l , температуры T и ее градиента G на структурное совершенство изопараметрических эпитаксиальных слоев $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{As}_{0.7}$ (рис. 9).

Зависимость $B_{H/2}$ кривых КДО от толщины жидкой зоны l (рис. 9а) показала, что для тонких зон ($l < 40$ мкм) наблюдается значительное ухудшение качества эпитаксиальных слоев $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{As}_{0.7}$, особенно это проявляется для нанослоев (< 25 нм). Это связано с тем, что в тонких зонах не происходит полного растворения микрочастиц при кристаллизации источника, в результате в эпитаксиальных слоях наблюдаются нановключения, нарушаются планарность гетерограницы и однородность состава. По мере увеличения толщины зоны ($l > 40$ мкм) улучшается качество слоев $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{As}_{0.7}$, выражаемое в уменьшении $B_{H/2}$. Однако дальнейшее увеличение толщины зоны $l > 200$ мкм приводит к увеличению градиента температуры и возникновению различия скоростей растворения и кристаллизации. Как следствие происходит отклонение состава твердого раствора $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{As}_{0.7}$ от стехиометрического. Этим объясняется ухудшение структурного совершенства эпитаксиального слоя $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{As}_{0.7}$ и выбор оптимальных толщин зон ($100 \leq l \leq 200$ мкм) для получения совершенных гетероструктур с $B_{H/2} < 30''$ (рис. 9а).

Результаты измерений полуширины $B_{H/2}$ КДО для слоев $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{As}_{0.7}$ от температуры подложки T и дополнительного вертикального градиента температуры G приведены на рис. 9б, в соответственно. Показано, что структурное совершенство слоев значительно ухудшается при температурах > 873 К и градиентах температур > 60 К/см и достигают значительных величин $B_{H/2} \geq 40''$. Это обуславливается нарушением теплового и диффузионного равновесия, вследствие чего нарушается стабильность фронта кристалли-

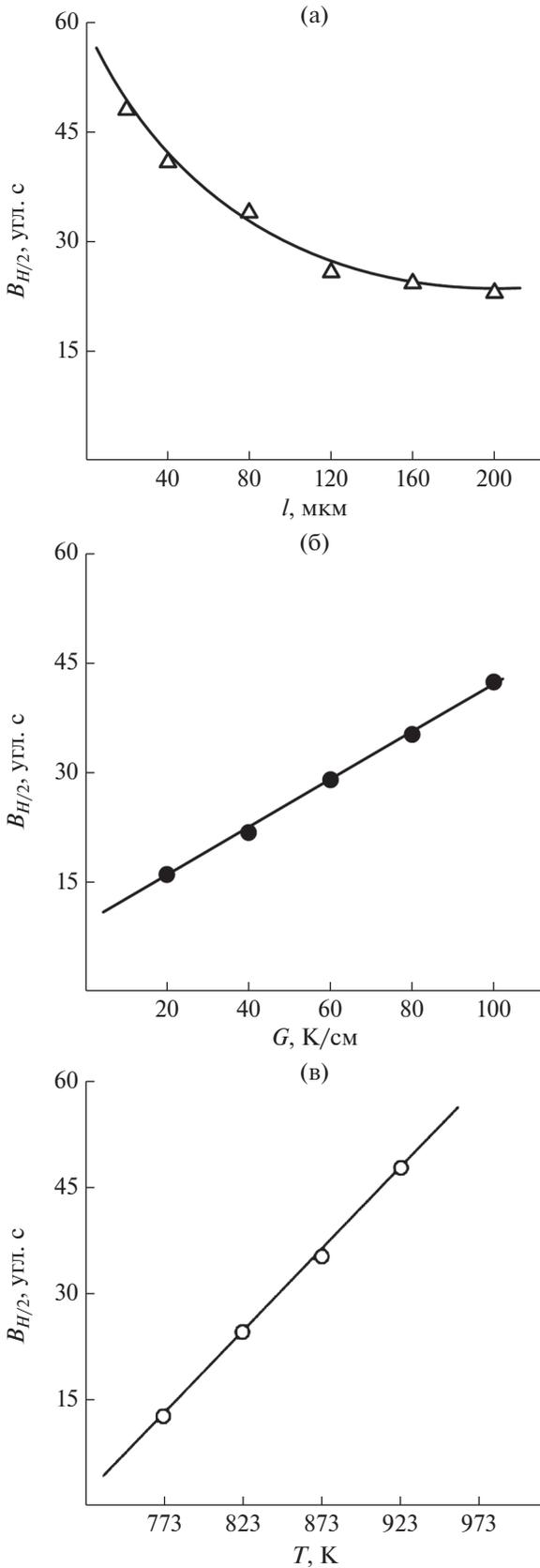


Рис. 9. Зависимости ширины кривых качания на половине максимума $V_{H/2}$ от: а – толщины зоны l , б – градиента температуры G , в – температуры T .

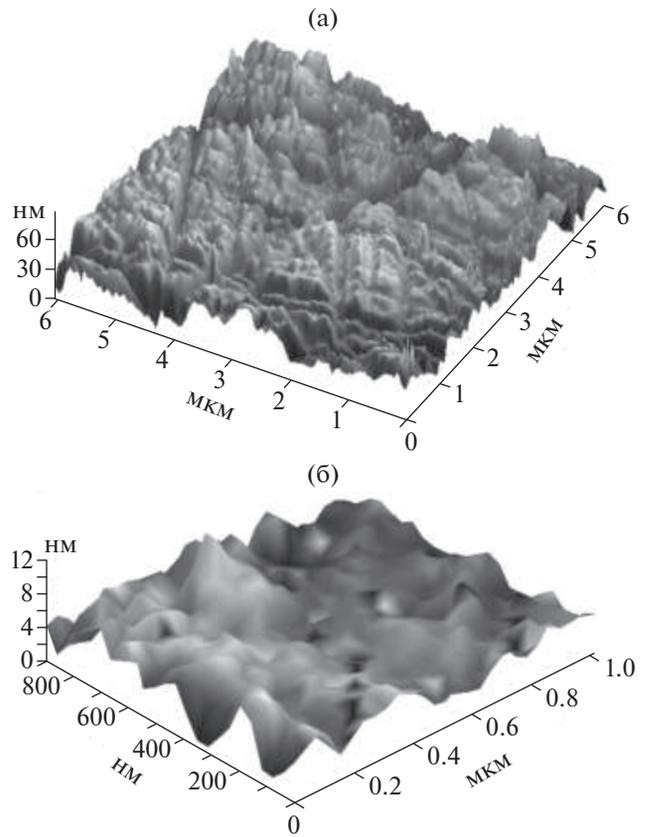


Рис. 10. Морфология поверхности эпитаксиальных слоев $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{As}_{0.7}$: а – $T > 873 \text{ К}$, $G > 60 \text{ К/см}$, $l < 80 \text{ мкм}$; б – $T < 873 \text{ К}$, $G < 60 \text{ К/см}$, $l > 80 \text{ мкм}$.

зации и появляются микро- и нановключения на гетерогранице $\text{AlGaInSbAs}/\text{InAs}$.

Результаты исследования морфологии поверхности изо-параметрических эпитаксиальных слоев $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{As}_{0.7}$ показали, что поверхность слоев имеет некоторый рельеф. Измерения шероховатости продемонстрировали ее зависимость от параметров процесса выращивания. При температурах $T > 873 \text{ К}$, градиентах $G > 60 \text{ К/см}$ и толщинах зон $l < 80 \text{ мкм}$ шероховатость неравномерна и достигает 60 нм (рис. 10а). Это обусловлено нарушением стабильности и планарности движения зоны и, как следствие, стабильности фронта кристаллизации слоев AlGaInSbAs на подложках InAs . Для эпитаксиальных слоев $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{As}_{0.7}$, выращенных при условиях $T < 873 \text{ К}$, $G < 60 \text{ К/см}$ и $l > 80 \text{ мкм}$, достигнута наименьшая шероховатость: не более 12 нм (рис. 10б), что связано со стабильностью фронтов кристаллизации и растворения, так как не наблюдается отклонений от стехиометрического состава из-за несоответствия скоростей кристаллизации и растворения на границах жидкой зоны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердый раствор $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{As}_{1-z}$ склонен к спиновальному распаду. Однако в пределах $0.01 \leq x \leq 0.04$, $0.0 \leq y \leq 0.9$, $0.0 \leq z \leq 0.2$ и $0.8 \leq z \leq 0.9$ моль. доли можно выращивать эпитаксиальные пленки твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{As}_{1-z}$ изопериодные подложкам арсенида индия.

Проведенные рентгеноструктурные исследования подтверждают, что эпитаксиальные слои AlGaInSbAs , изопериодные с InAs , полученные методом ЗПГТ, обладают достаточно высоким структурным совершенством. Показано, что расхождение периодов решеток пленки и подложки увеличивается с ростом галлия в твердом растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{As}_{1-z}$ и достигает максимального значения $\Delta a/a = 3 \times 10^{-3}$ ($\Delta a = 1.8 \times 10^{-2}$ Å). Для сурьмы $\Delta a/a$ сначала возрастает, достигая максимума 1.2×10^{-3} ($\Delta a = 7.2 \times 10^{-3}$ Å) при $z = 0.5$ моль. доли, а затем уменьшается до 0.8×10^{-3} ($\Delta a = 4.8 \times 10^{-3}$ Å). Получены и объяснены зависимости структурного совершенства эпитаксиальных слоев твердого раствора AlGaInSbAs (InAs) от ростовых параметров ЗПГТ: толщины и состава жидкой зоны, температуры и дополнительного вертикального градиента температуры. Выявлены оптимальные параметры процесса выращивания ($T < 873$ К, $G \leq 60$ К/см, $l > 80$ мкм) изопериодных пленок AlGaInSbAs на подложках InAs с высоким структурным совершенством $B_{H/2} < 30''$ и качественной морфологией поверхности с шероховатостью менее 12 нм.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ЮНЦ РАН № 01201354240, а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-08-00108А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adachi S.* Properties of semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors. Chippenhams: John Wiley & Sons, 2009. 422 p.
2. *Sugiyama H., Uchida K., Han X., Periyannayagam G.K., Aikawa M., Hayasaka N., Shimomura K.* // *J. Cryst. Growth.* 2019. V. 507. P. 93. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.10.024>
3. *Ng J.S., Tan C.H.* // *IPC.* 2018. Reston. VA. USA. P. 1. <https://doi.org/10.1109/IPCCon.2018.8527084>
4. *An N., Ma L., Wen G., Liang Zh., Zhang H., Gao T., Fan C.* // *Appl. Sci.* 2019. V. 9. № 1. P. 162. <https://doi.org/10.3390/app9010162>
5. *Kressel H., Butler J.K.* Semiconductor lasers and heterojunction LEDs. New York City: Academic Press, 2012. 622 p. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-426250-8.x5001-5>
6. *Cheng H.-W., Lin Sh.-Ch., Li Z.-L., Sun K.-W., Lee Ch.-P.* // *Mater.* 2019. V. 12. № 2. P. 317. <https://doi.org/10.3390/ma12020317>
7. *Лозовский В.Н., Лунин Л.С.* Пятикомпонентные твердые растворы соединений A^3B^5 . Ростов-на-Дону: СКНЦВШ, 1992. 193 с.
8. *Polupan G., Torchynska T., Vega Macotela L.G., Cisneros Tamayo R., Escobosa Echavarría A.* // *J. Mater. Sci.: Mater Electron.* 2020. V. 31. № 3. P. 2643. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02803-x>
9. *Zhang Y., Wang Q., Zhang X., Chen B., Wu B., Ma D., Zhang L., Wang Z.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2017. V. 56. № 2. P. 025501. <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.025501>
10. *Sun Y., Dong J., Yu S., Zhao Y., He Y.* // *J. Mater. Sci.: Mater Electron.* 2017. V. 28. № 1. P. 745. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5585-z>
11. *Piskorski Ł., Frąskiewicz L., Sarzała R.P.* // *Bull. Pol. Ac.: Tech.* 2015. V. 63. № 3. P. 597. <https://doi.org/10.1515/bpasts-2015-0070>
12. *Seredin P.V., Lenshin A.S., Arsenyev I.N., Vinokurov D.A., Prutskij T., Leiste H., Rinke M Glotov A.V., Lenshin A.S., Arsenyev I.N., Vinokurov D.A., Prutskij T., Leiste H., Rinke M* // *Semicond.* 2014. V. 48. № 1. P. 21. <https://doi.org/10.1134/S1063782614010217>
13. *Torchynska T., Cisneros-Tamayo R., Vega-Macotela L., Polupan G., Escobosa-Echavarría A.* // *Superlattices Microstruct.* 2018. V. 124. P. 153. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.10.005>
14. *Seredin P.V., Glotov A.V., Domashevskaya E.P., Arsenyev I.N., Vinokurov D.A., Tarasov I.S.* // *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 267. P. 181. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.053>
15. *Arif O., Zannier V., Li A., Rossi F., Ercolani D., Beltram F., Sorba L.* // *Cryst. Growth Des.* 2020. V. 20. № 2. P. 1088. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01421>
16. *Solov'ev V.A., Chernov M.Y., Morozov S.V., Kudryavtsev K.E., Sitnikova A.A., Ivanov S.V.* // *JETP Lett.* 2019. V. 110. № 5. P. 313. <https://doi.org/10.1134/S0021364019170120>
17. *Hasan S., Han H., Korytov M., Pantouvaki M., Van Campenhout J., Merckling C., Vandervorst W.* // *J. Cryst. Growth.* 2020. V. 531. P. 125342. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125342>
18. *Alfimova D.L., Lunin L.S., Lunina M.L., Kazakova A.E., Pashchenko A.S., Chebotarev S.N.* // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. № 12. P. 1217. <https://doi.org/10.1134/S0020168517120019>
19. *Лозовский В.Н., Лунин Л.С., Попов В.П.* Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
20. *Chebotarev S.N., Pashchenko A.S., Williamson A., Lunin L.S., Irkha V.A., Gamidov V.A.* // *Techn. Phys. Lett.* 2015. V. 41. P. 661. <https://doi.org/10.1134/S1063785015070056>
21. *Blagin A.V., Valyukhov D.P., Lunin L.S., Pigulev R.V., Khabibulin I.M.* // *Inorg. Mater.* 2008. V. 44. № 8. P. 793. <https://doi.org/10.1134/S0020168508080013>

Morphology and Structural Properties of AlGaInSbAs Epitaxial Films Grown on InAs Substrates

L. S. Lunin^{1,*}, M. L. Lunina¹, D. L. Alfimova¹, A. S. Pashchenko¹, O. S. Pashchenko¹

¹*Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, 344006 Russia*

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

There is discussed effect of growth conditions on a surface morphology and structural properties of AlGaInSbAs solid solution obtained on indium arsenide substrates. There are determined optimal parameters of growth process ($T < 873$ K, $G \leq 60$ K/cm, $l > 80$ мкм) of isoperiodic AlGaInSbAs films on InAs substrates with a high structural perfection $B_{H/2} < 30''$ and a surface roughness of less than 12 nm. Effect of composition of epitaxial films of AlGaInSbAs on lattice mismatch of the film and InAs substrate was studied. It is shown that lattice mismatch between the film and the substrate increases with increasing gallium concentration in $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{As}_{1-z}$ solid solution and reaches the value of $\Delta a = 1.8 \times 10^{-2}$ Å. With changing antimony concentration, the lattice mismatch reaches $\Delta a = 7.2 \times 10^{-3}$ Å at $z = 0.5$ mol. frac.

Keywords: epitaxial films, substrate, AlGaInSbAs solid solutions, thermodynamic and crystallochemical parameters, bandgap energy, diffraction reflection curves, heteroboundary, surface, morphology, lattice mismatch.

УДК 669-1

МОДИФИКАЦИЯ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ Al–Mg-СПЛАВА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДАМИ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

© 2021 г. Я. Гэн^{a, b, c}, И. А. Панченко^b, С. Чэнь^{a, b, c}, С. В. Коновалов^{a, c, *}, Ю. Ф. Иванов^d

^a*Institute of Laser and Optoelectronic Intelligent Manufacturing, Wenzhou University, Wenzhou, 325094 China*

^b*Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк, 654007 Россия*

^c*Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева, Самара, 443086 Россия*

^d*Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, 634055 Россия*

**e-mail: ksv@ssau.ru*

Поступила в редакцию 14.08.2020 г.

После доработки 22.10.2020 г.

Принята к публикации 29.10.2020 г.

Проведены исследования структуры и свойств двух партий образцов Al–Mg-сплава, изготовленного методами 3D-технологий. Испытания (вплоть до разрушения) осуществляли в условиях одноосного растяжения пропорциональных плоских образцов. Одну из партий образцов перед испытаниями облучали импульсным электронным пучком в режиме плавления тонкого (до 45 мкм) поверхностного слоя. Выявлен прерывистый характер протекания деформации обеих партий образцов, что проявляется в формировании зубцов на деформационных кривых. Показано, что образцы Al–Mg-сплава, обработанные импульсным электронным пучком, при деформации растяжением демонстрируют более высокую повторяемость свойств, по сравнению с образцами исходного сплава. Установлено, что разрушение образцов протекает по механизму вязкого разрушения. Обнаружено, что деформация образцов, облученных импульсным электронным пучком, сопровождается хрупким разрушением модифицированного поверхностного слоя.

Ключевые слова: Al–Mg-сплав, 3D-технологии, импульсный электронный пучок, деформация растяжением, поверхности, структура, свойства.

DOI: 10.31857/S1028096021050083

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые сплавы серии 5xxx обладают высокой прочностью, отличной коррозионной стойкостью, низкой плотностью и хорошей формруемостью [1, 2]. Благодаря этим преимуществам они считаются подходящим выбором для элементов конструкций транспортных средств, таких как колеса, шасси и подрамники [3]. Аддитивное производство методом дуговой сварки (wire-arc additive manufacturing – WAAM) в последнее время демонстрирует свои достоинства для аддитивного изготовления крупных металлических компонентов, которые предлагают низкую стоимость сварочного комплекса и меньшие материальные затраты на проволоку по сравнению с порошком, используемым при изготовлении изделий методом селективного лазерного сплавления [4]. Кроме того, технология WAAM представляет собой

экономичное решение для производства крупных компонентов и деталей сложной формы. Технология переноса холодного металла (cold metal transfer – СМТ) имеет низкое тепловложение и меньшее разбрызгивание во время наплавки, что позволяет улучшить аддитивное производство крупномасштабных компонентов из алюминиевых сплавов сложной формы [5]. Хотя WAAM на основе СМТ является экономичным и быстрым методом создания прототипов высококачественных металлических деталей путем непрерывной роботизированной наплавки, все же существуют некоторые проблемы данной технологии. Так, размер зерна в готовых изделиях обычно большой, а по границам зерен видны поры, что продемонстрировано в [6]. Авторы [7] также указали на эти проблемы изготовления образцов по технологии с WAAM на основе СМТ. В работе [8] показано, что морфология микроструктуры каждого

осажденного слоя отличается, а его состав в основном состоит из крупных столбчатых зерен и мелких равноосных зерен с неравномерно распределяемыми характеристиками. В [9] обнаружили, что распределение элементов в зоне крупного зерна и зоне мелкого зерна неоднородно, и обработка может улучшить прочность и равномерное распределение элементов.

Для решения указанных проблем применяется один из актуальных методов энергетического поверхностного модифицирования – электронно-пучковая обработка (ЭПО), позволяющий существенно изменять механические свойства и микроструктуру поверхности [10, 11]. При ЭПО кинетическая энергия электронов переходит в тепло, что приводит к существенному тепловому распределению от поверхности к объему металла. Благодаря сверхбыстрым скоростям нагрева и охлаждения легко достигается сверхмелкозернистость, а также улучшаются коррозионная стойкость и прочностные свойства [12]. Метод ЭПО, обладающий надежностью, высокой эффективностью, низкой стоимостью и безопасным уровнем рентгеновского излучения, можно считать перспективным методом обработки легких сплавов [13]. При исследовании влияния ЭПО на силюмины установлено, что трибологические, прочностные и усталостные свойства после электронно-лучевой обработки увеличились, но твердость снизилась [14]. Зона плавления постепенно исчезла с уменьшением плотности энергии электронного пучка, а в зоне облучения образовывались диспергированные образования и частицы оксида алюминия [15]. Причем размер зерен поверхностного слоя материала, подвергнутого ЭПО, определяется плотностью энергии электронных пучков [16]. ЭПО не только может обеспечить требуемый размер зерна, гомогенизованную микроструктуру и отличные свойства, но также может способствовать более равномерному распределению элементов [17]. Таким образом, электронно-пучковая обработка может эффективно улучшить морфологию микроструктуры, фазовый состав, механические свойства и распределение элементов.

Целью настоящей работы являлся анализ структуры и свойств обработанных электронными пучками образцов Al–Mg-сплава, полученных методами аддитивных технологий и подвергнутых испытанию на растяжение.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала исследования использованы образцы из Al–Mg-сплава, полученного по технологии холодного переноса металла из сварочной проволоки ER 5356 (элементный состав (мас. %): 4.5–5.5 Mg, 0.2–0.25 Mn, 0.4 Fe, 0.1 Cu, 0.25 Si, остальное – Al), российским аналогом является сплав АМг5. Параметры процесса сварки

основывались на наших предыдущих исследованиях и приведены в [6].

Испытания на растяжение осуществляли на плоских пропорциональных образцах в виде двухсторонних лопаток в соответствии с ГОСТ 1497-84. Образцы для испытаний вырезали методами электроэрозионной резки из массивной заготовки в плоскости, расположенной параллельно слоям наплавляемого металла. Перед испытаниями образцы имели следующие размеры в мм: толщина 2.28, ширина 9.07, длина рабочей части 16.0. Образцы, вырезанные для растяжения, были разделены на две партии. Рабочую область первой партии образцов, приготовленных для испытаний, облучали с двух сторон в вакууме импульсным электронным пучком. Параметры облучения: энергия ускоренных электронов 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов 15 Дж/см²; длительность импульсов пучка электронов 200 мкс, количество импульсов пучка электронов 3 имп., давление остаточного газа (аргон) в рабочей камере установки 0.02 Па. Деформацию образцов осуществляли путем одноосного растяжения на установке Instron 3369 (скорость растяжения 2 мм/мин, температура 297 К) с автоматической записью кривой растяжения. Исследование поверхности разрушения проводили методами ртвровой электронной микроскопии (РЭМ), использовали прибор SEM-515 “Phillips”.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены результаты механических испытаний образцов Al–Mg-сплава, полученных методами аддитивных технологий. Отчетливо видно, что на всех деформационных кривых наблюдаются ступеньки или зубцы. Данное явление называют прерывистой текучестью или скачкообразной деформацией [18, 19]. При постоянной скорости растяжения падение напряжения (нагрузки) на кривых “напряжение–деформация” при прерывистой текучести связано с тем, что скорость деформации образца во время скачка напряжения резко возрастает по сравнению со скоростью растяжения. Необходимым условием появления прерывистой текучести является затрудненное скольжение, которое может быть обусловлено двойникованием, полиморфным превращением, формированием микротрещин, наличием определенного количества примесных атомов [20].

Анализируя результаты механических испытаний, представленные на рис. 1, можно отметить, что пластические и прочностные свойства облученных и не облученных образцов близки. Отличительной особенностью образцов, облученных импульсным электронным пучком, является хорошая воспроизводимость свойств (рис. 1, кривые 4–6). Очевидно, что это обусловлено струк-

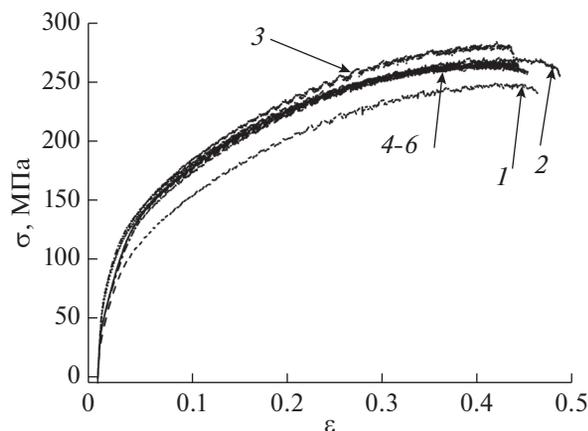


Рис. 1. Деформационные кривые, полученные при растяжении образцов Al–Mg-сплава, изготовленного методами 3D-технологий: кривые 1–3 – образцы, не облученные электронным пучком, кривые 4–6 – образцы после облучения импульсным электронным пучком с параметрами 18 кэВ, 15 Дж/см², 200 мкс, 3 имп.

турными превращениями, имеющими место в поверхностном слое образцов, подвергнутых облучению импульсным электронным пучком.

На рис. 2 приведены РЭМ-изображения структуры поверхности разрушения образцов, не облученных импульсным электронным пучком.

Видно, что разрушение сплава произошло по вязкому механизму, характерным элементом которого являются ямки (рис. 2). Ямки на поверхности вязкого излома являются результатом образования, роста и слияния множества микропор (трещин). Диаметр ямок излома колеблется в диапазоне 0.5–40 мкм. В отдельных случаях выявляются следы хрупкого разрушения материала, что может указывать на присутствие в сплаве хрупких включений (рис. 2б).

Обработка Al–Mg-сплава импульсным электронным пучком с указанными выше параметрами приводит к плавлению и последующей высокоскоростной кристаллизации поверхностного слоя толщиной 40–45 мкм (рис. 3). Деформация растяжением данных образцов сопровождается

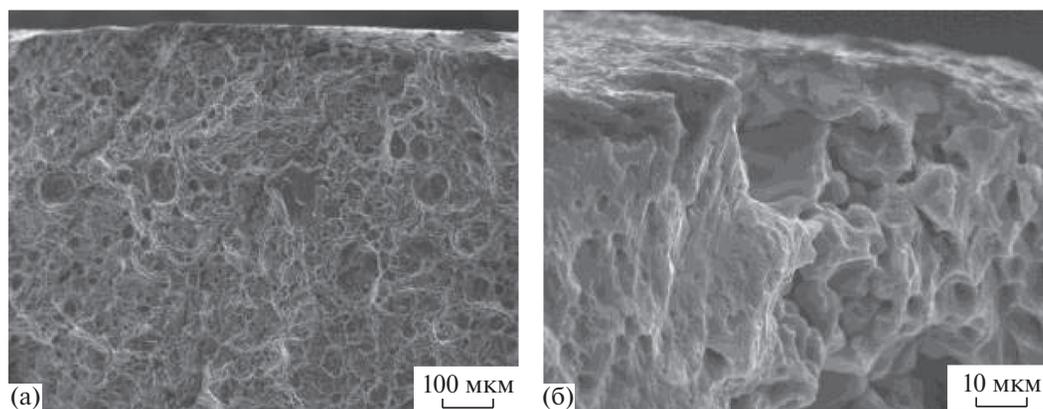


Рис. 2. Структура поверхности излома плоских пропорциональных образцов Al–Mg-сплава, изготовленного методами 3D-технологий.

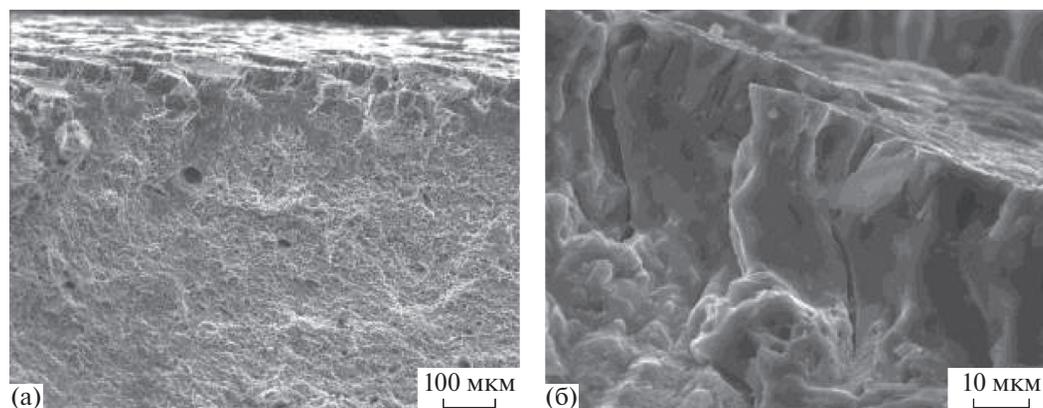


Рис. 3. Структура излома Al–Mg-сплава, облученного импульсным электронным пучком. Стрелками указана поверхность облучения.

хрупким разрушением модифицированного поверхностного слоя (рис. 3б). Основной объем образца разрушается по вязкому механизму (подобно образцам, не облученным импульсным электронным пучком). Можно предположить, что модификация в режиме плавления тонкого поверхностного слоя Al–Mg-сплава импульсным электронным пучком является основным фактором, обеспечивающим высокую воспроизводимость механических свойств материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом 3D-технологий получена объемная заготовка Al–Mg-сплава. Осуществлены механические испытания Al–Mg-сплава путем одноосного растяжения плоских пропорциональных образцов, изготовленных из объемной заготовки электроискровым методом. Образцы для испытаний вырезали из объемной заготовки вдоль наплавленных слоев и разделили на две партии. Образцы первой партии были облучены импульсным электронным пучком в режиме плавления тонкого поверхностного слоя. Образцы второй партии облучению не подвергались. Установлено, что облучение электронным пучком приводит к плавлению и высокоскоростной кристаллизации поверхностного слоя толщиной до 45 мкм. Выявлен прерывистый характер протекания деформации образцов обеих партий, что проявляется в формировании зубцов на деформационных кривых. Высказано предположение, что данное явление может быть связано с наличием в исследуемом материале примесных атомов, затрудняющих процесс пластического течения материала. Выявлено подобие деформационных кривых σ – ϵ , полученных при одноосном растяжении пропорциональных плоских образцов Al–Mg-сплава в исходном состоянии и после облучения импульсным электронным пучком. Установлено, что образцы Al–Mg-сплава, обработанные импульсным электронным пучком, при деформации растяжением демонстрируют более высокую повторяемость прочностных и пластических свойств по сравнению с образцами исходного сплава. Показано, что разрушение обеих партий образцов Al–Mg-сплава, полученного методами аддитивной технологии, протекает по механизму вязкого разрушения. Установлено, что деформация образцов, облученных импульсным электронным пучком, сопровождается хрупким разрушением модифицированного поверхностного слоя.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) (проект № 20-79-00194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Huskins E.L., Cao B., Ramesh K.T.* // Mater. Sci. Eng. A. 2010. V. 527. № 6. P. 1292.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.11.056>
2. *Engler O., Kuhnke K., Hasenclever J.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 728. P. 669.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.060>
3. *Van Der Hoeven J.A., Zhuang L., Schepers B., De Smet P., Baekelandt J.P.* // SAE Technical Papers. 2002. № 2002-01-2128.
<https://doi.org/10.4271/2002-01-2128>
4. *Williams S.W., Martina F., Addison A.C., Ding J., Pardal G., Colegrove P.* // Mater. Sci. Technol. 2016. V. 32. № 7. P. 641.
<https://doi.org/10.1179/1743284715Y.0000000073>
5. *Ali Y., Henckell P., Hildebrand J., Reimann J., Bergmann J.P., Barnikol Oettler S.* // J. Mater. Process. Technol. 2019. V. 269. P. 109.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.01.034>
6. *Su C., Chen X., Gao C., Wang Y.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 486. P. 431.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.255>
7. *Horgar A., Fostervoll H., Nyhus B., Ren X., Eriksson M., Akselsen O.M.* // Mater. Process. Technol. 2018. V. 259. P. 68.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.04.014>
8. *Qi Z., Cong B., Qi B., Sun H., Zhang G., Ding J.* // J. Mater. Process. Technol. 2018. V. 255. P. 347.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.12.019>
9. *Yang Q., Xia C., Deng Y., Li X., Wang.* // Materials (Basel). 2019. V. 12. № 16. P. 2525.
<https://doi.org/10.3390/ma12162525>
10. *Gromov V.E., Gorbunov S.V., Ivanov Y.F., Vorobiev S.V., Konovalov S.V.* // J. Surf. Investig. 2011. № 5. P. 974.
<https://doi.org/10.1134/S1027451011100107>
11. *Zhang C., Lv P., Xia H., Konovalov S.V., Chen X., Guan Q.* // Vacuum. 2019. V. 167. P. 263.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.06.022>
12. *Zhang D., Hao S., Grosdidier T., Zou X., Gao B., Bolle B., Allian-Bonasso N., Qin Y., Li N., Dong C.* // J. Metall. 2012. V. 2012. P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2012/762125>
13. *Rotshtein V.P., Proskurovsky D.I., Ozur G.E., Ivanov Y.F., Markov A.B.* // Surface and Coatings Technology. 2004. V. 181. P. 377.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.085>
14. *Ivanov Y., Alsaraeva K., Gromov V., Konovalov S., Semina O.* // Mater. Sci. Technol. 2015. V. 31. № 13a. P. 1523.
<https://doi.org/10.1179/1743284714Y.0000000727>
15. *Hao S., Yao S., Guan J., Wu A., Zhong P., Dong C.* // Current Applied Physics. 2001. V. 1. P. 203.
[https://doi.org/10.1016/S1567-1739\(01\)00017-7](https://doi.org/10.1016/S1567-1739(01)00017-7)
16. *Panin A.V., Kazachenok M.S., Borodovitsina O.M., Sinyakova E.A., Ivanov Y.F., Leontieva-Smirnova M.V.* // AIP Conference Proceedings. American Institute of Physics. 2014. P. 467.
<https://doi.org/10.1063/1.4898983>
17. *Dong C., Wu A., Hao S., Zou J., Liu Z., Zhong P., Zhang A., Xu T., Chen J., Xu J., Liu Q., Zhou Z.* // Surf. Coatings

- Technol. 2003. V. 163–164. P. 620.
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00657-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00657-6)
18. *Wen. W., Morris G.J.* // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 373. № 1–2. P. 204.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.01.041>
19. *Zeghloul A., Mliha-Touati M., Bakir S.* // Scr. Mater. 1996. V. 35. № 9. P. 1083.
[https://doi.org/10.1016/1359-6462\(96\)00260-6](https://doi.org/10.1016/1359-6462(96)00260-6)
20. *Sleeswyk A.* // Acta Metall. 1958. V 6. № 9. P. 598.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(58\)90101-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(58)90101-9)

Modification by a Pulse Electron Beam of the Surface of Al–Mg Alloy Samples Obtained by the Methods of Additive Technologies: Structure and Properties

Y. Geng^{1,2,3}, I. A. Panchenko², X. Chen^{1,2,3}, S. V. Konovalov^{1,2,*}, Yu. F. Ivanov⁴

¹*Institute of Laser and Optoelectronic Intelligent Manufacturing, Wenzhou University, Wenzhou, 325094 China*

²*Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, 654007 Russia*

³*Samara National Research University, Samara, 443086 Russia*

⁴*Institute of High Current Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia*

**e-mail: ksv@ssau.ru*

Investigations of the structure and properties of two groups of Al–Mg alloy samples produced by 3D-technologies have been carried out. Tests up to failure were carried out under conditions of uniaxial tension of proportional flat specimens. Before testing, one of the groups of samples was irradiated with a pulsed electron beam in the mode of melting a thin (up to 45 μm) surface layer. The intermittent nature of the deformation of both batches of samples was revealed, which manifests itself in the formation of teeth on the deformation curves. It is shown that samples of the Al–Mg alloy treated with a pulsed electron beam demonstrate a higher repeatability of properties under tensile deformation as compared to the samples of the initial alloy. It was found that the destruction of the samples proceeds by the mechanism of ductile fracture. It was found that the deformation of samples irradiated with a pulsed electron beam is accompanied by brittle destruction of the modified surface layer.

Keywords: Al–Mg alloy, 3D-technologies, pulsed electron beam, tensile deformation, structure, properties.

УДК 548.4

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ В Si, ИМПЛАНТИРОВАННОМ ИОНАМИ ЦИНКА И КИСЛОРОДА С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОТЖИГОМ В ВАКУУМЕ

© 2021 г. В. В. Привезенцев^{a, b, *}, А. Н. Палагушкин^a, В. С. Куликаускас^c,
В. И. Зиненко^d, О. С. Зилова^e, А. А. Бурмистров^e, Т. С. Ильина^f,
Д. А. Киселев^f, А. Ю. Трифонов^{g, h}, А. Н. Терещенкоⁱ

^aНаучно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук,
Москва, 117218 Россия

^bФизико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской академии наук,
Москва, 117218 Россия

^cНаучно-исследовательский институт ядерной физики
Московского государственного университета им. Ломоносова, Москва, 11999 Россия

^dИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук,
Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^eНациональный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, 111250 Россия

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

^gНациональный исследовательский университет “МИЭТ”,
Зеленоград, Москва, 124489 Россия

^hФедеральное государственное унитарное предприятие “НИИФП”,
Зеленоград, Москва, 124460 Россия

ⁱИнститут физики твердого тела Российской академии наук,
Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 20.02.2019 г.

После доработки 28.05.2020 г.

Принята к публикации 30.05.2020 г.

В работе представлено формирование наночастиц в кремнии, последовательно легированном ионами Zn и O и отожженном в вакууме. Пластины *n*-типа Si с ориентацией (100) толщиной 380 нм и диаметром 76 мм, выращенного методом Чохральского, были имплантированы ионами $^{64}\text{Zn}^+$ с дозой $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и энергией 50 кэВ, и ионами $^{16}\text{O}^+$ с дозой $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и энергией 20 кэВ. При имплантации ионный ток не превышал 0.5 мкА/см^2 , чтобы перегрев пластин по сравнению с комнатной температурой не превышал 50°C . Далее пластины резались на образцы размером $10 \times 10 \text{ мм}$ и отжигались при температурах от 400 до 900°C с шагом в 100°C в вакууме в течение 30 мин. Обнаружено, что после имплантации в Si образуется аморфизованный слой толщиной около 150 нм, в котором формируются аморфные наночастицы Zn и O с размером около 5 нм. По мере термообработок радиационные дефекты отжигаются, а толщина аморфизованного слоя уменьшается. После отжига при 700°C на спектре фотолюминесценции образуется пик на длине волны 370 нм, обусловленный образованием наночастиц фазы ZnO. После отжига при 900°C этот пик пропадает, а на спектре фотолюминесценции появляется пик на длине волны 425 нм, обусловленный появлением фазы Zn_2SiO_4 .

Ключевые слова: Si, Zn/O-имплантация, радиационные дефекты, аморфизация, отжиг, наночастицы, ZnO.

DOI: 10.31857/S1028096021050150

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы (НЧ) оксида цинка ZnO, сформированные в различных матрицах, смогут найти применение в современной оптоэлектронике, поскольку оксид цинка является прямозонным

материалом с шириной запрещенной зоны 3.37 эВ и имеет большую энергию связи электрона и дырки в экситоне 60 мэВ, которая позволяет получать УФ-излучение с длиной волны $\lambda = 390 \text{ нм}$ при температуре до 350°C [1]. Поэтому матрицы

с НЧ из ZnO смогут найти широкое применение в таких современных оптоэлектронных устройствах, как УФ-лазеры и светодиоды [2], электролюминесцентные дисплеи [3]. Перспективно применение ZnO также в солнечных элементах [4], в сенсорных газовых устройствах [5], приборах памяти (мемристорах) [6], в приборах спинтроники, так как обнаружено, что ZnO в форме наночастиц обладает ферромагнетизмом уже при комнатной температуре [7], для медико-биологических целей [8–11] и т.п.

Формирование НЧ цинка в Si можно осуществить с помощью ионного легирования подложки Zn, после которого в подложке образуются НЧ металлического Zn. Далее для получения фазы ZnO необходимо применять окисление при повышенных температурах [12–15]. Этот метод позволяет получать концентрации цинка в кремнии в максимуме нормального распределения до значения $N_{Zn} = 1 \times 10^{22}/\text{см}^3$ (25 ат. %), что гораздо больше значения их предельной равновесной растворимости, которая составляет $N_{Zn}^{\text{lim}} = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [16] при температуре диффузии 1250°C. С другой стороны, можно проводить совместную имплантацию ионов Zn и O и последующий отжиг в нейтральной или инертной средах [17].

В данной работе представлены результаты исследования формирования наночастиц ZnO в кремнии, последовательно легированном ионами Zn и O и отожженном в вакууме.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Подложки *n*-типа Si с ориентацией (100), выращенные по методу Чохральского, были последовательно имплантированы ионами $^{64}\text{Zn}^+$ с дозой $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и энергией 50 кэВ и ионами $^{16}\text{O}^+$ с дозой $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и энергией 20 кэВ при комнатной температуре так, чтобы их проекционные пробеги $R_p = 40 \text{ нм}$ [18] совпадали. При имплантации ионный ток не превышал $0.5 \text{ мкА}/\text{см}^2$, чтобы перегрев пластин по сравнению с комнатной температурой был не более 50°C. Далее пластины резались на образцы размером $10 \times 10 \text{ мм}$ и отжигались при температурах от 400 до 900°C с шагом в 100°C в вакууме в течение 30 мин.

Образцы были исследованы методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), использовался растровый электронный микроскоп MIRA3 (TESCAN), в режимах вторичной эмиссии (ВЭ) электронов и обратно рассеянных электронов (ОРЭ) в сочетании с энерго-дисперсионной спектроскопией (ЭДС). Визуализация поверхности образцов проводилась также с помощью сканирующего

зондового микроскопа MFP-3D (Asylum Research) в полуконтактной (AC Air Topography) и в Кельвин модах с применением кантилевера марки HA-NC/Pt (Tipsnano, Россия) жесткостью 3.5 Н/м и резонансной частотой свободных колебаний 140 кГц. Обработка полученных изображений осуществлялась в программе Gwyddion [19]. Структура поперечных сечений имплантированных слоев была исследована с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (ПЭМ ВР) Tecnai G² 20 S-TWIN (FEI) в режиме высокого разрешения (S-TWIN) при ускоряющем напряжении 200 кэВ. Оптические свойства образцов исследовались методом фотолюминесценции (ФЛ) при температуре 10 К в диапазоне длин волн 350–800 нм с использованием He–Cd-лазера с длиной волны 325 нм и мощностью накачки $0.5 \text{ Вт}/\text{см}^2$. Для регистрации спектров ФЛ использовался фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования поверхности методами РЭМ и ЭДС

На рис. 1 представлены два РЭМ-изображения поверхности Si после имплантации Zn и O, одно в режиме РЭМ-ВЭ (рис. 1а), а другое в режиме РЭМ-ОРЭ (рис. 1б) при одном и том же увеличении. На рис. 1а в режиме РЭМ-ВЭ (топологический контраст) на поверхности Si видны многочисленные яркие пятна размером 10–100 нм, т.е. частицы на поверхности кремниевой подложки (бугорки). На рис. 1б в режиме РЭМ-ОРЭ (Z-контраст) частицы также хорошо выделяются на общем фоне. Это свидетельствует о том, что в состав этих частиц входят элементы тяжелее, чем Si. Иначе говоря, исходя из состава примесей, это Zn-содержащие частицы (преимущественно Zn, так как температура имплантации была невелика по сравнению с комнатной). Из ЭДС-спектра получены численные значения содержания элементов в подложке после имплантации. Данные приведены в табл. 1, из которой следует, что в образце, кроме элемента матрицы Si, имплантированных элементов Zn и O также зафиксировано загрязнение углеводородами. Последнее связано с недостаточной очисткой атмосферы вакуумной камеры от паров масла, так как использовалась масляная откачка. После всего изложенного становится ясно, что яркие частицы на рис. 1 являются Zn-содержащими частицами. Это могут быть как частицы самого Zn, так и его оксида ZnO, что менее вероятно при низкой температуре внедрения. Возможно также, что наблюдаемая частица представляет их смесь (Zn·ZnO).

Дополнительным подтверждением к вышеизложенному являются ЭДС-карты элементов, представленные на рис. 2. Темные пятна на картах для линии спектра $SiK_{\alpha 1}$ показывают отсутствие этого элемента в рассматриваемой частице. Светлое пятно на карте для линии спектра $ZnL_{\alpha 1, 2}$ (рис. 2в) показывает наличие этого элемента в рассматриваемой частице. Зафиксировать светлые пятна на ЭДС-карте на рис. 2г для линии $OK_{\alpha 1}$ практически не удалось, поскольку, несмотря на высокий уровень легирования кислородом, мы использовали подложку кремния, выращенного по Чохральскому, в котором уровень кислорода составляет $10^{17}–10^{18}/\text{см}^3$, поэтому на таком фоне фиксация наночастиц O затруднена. Иначе говоря, нами визуализированы Zn-содержащие НЧ, которые состоят преимущественно из Zn или смеси фаз Zn·ZnO.

На рис. 3 приведены РЭМ-ВЭ и РЭМ-ОРЭ-изображения поверхности Si-подложки, имплантированной Zn/O, после отжига в вакууме при температуре 700°C . Из рис. 3а следует, что в режиме топологического контраста на изображении наблюдаются в основном темные пятна (кратеры) и небольшое количество ярких пятен (бугорков) на поверхности подложки. На рис. 3б представлено изображение той же площади, но уже в режиме Z-контраста. Из этого рисунка следует, что как темные пятна впадины (кратеры), так и светлые пятна (бугорки) на поверхности пластины кремния сохранили соответственно свой темный и светлый фон, который был на рис. 3а. Иначе говоря, кратеры заполняются элементами легче, чем элемент Si-матрицы. Вероятно, они заполнены углеводородными загрязнениями, а светлые пятна на поверхности кремниевой пластины – это Zn-содержащие частицы. Из рис. 3б следует, что размеры как тех, так и других составляют менее 100 нм.

В табл. 2 представлены данные из ЭДС-спектра, полученного по кадру рис. 3. Из таблицы видно, что ЭДС-спектр ожидаемо состоит из нескольких элементов: Si – элемента матрицы, имплантированных элементов Zn и O, а также контаминации углеводородами C. Дополнительным подтверждением к вышеизложенному являются ЭДС-карты элементов, представленные на рис. 4. На РЭМ-ВЭ-изображении наблюдаются как темные, так и светлые пятна. На ЭДС-картах можно различить только светлые пятна (рис. 4в), относящийся к $ZnL_{\alpha 1, 2}$ -линии. Поскольку уровень сигнала достаточно малый, выделить остальные элементы не представилось возможным.

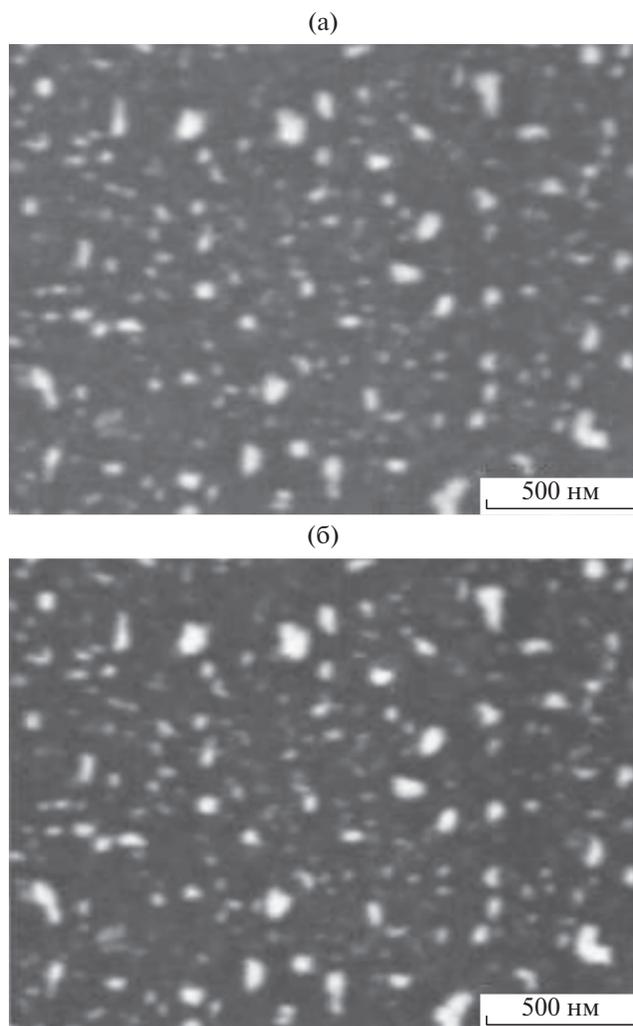


Рис. 1. РЭМ-ВЭ (а) и РЭМ-ОРЭ (б) после Zn/O-имплантации.

Из анализа данных табл. 2 становится ясно, что визуализированные на рис. 3. темные НЧ на поверхности кремния являются кратерами или порами, содержащими углеводородные загрязнения.

Таблица 1. Содержание элементов в подложке после Zn/O имплантации

Элемент	Массовые %	Атомные %
$SiK_{\alpha 1}$	72.94	62.83
$ZnL_{\alpha 1, 2}$	9.65	3.57
$OK_{\alpha 1}$	2.91	4.39
$CKa_{\alpha 1, 2}$	14.50	29.21
Итого	100.00	100.00

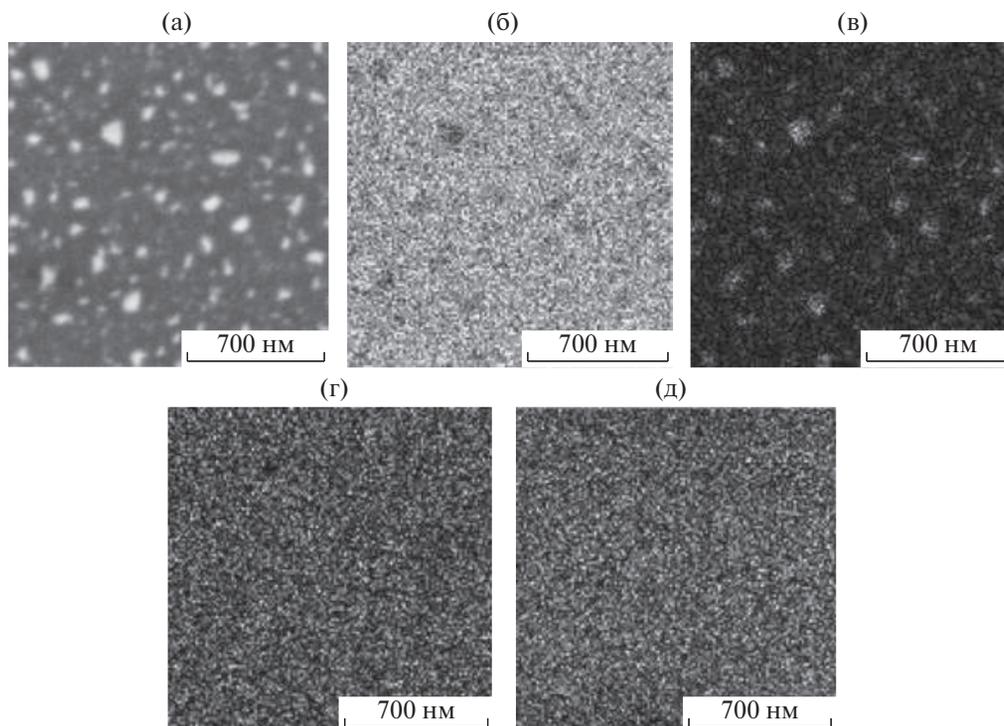


Рис. 2. РЭМ-ВЭ-изображение (а) и ЭДС-карты по кадру (а) для подложки Si после Zn/O-имплантации: карты для элементов по линиям спектра $SiK_{\alpha 1}$ (б), $ZnL_{\alpha 1, 2}$ (в), $OK_{\alpha 1}$ (г) и $CK_{\alpha 1, 2}$ (д).

ния, а светлые пятна Zn-содержащими частицами, преимущественно состоящими из оксида цинка ZnO (см. ниже).

*Анализ топологии поверхности
методом атомно-силовой микроскопии*

На рис. 5 представлены 2D- (рис. 5а) и 3D- (рис. 5б) АСМ-изображения поверхности кремниевой пластины после Zn/O-имплантации. В этом случае поверхность характеризуется следующими параметрами: $R_a = 0.141$ нм а $R_{ms} = 0.189$ нм. Она сглаживается по сравнению с исходной поверхностью обычной коммерческой кремниевой под-

ложки вследствие явления распыления верхнего слоя при имплантации, что хорошо известно из литературы.

На рис. 6 представлены 2D- (рис. 6а) и 3D- (рис. 6б) АСМ-изображения поверхности имплантированной кремниевой пластины после отжига при 700°C в течение 1 ч в вакууме. Поверхность характеризуется следующими параметрами: среднее значение неоднородности поверхности составляет $R_a = 0.148$ нм, а $R_{ms} = 0.190$ нм. Из сравнения данных на рис. 5 и 6 следует, что шероховатость поверхности подложки кремния несколько увеличилась после отжига от ее состояния после Zn/O-имплантации. Относительно размеров неоднородностей поверхности в плоскости можно отметить, что они тоже увеличились, т.е. поверхность структурируется. Такое структурирование поверхности в плоскости мы связываем с образованием латентных областей внутри матрицы Si после отжига, который сопровождается формированием НЧ оксида цинка. При этом возможна диффузия Zn к поверхности образца, образованием его скоплений вблизи поверхности, создающих неровности на самой поверхности. Также возможен вылет цинка в окружающую атмосферу с образованием поверхност-

Таблица 2. Содержание элементов в подложке после отжига при $T = 700^\circ\text{C}$

Элемент	Массовые %	Атомные %
Si- $K_{\alpha 1}$	83.55	73.62
Zn- $L_{\alpha 1, 2}$	3.52	1.33
O- $K_{\alpha 1}$	3.10	4.80
C- $K_{\alpha 1, 2}$	9.83	20.25
Итого	100.00	100.00

ных пор (кратеров) небольших размеров (около 10 нм).

Анализ поперечных сечений методом просвечивающей электронной микроскопии

На рис. 7 представлены ПЭМ-изображения поперечного сечения верхнего слоя Si после Zn/O имплантации: на рис. 7а – обзорное, а на рис. 7б – при высоком разрешении. Из анализа ПЭМ-изображений рис. 7а следует, что после имплантации Zn/O под поверхностью пластины образуется аморфизованный слой толщиной около 200 нм. Об аморфизации свидетельствует электронограмма, представленная на вставке на рис. 7а (вставка вверх), которая представляет из себя гало. Ниже располагается кристаллический слой кремния, о чем свидетельствует электронограмма на вставке рис. 7а (вставка вниз), на которой видны рефлексы, относящиеся к кристаллическому Si. На рис. 7б представлено ПЭМ-изображение подповерхностного слоя при высоком разрешении (ВР). На нем видны НЧ цинка и/или кислорода со средним размером около 5 нм. Они являются аморфными, так как атомные плоскости не просматриваются (рис. 7б) и Фурье-образ представляет собой гало без каких-либо рефлексов (вставка на рис. 7б).

На рис. 8 представлены ПЭМ-изображения поперечного сечения приповерхностного слоя подложки Si после отжига при 700°C: на рис. 8а – панорамное темнопольное (ТП), а на рис. 8б – светлопольное (СП) при высоком разрешении (ВР). Из анализа ПЭМ-изображений следует, что после отжига, на глубине около 40 нм, что соответствует величине проекционных пробегов для ионов Zn и O, которые (как уже было отмечено) были выбраны одинаковыми и составляют около 40 нм, располагаются кристаллические частицы Si с ориентацией (111), (220) и (113), а также кристаллические НЧ оксида цинка с ориентацией (102) со средним размером 5–10 нм. Эти НЧ являются кристаллическими, на что указывают рефлексы на Фурье-образе (вставка на рис. 8а). Гало на этом Фурье-образе свидетельствует о частичной аморфизации приповерхностного слоя образца. На рис. 8б изображен подповерхностный слой кремния после отжига при 700°C. На нем видна частица с размерами около 5 нм. Кристаллографические плоскости разнонаправлены. Фурье-образ по этому кадру свидетельствует, что это наночастицы кремния.

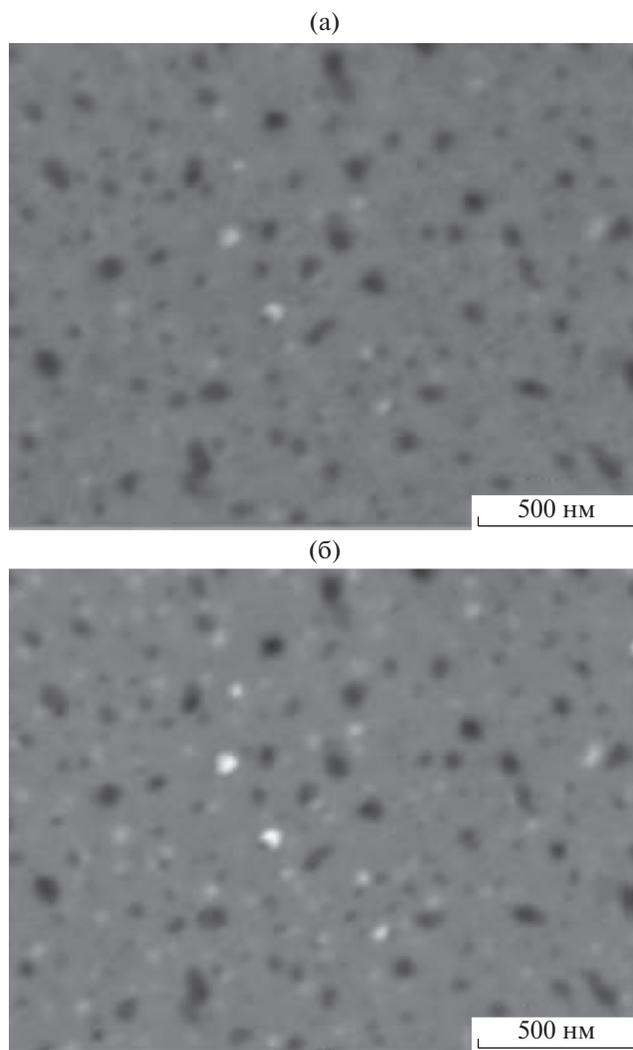


Рис. 3. РЭМ-ВЭ (а) и РЭМ-ОРЭ (б) изображения поверхности имплантированного образца Si после отжига в вакууме при температуре 700°C в течение одного часа.

Исследование спектров ФЛ

На рис. 9 представлены спектры ФЛ образцов Si, полученные при температуре 10 К. ФЛ исследована для образцов после Zn/O имплантации (кривая 1) и после отжигов в диапазоне температур от 400 до 900°C (кривые 2–6). Из кривой 1 (рис. 9) следует, что ФЛ подложки Si после Zn/O имплантации представляет собой малоинтенсивную широкую полосу с максимумом около 420–430 нм, обусловленную радиационными дефектами в Si после имплантации. После отжига при 400°C, как это следует из кривой 2, спектр ФЛ практически не изменяется. Дальнейший отжиг при 600°C приводит к уменьшению интенсивности ФЛ, которое мы связываем с отжигом радиационных дефектов в имплантированном Si. Кро-

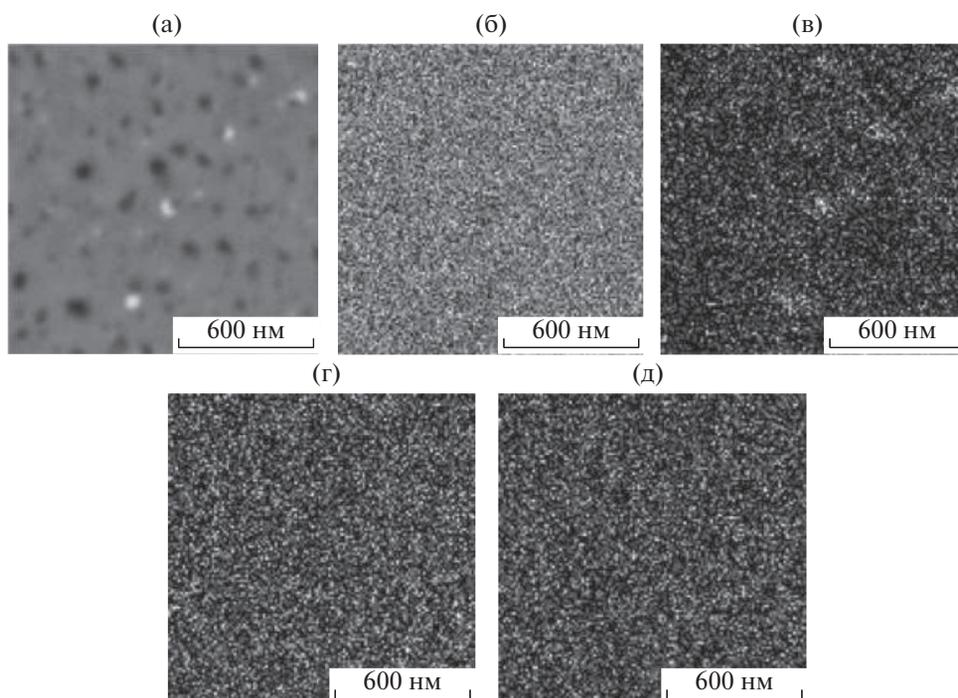


Рис. 4. РЭМ-ВЭ-изображение (а) подложки Si после отжига при 700°C (а); карты для элементов по линиям спектра $SiK_{\alpha 1}$ (б), $Zn-L_{\alpha 1, 2}$ (в), $OK_{\alpha 1}$ (г) и $SK_{\alpha 1, 2}$ (д).

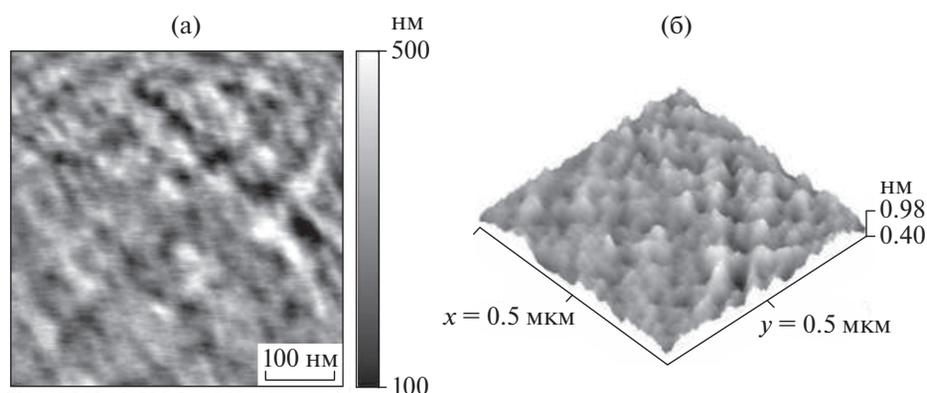


Рис. 5. АСМ-изображение поверхности Si после Zn/O имплантации: 2D (а) и 3D (б).

ме того, на спектре появляется узкий интенсивный пик на длине волны 370 нм, обусловленный экситонной люминесценцией в образовавшейся фазе ZnO. Последнее стало возможным, поскольку в матрице кремния, очевидно, имеется достаточное количество атомов кислорода, а при имплантации Zn и O происходит локальный нагрев, при котором атомы кислорода становятся свободными и могут окислить имплантированный цинк. После отжига при 700°C этот пик ФЛ значительно возрастает, что свидетельствует об уве-

личении содержания фазы ZnO в подложке. Одновременно с этим происходит образование интенсивной широкой полосы ФЛ с максимумом в области 390 нм, природа которой на данный момент неясна, но, предположительно, связана с образованием в подложке высокотемпературной фазы силицида цинка – виллемита Zn_2SiO_4 . Отжиг при 800°C приводит к уменьшению интенсивности линии экситонной люминесценции в ZnO и сдвигу широкой полосы люминесценции в длинноволновую область. Заключительный от-

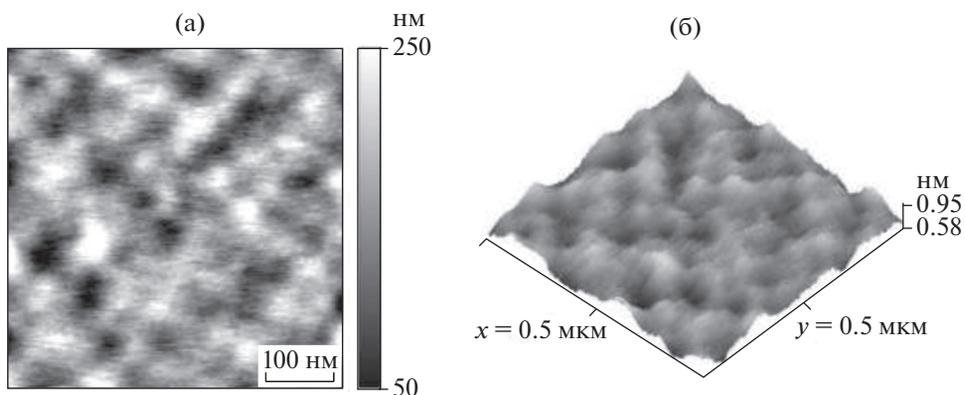


Рис. 6. АСМ-изображение поверхности имплантированного образца Si после отжига при 700°C в течение одного часа в вакууме: 2D (а) и 3D (б).

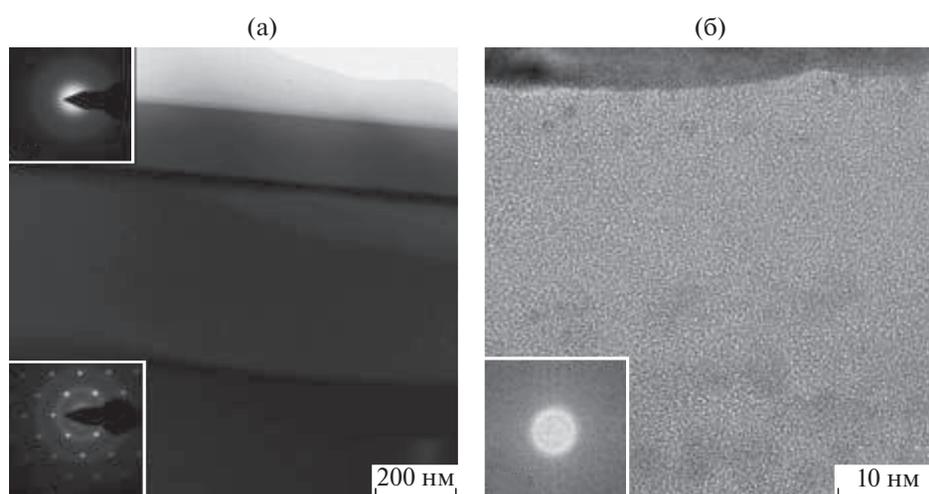


Рис. 7. ПЭМ-изображения поперечного сечения приповерхностного слоя Si после Zn/O-имплантации: а – панорамное изображение, б – приповерхностный слой. Вставка (рис. 7а сверху) – электронограмма подповерхностного аморфизованного слоя. Вставка (рис. 7а снизу) – электронограмма кремниевой кристаллической подложки. Вставка (рис. 7б внизу слева) – фурье-образ приповерхностной области по кадру (б).

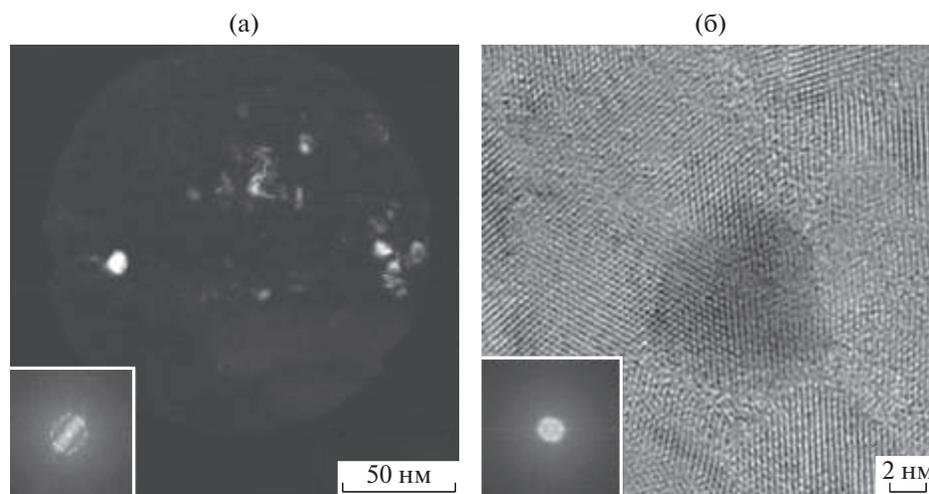


Рис. 8. ПЭМ ТП-изображение образца на глубине около 40 нм после отжига при $T = 700^\circ\text{C}$ в вакууме (а) и ПЭМ СП-изображение участка этой области при ВР (б). Вставка на рис. 8а – фурье-образ этой области. Вставка на рис. 8б – фурье-образ для кадра (б).

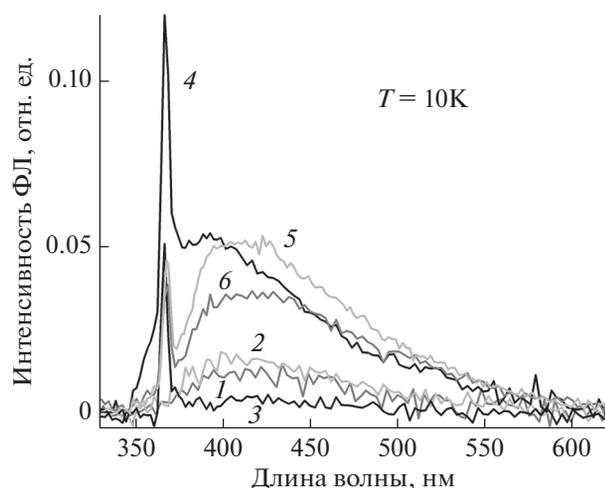


Рис. 9. Спектры ФЛ при $T = 10$ К образцов Si после Zn/O-имплантации (1) и после отжига при температурах: 2 – 400°C, 3 – 600°C, 4 – 700°C, 5 – 800°C и 6 – 900°C.

жиг при 900°C приводит к значительному гашению экситонной ФЛ на длине волны 370 нм в результате разрушения фазы ZnO, а также уменьшению интенсивности широкой полосы ФЛ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После Zn/O-имплантации в подложке Si образуются аморфизованный слой, о чем свидетельствует РЭМ-исследования.

Из анализа ПЭМ-изображений следует, что в этом слое формируются аморфные Zn-содержащие наночастицы размером около 10 нм. Наличие фазы Zn цинка подтверждается ЭДС-спектром для $ZnL_{\alpha 1, 2}$ -линии.

После Zn/O имплантации, согласно данным АСМ, параметры шероховатости составляют: $R_a = 0.141$ нм, а $R_{ms} = 0.189$ нм.

После отжига при 700°C шероховатость поверхности несколько увеличивается, и она характеризуется следующими параметрами: среднее значение шероховатости составляет $R_a = 0.148$ нм, а $R_{ms} = 0.190$ нм.

После отжига при 600°C в Si-подложке формируется фаза ZnO, о чем свидетельствует спектр ФЛ с характерным экситонным пиком для этой фазы на длине волны 370 нм. Это пик растет с ростом температуры до 700°C, а затем снижается с ростом температуры до 900°C в результате разрушения фазы ZnO.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа частично выполнена в рамках госзадания ФГУ ФНЦ “НИИСИ РАН” № 0065-2019- (AAA-A19-119011590090-2) и госзадания ИФТТ РАН. Работа частично выполнена в ЦКП “Материаловедение и металлургия” НИТУ “МИСиС” при финансовой поддержке Минобрнауки (проект № 0718-2020-0031) и ЦКП “МЕМ-SEC” и “Сенсорика” НИУ “МИЭТ” (грант № 16.2475.2017/4.6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Litton C.W., Collins T.C., Reynolds D.S. Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Application. Chichester: Wiley, 2011. 386 p.
2. Jiang C.Y., Sun X.W., Lo G.Q., Kwong D.L., Wang J.X. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 263501.
3. Li C., Yang Y., Sun X.W., Lei W., Zhang X.B., Wang B.P., Wang J.X., Tay B.K., Ye J.D., Lo G.Q., Kwong D.L. // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 135604.
4. Smestad G.P., Gratzel M. // J. Chem. Educ. 1998. V. 75. P. 752.
5. Chu S., Olmedo M., Yang Zh., Kong J., Liu J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 181106.
6. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G., Myatiev A.A., Straumal P.B., Schütz G., van Aken P.A., Goering E., Baretzky B. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 205206.
7. Dodds I.J.S., Meyers F.N., Loh K.J. // Smart Structures and Systems. 2013 V. 12 P. 055.
8. Bagnall D.M., Chen Y.F., Shen M.Y., Zhu Z., Goto T., Yao T. // J. Cryst. Growth 1998. V. 184/185. P. 605.
9. Chang H., Park H.D., Sohn K.S., Lee J.D. // J. Korean Phys. Soc. 1999. V. 34. P. 545.
10. Yusof M.M., Ani M.H., Suryanto. // Advanced Mater. Res. 2013 V. 701. P. 172.
11. Son Dong-Ick, Park Dong-Hee, Choi Won Kook, Cho Sung-Hwan, Kim Won-Tae, Kim Tae Whan // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 195203.
12. Amekura H., Takeda Y., Kishimoto N. // Mater. Lett. 2011. V. 222. P. 960.
13. Umeda N., Amekura H., Kishimoto N. // Vacuum. 2009. V. 83. P. 645.
14. Shen Y.Y., Zhang X.D., Zhang D.C., Xue Y.H., Zhang L.H., Liu C.L. // Mater. Lett. 2011. V. 65. P. 2966.
15. Privezentsev V., Kulikauskas V., Steinman E., Bazhenov A. // Phys. Stat. Sol. C. 2013. V. 10. P. 48.
16. Milnes A.G. Deer impurities in semiconductors. N.Y.: Wiley, 1973. 563 p.
17. Privezentsev V.V., Makunin A.V., Batrakov A.A., Ksenich S.V., Goryachev A.V. // Semiconds. 2018. V. 52. P. 645.
18. Ziegler J.F., Biersack J.P. // SRIM 2008 (<http://www.srim.org>).
19. <http://gwyddion.net/>

Nanoparticles Formation in Silicon, Subsequent Implanted with Zinc and Oxygen Ions and Thermal Treatment in Vacuum

V. V. Privezentsev^{1,2,*}, A. N. Palagushkin¹, V. S. Kulikauskas³, V. I. Zinenko⁴, O. S. Zilova⁵,
A. A. Burmistrov⁵, D. A. Kiselev⁶, T. A. П'ina⁶, A. Yu. Trifonov^{7,8}, A. N. Tereshchenko⁹

¹Scientific Research Institute of System Analysis, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117218 Russia

²Valiev Institute of Physics & Technology, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117218 Russia

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

⁴Institute of Microelectronics Technology and High Pure Materials, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow District, 142432 Russia

⁵National Research University "MPEI", Moscow, 111250 Russia

⁶National University of Science and Technology "MISiS", Moscow, 119049 Russia

⁷Scientific Research Institute of Physical Problems, Zelenograd, Moscow, 124498 Russia

⁸National Research University "MIET", Zelenograd, Moscow, 124460 Russia

⁹Institute of Solid-State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow District, 142432 Russia

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

This paper presents the results of a study of the formation of nanoparticles in silicon sequentially doped with Zn and O ions and annealed in vacuum. Standard *n*-type Si plates with orientation (100) 380 nm thick and Ø 76 mm grown on Czochralski, were implanted with ⁶⁴Zn⁺ ions with a dose of 5×10^{16} cm⁻² and energy of 50 keV and ions of ¹⁶O⁺ with a dose of 2×10^{17} cm⁻² and energy of 20 keV. During implantation, the ion current did not exceed 0.5 μA/cm², so that the plate overheating compared to room temperature did not exceed 50°C. Next, the plates were cut into samples of size 10 × 10 mm and annealed at temperatures from 400 up to 1000°C with a step of 100°C in vacuum for 1 hour. It was found that after implantation in Si, an amorphized layer with a thickness of about 130 nm is formed, in which amorphous Zn-contained nanoparticles with a size of about 10 nm are formed. The presence of the Zn phase after implantation is also confirmed by the EDS spectrum for the ZnK_{α1} line and the electron diffraction data indicate that the NPs are amorphous. After annealing at 700°C, a peak at a wavelength of 370 nm is formed on the PL spectrum, due to formation of the ZnO phase. After annealing at 900°C, this peak disappears, and a peak at a wavelength of 425 nm appears on the PL spectrum, due to the appearance of the Zn₂SiO₄ phase. As the annealing proceeds, the radiation defects anneal, the amorphized layer decreases. In this case, the zinc phase undergoes successive transformations from metallic Zn, through zinc oxide phase ZnO and, finally, to zinc silicide phase (willemite) Zn₂SiO₄ at annealing temperatures of more than 700°C.

Keywords: Si, Zn/O implantation, radiation defects, amorphization, annealing, nanoparticles, ZnO.

УДК 533.9:621.315.592

МОДЕРНИЗИРОВАННЫЙ BOSCH-ПРОЦЕСС ТРАВЛЕНИЯ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ КОНИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

© 2021 г. А. С. Рудый^{a, *}, О. В. Морозов^{b, **}, С. В. Курбатов^{a, ***}

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

^bЯрославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,
Ярославль, 150007 Россия

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

**e-mail: moleg1967@yandex.ru

***e-mail: kurbatov-93@bk.ru

Поступила в редакцию 10.08.2020 г.

После доработки 25.11.2020 г.

Принята к публикации 28.11.2020 г.

Представлен метод формирования конических структур в циклическом плазмохимическом процессе травления кремния с использованием фоторезистивной маски сферической формы. Метод использует возможности управления профилем структуры за счет управления селективностью процесса травления кремния и фоторезиста. В данной работе для контроля величины селективности каждый цикл известного двухстадийного Bosch-процесса травления кремния дополняется третьей стадией травления фоторезиста в кислородсодержащей плазме. На основании экспериментальных результатов разработана модель трансформации контура фоторезистивной маски в процессе травления. В соответствии с модельными представлениями рассчитаны параметры дополнительной стадии для каждого цикла травления кремния. В результате получены конические структуры с близким к заданной величине наклоном боковых стенок.

Ключевые слова: метод, плазмохимическое травление, Bosch-процесс, конический профиль, селективность травления, кремний, сферическая форма маски.

DOI: 10.31857/S1028096021050162

ВВЕДЕНИЕ

Кремниевые структуры с коническим профилем находят применение в различных микро-технологиях, например, формирование антибликового покрытия для повышения эффективности солнечных элементов [1], увеличение площади поверхности твердотельных литий-ионных аккумуляторов для повышения удельной емкости и плотности мощности [2], в интегральных микросхемах применяются отверстия конической формы для трехмерной интеграции и в качестве контактных окон для возможности конформного напыления слоев металлизации [3]. Такие конические структуры получают методами плазмохимического травления канавок в кремнии с положительным углом наклона боковых стенок (ширина канавки уменьшается с увеличением глубины). Существуют различные подходы для формирования профиля канавок.

Один подход основан на управлении анизотропией травления кремния, другой подход на

управлении селективностью травления кремния по отношению к маске. Управление анизотропией травления может осуществляться изменением соотношения газовой смеси в плазме SF_6/C_4F_8 [4], SF_6/O_2 [5, 6]. В цитируемых работах получают канавки с положительным углом наклона боковых стенок за счет усиленной пассивирующей способности смеси. Однако, такие процессы характеризуются низкой скоростью травления, при этом и глубина канавок ограничена единицами мкм. Увеличение пассивирующей способности стадии пассивации использовали также в быстром циклическом Bosch-процессе травления [7]. Метод позволяет получать канавки глубиной до 20 мкм при угле наклона стенок не менее 85° . Глубокие канавки (до 100 мкм) получены в работе [8], где управление анизотропией травления достигается включением дополнительной стадии изотропного травления в анизотропный Bosch-процесс. В результате последовательного подтравки под маску формируется положи-

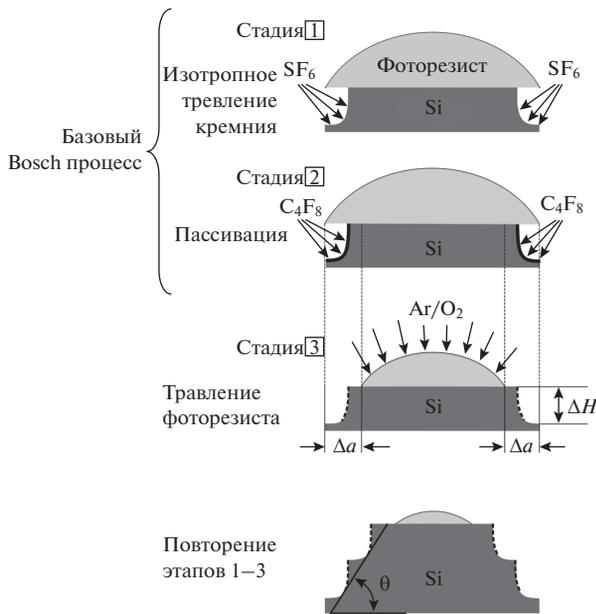


Рис. 1. Принцип формирования конической структуры.

тельный угол наклона стенок, величина которого контролируется, в том числе длительностью дополнительной стадии. В качестве недостатка данного метода авторы отмечают отклонения профиля стенок от конусности. Другой подход (управление селективностью травления) подразумевает использование маски со сглаженным профилем. Сглаженный профиль маски, полученный термическим оплавлением фоторезиста, применяли в работе [9] для получения конических структур в кремнии травлением в плазме SF_6/O_2 . В работе [10] в качестве маски применяется фоторезистивная структура переменной толщины, изготовленная методом “grey-scale” фотолитографии. Управление переносом 3D-рисунка маски в кремний проводился настройкой селективности процесса глубокого Bosch травления.

Общим признаком в реализациях этих подходов является то, что управление селективностью или анизотропией не может проводиться независимо от других параметров процесса травления. В патенте [11] предложена концепция процесса травления через маску со скругленными краями, где травление маски и кремния разделено на два этапа, которые повторяются заданное количество

Таблица 1. Параметры маски

Исходная		После оплавления	
h_{int} , мкм	2.3 ± 0.1	h_0 , мкм	2.83 ± 0.06
$2a_{int}$, мкм	10.3 ± 0.2	$2a_0$, мкм	10.5 ± 0.3
		R_0 , мкм	6.3 ± 0.3

раз. Такой способ управления селективностью обеспечивает большую гибкость при выборе режимов травления для получения требуемой геометрии конических структур.

Целью данной работы является разработка метода управления профилем кремниевых структур в плазмохимическом процессе травления. Концепция, предложенная в [11] реализована нами в модернизированном Bosch-процессе травления кремния через термически оплавленную маску фоторезиста. Каждый цикл разработанного анизотропного Bosch-процесса дополняется третьей стадией травления фоторезиста в кислородсодержащей плазме. Управление селективностью проводили настройкой параметров третьей стадии. Стадии формирования конической кремниевой структуры модернизированного Bosch-процесса представлены на рис. 1. Угол наклона θ контролируется независимыми величинами смещения края маски Δa и глубиной травления ΔH в одном цикле травления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве маскирующего материала использовали фоторезист S1318 SP15, который наносили методом центрифугирования на кремниевую пластину КЭФ 4.5 (100) диаметром 100 мм при частоте вращения 2000 об./мин. При проведении фотолитографических процессов использовался фотошаблон с рисунком в виде чередующихся “прозрачных” и “непрозрачных” полос номинальной ширины 10 мкм. Полученная маска с прямоугольным профилем подвергалась термической обработке в сушильном шкафу для оплавления при температуре 145°C в течение 20 мин. Параметры оплавления были подобраны экспериментально так, чтобы за счет сил поверхностного натяжения формировалась цилиндрическая форма маски [12, 13]. На рис. 2 показаны результаты оплавления маски фоторезиста. Параметры поперечного сечения маски (до и после оплавления) приведены в табл. 1. Геометрические размеры маски и кремниевых структур контролировались с помощью растрового электронного микроскопа Supra 40 (Carl Zeiss, Германия).

Пластина с подготовленной маской была разделена на отдельные прямоугольные пластинки площадью ~2 см² (далее образцы). Образцы приклеивались на поверхность цельной пластины со слоем окисла ~1 мкм для того, чтобы избежать загрузочного эффекта в процессе травления.

Плазмохимическое травление кремния выполнялось на установке Plasmalab Systems 100 (Oxford Instruments, Великобритания) с источником индуктивно-связанной плазмы (ICP 360). Параметры модернизированного Bosch-процесса травления представлены в табл. 2.

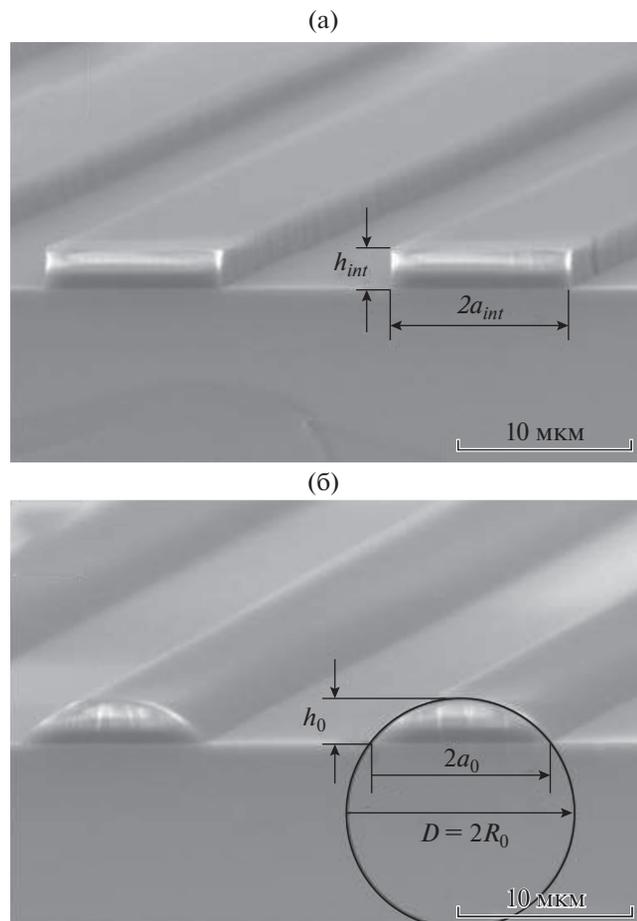


Рис. 2. РЭМ-изображения маски фоторезиста: а – изображение исходной маски, б – маска после оплавления.

На рис. 3 представлен результат базового Bosch-процесса травления, количество циклов $n = 10$. Базовый процесс характеризуется высокой селективностью $S(\text{Si}/\text{mask}) = \Delta H/\Delta h_i \sim 100$, при этом наличие скругленного профиля не влияет на

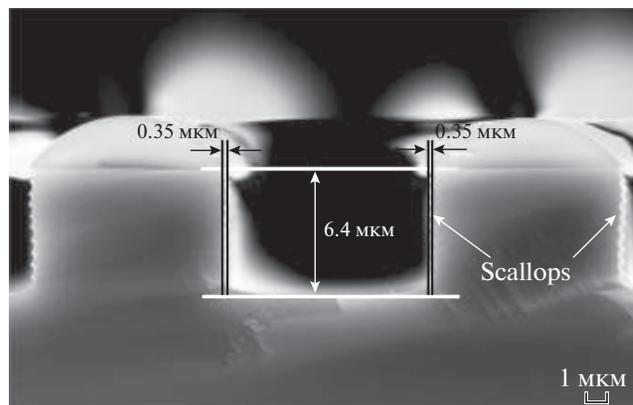


Рис. 3. РЭМ-изображение поперечного сечения структур при $t_i = 0$ с.

характерный для Bosch травления прямоугольный профиль структур. Форма поверхности стенок в виде периодически повторяющихся гребешков (scallops) определяется изотропным характером травления кремния в SF_6 плазме.

Трансформацию контура маски в модернизированном процессе изучали посредством измерений параметров: h , R , a при разной суммарной длительности дополнительных стадий t_{Σ} . Процессы травления проводили как при фиксированной, так и при переменной от цикла к циклу длительности дополнительной стадии t_i (табл. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для надежного управления профилем кремниевых структур необходимо знать, как изменяется параметр a в процессе травления. Учитывая, что травление фоторезиста происходит преимущественно в кислородсодержащей плазме, взаимосвязь между параметрами маски (рис. 2б) в процессе травления можно описать выражением:

Таблица 2. Параметры циклического процесса на разных стадиях

Параметры	Стадия		
	травление кремния	пассивация	травление фоторезиста
Длительность, с	8	5	$t_i = 0-77$
Мощность (ICP), Вт	2000	1200	2000
Мощность смещения, Вт	15	5	0
Давление, Па	3.9	2.7	1.3
Поток SF_6 , нсм ³ /мин	60	0	0
Поток C_4F_8 , нсм ³ /мин	0	100	0
Поток O_2 , нсм ³ /мин	0	0	25
Поток Ag, нсм ³ /мин	0	0	75

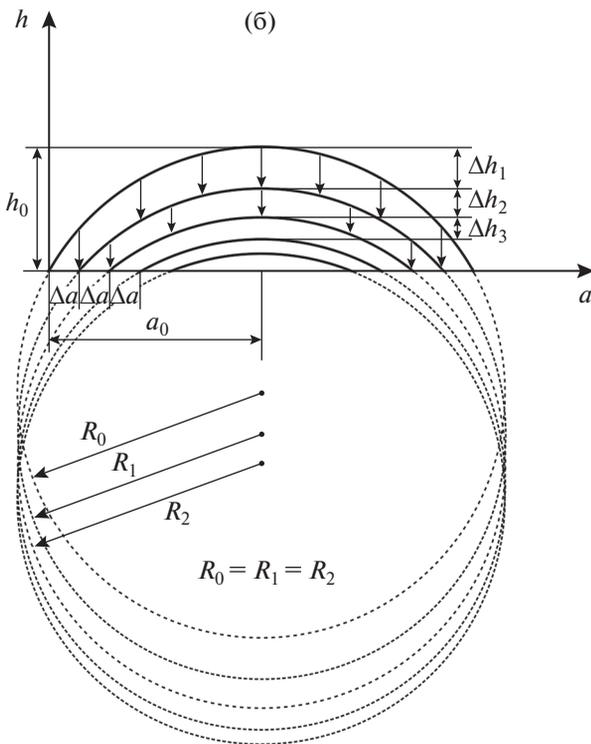
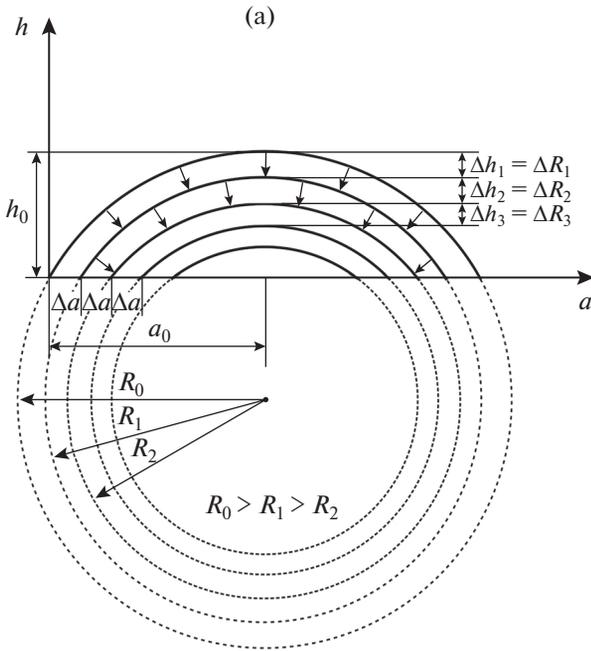


Рис. 4. Схематическое изображение контуров маски при разных параметрах h , $\Delta a = \text{const}$: а – изотропный механизм, б – анизотропный механизм.

$$a(t_{\Sigma}) = [2h(t_{\Sigma})R(t_{\Sigma}) - h^2(t_{\Sigma})]^{1/2}. \quad (1)$$

Геометрическое соотношение (1) между параметрами a , h , R справедливо при сохранении формы поперечного сечения маски в виде сегмента круга [12]. Сдвиг края маски Δa будет различным

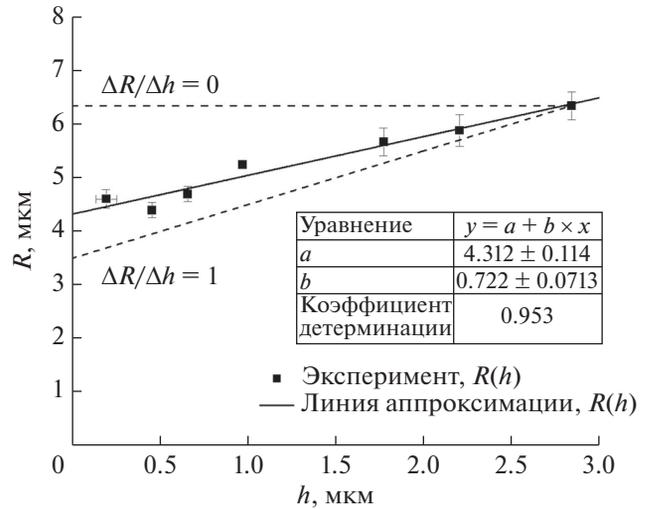


Рис. 5. Экспериментальная зависимость и линейные интерполяции $R(h)$.

при одном и том же Δh в зависимости от механизма травления, который определяется параметрами дополнительной стадии травления. Рассмотрим два граничных случая, когда механизм имеет изотропный или анизотропный характер. Графические построения, иллюстрирующие разный характер трансформации параметров маски в форме окружности приведены на рис. 4. При чисто изотропном механизме вектор скорости травления в каждой точке контура маски направлен по радиусу окружности, поэтому $\Delta R = \Delta h$ (рис. 4а). При чисто анизотропном механизме вектор скорости травления направлен вертикально вниз, так что радиус кривизны маски не изменяется $\Delta R = 0$ (рис. 4б). В качестве степени изотропии процесса травления фоторезиста примем коэффициент $k = \Delta R / \Delta h$. С учетом этого, для чисто изотропного травления $k = 1$, для чисто анизотропного $k = 0$.

Механизм травления фоторезиста был установлен путем сравнения экспериментальных данных с модельными представлениями (рис. 5).

В выбранных нами условиях дополнительной стадии механизм травления носит смешанный характер. Коэффициент $k = 0.72 \pm 0.07$ был вычислен на основе экспериментальной зависимости (рис. 5). Здесь мы полагаем $k = \text{const}$, поскольку экспериментальные зависимости $R(t_{\Sigma})$ и $h(t_{\Sigma})$ с хорошей точностью интерполируются линейной функцией (рис. 6). Скорости изменения параметров v_R и v_h определяются по углу наклона соответствующих зависимостей.

На основании полученных аппроксимаций выражение (1) можно записать в виде:

$$a(t_{\Sigma}) = [2(h_0 - v_h t_{\Sigma})(R_0 - k v_R t_{\Sigma}) - (h_0 - v_h t_{\Sigma})^2]^{1/2} \quad (2)$$

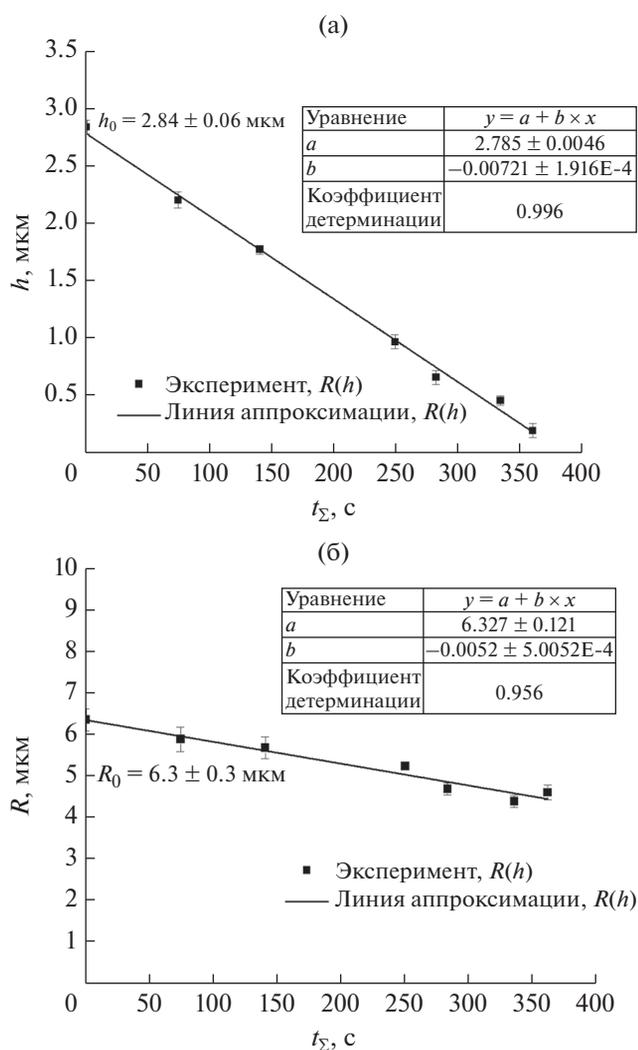


Рис. 6. Зависимость толщины (а) и радиуса (б) маски от суммарной длительности дополнительной стадии.

где: $h_0 = 2.78$ мкм, $R_0 = 6.33$ мкм, $v_h = 7.2$ нм/с, $v_R = 5.2$ нм/с, $k = v_R/v_h = 0.72$.

Экспериментальная зависимость $a(t_\Sigma)$ удовлетворительно описывается формулой (2) с $k = 0.72$ (рис. 7).

В режиме травления с постоянной длительностью дополнительных стадий t_i получаются кремниевые структуры со скругленным профилем стенок. На рис. 8 представлено РЭМ-изображение кремниевых структур полученных при $t_i = 60$ с.

Кремниевые структуры имеют гребенчатую форму поверхности, количество гребешков соответствует количеству циклов травления. Высота структуры со скругленным профилем стенок определяется селективностью процесса травления. Скругленная форма стенок является следствием нелинейного характера зависимости $a(t_\Sigma)$.

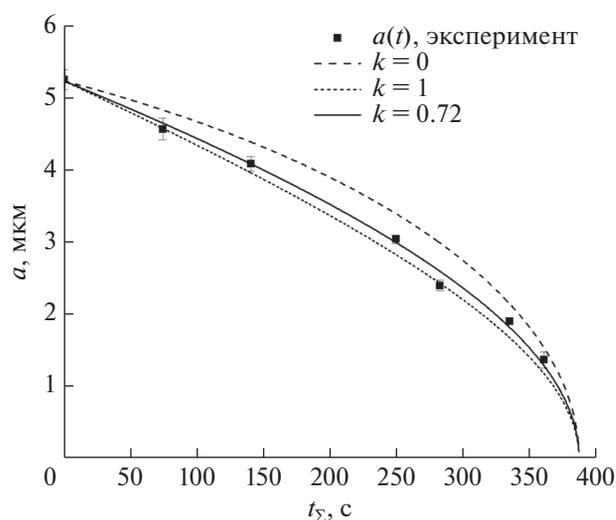


Рис. 7. Экспериментальные данные $a(t)$ и функции $a(t_\Sigma)$, рассчитанной по формуле (2), при разных величинах k .

Полученную функциональную зависимость $a(t_\Sigma)$ (2) использовали для определения длительности дополнительной стадии процесса травления кремния с целью формирования конических структур с постоянным углом наклона стенок θ . Условие $\theta = \text{const}$ будет выполняться при одинаковом сдвиге маски Δa в каждом цикле модернизированного Bosch-процесса травления. Для обеспечения одинакового сдвига маски Δa необходимо определить длительность дополнительной стадии травления t_i для каждого цикла. Величину t_i рассчитывали с использованием численного интегрирования мгновенной скорости изменения a :

$$\Delta a_i = \int_{\tau_i}^{\tau_{i+1}} \frac{\partial a(t_\Sigma)}{\partial t_\Sigma} dt_\Sigma. \quad (3)$$

Выбранное значение $\Delta a_i = \text{const}$ соответствует значению интеграла (3) при определенных пределах интегрирования $0-\tau_1$, $\tau_1-\tau_2 \dots \tau_i-\tau_{i+1}$. Эти пределы интегрирования определяют длительность дополнительной стадии на i -ом цикле $t_i = \tau_{i+1} - \tau_i$. Результаты расчета t_i для каждого цикла травления структур со сдвигом $\Delta a_i = 0.60$ мкм приведены в табл. 3.

Величина $\Delta a_i = \text{const}$ определяет целевой угол наклона стенок структуры в соответствии с выражением:

$$\theta = \frac{180}{\pi} \arctg \frac{\Delta H}{\Delta a_i}. \quad (4)$$

Угол наклона θ определяется в том числе скоростью травления кремния. В модернизированном процессе травления скорость травления кремния



Рис. 8. РЭМ-изображение поперечного сечения структур, количество циклов травления – 6, селективность $S(\text{Si}/\text{mask}) \sim 1.5$.

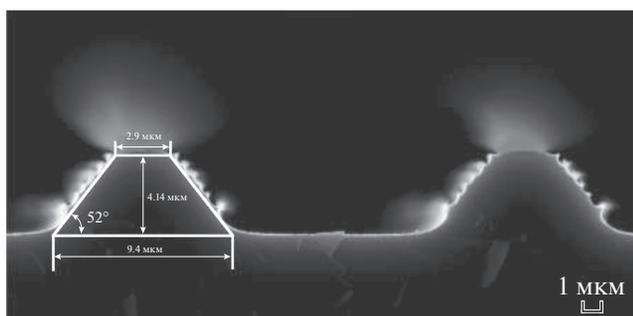


Рис. 9. РЭМ-изображение поперечного сечения структур за 6 циклов травления.

выше, чем в базовом Bosch-процессе. Глубина травления за один цикл $\Delta H = 0.69$ мкм, против $\Delta H = 0.64$ мкм (рис. 3). Это связано с тем, что в базовом процессе некоторая доля стадии травления затрачивается на удаление пассивирующей пленки. В модернизированном процессе поверхность кремния очищена в кислородсодержащей плазме, и травление кремния происходит полное время стадии травления. Результат травления в

модернизированном Bosch-процессе, при условиях согласно табл. 3, представлен на рис. 9.

Полученные кремниевые структуры имеют угол наклона стенок $\theta_{\text{exp}} = 52^\circ \pm 1^\circ$. Величина угла θ_{exp} несколько отличается от целевого значения $\theta_{\text{tag}} = 49^\circ$, соответствующего выбранному параметру $\Delta a_i = 0.60$ мкм. При вычислении значения θ_{tag} ширина основания кремниевой структуры полагалась равной $2a_0$. Однако ширина основания структуры последовательно уменьшается за счет изотропной составляющей травления кремния в каждом цикле Bosch-процесса (рис. 3). За счет этого величина θ_{exp} немного больше значения θ_{tag} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный метод управления селективностью травления посредством изменения длительности дополнительной стадии модернизированного Bosch-процесса позволяет контролировать процесс переноса формы маски в кремний. Добавление стадии травления в кислородсодержащей плазме к базовому Bosch-процессу незначительно сказывается как на степени анизотропии, так и на скорости травления кремния. Расчеты, проведенные на основе исследования механизма травления фоторезиста, позволяют достаточно точно предсказывать профиль стенок формируемых кремниевых структур. Целевая кремниевая структура с правильной конической формой профиля получена в результате управления селективностью в пределах от 1.2 до 2.4. Достаточно грубая гребенчатая форма поверхности стенок структур связана с параметрами базового Bosch-процесса, которые были выбраны для наглядной демонстрации метода.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания ЯРГУ им. П.Г. Демидова № 0856-2020-0006.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Диагностика микро- и наноструктур”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cheon S.-E., Lee H.-S., Choi J., Jeong A.R., Lee T.S., Jeong D.S., Lee K.-S., Lee W.-S., Kim W.M., Lee H., Kim I. // Scientific Reports. 2017. V. 7. № 7336. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-07463-7>
2. Talin A.A., Ruzmetov D., Kolmakov A., McKelvey K., Ware N., Gabaly F.E., Dunn B., White H.S. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 47. P. 32385. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12244>
3. Li R., Lamy Y., Besling W.F., Roozeboom F., Sarro P.M. // J. Micromech. Microeng. 2008. V. 18. № 12. P. 1. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/18/12/125023>

Таблица 3. Рассчитанные параметры процесса и маски

№ цикла	t_i , с	h_i , мкм	$S(\text{Si}/\text{mask})$	R_i , мкм	a_i , мкм
0	0	2.78	—	6.33	5.24
1	74	2.25	1.2	5.92	4.64
2	69	1.75	1.3	5.53	4.04
3	62	1.30	1.5	5.18	3.44
4	55	0.91	1.7	4.87	2.84
5	46	0.58	2.0	4.62	2.24
6	37	0.31	2.4	4.41	1.64

4. *Saffih F., Con C., Alshammari A., Yavuz M., Cui B.* // J. Vac. Sci. Technol. 2014. V. 32. № 6. P. 1. <https://doi.org/10.1116/1.4901420>
5. *Figueroa R.F., Spiesshoefer S., Burkett S.L., Schaper L.* // J. Vac. Sci. Technol. 2005. V. 23. № 5. P. 2226. <https://doi.org/10.1116/1.2041654>
6. *Dixit P., Vähänen S., Salonen J., Monnoyer P.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2012. V. 1. № 3. P. 107. <https://doi.org/10.1149/2.022203jss>
7. Patent 6849554B2 (US). Method of etching a deep trench having a tapered profile in silicone. / Inventors. *Rattner M., Chinn S.D.* // 2005. P. 1–6.
8. *Roxhed N., Griss P., Stemme G.* // J. Micromech. Microeng. 2007. V. 17. № 5. P. 1087. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/17/5/031>
9. *De Boer M.G., Gardeniers J.G.E., Jansen H.V., Smulders E., Gilde M., Roelofs G., Sasserath J.N., Elwenspoek M.* // J. Microelectromechanical S. 2002. V. 11. № 4. P. 385. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2002.800928>
10. *Waits C.M., Morgan B., Kastantin M., Ghodssi R.* // Sensors and Actuators. 2005. V. 119. № 1. P. 245. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2004.03.024>
11. Patent 20020166838A1 (US). Sloped trench etching process. / Inventor. *Nagarajan R.* // 2002. P. 1–6.
12. *O'Neill F.T., Sheridan J.T.* // Optik. 2002. V. 113. № 9. P. 391. <https://doi.org/10.1078/0030-4026-00186>
13. *Nussbaumyx P., Völkely R., Herzigy H.P., Eisnerz M., Haselbeckz S.* // Pure Appl. Opt. 1997. V. 6. P. 617. <https://doi.org/10.1088/0963-9659/6/6/004>

A Modified Bosch Etching Process for Formation of Tapered Structures on Silicon Surface

A. S. Rudy^{1,*}, O. V. Morozov^{2,**}, S. V. Kurbatov^{1,***}

¹*Yaroslavl Demidov State University, Yaroslavl, 150003 Russia*

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

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

***e-mail: moleg1967@yandex.ru*

****e-mail: kurbatov-93@bk.ru*

The method of etching structures with a tapered sidewall profile using the cyclic plasma-chemical etch of silicon and photoresist with rounded shape as mask is presented. The ability to control profile of the structure by adjusting the etching selectivity of silicon and photoresist is the main idea of this method. In this work, the third stage of photoresist etching in oxygen-containing plasma was added to two-stage cycle Bosch process to manipulating the etching selectivity. The model of transformation contour of the photoresist mask during etching process based the experimental result has been developed. The additional stage parameters were calculated for each cycle etching in accordance with model concepts. As a result, the silicon structures with close to the target value angle of tapered sidewall profile were obtained.

Keywords: method, plasma-chemical etching, Bosch process, tapered sidewall profile, etch selectivity, silicon, rounded shape mask.

УДК 538.9

ТЕРМО-ЭДС ТОНКИХ ПЛЕНОК ВИСМУТА НА СЛЮДЕ

© 2021 г. В. А. Герсга^а, В. М. Грабов^{а, *}, Е. В. Демидов^{а, **},
В. А. Комаров^а, А. В. Суслов^{а, ***}, М. В. Суслов^а

^аРоссийский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, 191186 Россия

*e-mail: vmgrabov@yandex.ru

**e-mail: demidov_evg@mail.ru

***e-mail: a.v_suslov@mail.ru

Поступила в редакцию 14.06.2020 г.

После доработки 24.09.2020 г.

Принята к публикации 28.09.2020 г.

В работе представлены результаты измерения термо-ЭДС и удельного сопротивления пленок висмута в диапазоне толщин от 1 мкм до 10 нм, полученных методом термического испарения в вакууме. Исследование проведено в интервале температур 80–300 К. Измерение термо-ЭДС проводили методом, исключающим внесение дополнительной деформации в систему пленка–подложка элементами измерительной ячейки. В качестве подложек использовались пластины монокристаллической слюды (мусковит). Обнаружена существенная зависимость значения термо-ЭДС и термоэлектрической мощности от толщины пленок. Произведена интерпретация полученных результатов в рамках классического и квантового размерных эффектов.

Ключевые слова: тонкие пленки, поверхность, висмут, слюда, термо-ЭДС, эффект Зеебека, деформация, термоэлектрики.

DOI: 10.31857/S1028096021050095

ВВЕДЕНИЕ

Поиску и совершенствованию высокоэффективных термоэлектрических материалов посвящено огромное количество работ [1–10]. Эффективность термоэлектрических материалов описывается безразмерным параметром

$$ZT = \frac{\sigma}{k} \alpha^2 T, \quad (1)$$

где T – абсолютная температура, σ и k – электропроводность и теплопроводность материала, α – коэффициент термо-ЭДС (коэффициент Зеебека) [7, 8].

Оптимизация массивных материалов привела к улучшению термоэлектрических свойств ($ZT = 1.5$) в определенных температурных интервалах, но существенно значимого увеличения ZT за последние несколько десятилетий не было достигнуто. Сложность этого улучшения обусловлена взаимозависимостью параметров материала, определяющих эффективность термоэлектрического преобразователя: эффективный термоэлектрик должен иметь большую термо-ЭДС и электропроводность, в то время как его теплопроводность должна быть мала. Однако, материалы с высокой электропроводностью обычно имеют

низкую термо-ЭДС и высокую теплопроводность.

Низкоразмерное состояние вещества представляет новое направление поиска эффективных термоэлектрических материалов. В работах [9, 10] впервые было теоретически показано, что квантование энергии носителей заряда в тонких пленках и нитях приводит к возрастанию термо-ЭДС и существенному увеличению ZT . В последнем случае чаще говорят об увеличении термоэлектрической мощности (фактора мощности):

$$P = \sigma \alpha^2. \quad (2)$$

Существенное возрастание в тонких пленках термо-ЭДС вследствие квантового размерного эффекта должно происходить при толщинах h , соизмеримых с длиной волны де Бройля носителей заряда $\lambda = 2\pi\hbar/\sqrt{2E_F m^*}$. Поэтому, для экспериментального обнаружения данного эффекта лучше выбирать материалы, имеющие большую длину волны де Бройля носителей заряда и высокие значения термо-ЭДС при низких температурах. Монокристаллы висмута обладают достаточно большими значениями термо-ЭДС при низких температурах (при $T = 77$ К, $\alpha_{11} = -45$ мкВ/К) и большим значением λ , которое в направлении

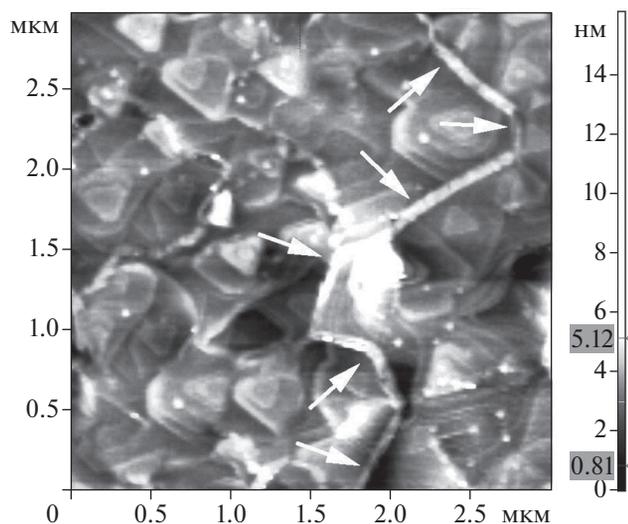


Рис. 1. АСМ-изображение пленки висмута, толщиной 100 нм, полученное спустя 13 дней после получения пленки. Стрелками указана продкорированная с помощью естественного оксидирования граница кристаллита.

оси C_3 составляет 67 нм для электронов и 11 нм для дырок при температуре 77 К.

В работе предпринята попытка экспериментального обнаружения влияния квантового размерного эффекта на термоэлектрические свойства тонких пленок висмута на слюде.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения пленок использовался висмут чистотой не хуже 99.999%. Пленки создавали методом непрерывного термического напыления в вакууме около 3×10^{-3} Па. Применяли оптимальный режим получения пленок, описанный в работе [11]. В качестве подложек (как и в работе [11]) использовали монокристаллическую слюду (мусковит). Толщина пленок варьировалась от 1 мкм до 10 нм.

Исследование структуры пленок проводили на воздухе с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P47-PRO компании NT-MDT методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме. Использовались кантилеверы с резонансной частотой около 150 кГц, радиусом кривизны острия ≤ 10 нм и углом при его вершине $\leq 22^\circ$. Размеры кристаллитов и их кристаллографическая ориентация определялись по методикам, описанным в работах [11–14], с использованием АСМ-изображений пленок висмута, как подверженных избирательному химическому травлению, так и без него. Точность определения размеров кристаллитов составляла около 20%. Толщина пленок задава-

лась по массе загрузки напыляемого материала. При этом толщина пленок в случае $h > 100$ нм контролировалась на интерферометре Линника, а для пленок с $h < 100$ нм контроль толщины проводили в соответствии с методикой, предложенной в работе [15]. Ошибка в определении толщины пленок не превышала 10%.

Измерение термо-ЭДС проводили методом, исключаяющим внесение дополнительной деформации в систему пленка–подложка элементами измерительной ячейки, описанном в работе [16], при ступенчатом изменении температуры, со стабилизацией в точке измерения в интервале температур от 80 до 300 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование подложки из слюды позволило при оптимальных режимах [11] получать тонкие пленки с размерами блоков, существенно превышающими толщину пленки, и единой ориентацией плоскости (111) параллельно плоскости подложки (ориентацией оси C_3 перпендикулярно плоскости подложки).

На рис. 1 приведен пример контроля структуры пленки висмута методом АСМ. На представленном изображении все кристаллиты содержат треугольные фигуры роста, что указывает на ориентацию в них плоскости (111) параллельно плоскости подложки [14]. АСМ-исследования проводили для всех пленок на двух участках площадью не менее 20×20 мкм. Кристаллитов с другими ориентациями плоскости (111) обнаружено не было.

На рис. 2 приведено АСМ-изображение пленки висмута с $h = 10$ нм, предварительно подверженной избирательному химическому травлению. Видно, что пленка состоит из кристаллитов достаточно больших размеров по сравнению с ее толщиной.

Особенностью эффекта Зеебека является то, что электронные и дырочные составляющие вносят в него вклад противоположных знаков. Следствием этого является значительное изменение величины коэффициента термо-ЭДС при изменении соотношения вкладов электронов и дырок. Висмут обладает большой анизотропией свойств носителей заряда: наибольшая подвижность дырок имеет место в тригональной плоскости, а электронов — вдоль оси C_3 . При указанной выше кристаллографической ориентации кристаллитов в пленках висмута рассеяние на границах блоков будет сильнее ограничивать подвижность дырок, а толщина пленки — подвижность электронов. Этот эффект был использован в работе [17] для увеличения термо-ЭДС тонких пленок висмута: созданием пленок с мелкоблочной структурой. Для пленок с размерами кристаллитов мень-

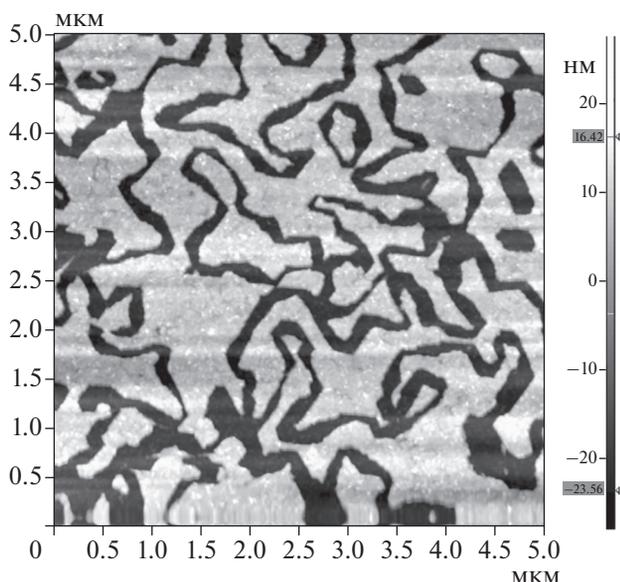


Рис. 2. АСМ-изображение пленки висмута толщиной 10 нм, подверженной травлению в смеси азотной и уксусной кислот.

ше толщины пленки удалось достичь повышение абсолютных значений термо-ЭДС на 20% при температуре 80 К. Благодаря этому обстоятельству становится очевидным, что при интерпретации результатов изменения термо-ЭДС в пленках висмута необходимо учитывать различное ограничение подвижности носителей заряда поверхностью и границами кристаллитов, а также соотношение размеров кристаллитов и толщины пленки.

На рис. 3 приведены температурные зависимости термо-ЭДС пленок висмута толщиной от 10 нм до 1 мкм. Из представленных зависимостей видно, что при низких температурах для пленок толщиной от 1 мкм до 27 нм происходит уменьшение абсолютного значения отрицательной по знаку термо-ЭДС с уменьшением толщины пленки, а для самой тонкой пленки термо-ЭДС при низкой температуре переходит в положительную область. При этом (вследствие особенностей формирования структуры тонких пленок) уменьшение толщины пленок приводит к росту отношения размеров кристаллитов по отношению к толщине пленки (D/h). Как было указано выше, в этом случае при уменьшении D более существенно ограничивается подвижность электронов по отношению к подвижности дырок, что и приводит к уменьшению вклада электронов в термо-ЭДС и уменьшению ее абсолютного значения для более тонких пленок. Однако, для пленок толщиной меньше 27 нм при низких температурах начинается рост абсолютного значения термо-ЭДС (вставка рис. 3), при этом зависимость D/h от тол-

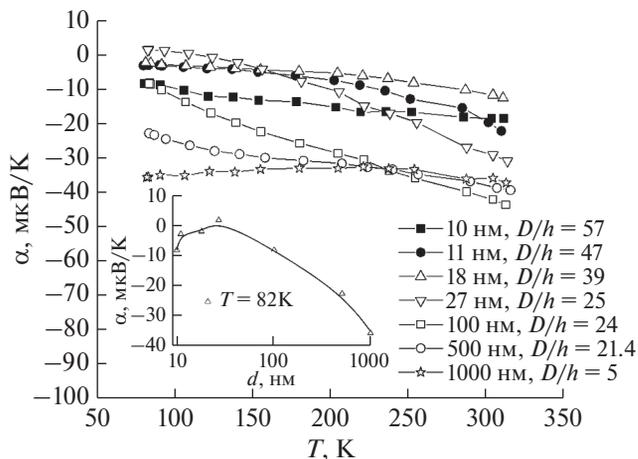


Рис. 3. Термо-ЭДС пленок висмута толщиной от 10 нм до 1 мкм в диапазоне температур 80–310 К. D/h – отношение размеров кристаллитов к толщине пленки. На вставке зависимость термо-ЭДС пленок висмута от их толщины при температуре 82 К.

щины остается такой же, как и для пленок большей D , поэтому изменение характера толщинной зависимости термо-ЭДС для пленок толщиной меньше 27 нм не может быть обусловлено различным ограничением подвижности электронов и дырок поверхностью и границами кристаллитов. Вероятно, увеличение абсолютного значения термо-ЭДС при уменьшении толщины пленок висмута связано с изменением электронного энергетического спектра вследствие квантового размерного эффекта.

Характерные изменения электрических свойств для пленок висмута толщиной меньше 50 нм, имеющих сходную структуру, наблюдались и в других работах. Например, в работе [18] для пленок толщиной меньше 30 нм наблюдался существенный рост концентрации носителей заряда с уменьшением толщины пленки. В работе [19] наблюдались квантовые размерные осцилляции гальваномагнитных свойств в пленках толщиной меньше 50 нм. Указанные эффекты, так же как эффект увеличения абсолютного значения термо-ЭДС при уменьшении толщины пленки, вероятно, обусловлены общей природой квантовой интерференции волновых функций носителей заряда, область наблюдения которых определяется длиной когерентности.

Эффективность тонкопленочных термоэлектрических материалов часто характеризуют термоэлектрической мощностью в соответствии с формулой (2). С целью расчета P измерены температурные зависимости удельного сопротивления исследуемых пленок (рис. 4). В пленках толщиной 27 нм и менее удельное сопротивление имеет существенно более высокие значения в области комнатных температур и достаточно боль-

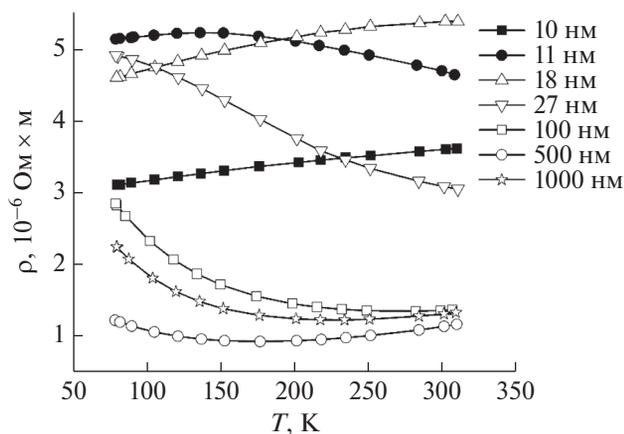


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления пленок висмута толщиной от 10 нм до 1 мкм.

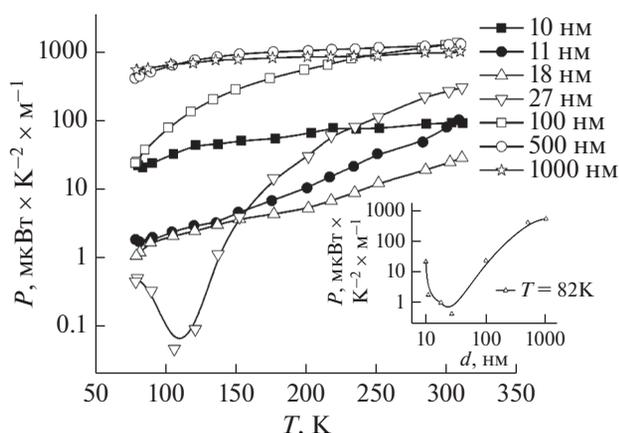


Рис. 5. Фактор термоэлектрической мощности пленок висмута толщиной от 10 нм до 1 мкм в диапазоне температур 80–310 К. На вставке зависимость термоэлектрической мощности пленок висмута от их толщины при температуре 82 К.

шой разброс по сравнению с пленками толщиной более 100 нм, имеющими значение удельного сопротивления, близкое к соответствующему значению в массивном монокристалле висмута. Пленки толщиной менее 20 нм в области низких температур имеют характерный для металлов ход удельного сопротивления, аналогичный зависимостям, полученным в работе [18]. При этом пленки толщиной менее 27 нм имеют более высокое удельное сопротивление (по сравнению с пленками толщиной более 100 нм) во всем исследованном интервале температур.

Наиболее высокое значение термоэлектрической мощности для всех температур наблюдается для пленок толщиной 500–1000 нм (рис. 5). Однако ее зависимость от толщины носит немонотонный характер при низких температурах, и для

пленок толщиной меньше 27 нм начинается рост фактора мощности с уменьшением толщины пленки (вставка рис. 5), что, как и рост абсолютного значения термо-ЭДС, обусловлено изменением зонной структуры пленок вследствие проявления квантовой когерентности носителей заряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы температурные зависимости термо-ЭДС и удельного сопротивления пленок висмута на слюде. Установлено, что для пленок, имеющих толщину больше 30 нм, с ее увеличением происходит рост абсолютных значений термо-ЭДС при низких температурах, что обусловлено проявлением классического размерного эффекта, различным ограничением подвижности электронов и дырок поверхностью и границами кристаллитов. Для пленок, имеющих толщину меньше 30 нм, при ее уменьшении происходит рост абсолютных значений термо-ЭДС при низких температурах, что обусловлено, по-видимому, изменением электронного энергетического спектра вследствие квантового размерного эффекта.

Наиболее высокое значение фактора мощности наблюдается для пленок толщиной 500–1000 нм. Однако его зависимость от толщины при низких температурах носит немонотонный характер (по аналогии с термо-ЭДС). Представляет интерес увеличение термо-ЭДС и фактора мощности при уменьшении толщины пленки висмута менее 30 нм, обусловленное изменением зонной структуры пленок вследствие проявления квантовой когерентности носителей заряда.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минпросвещения России в рамках государственного задания (проект № FSZN-2020-0026) и РФФИ (грант № 18-32-00242)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ohita H. // *Materials Today*. 2007. V. 10. P. 44. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70244-4](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70244-4)
2. Tritt T.V., Subramanian M.A. // *MRS Bull.* 2006. V. 31. P. 188. <https://doi.org/10.1557/mrs2006.44>
3. Дмитриев А.В., Звягин И.П. // *УФН*. 2010. Т. 180. № 8. С. 821.
4. Щенников В.В., Коробейников И.В., Морозова Н.В. // *Термоэлектричество*. 2013. № 5. С. 32.
5. Thébaud S., Adessi Ch., Bouzerar G. // *Phys. Rev. B*. 2019. V. 99. P. 245203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.245203>
6. Shimizu S., Shiogai J., Takemori N., Sakai S., Ikeda H., Arita R., Nojima T., Tsukazaki A., Iwasa Y. // *Nature*

- Communication. 2019. V. 10. P. 825.
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-08784-z>
7. Иоффе А.Ф. // Физика полупроводников. М.: Изд-во Академии Наук СССР, 1957. 108 с.
 8. Ioffe A.F. // Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, 1957. London: Infosearch. 184 p.
 9. Hicks L.D., Dresselhaus M.S. // Phys. Rev. B., 1993. V. 47. P. 12727.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.12727>
 10. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Sun X., Zhang Z., Cronin S. B., Koga T. // Phys. Solid State. 1999. V. 41. P. 679.
<https://doi.org/10.1134/1.1130849>
 11. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 6. С. 1219.
 12. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 7. С. 1312.
 13. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Климантов М.М. // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. № 4. С. 800.
 14. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Климантов М.М., Матвеев Д.Ю., Слепнев С.В., Усынин Е.В., Христич Е.Е., Константинов Е.В. // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. 2010. № 122. С. 105.
 15. Демидов Е.В., Комаров В.А., Крушельницкий А.Н., Суслов А.В. // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. № 7. С. 877.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2017.07.44631.17>
 16. Demidov E.V., Grabov V.M., Komarov V.A., Suslov A.V., Suslov M.V. // J. Physics: Conference Series, 2017. V. 857. 012006.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/857/1/012006>
 17. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Киселева Н.И. // Термоэлектричество. 2011. № 4. С. 73.
 18. Демидов Е.В., Грабов В.М., Комаров В.А., Каблукова Н.С., Крушельницкий А.Н. // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. № 3. С. 452.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2018.03.45543.07D>
 19. Демидов Е.В., Грабов В.М., Комаров В.А., Крушельницкий А.Н., Суслов А.В., Суслов М.В. // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53. № 6. С. 736.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2019.06.47718.27>

Thermoelectric Power of Thin Bismuth Films on Mica

V. A. Gerega¹, V. M. Grabov^{1,*}, E. V. Demidov^{1,**}, V. A. Komarov¹, A. V. Suslov^{1,***}, M. V. Suslov¹

¹Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, 191186 Russia

*e-mail: vmgrabov@yandex.ru

**e-mail: demidov_evg@mail.ru

***e-mail: a.v_suslov@mail.ru

The paper presents the results of measuring the thermopower and resistivity of bismuth films in the thickness range from 1 μm to 10 nm, obtained by thermal evaporation in vacuum. The study was carried out in the temperature range 77–300 K by the method excluding the introduction of additional deformation into the film-substrate system by elements of the measuring cell. Plates of single-crystal mica (muscovite) were used as substrates. A significant dependence of the thermopower and thermoelectric power on the film thickness was found. The results are interpreted within the framework of the classical and quantum size effects of the restriction of the thickness and size of crystallites.

Keywords: surface, thin films, bismuth, mica, thermoelectric power, Seebeck effect, deformation, thermoelectric materials.

УДК 620.179.118.2

МИКРОТОПОГРАФИЯ И МИКРОСТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ГАЗОЛАЗЕРНОЙ РЕЗКИ

© 2021 г. Л. Е. Афанасьева^а, *, В. В. Измайлов^а, М. В. Новоселова^а

^аТверской государственный технический университет, Тверь, 170026 Россия

*e-mail: ludmila.a@mail.ru

Поступила в редакцию 20.05.2020 г.

После доработки 25.08.2020 г.

Принята к публикации 29.08.2020 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований шероховатости поверхности и микроструктуры быстрорежущей стали марки Р6М5 после газолазерной резки. Показано, что параметры шероховатости поверхности исследованных образцов соответствуют типичным значениям параметров шероховатости поверхностей после таких видов механической обработки, как точение или шлифование. При газолазерной резке в приповерхностном слое образовалась зона закалки протяженностью до 110 мкм, обладающая повышенной микротвердостью до 10600 ± 160 МПа. Кратковременный отпуск в интервале температур $A_{c1} - 620^\circ\text{C}$ не привел к распаду мартенсита, переходная зона или зона отпуска не выявлена.

Ключевые слова: шероховатость, волнистость, поверхность, быстрорежущая сталь, газолазерная резка, микроструктура, зона термического влияния.

DOI: 10.31857/S1028096021050022

ВВЕДЕНИЕ

Качество поверхности деталей, в том числе ее микрогеометрия, является важной составляющей качества промышленных и бытовых технических изделий в целом [1]. В большинстве случаев при применении традиционных методов обработки деталей микрогеометрия их поверхностей, включающая микрошероховатость и волнистость, формируется в результате воздействия режущего инструмента (резца, фрезы, абразивного зерна). Исследованию микрогеометрии технических поверхностей, полученных традиционными методами механической обработки, посвящено значительное количество работ [2–5]. В научной литературе накоплен большой объем статистических данных по параметрам микрогеометрии поверхностей после различных видов обработки и разработаны теоретические модели, связывающие эти параметры с режимами обработки и механическими свойствами материалов.

Вместе с тем, в настоящее время широко применяются технологии обработки, основанные на иных физических принципах, нежели воздействие режущего инструмента. Примером может служить газолазерная резка, являющаяся одним из первых технологических применений лазеров для обработки материалов. С помощью лазерного

излучения возможно разделение практически любых металлов и сплавов независимо от их теплофизических свойств. Продукты разрушения удаляются потоком вспомогательного газа [6–9]. Одним из основных показателей качества реза при газолазерной резке является шероховатость образующихся поверхностей.

Физика процессов удаления расплава при газолазерной резке сложна и требует создания аналитических и численных моделей, учитывающих законы гидродинамики, газодинамики, теплофизики, оптики, физики твердого тела. На текущий момент механизмы удаления расплава при газолазерной резке с использованием непрерывного лазерного излучения до конца не понятны и эта проблема остается весьма актуальной. В решении задач энергетической эффективности и технологического качества процесса газолазерной резки велика роль экспериментальных методов исследования. Накоплен значительный опыт и разработаны технологические рекомендации, позволяющие разделять углеродистые, низколегированные стали и некоторые сплавы цветных металлов с высокой производительностью и качеством. Для высоколегированных быстрорежущих сталей вопросы технологического качества процесса газолазерной резки и места этой технологии в изго-

Таблица 1. Положение фокуса над поверхностью образца

Номер образца	1	2	3	4
Положение перетяжки фокуса от верхней поверхности образца f , мм	2.7	3.1	3.5	4.5

товлении инструментов практически не разработаны.

Целью данной работы является исследование микроструктуры и комплекса параметров микрогеометрии поверхностей образцов быстрорежущей стали, полученных в результате газолазерной резки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для проведения исследований использовали заготовки быстрорежущей стали марки Р6М5 (ГОСТ 19265-73) размером 120 × 40 × 3.3 мм упрочненные с помощью объемной закалки и трехкратного отпуска при температуре 560°С. Газолазерную резку заготовок выполняли на технологическом лазерном комплексе BySprint 3015 компании Bystronic на режимах: мощность излучения – 1800 Вт; скорость резки – 0.017 м/с; давление вспомогательного газа азота – 0.9 МПа. Размеры пятна нагрева, следовательно, распределение плотности мощности излучения по нему, можно изменять с помощью фокусировки луча лазера относительно поверхности образца. В данных исследованиях расстояние между положением перетяжки фокуса и верхней поверхностью образца варьировали в интервале 2.7–4.5 мм (табл. 1).

Количественную оценку шероховатости поверхности реза выполняли по поперечным профилограммам (перпендикулярно ходу лазерного луча), полученным с помощью профилографа-профилометра. Профилограммы были сняты на различных расстояниях x от верхней поверхности реза: $x = 0.5, 1.5, 2.5$ мм. Определяли следующие параметры микрогеометрии.

Стандартные параметры (ГОСТ Р ИСО 4287-2014): для профиля шероховатости: Ra – среднее арифметическое отклонение профиля; Rp – максимальная высота пика профиля; Rt – общая высота профиля; RSm – средняя ширина элементов профиля (средний шаг неровностей профиля);

для профиля волнистости: Wt – общая высота профиля; WSm – средняя ширина элементов профиля.

Нестандартные параметры шероховатости: tm – относительная опорная длина профиля на уровне средней линии; r_m – средний радиус кривизны вершин выступов шероховатости; v – параметр

степенной аппроксимации опорной кривой $tp = tm\varepsilon^v$, где tp – относительная опорная длина профиля на уровне p (расстояние от линии выступов профиля до выбранного сечения профиля), $\varepsilon = p/Rp$.

Комплексные параметры шероховатости: параметр μ , характеризующий степень симметричности профиля шероховатости, $\mu = 1 - Rp/Rt$ [10]; параметр

$$\Delta = \frac{Rt}{r_m tm^{1/v}},$$

аналогичный параметру, предложенному В.С. Комболовым [11].

Помимо вышеперечисленных точечных (дискретных) параметров, выраженных одним единственным числом, для характеристики микрогеометрии поверхности использовали также гибридный параметр, в качестве которого выступает кривая опорной поверхности (кривая Эббота–Файрстоуна). Она наглядно характеризует распределение материала в шероховатом слое.

Для полноты анализа и возможности сравнения параметров микрогеометрии исследованных поверхностей с параметрами, приводимыми в литературных источниках, в данной работе определяли параметр шероховатости R_{10z} – высоту неровностей профиля по десяти точкам. Это не что иное, как параметр Rz в его прежнем понимании, как его определял ГОСТ 2789-73 в редакциях до 2017 г. По этому параметру, наряду с другими, накоплен большой объем статистических данных, и было бы неразумно игнорировать их.

Выбор указанных параметров микрогеометрии обусловлен тем, что, согласно результатам многочисленных исследований (например, [3] и [12]) эти параметры оказывают существенное влияние на различные эксплуатационные свойства функциональных поверхностей деталей, таких, как:

1) интенсивность износа поверхностей в процессе нормального изнашивания (Ra, Rt, Wt, RSm, tm);

2) контактные деформации и контактная жесткость (Ra, Rt, Wt, RSm);

несущая способность (Δ, Rp, Rt, r_m, tm и v);

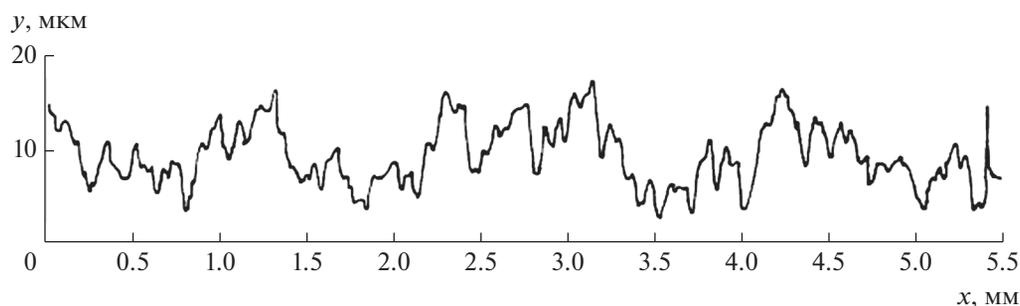


Рис. 1. Типичная профилограмма поверхности после газолазерной резки.

3) коэффициент концентрации напряжений (Rt , Rp , tm , RSm);

4) скорость коррозии поверхностного слоя (Rt , Rp , tm , RSm) и др.

Исследования микроструктуры поверхности реза и в зоне термического влияния проводили с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) модели Tescan Vega SBU II и металлографического микроскопа Carl Zeiss Axio Vert.A1MAT. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 согласно ГОСТ 9450-76 при усилии 0.98 Н.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры шероховатости поверхности реза

При газолазерной резке различают стационарный характер разделения материала, когда жидкая ванна расплава существует по всей длине ка-

нала реза, и нестационарный, характеризуемый периодическим выносом расплавленного металла из зоны обработки [6–9]. Стационарный режим резки характеризуется тем, что скорости плавления металла в направлении реза и удаления расплавленного металла в каждом сечении канала равны. При таком режиме достигается наибольшее качество поверхности реза.

При меньших скоростях газолазерной резки имеет место нестационарный, т.е. неустановившийся характер разрушения. Перед движущимся лазерным лучом образуется расплавленный участок, удаляемый газовой струей, причем этот процесс носит периодический релаксационный характер. В этом случае поверхность реза имеет характерную бороздчатую структуру [6–9].

Типичная профилограмма поверхности реза представлена на рис. 1, параметры микрогеометрии исследованных поверхностей – в табл. 2. Ба-

Таблица 2. Параметры шероховатости и волнистости поверхности реза

№ образца	x, мм	Ra , мкм	Rt , мкм	Rp , мкм	R_{10z} , мкм	RSm , мкм	tm	v	r_m , мм	Δ	μ	Wt , мкм	WSm , мм
1	0.5	2.5	18	8.5	10.8	250	0.52	2.5	0.63	0.037	0.53	–	–
	1.5	1.1	9	4.0	6.8	238	0.42	2.0	0.80	0.017	0.56	–	–
	2.5	1.3	11	4.5	6.6	250	0.45	2.1	0.40	0.040	0.59	–	–
2	0.5	1.8	17	7.5	9.5	250	0.38	2.2	0.38	0.069	0.54	10	2.0
	1.5	1.2	11	5.0	7.8	250	0.38	2.1	0.58	0.030	0.50	–	–
	2.5	1.2	10	4.8	6.8	250	0.48	2.8	1.23	0.011	0.53	10	2.7
3	0.5	1.7	13	6.0	7.2	250	0.50	2.5	1.03	0.017	0.56	–	–
	1.5	1.2	9	4.5	6.2	250	0.50	2.7	0.79	0.015	0.55	10	2.5
	2.5	1.9	16	7.5	11.4	263	0.50	2.9	0.33	0.062	0.52	10	2.5
4	0.5	1.3	12	5.0	6.3	250	0.44	2.4	0.57	0.030	0.58	10	2.7
	1.5	1.2	9	4.0	6.0	220	0.46	2.1	0.78	0.017	0.56	10	2.7
	2.5	1.7	13	6.5	9.4	250	0.41	2.1	0.66	0.030	0.50	10	2.7

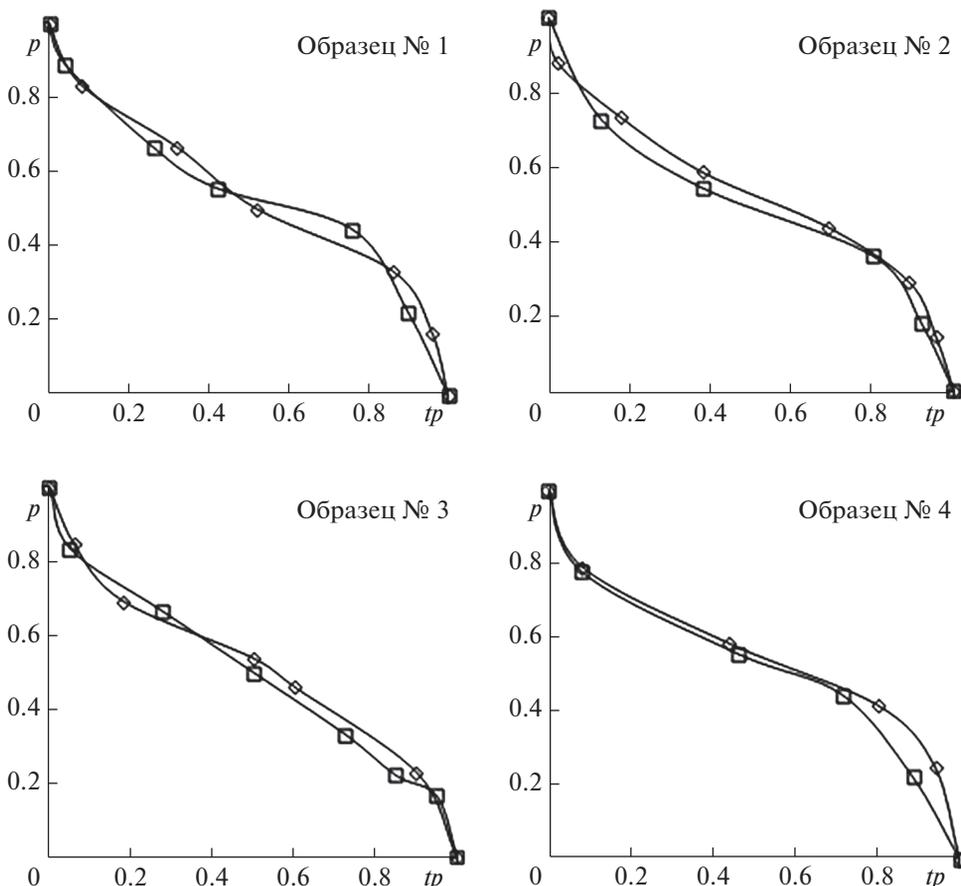


Рис. 2. Опорные кривые: \diamond расстояние от верхней поверхности реза $x = 0.5$ мм и \square $x = 1.5$ мм.

зовая длина l_r принята равной 0.8 мм, в соответствии с рекомендациями [3], исходя из величин параметра Ra (практически для всех исследованных образцов $Ra < 2$ мкм). Соответственно, длина оценки l_n принята равной пятикратной базовой длине, т.е. $l_n = 4$ мм.

Как видно из рис. 1, на поверхности газолазерного реза прослеживаются два вида отклонений от идеальной формы – длинноволновые (волнистость) с отношением шага к высоте более 50, и коротковолновые (шероховатость) с отношением шага к высоте менее 50. Однако на некоторых образцах четко выраженной волнистости не наблюдалось (табл. 2).

Несмотря на то, что механизмы образования шероховатости и волнистости при газолазерной резке и механической обработке различны, высотные параметры шероховатости исследованных образцов соответствуют типичным значениям высотных параметров таких видов механической обработки, как торцевое фрезерование ($Ra = 1.25-5$ мкм) или плоское шлифование ($Ra = 0.3-5$ мкм) [3, 13]. Они также близки к мини-

мальным значениям высотного параметра шероховатости, полученным в работе [6] $R_{10z} \sim 10$ мкм.

Абсолютные r_m и относительные r_m/Rt величины радиусов кривизны вершин выступов шероховатости, значения параметров степенной аппроксимации начального участка опорных кривых v и tm также в целом согласуются с соответствующими величинами для указанных выше механических методов обработки [13].

Вид опорных кривых (рис. 2) свидетельствует о практически симметричном распределении материала по высоте шероховатого слоя. Можно заключить, что на поверхности отсутствуют аномально высокие выступы и аномально глубокие впадины. Об этом же свидетельствуют величины параметра μ профиля поверхности реза, предложенного в работе [10]. Они близки к величине $\mu = 0.5$ (симметричный профиль), немного превышая ее. Такие поверхности обладают повышенной жесткостью и износостойкостью, хорошей маслоемкостью, т.е. имеют совокупность положительных эксплуатационных свойств.

Таблица 3. Соотношения параметров шероховатости поверхностей после механической обработки и газолазерной резки

Соотношения параметров	Вид обработки поверхности	
	механическая обработка [14, 15]	газолазерная резка
Rt/Ra	5.5–6.8	8.23 ± 0.48
Rp/Ra	2.8–3.4	3.76 ± 0.18
R_{10z}/Ra	4.0–5.0	5.32 ± 0.44
Rt/R_{10z}	1.4	1.56 ± 0.12
RSm/Ra	40–120	173.4 ± 23.8

Для полноты анализа представляет интерес сопоставить корреляционные связи различных параметров шероховатости для поверхностей после механической обработки и после газолазерной резки. Подобное сопоставление приведено в табл. 3 и на рис. 3.

Из анализа табл. 3 и рис. 3 следует, что, несмотря на различную природу шероховатости после механической обработки и после газолазерной резки, корреляционные соотношения соответствующих параметров в обоих случаях близки, хотя для шероховатости поверхности после газолазерной резки соответствующие величины в целом несколько больше, чем для поверхностей после механической обработки.

Исследования микроструктуры

Исследования микроструктуры сталей в зоне термического влияния при газолазерной резке проводились в ряде работ, например, [16–18]. Отмечается, что для сталей, испытывающих при на-

греве и охлаждении фазовые превращения, зона термического влияния имеет слоистое строение. Выделяются следующие участки: зона закалки, в которую входит закалка из жидкой фазы и из твердой фазы и зона отпуска (для предварительно закаленных сталей). Зона закалки отличается высокой устойчивостью к действию химических травителей и на оптических изображениях выглядит светлой.

Между зоной закалки и основным металлом располагается переходная зона или зона отпуска. На этом участке возможно понижение микротвердости, связанное с распадом мартенсита и образованием структур отпуска – троостита или сорбита. Степень разупрочнения стали в зоне отпуска и ее протяженность зависят от режимов газолазерной резки. Чем меньше по длительности будет термическое воздействие, тем выше твердость стали в зоне отпуска [17].

Структурные превращения, проходящие в зоне термического влияния, могут изменить свойства материала, в частности, привести к дополни-

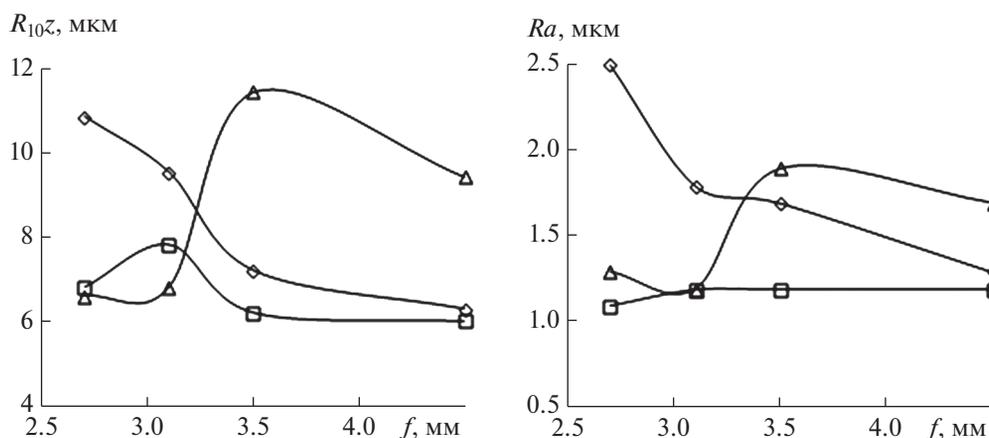


Рис. 3. Параметры шероховатости поверхности при различных положениях перетяжки фокуса относительно верхней поверхности образца: \diamond – расстояние от верхней поверхности реза $x = 0.5$ мм, \square – $x = 1.0$ мм, \triangle – $x = 2.5$ мм.

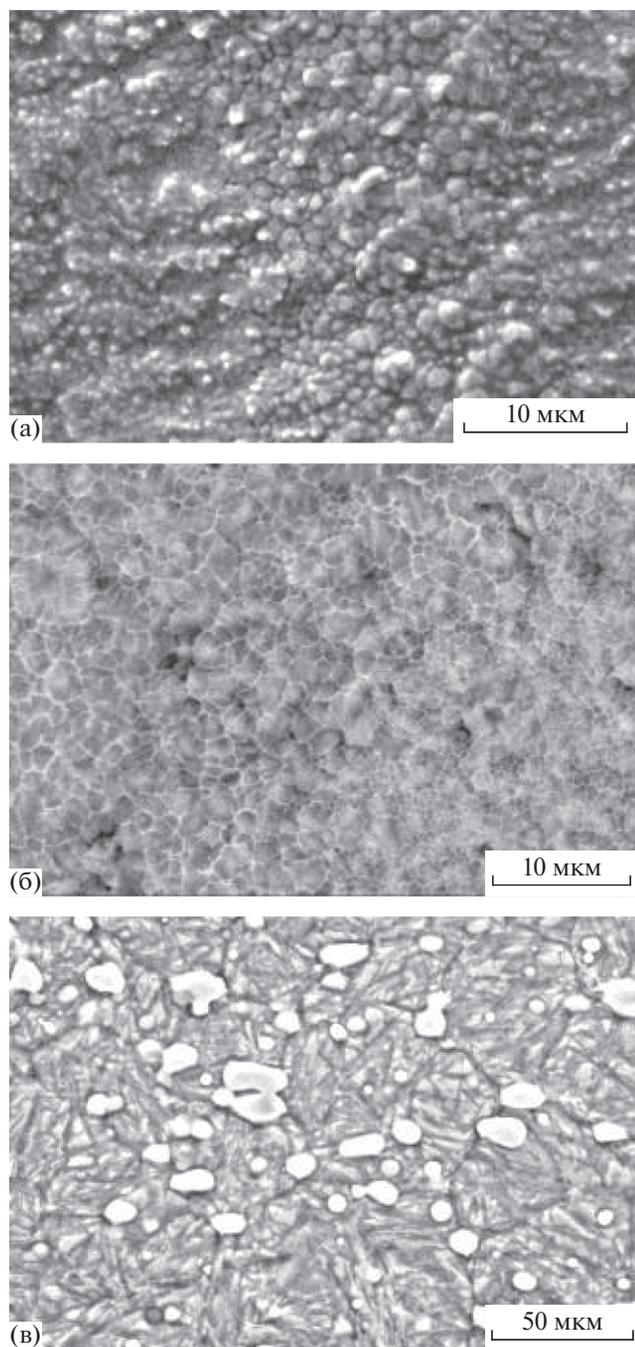


Рис. 4. РЭМ-изображения: поверхности реза (а); микроструктуры стали в зоне закалки из жидкой фазы (б) и вне зоны термического влияния (в).

тельному упрочнению поверхностей реза [16–18]. Этот факт наряду с макро- и микрогеометрическими свойствами поверхности реза является одним из основных критериев, определяющих место лазерной обработки в технологическом процессе изготовления изделий и качество обработки.

РЭМ-изображение поверхности реза показано на рис. 4а. Видно, что на микроуровне поверхность реза представлена каплевидной структурой, характерной для поверхностей, формирующихся при свободной кристаллизации. Поверхностные дендриты растут в виде сферолитов. Отсутствует направленность в росте кристаллов по отношению к внешнему тепловому потоку.

На рис. 4б показана микроструктура стали в зоне закалки из жидкой фазы (продольный шлиф). Сталь имеет ячеистое строение со средним размером дендритных ячеек 1–3 мкм, по границам ячеек выделяются эвтектические карбиды в виде тонких прослоек. Сплавы с таким типом морфологии кристаллической структуры, как правило, обладают улучшенными механическими свойствами [16–18].

Многими исследователями изучались вопросы влияния условий кристаллизации на размер дендритной ячейки. В частности, в работе [19] для быстрорежущей стали дана зависимость между скоростью охлаждения расплава $v_{\text{охл}}$ и размером дендритной ячейки d , мкм, образующейся при этих условиях кристаллизации: $d = 59v_{\text{охл}}^{-0.34}$.

Используя эту зависимость, несложно оценить среднюю скорость охлаждения расплава в зоне закалки из жидкой фазы при газолазерной резке. Она составляет около 0.6×10^4 °C/с в областях, где размер дендритной ячейки $d = 3$ мкм и 1.6×10^5 °C/с при $d = 1$ мкм. В зоне закалки из жидкой фазы произошла высокоскоростная перекристаллизация поверхностных слоев реза на глубину до 35–40 мкм (рис. 5).

На рис. 4в представлено РЭМ-изображение микроструктуры быстрорежущей стали Р6М5 вне зоны термического влияния. После традиционной термообработки, заключающейся в объемной закалке и трехкратном отпуске, сталь имеет структуру мартенсита и карбидов, микротвердость 9100 ± 190 МПа. Сравнивая микроструктуру стали в зоне закалки из жидкой фазы и вне зоны термического влияния, можно отметить, что при повторном плавлении и высокоскоростной кристаллизации значительная часть карбидов растворяется в металлической матрице, упрочняя ее. Сталь в зоне закалки из жидкой фазы имеет повышенную микротвердость $10\,400 \pm 200$ МПа.

Протяженность зоны закалки из твердой фазы 65–70 мкм (рис. 5). Нижняя граница зоны закалки из твердой фазы определяется нагревом до температуры точки A_{c1} , при которой в стали образуется аустенит. Для быстрорежущей стали марки Р6М5 эта температура равна 820 °C. В этой зоне произошла повторная закалка металлической

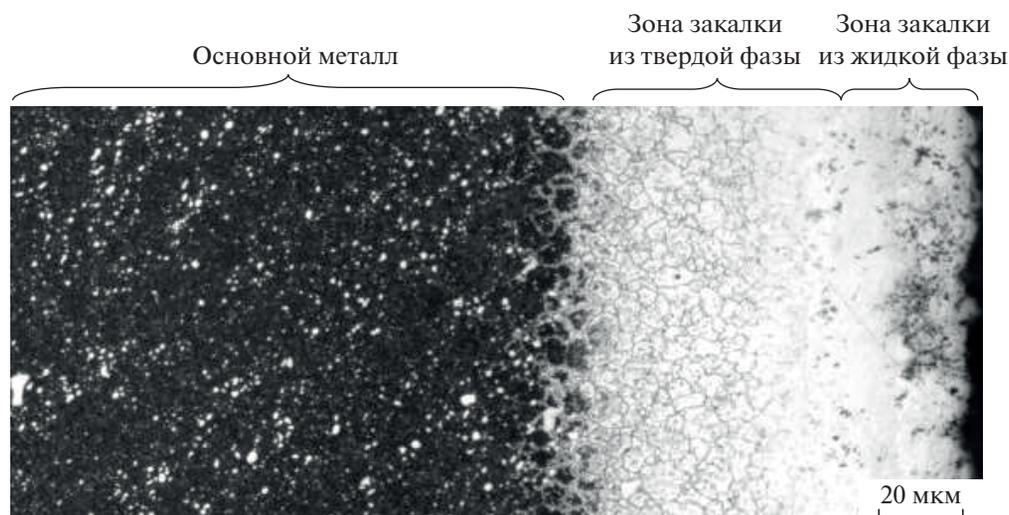


Рис. 5. Микроструктура стали Р6М5 в зоне термического влияния (поперечный шлиф). Оптическое изображение.

матрицы. Сталь имеет также повышенную микротвердость $10\,600 \pm 160$ МПа.

Зона отпуска образуется при нагреве стали ниже точки A_{c1} в интервале температур $820\text{--}620^\circ\text{C}$. Нижняя граница этого интервала соответствует теплостойкости стали Р6М5. Как показали проведенные исследования, кратковременный отпуск в интервале температур $820\text{--}620^\circ\text{C}$ не привел к распаду мартенсита. На изучаемых образцах между зоной закалки и основным металлом не выявлено участков с изменениями в микроструктуре и пониженной микротвердостью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для исследованных образцов поверхностей быстрорежущей стали после газолазерной резки значения основных параметров шероховатости соответствуют типичным средним значениям аналогичных параметров для поверхностей после таких видов механической обработки, как точение или плоское шлифование. Во многих случаях такие поверхности могут использоваться без последующей чистовой обработки.

При тепловом воздействии лазерного излучения в быстрорежущей стали формируется зона закалки протяженностью до 110 мкм с повышенной микротвердостью до $10\,600 \pm 160$ МПа. Газолазерная резка не привела к распаду мартенсита в зоне нагрева $A_{c1}\text{--}620^\circ\text{C}$, переходная зона или зона отпуска не выявлена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клепиков В.В., Порошин В.В., Голов В.А. Качество изделий. М.: МГИУ, 2008. 288 с.
2. Дунин-Барковский И.В., Карташова А.Н. Измерение и анализ шероховатости, волнистости и некруглости поверхности. М.: Машиностроение, 1978. 232 с.
3. Уайтхауз Д. Метрология поверхностей. Принципы, промышленные методы и приборы. Долгopудный: Издательский Дом "Интеллект", 2009. 472 с.
4. Thomas T.R. Rough surfaces. London: Imperial College Press, 1999. 278 p.
5. Григорьев А.Я. Физика и микрогеометрия технических поверхностей. Минск: Беларуская навука, 2016. 247 с.
6. Оришич А.М., Фомин В.М. Актуальные проблемы физики лазерной резки металлов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 176 с.
7. Sobih M., Crouse P.L., Li L. // Applied Physics A: Materials Science and Processing. 2008. V. 90(1). P. 171. <https://doi.org/10.1007/s00339-007-4247-7>
8. Li L., Sobih M., Crouse P.L. // CIRP Annals. 2007. V. 56(1). P. 193. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2007.05.047>
9. Karatas C., Keles O., Uslan I., Usta Y. // J. Materials Processing Technology. 2006. V. 172(1). P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.08.017>
10. Измайлов В.В., Новоселова М.В. // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия "Технические науки". 2020. № 3(7). С. 5. <https://doi.org/10.46573/2658-5030-2020-3-5-13>
11. Комбалов В.С. Оценка триботехнических свойств контактирующих поверхностей. М.: Наука, 1983. 136 с.
12. Сулов А.Г., Федоров В.П., Горленко О.А. Технологическое обеспечение и повышение эксплуатационных свойств деталей и их соединений. М.: Машиностроение. 2006. 448 с.

13. Рыжов Э.В. Технологические методы повышения износостойкости деталей машин. Киев: Наукова думка, 1984. 272 с.
14. Экслер Л.И. // Метрологические и технологические исследования качества поверхности. Рига: Зинатне, 1976. С. 37.
15. Дьяченко П.Е., Вайнштейн В.Э., Карпова Т.М. // Качество поверхности. М.: Изд. АН СССР, 1959. № 4. С. 3.
16. Безъязычный В.Ф., Семенов А.А. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. № 7. С. 35.
17. Афанасьева Л.Е., Барабонова И.А., Раткевич Г.В., Новоселова М.В., Гречишкин Р.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 12. С. 46.
<https://doi.org/10.7868/S0207352816100036>
18. Афанасьева Л.Е., Барабонова И.А., Зубков Н.С., Разумов М.С. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2009. № 7(649). С. 36.
19. Benyounis K.Y., Fakron O.M., Abboud J.H. // Materials and Design. 2009. V. 30. № 3. P. 674–678.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.05.030>

Microtopography and Microstructure of High-Speed Steel Surface after Gas Laser Cutting

L. E. Afanasieva^{1,*}, V. V. Izmailov¹, M. V. Novoselova¹

¹Tver State Technical University, Tver, 170026 Russia

*e-mail: ludmila.a@mail.ru

The results of experimental studies of the surface roughness and microstructure of high-speed steel P6M5 after gas laser cutting are presented. It has been shown that the surface roughness parameters of the studied samples correspond to typical values of the surface roughness parameters after such types of machining as face milling or flat grinding. During gas laser cutting, a quenching zone with a length of up to 110 μm was formed in the near-surface layer, which has an increased microhardness up to 10600 ± 160 MPa. Short-term tempering in the temperature range $A_{c1}-620^\circ\text{C}$ did not lead to the decomposition of martensite, the transition zone or tempering zone was not identified.

Keywords: roughness, waviness, surface, high-speed steel, gas-laser cutting, microstructure, heat-affected zone.

УДК 537.533.35:621.382

МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТЕНАСЫЩЕННЫХ ПОРОД В РЭМ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

© 2021 г. В. А. Кузьмин*

Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, 119333 Россия

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

Поступила в редакцию 07.07.2020 г.

После доработки 18.09.2020 г.

Принята к публикации 28.09.2020 г.

Показаны методика и результаты микроструктурных исследований в растровом электронном микроскопе образцов карбонатных пород натурной фильтрационной модели одного из пластов нефтегазоконденсатного месторождения. На основе проведенных исследований дан сравнительный анализ параметров порового пространства в образцах и показана эффективность анализируемой керновой модели с точки зрения минимизации фильтрационных “скачков” на контактах образцов.

Ключевые слова: растровый электронный микроскоп, керновая модель, фильтрация, катодолуминесценция, породы, поровое пространство, цифровая модель керна.

DOI: 10.31857/S1028096021050125

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы проблема более эффективной разработки нефтяных и газовых месторождений приобрела еще большую актуальность в связи с увеличением количества залежей с трудноизвлекаемыми запасами, в частности, с карбонатными коллекторами, отличающимися повышенной неоднородностью.

Эффективность добычи на месторождениях зависит от многих причин, в том числе от правильного выбора метода разработки. При отработке технологий проводят моделирование пластовых процессов по вытеснению углеводородов с конкретными рабочими агентами на реальном керновом материале. Отбор представительного керна, на основе которого формируют модель пласта, осуществляется с учетом петрофизических и литологических особенностей моделируемого пласта. Недостатком такой относительно разнородной для порового пространства модели является резкая фильтрационная неоднородность контактов образцов. Фильтрационные эффекты в породах исследованы многими авторами, однако детально влияние особенностей строения порового пространства изучено недостаточно [1–5].

Как правило, при формировании пластовых керновых моделей для натуральных экспериментов по фильтрации микроструктурные особенности порового пространства не учитывают. В настоящей работе на примере пород Вуктыльского нефтегазоконденсатного месторождения (ВНГМ) по-

казана методика учета микроструктурных особенностей порового пространства для минимизации нежелательных фильтрационных эффектов во время экспериментов по моделированию. Для этого образцы керна, отобранные для модели с учетом литологических и петрофизических характеристик, были изучены в электронном микроскопе, и на основании полученных данных разнородных и пространственных параметров порового пространства было проведено их сопоставление. Проводили математическое моделирование на основе “цифрового керна” (E-Core technology, Virtual/digital core laboratory, Digital rock physics) [7–9]. Основу подхода к виртуальному керну составили детальная характеристика геометрии порового пространства породы и математическое моделирование физики исследуемого процесса.

МЕТОДИКА

Для детального анализа особенностей порового пространства пород были применены прямые количественные методы определения размеров пор на основе интегральной катодолуминесценции [10]. Был использован растровый электронный микроскоп (РЭМ) SUPRA 50 VP (фирма Карл Цейс) с разрешением 1.0 нм, оборудованный энергодисперсионным спектрометром INCA Endergy (фирма Oxford Instruments) для анализа элементного состава. Для проведения сравнительного анализа модели, составленной из разных образцов, были применены электронно-

Таблица 1. Основные петрофизические характеристики исследованных образцов

№ образца	Длина, см	Абсолютная проницаемость, мД	Открытая пористость, %
1	4.0	269.18	19.2
2	4.5	226.78	17.7
3	5.5	195.94	18.8
4	6.0	168.95	17.4
5	3.0	168.11	17.8
6	3.0	122.15	16.9

микроскопические методы исследования, позволяющие в режиме детектирования вторичных электронов и катодолюминесценции детально исследовать микростроение прямым методом и получить на основе статистических подсчетов микроструктурные параметры порового пространства. С помощью рентгеновского микроанализатора, встроенного в микроскоп, был изучен минеральный состав породообразующих компонентов образцов модели.

Для определения средних значений микроструктурных параметров емкостного пространства применяли специально разработанные алгоритмы программного анализа статистических данных по РЭМ-изображениям [11]. Алгоритмы создавали на основе сеточной модели порового пространства с элементами канал–пора. По данным электронно-микроскопических измерений были рассчитаны усредненные значения важнейших параметров емкостного пространства, влияющих на коэффициент извлечения углеводородов при разработке месторождения, – отношение среднего диаметра пор к среднему диаметру каналов $\alpha = d_{\text{пор}}/d_{\text{кан}}$ и координационное число сеточной модели емкостного пространства $\beta_{\text{кч}} = N_{\text{кан}}/N_{\text{пор}}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе объектом исследования были образцы известняков одной из скважин ВНГМ в количестве шести штук, которые на основании литологических и петрофизических характеристик были отобраны для керновой модели пласта. Модель была предназначена для проведения фильтрационных экспериментов и изучения способов разработки нефтесодержащего пласта. Задачей комплексного исследования микростроения была проверка возможных пороговых эффектов на контактах образцов в керновой модели.

В [12] было детально рассмотрено влияние особенностей порового пространства на пороговые эффекты в низкопроницаемых керновых моделях в местах контакта образцов. Это дало возможность разработать критерии, позволяющие минимизировать пороговые эффекты, возникающие на контактах образцов в модели. Было показано, что наиболее важными микроструктурными

характеристиками, влияющими на неоднородность, являются усредненная величина отношения диаметров пор и каналов $d_{\text{пор}}/d_{\text{кан}}$ и параметр $\beta_{\text{кч}}$ – координационное число, которое определяет строение сетки капилляров и существенно влияет на характер формы кривых относительной фазовой проницаемости. Разработанная методика микроструктурных исследований была использована при анализе эффективности выбранного керна для высокопроницаемой модели пласта (ВМП), для которой образцы были уже отобраны и модель сформирована. При исследовании прежде всего решали задачу анализа степени подобия строения порового пространства в образцах ВМП, которая в высокопроницаемых породах в основном определяется пространственным строением поровой системы, размерными характеристиками пор и каналов, т.е. законом их распределения по размерам. Параметры, определяющие эти характеристики, существенно влияют на фильтрационные и добычные возможности породы и во многом определяют пороговые эффекты, возникающие на контактах образцов модели.

При анализе микростроения всего было исследовано шесть образцов пород: № 1, № 2, № 3, № 4, № 5, № 6. Общая длина колонки кернов в ВМП составляет 26.36 см. Известно, что абсолютная проницаемость образцов составляет от 122.15 до 269.18 мД, и коэффициент открытой пористости – от 16.9 до 19.2% (табл. 1). Образцы были исследованы в РЭМ. Микростроение изучали на сколах образцов, напыленных золотом. Образцы, согласно исследованиям, представляют собой мелкозернистые доломитизированные известняки с мелкими и средними по размеру порами.

На рис. 1 приведены электронно-микроскопические изображения образцов модели, на которых видно кристаллическое строение зерен известняков. Для наглядного сопоставления и анализа микростроения образцов модели на рис. 2 приведено схематичное изображение ВМП с использованием РЭМ-изображений, полученных в режиме детектирования вторичных электронов.

Результаты электронно-микроскопических исследований и рентгеновского микронзондового анализа показали, что все образцы ВМП являются карбонатными разновидностями известняков

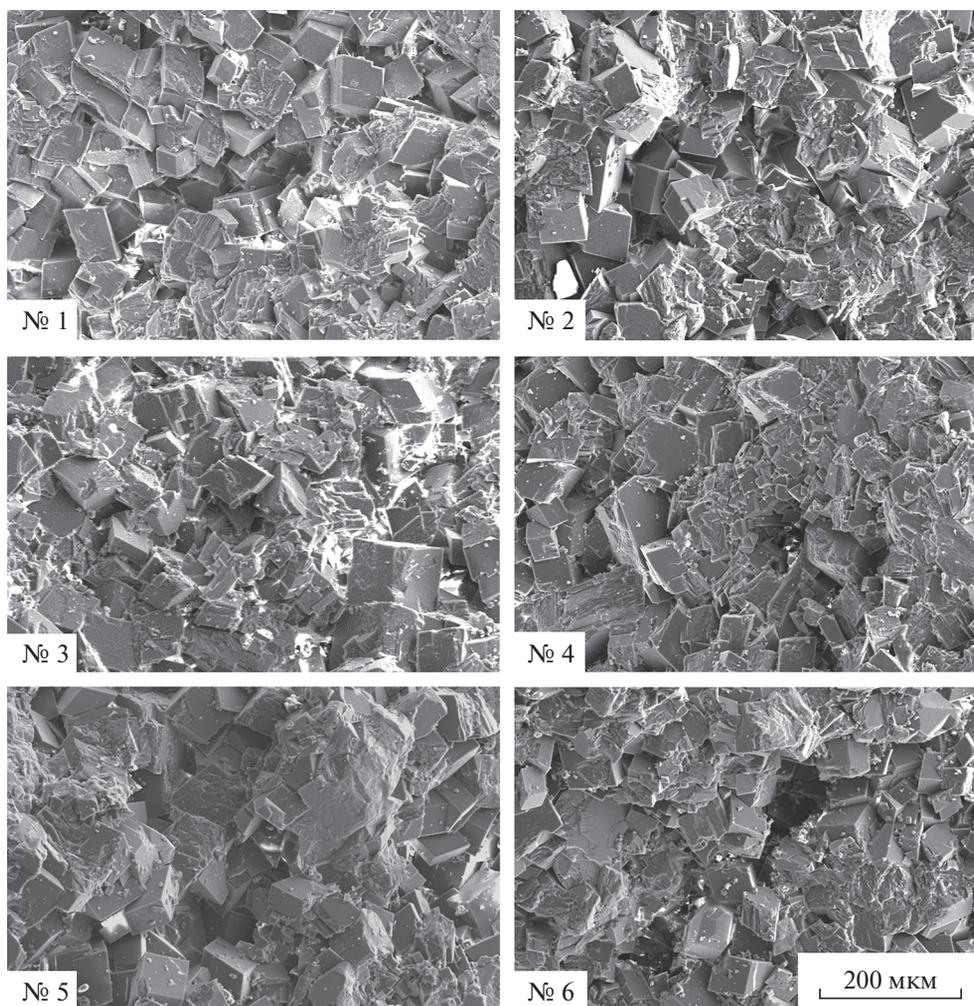


Рис. 1. Микрокристаллическое строение образцов известняка в модели для фильтрационных экспериментов: № 1 – мелкозернистый, доломитизированный, мелкопористый; № 2 – мелкозернистый, доломитизированный; № 3 – мелкозернистый, доломитизированный, с нечеткой органогенной структурой; № 4 – мелкозернистый доломитизированный; № 5 – мелкозернистый, доломитизированный; № 6 – мелкозернистый, доломитизированный.

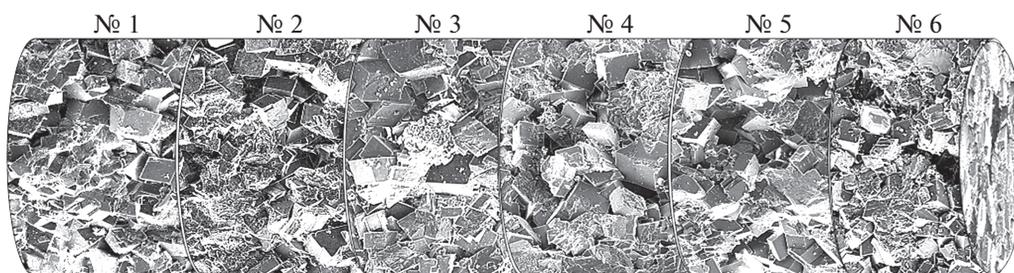


Рис. 2. Изменение микростроения модели на основе электронно-микроскопических изображений при электронном увеличении 300х.

доломитизированных. Породы во всех образцах мелкозернистые, т.е. размер их зерен в основном менее 100 мкм. Составы пород также очень схожи. Породы главным образом состоят из кальцита и вторичного перекристаллизованного доломита,

иногда с незначительным количеством нанобразований глинистых магнезиальных силикатов, преимущественно удлиненно-пластинчатой волокнистой гидрослюдой (рис. 3). Количество глинистого компонента незначительно – доли

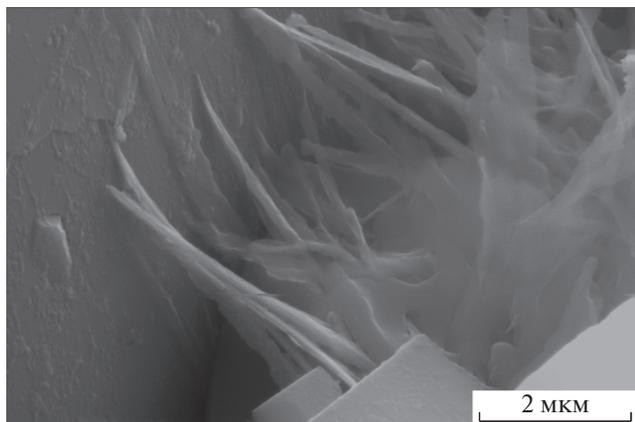


Рис. 3. Образец № 4: удлиненно-пластинчатая гидрофлюора в порах.

процента, и оно не оказывает существенного влияния на фильтрационно-емкостные свойства. Также в породе встречаются микроскопические образования органического вещества в виде частиц с повышенным содержанием углерода.

Проведенные микрозондовые рентгеноструктурные исследования минерального состава карбонатной матрицы по всем образцам указывают на карбонатный состав всех образцов. Преобла-

дает кальцит и идиоморфные кристаллы доломита в виде ромбоэдров, что свидетельствует об их вторичном происхождении и интенсивных вторичных процессах, прошедших в породе, которые способствовали развитию пористости. На рис. 4 в качестве примера показаны результаты анализа минерального состава образца № 4, приведены РЭМ-изображения анализируемого участка, полученные в режиме детектирования вторичных электронов, рентгеновские энергетические спектры породообразующих кристаллов кальцита и доломита, и в табл. 2 – данные элементного состава.

Такие исследования были проведены для каждого образца. Было установлено, что химический состав и микростроение образцов пород (размеры слагающих породу зерен) очень близки. Все породы состоят главным образом из кальцита и вторичного перекристаллизованного доломита в основном ромбоэдрической формы с преимущественным размером кристаллов 100–130 мкм. Кристаллы вторичного кальцита имеют четко выраженную индивидуальность, но встречаются редко и составляют не более 1–2%. Среди них преобладают кристаллы, которые отличаются хорошо развитыми гранями скаленоэдра. Иногда встречаются кристаллы призматического габитуса, которые характеризуются развитыми плоскостями гексагональной призмы. Основная породообразующая матрица представляет собой реликто-

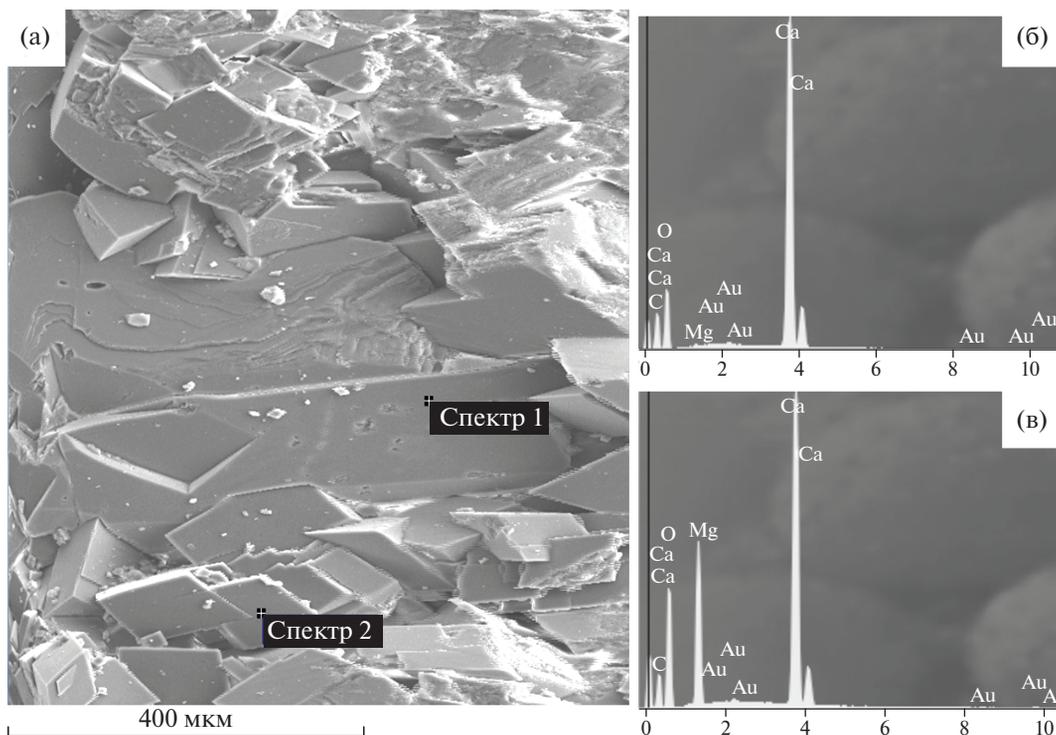


Рис. 4. Микрозондовое исследование образца № 3: а – РЭМ-изображение аутигенного кальцита и доломита, полученное в режиме детектирования вторичных электронов; рентгеновский энергетический спектр: б – кальцита (спектр 1); в – доломита (спектр 2).

вый кальцит с кристаллами призматической и изометрической формы, в которой присутствует вторичный аутигенный доломит, размер и форма которого показана на рис. 5.

Таким образом, можно констатировать, что породы во всех образцах модели относятся к известнякам доломитизированным. Участки с перекристаллизованным доломитом имеют идиоморфнозернистую структуру. Зерна представлены хорошо оформленными ромбоэдрическими разноориентированными кристаллами с гладкой поверхностью размером до 100 мкм. Вероятно, образование высокой пористости этих пород происходило в результате доломитизации и перекристаллизации исходной породы, что способствовало формированию вторичной очаговой пористости. Как результат, в исследованных образцах существует хорошо связанная система относительно крупных межзерновых поровых каналов, способная обеспечить хорошую фильтрацию, что подтверждает высокая проницаемость образцов.

Таблица 2. Данные рентгеновского микроанализа (мас. %)

Спектр	С	О	Mg	Ca
Спектр 1	22.70	53.73	0.15	23.42
Спектр 2	20.84	55.30	9.06	14.80

АНАЛИЗ КРИТЕРИЕВ ГРАНИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА ОБРАЗЦОВ МОДЕЛИ

Ранее в [12] были установлены критерии подбора образцов с учетом микроструктурных особенностей порового пространства. Было показано, что чем ближе значения этих микроструктурных параметров образцов, тем меньше будет пороговый скачок фильтрационных свойств собранной модели. В случае высокопроницаемых образцов помимо этих параметров необходимо, чтобы законы распределения пор по размерам во всех образцах ВМП были одинаковыми или схо-

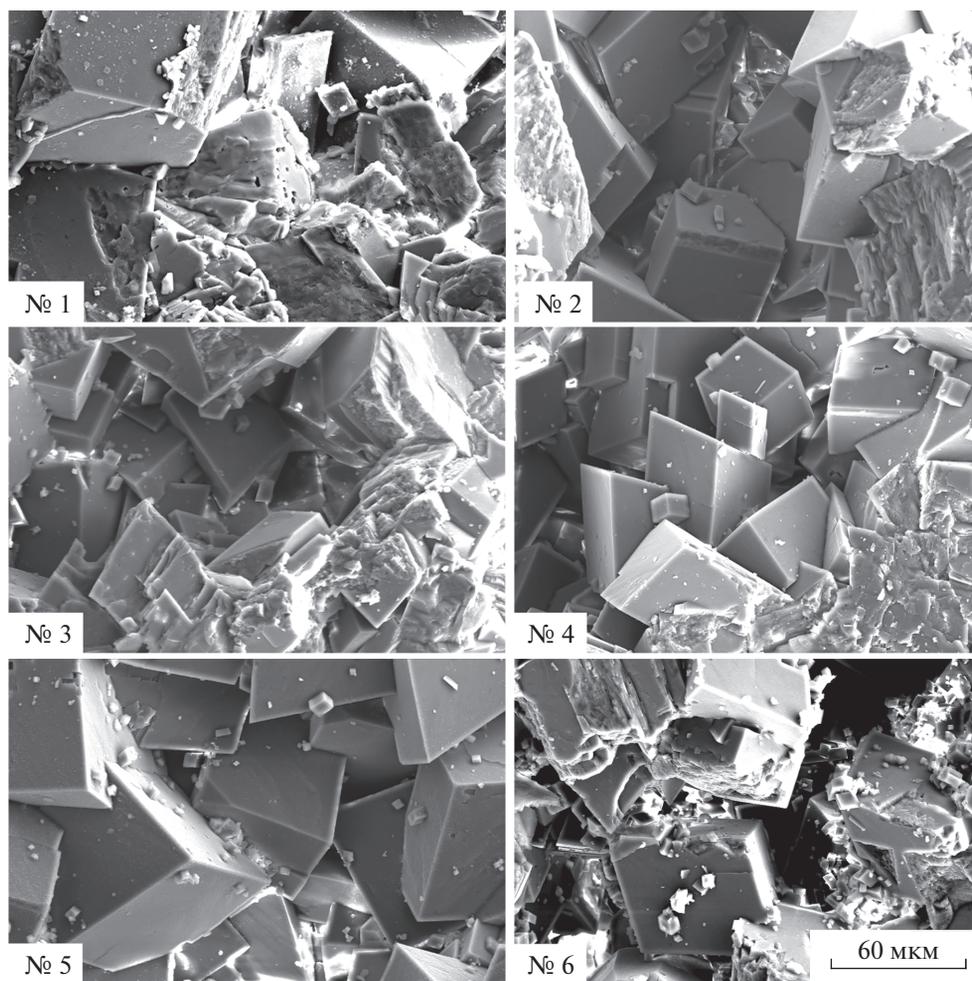


Рис. 5. Доломитизированные участки в образцах модели (вторичный аутигенный доломит).

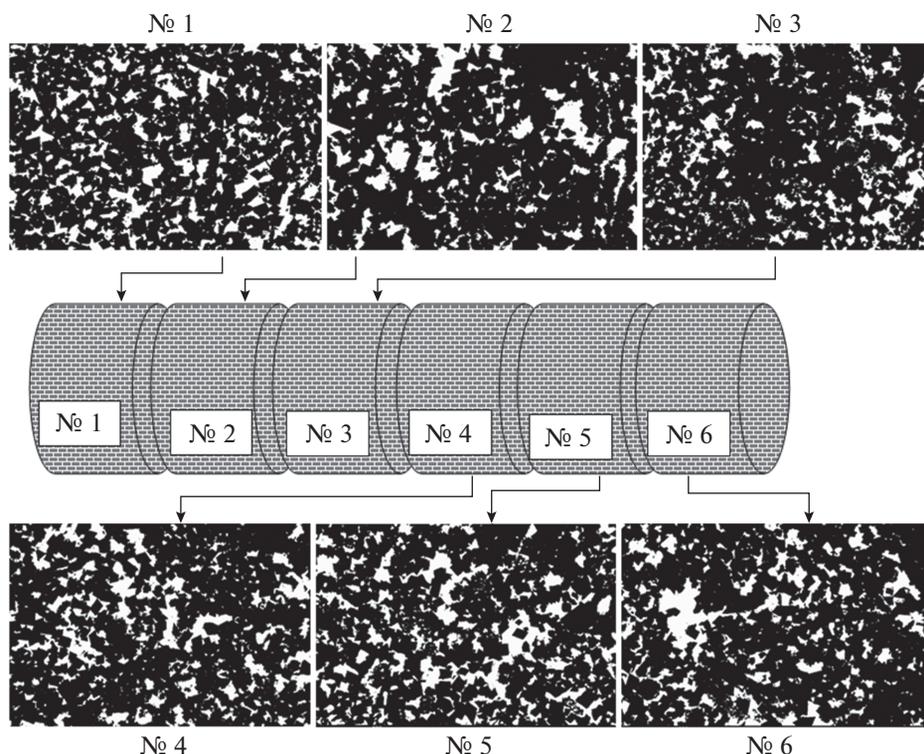


Рис. 6. Структура порового пространства в образцах модели для фильтрационных экспериментов (катодоллюминесцентный метод, электронное увеличение 100×).

жими. Литолого-петрофизические характеристики также должны учитываться. С учетом этого было вычислено допустимое значение $d_{\text{пор}}/d_{\text{кан}} = 3$ для образцов модели, которое было определено как максимальное граничное значение этого параметра для объединения образцов в группы при составлении модели. В случае высокопроницаемых пород эта величина будет еще меньше. Поэтому ее можно применить и как граничное значение для образцов ВМП, при котором величина $d_{\text{пор}}/d_{\text{кан}}$ не должна различаться более чем на три единицы. Аналогично, координационное число не должно превышать три–четыре единицы. Для сопоставления распределения пор по размерам в образцах были построены гистограммы (рис. 6).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА МЕТОДОМ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В РАСТРОВОМ ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ

В ходе исследований в РЭМ микростроения образцов ВМП было установлено, что поровая система во всех образцах образована в результате диагенетической перекристаллизации, доломитизации-перекристаллизации и благоприятна для фильтрации. Поры и каналы представляют собой промежутки угловатой формы между гра-

нями кристаллов кальцита и доломита, составляющими основную массу породы. Визуализация порового пространства в образцах модели с помощью катодоллюминесцентной методики (рис. 6) показала, что поры распределены в объеме образцов относительно равномерно. Это благоприятный фактор для применения отобранных образцов в модели, несмотря на то что имеются некоторые различия плотности распределения в образцах.

Для количественного сопоставления структурных параметров электронно-микроскопические катодоллюминесцентные изображения порового пространства были обработаны специальной компьютерной программой для подсчета микроструктурных параметров “цифрового ядра” [8]. Основные результаты количественного анализа параметров порового пространства по шести образцам ВМП сведены в табл. 3. Как видно из таблицы, во всех образцах ВМП координационное число изменяется в пределах от минимального значения 4.34 в образце № 2 до максимального 4.74 в образце № 3. Разница Δ составляет 0.4 при допустимом значении три–четыре единицы. Среднее отношение диаметра пор и каналов в образцах модели $d_{\text{пор}}/d_{\text{кан}}$ минимально (11.9) в образце № 6 и максимально (14.5) в образце № 5, т.е. $\Delta = 2.6$ при допустимом значении 3.

Таблица 3. Параметры цифровой модели образцов

№ образца	Средний эквивалентный диаметр пор и каналов, мкм	Средний периметр пор и каналов, мкм	Проницаемость (расчетная), Д	Координационное число, $N_{\text{кан}}/N_{\text{пор}}$	Средний диаметр каналов, мкм	Средний диаметр пор, мкм	Среднее отношение $d_{\text{пор}}/d_{\text{кан}}$
1	50.27	159.22	0.235	4.49	6.47	88.27	13.6
2	52.54	171.67	0.220	4.34	6.32	89.67	14.2
3	37.19	111.66	0.195	4.74	4.84	69.52	14.4
4	37.19	111.66	0.165	4.74	4.84	69.52	14.4
5	58.83	199.48	0.180	4.35	7.25	105.09	14.5
6	42.50	154.98	0.127	4.39	6.10	72.50	11.9

Таким образом, анализ этих параметров показывает очень близкие значения координационного числа поровой системы во всех образцах ВМП. Приведенные на рис. 7 гистограммы распределения пор и каналов по размерам имеют вид унимодального и бимодального (близкого к унимодальному) распределения с левой асимметрией, характерной для средне- и высокопроницаемых пород. Гистограммы распределения долевого объема пор по размерам, особенно диапазон фильтрующих пор и каналов, также очень близки. Для сопоставления они размещены на одном графике (рис. 7), из которого видно, что для гистограмм, имеющих унимодальный вид, максимум находится в области 80–200 мкм (образец № 3), 200–400 мкм (образцы № 4, № 5, № 6). В образцах № 1 и № 2 наблюдается слабовыраженное бимодальное распределение с пиками в области 80–200 мкм и дополнительным пиком 400–800 мкм, что связано с небольшим увеличением количества относительно крупных сводовых пор. Это означает, что максимум емкостных объемов находится в диапазоне размеров от 80 до 400 мкм

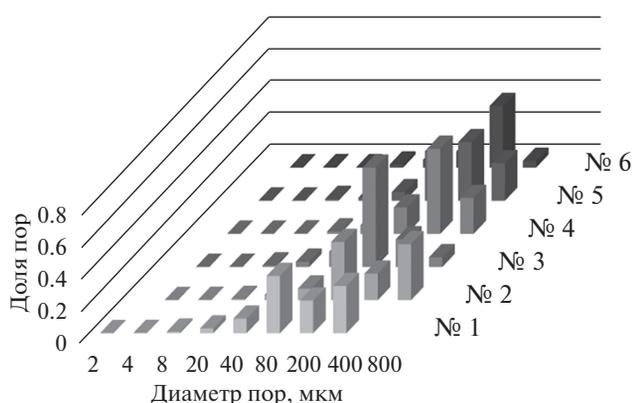


Рис. 7. Гистограмма долевого объема пор и каналов в образцах модели.

(в случае унимодального) и от 400 до 800 мкм (в случае бимодального) распределения, т.е. имеются различия. Однако для фильтрации более существенна роль каналов. Из таблицы параметров порового пространства следует, что средний размер каналов колеблется в очень небольших пределах — от 4.85 до 7.25 мкм. Поэтому распределение можно считать однотипными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате электронно-микроскопических исследований было установлено, что для высокопроницаемых образцов модели основными факторами, влияющими на фильтрационный скачок в зонах контактов, так же, как и для моделей с низкопроницаемыми образцами, являются параметры порового пространства — координационное число $\beta_{\text{кч}}$ и величина $d_{\text{пор}}/d_{\text{кан}}$. Помимо этих параметров, на фильтрационную неоднородность (возникновение перепадов давления) оказывает влияние также характер закона распределения пор по размерам. Это связано с тем, что в местах контактов крупные каналы со значительным вкладом в проницаемость могут не совпадать, т.е. прерываться.

Для анализируемой ядерной модели электронно-микроскопические исследования микростроения образцов, проведенные в РЭМ, показали, что по химическому составу, размеру зерен (кристаллитов), а также интенсивности вторичных процессов (доломитизации, перекристаллизации) породы в образцах очень близки. Практически все исследованные образцы карбонатных пород идентичны по микростроению и немного различаются по количеству крупных пор, что отражается в кривых распределения пор по размерам. В целом в структурах порового пространства во всех образцах ВМП наблюдаются очень близкие распределения пор по размерам, а для строения ячейки канал—пора характерно почти одно и

то же координационное число. Расчетные усредненные значения отношения $d_{\text{пор}}/d_{\text{кан}}$, полученные на основании прямых статистических измерений в электронном микроскопе, также очень близки.

Таким образом, близкие значения основных микроструктурных параметров порового пространства пород в образцах модели указывают на их принадлежность к одной группе, что позволяет прогнозировать минимальные пороговые эффекты при проведении фильтрационных экспериментов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Прогноз состояния ресурсной базы нефтегазового комплекса России на основе системных исследований перспектив нефтегазоносности природных резервуаров в карбонатных, терригенных и сланцевых формациях” (№ АААА-А19-119030690047-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. King F.H. Principles and Conditions of the Movement of Groundwater // U.S. Geological Survey. 19 Annu. Rep. 2. 1898. P. 59.
2. Арье А.Г. Физические основы фильтрации подземных вод. М.: Недра, 1984. 101 с.
3. Ребиндер П.А., Кусаков М.М., Зинченко К.Е. // Докл. АН СССР. 1940. Т. 28. № 5. С. 42.
4. Коробов К.Я., Антипин Ю.В. // Нефтяное хозяйство. 1968. № 8. С. 26.
5. Брилинг И.А. Фильтрация в глинистых породах. М.: Недра, 1984. 57 с.
6. Кузьмин В.А., Скибицкая Н.А. // Актуальные проблемы нефти и газа. 2018. Вып. 3(22). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2018-22.art37>
7. Dvorkin J., Walls J., Tutuncu A. et al. Rock Property Determination Using Digital Rock Physics. <https://www.researchgate.net/publication/240527365>
8. Мизгулин В.В., Штуркин Н.А., Нурканов Е.Ю., Кадушиников Р.М., Сафонов С.С. Метод трехмерного статистического анализа микроструктуры и порового пространства ядра по теневым изображениям с рентгеновского томографа / Тез. докл. III Науч.-практ. конф. “Математическое моделирование и компьютерные технологии в разработке месторождений”. Москва, 2010. С. 51.
9. Бетелин В.Б. Проблемы создания отечественной технологии “цифровое месторождение” // Междунар. конф. “Математика и информационные технологии в нефтегазовом комплексе”. Сургут, 2014. С. 15.
10. Kuzmin V.A. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2007. V. 1. № 6. P. 687.
11. Кузьмин В.А., Соколов В.Н. Использование компьютерного анализа РЭМ-изображений для оценки емкостных и фильтрационных свойств пород-коллекторов нефти и газа // Тез. докл. VII симп. по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел “РЭМ-93”. Черноголовка, 1993. С. 45.
12. Кузьмин В.А., Скибицкая Н.А. // Актуальные проблемы нефти и газа. 2018. Вып. 1(20). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2018-20.art41>
13. Большаков М.Н., Скибицкая Н.А., Кузьмин В.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2007. № 8. С. 108.

Microstructural Studies of Oil-Saturated Rocks in SEM During Modeling Filtration Processes

V. A. Kuzmin*

Oil and Gas Research Institute RAS, Moscow, 119333 Russia

*e-mail: kuzminva@mail.ru

The technique and results of microstructural studies in a scanning electron microscope of samples of carbonate rocks of a full-scale filtration model of one of the layers of an oil and gas condensate field are shown. Based on the studies carried out, a comparative analysis of the parameters of the pore space in the samples is given and the efficiency of the analyzed core model in terms of minimizing filtration “jumps” at the contacts of the samples is shown.

Keywords: scanning electron microscope, core model, filtration, cathodoluminescence, rocks, pore space, digital core model.

УДК 004.8;539.2

ТЕХНОЛОГИИ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА И МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ДВУМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. Д. Ю. Кирсанова^а, *, М. А. Солдатов^а, З. М. Гаджимагомедова^а,
Д. М. Пашков^а, А. В. Чернов^а, М. А. Бутакова^а, А. В. Солдатов^а

^аМеждународный исследовательский институт интеллектуальных материалов,
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: dkirs27@gmail.com

Поступила в редакцию 08.08.2020 г.

После доработки 25.10.2020 г.

Принята к публикации 30.10.2020 г.

В настоящее время важным актуальным направлением исследований в области двумерных (2D) материалов и их поверхностных характеристик является ускорение процесса поиска параметров синтеза новых структур, обладающих уникальными свойствами. Достигнутый уровень развития технологий искусственного интеллекта и особенно машинного обучения позволяет уже сейчас активно использовать эти методики для решения широкого круга задач, в том числе и в области наук о 2D-материалах. В настоящей работе приводятся описание современного состояния технологий искусственного интеллекта и его подраздела – машинного обучения. Представленный обзор литературы описывает возможности технологий машинного обучения для решения задач в области двумерных наноматериалов как на этапах компьютерного дизайна, так и химического синтеза, и диагностики полученных 2D-наноструктур и их поверхностей. Особое внимание уделено применению технологий машинного обучения для поиска новых 2D-материалов, обладающих заданными характеристиками, которые могут быть успешно использованы в целом ряде перспективных областей применения.

Ключевые слова: искусственный интеллект, машинное обучение, двумерные материалы, графен.

DOI: 10.31857/S1028096021050113

ВВЕДЕНИЕ

Двумерные наноструктуры занимают особое место среди наноматериалов. Важным этапом развития этой области явилось открытие графена и последовавшее за этим исследование его уникальных свойств [1]. Графеноподобные материалы благодаря своим уникальным характеристикам стали востребованными в самых разных областях, включая биомедицинские технологии [2]. Развернувшиеся широким фронтом исследования открыли пути для целого ряда инновационных применений [3]. В последнее время научный поиск в этой области не ограничивается только графеноподобными наноструктурами [4]. Крайне интересными свойствами обладают 2D-материалы для их использования в электрокаталитических процессах [5]. Не менее перспективными оказались двумерные нанокатализаторы и для фотокаталитических процессов восстановления CO₂ [6].

Важной чертой двумерных наноструктур с развитой поверхностью является возможность их использования в качестве высокочувствительных сенсоров [7]. Уникальные характеристики неко-

торых классов двумерных наноструктур позволяют использовать их в новых типах электрохимических аккумуляторов и топливных элементов [8]. Недавние исследования в области применения инженерии дефектов позволяют повысить эффективность 2D-фотокатализаторов для процессов органического синтеза [9]. В последнее время начаты активные исследования новых классов веществ – ван-дер-ваальсовых гетероструктур, основу для которых создают двумерные слои [10]. Весьма перспективными для практического инновационного применения могут оказаться такие новые классы двумерных материалов, как борофены (borophenes) [11] и Мксены (MXenes) [12]. Следует отметить, что в связи с особыми характеристиками двумерных наноструктур для их исследования разрабатываются различные специальные подходы, в том числе для нанодиагностики с использованием источников синхротронного излучения [13]. Запросы развития высокотехнологического сектора экономики диктуют потребность ускорения поиска новых двумерных материалов, и новая сквозная технология на основе искусственного интеллекта открывает существенные перспективы в этой области.

Другая сторона символического интеллекта и представления знаний в искусственных интеллектуальных системах связана с очевидным фактом — исключительная часть реальной информации, которая является входной для искусственных интеллектуальных систем является плохо обусловленной и систематизированной, носящей вероятностный и вероятностный характер. Одним из методов описания этой особенности символического интеллекта является нечеткая логика. Приемы и подходы, которые используются в нечеткой логике в настоящее время вышли далеко за рамки рассмотрения логики как таковой. Полувекковое развитие нечеткой логики в работе [18] дается самим ее основоположником Л. Заде и в работе [19] известных в этой области ученых Д. Дюбуа и А. Прадэ. Распространение идей и методов нечеткой логики в сфере искусственного интеллекта оказалось столь широким, что в настоящее время ее можно считать одним из “символов” не только символического, но и вычислительного искусственного интеллекта. Нечеткую логику, построенную на базе математического аппарата нечетких множеств, много раз подвергали улучшениям и расширениям, имеющим особое значение для систем искусственного интеллекта, например, для комплекснозначного представления данных [20] в направлении правдоподобного вывода на интуиционистских нечетких множествах [21], нечеткого аналитического [22] и нечеткого когнитивного [23] подходов к принятию решений.

Основное внимание в современных подходах представления знаний в интеллектуальных искусственных системах уделяется не столько самим принципам организации и формализации баз знаний как набору договоренностей онтологического характера, то есть обеспечению структурированности, связности, а затем процессу интерпретируемости, переносу знаний в машинный формат. Для этого широко используются многочисленные семейства дескрипционных логик [24], в том числе дескрипционных онтологий [25] и языков представления онтологий типа OWL (Web Ontology Language).

Гораздо более сложными представляются процессы и приемы сопоставления искусственных знаний реальной действительности, причем таким образом, чтобы с одной стороны воспроизводимые искусственные знания не отрывались от реальности, не строились на догадках и обладали свойствами, находящими подтверждение во внешнем мире. С другой стороны, необходимо чтобы правдоподобные рассуждения в искусственных интеллектуальных системах являлись прагматически пригодными и эффективными для их формального исполнения в вычислительных системах, имеющих в некоторых случаях, например, в автономных мобильных платформах, ограниченные вычислительные ресурсы. Для этого различные подходы правдоподобных рас-

суждений теории искусственного интеллекта используют различные способы описания и формального определения меры неопределенности информации, уверенности и убежденности в знаниях вместе со степенью правдоподобности самого процесса рассуждений. Трудно формализуемые понятия о неопределенности и неуверенности как начальные предпосылки исследовательского процесса породили значительное число математических направлений и подходов, аппарат которых стал впоследствии использоваться в теории искусственного интеллекта. В их числе классический и байесовский вероятностные подходы, теория свидетельств, теория вероятностей, интервальные неклассические вероятности, вероятностная логика, ситуационное и событийное исчисление, теорию пересматриваемых рассуждений, теорию аргументации, модели Крипке, мультиагентные и гранулярные вычисления, а также широкие классы правдоподобных систем логического вывода, построенных на индукции и абдукции. В условиях поступления больших объемов информации в искусственных интеллектуальных системах приобретает значение современное развитие методов теории аргументации как автоматическое экстрагирование и структуризация аргументов [26] и искусственная вычислительная аргументация [27].

Направления абстрактно-символического интеллекта, рассмотренные выше, относятся к так называемым “top-down” подходам в теории искусственного интеллекта. Не менее известными являются и “bottom-up” подходы, которые берут свое начало от задач изучения и моделирования нейробиологических принципов функционирования естественных организмов и мозга человека. Особенно известным и чрезвычайно распространенным на сегодняшнее время является аппарат искусственных нейронных сетей, который постоянно дополняется не только новыми техническими возможностями, но и постоянно подвергается пересмотру и приближению к имитации когнитивных и мыслительных способностей человека.

В настоящее время более важным является факт, что сам математический аппарат искусственных нейронных сетей, не претендуя на исключительную точность воспроизведения нейробиологических процессов, происходящих в естественных организмах, дополненный колоссальными вычислительными возможностями современных компьютеров и инфокоммуникационных сетей, может использоваться повсеместно в самых различных прикладных областях, где имеются задачи классификации объектов и распознавания образов.

Большой популярности искусственных нейронных сетей способствуют достаточно простые (если их рассматривать на начальном уровне) и понятные широкому большинству принципы их функционирования, огромное число научных и популярных статей, книг и руководств по созда-

нию, обучению и использованию искусственных нейронных сетей, а также множество реализаций их в виде программных модулей и библиотек, которые под силу использовать даже неспециалисту в области программирования. Действительно, принцип функционирования элементарного искусственного нейрона был изначально очень простым — взвешенная сумма входных числовых значений, передаваемая от рецепторов или искусственных синаптических связей предыдущего слоя, активирует простую скачкообразную пороговую функцию, которая либо передает, либо не пропускает дальнейшее распространение выходного значения от этого элемента следующим. Естественно, что один искусственный нейрон не мог адекватным образом решить задачи классификации множества объектов, кроме того требования наличия многих входов от различных сенсорных устройств-искусственных рецепторов дали основание для появления различных вариантов соединения искусственных нейронов в сетевые структуры, называемые топологиями искусственных нейронных сетей. Со временем усложнились и разнообразные виды пороговых функций, которые принято называть функциями активации искусственных нейронов. Сейчас искусственная нейронная сеть представляет собой массивно-параллельную распределенную систему обработки информации, суперкомпьютерные реализации которых могут насчитывать десятки миллионов искусственных нейронов с гораздо большим числом искусственных синаптических связей между ними. Очевидно, что прежде, чем использовать такую сеть, либо имеющую даже существенно меньший размер, необходимо, выбрав цель и представив желаемый конечный результат, приложить усилия, направленные на минимизацию неверных вариантов классификации, некорректного отбора образцов, несоответствующего действительности выбора альтернатив, формируемого выходом искусственной нейронной сети. В упрощенном понимании обучение искусственной нейронной сети — это процедура изменения весов и смещений сети, выполняемая в соответствии с некоторым алгоритмом обучения, и предназначенная для того, чтобы “научить” сеть давать конкретный ответ на конкретный набор входных данных. Алгоритмы обучения весьма важны, как в отношении точности выходной классификации, совместно с адекватностью их входам, так и в отношении вычислительной сложности, характеризующей затраты времени на процесс предварительного обучения сети.

Выбор общей архитектуры и алгоритмов обучения искусственных нейронных сетей по сей день остается достаточно нетривиальной задачей и требует от исследователя хотя бы начальных знаний во многих смежных с искусственным интеллектом областях, особенно математических навыков. Не всегда получается успешно решить основные задачи классификации, кластериза-

ции, распознавания образов на основе относительно простых архитектур и алгоритмов обучения искусственных нейронных сетей. В таких случаях прибегают к использованию сложных многоуровневых архитектур искусственных нейронных сетей, за счет чего появляется возможность представления входных данных под задачу на различных уровнях абстракции с помощью различных нелинейных вычислительных узлов-нейронов. Подчеркивание этого отличия фиксируется в названии группы методов машинного обучения, которые называются “глубоким обучением” и часто наличием сверхточной структуры искусственных нейронных сетей. Эта область машинного обучения использует многоуровневое представление функции, подлежащей обучению и имеющей зачастую множество параметров, а сам процесс обучения выполняется на больших данных для повышения точности классификации объектов либо прогнозирования процессов. Естественным последствием такого усложнения является существенное увеличение как технических ресурсов, так и временных затрат на обучение такой многоуровневой и разнородной на каждом из уровней архитектуры искусственной нейронной сети. С появлением соответствующих аппаратных компьютерных и эффективных вычислительных средств, технологии глубокого обучения искусственных нейронных сетей находятся сейчас на этапе подъема и значительного интереса во многих прикладных областях использования интеллектуальных искусственных систем.

Кроме этого, в современном мире активно используются методы машинного обучения, а особенно глубокого обучения, для решения широкого спектра задач как прикладного характера, так и научного. Машинное обучение является одной из областей искусственного интеллекта (рис. 2), которая получила мощный толчок к развитию благодаря возросшим вычислительным мощностям современной компьютерной техники и наличию большого количества данных.

Задачей, которую решают методы машинного обучения, является нахождение неизвестной зависимости в данных, которые называют обучающей выборкой. Обучением называется процесс нахождения алгоритма, который аппроксимировал бы неизвестную зависимость оптимальным образом. Среди методов машинного обучения можно выделить три основных типа:

1. Обучение с учителем. Для данного типа методов обучающая выборка представлена парами “объект—ответ”. Основными задачи методов обучения с учителем являются:

а) классификация — случай, когда множество ответов является конечным; б) регрессия — случай, когда множество ответов бесконечно (вещественные числа).

2. Обучение без учителя. В этом случае обучающая выборка является только множество объектов. Среди типичных задач обучения без учителя:

а) кластеризация – разбиение выборки на несколько непересекающихся множеств;

б) сокращение размерности – представление обучающей выборки в пространстве меньшей размерности;

в) визуализация данных – отображение данных в виде графиков на плоскости и другие.

3. Обучение с подкреплением. Метод машинного обучения, называемый агентом, обучается через взаимодействие с окружающей его средой. Агент в ходе обучения учится действовать так, чтобы максимизировать потенциальный выигрыш.

К алгоритмам обучения с учителем относятся:

1. Байесовский классификатор [28] основан на применении теоремы Байеса. После нахождения апостериорных вероятностей классов для рассматриваемого объекта, описанного набором признаков, алгоритмом выбирается наиболее вероятный класс в качестве ответа. Используется в основном для задач классификации.

2. Метод опорных векторов [29, 30] строит оптимальную разделяющую гиперплоскость в пространстве параметров обучающей выборки. Является хорошим методом для решения задач классификации, но также используется и для задач регрессии.

3. Дерево решений [31] является древовидной структурой, предназначенной для принятия решений. Деревья решений состоят из решающих правил, по которым происходит ветвление, причем в первую очередь выбираются признаки с минимальной энтропией. Метод может быть использован как для классификации, так и для регрессии.

4. Метод k -ближайших соседей [32] является простым метрическим алгоритмом классификации. Объекту ставится в соответствие тот класс, объектов которого находится больше всего среди k ближайших соседей. Метод может использоваться и для задач регрессии, в этом случае объекту присваивается среднее значение k ближайших соседей.

Примером алгоритмов обучения без учителя являются:

1. Алгоритм k -средних (k -means) [33] является итеративным алгоритмом кластеризации, который относит объект к тому кластеру, чей центр ближе. Центры кластеров пересчитываются в конце каждой итерации.

2. Метод главных компонент (PCA) [34, 35] является одним из основных методов для решения задачи уменьшения размерности, который строит новые компоненты теряя наименьшее количество информации. Главные компоненты могут быть найдены путем сингулярного разложения матрицы (SVD-разложение) объектов-признаков.

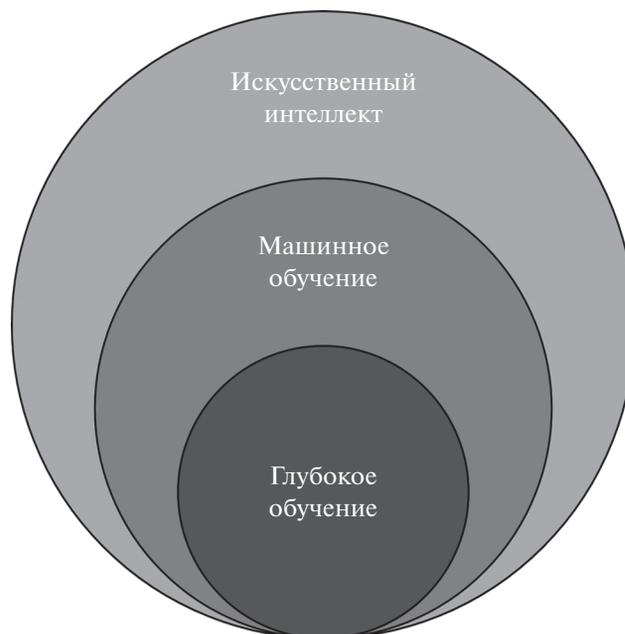


Рис. 2. Положение машинного обучения в искусственном интеллекте.

ТЕХНОЛОГИИ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ПОИСКА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И СТРУКТУР

Традиционные методы проб и ошибок, как правило, препятствуют крупномасштабному поиску новых функциональных материалов. Подходы многомасштабного компьютерного моделирования, усиленные методами машинного обучения, переводят процесс поиска новых функциональных материалов на принципиально новый уровень.

Так, например, Schleder с соавторами использовали технологии машинного обучения для определения термодинамически стабильных двумерных материалов [36]. Для этого была проведена классификация материалов по энергиям образования. На основе данных о составе и симметрии (без использования информации об атомных позициях) материалы были отнесены к классу с низкой, средней или высокой стабильностью. Предложенный подход позволил выявить наиболее перспективные новые двумерные материалы для более тщательного анализа. Для проверки применимости модели были сгенерированы более тысячи новых структур. Для некоторых из них классификация была подтверждена расчетами в приближении теории функционала плотности (ТФП). В результате был предложен новый материал, потенциально обладающий высокой эффективностью для фотоэлектродаталитического разложения воды – Sn_2SeTe .

В работе [37] предложили метод, объединяющий высокопроизводительные *ab initio* расчеты и

подходы машинного обучения, для предсказания структур двумерных октаэдрических оксигалогенидов с улучшенными оптоэлектронными свойствами. Для этого была разработана модель, основанная на обширном наборе данных, включающем в себя 300 структур двумерных октаэдрических оксигалогенидов, сгенерированных на основе вычислений в приближении ТФП. Модель позволила ускорить проверку 5000 потенциальных оптоэлектрических материалов на основе октаэдрических оксигалогенидов. Ключевую роль в прогнозировании оптоэлектронных свойства в этой модели играли факторы искажения сложенных октаэдров. На основе разработанной модели было показано, что $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Br}_2$, $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{BrI}$ и $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{I}_2$ обладают оптимальными оптоэлектронными свойствами: умеренной шириной запрещенной зоны, высокой мобильностью носителей заряда и сверхвысокими коэффициентами поглощения.

В работе [38] применили комбинацию машинного обучения и высокопроизводительного скрининга двумерных материалов для фотовольтаики [8]. В результате из 187093 неорганических кристаллических структур были выбраны двадцать шесть наиболее перспективных кандидатов. Помимо прогнозирования материалов с наиболее высокой эффективностью преобразования энергии, модель позволила установить фундаментальную закономерность структуры и свойств: коэффициент упаковки влияет на вероятность обладания подходящими физическими свойствами. Результаты показали, что $\text{Sb}_2\text{Se}_2\text{Te}$, Sb_2Te и Bi_2Se_3 обладают высокой эффективностью преобразования энергии и являются кандидатами для использования в фотовольтаике.

В работе [39] Frey с соавторами использовали методику обучения на основе положительных и неразмеченных данных (Positive and Unlabeled) для определения вероятности возможности синтеза теоретически предложенных двумерных материалов на основе карбидов, карбонитридов и нитридов переходных металлов. На основе модели выделены 18 материалов с наиболее высокой вероятностью возможности синтеза, при этом наиболее высокую вероятность показал двумерный материал на основе циркония – Zr_2GaC .

В работе [40] Momeni с соавторами в своем обзоре рассмотрели различные комбинации теоретических расчетов двумерных материалов и методов машинного обучения. В частности, были показаны особенности прогнозирования термодинамики и кинетики синтеза двумерных материалов. Авторы предполагают, что будет развиваться два основных подхода для дизайна и синтеза новых двумерных материалов. Один подход предполагает, что перед синтезом материалов будет проведено компьютерное моделирование, учитывающее физико-химические условия синтеза. Второй подход будет включать в себя замкнутый цикл, в

котором условия синтеза будут корректироваться в режиме реального времени.

В работе [41] Fujikake с соавторами использовали межатомные потенциалы для моделирования гостевых атомов лития в структуре графена, графита и аморфных углеродных наноструктурах. Для обучения нейросети использовались данные расчетов ТФП. Вместо рассмотрения полной системы Li–C была рассмотрена разность энергий и сил, возникающая в результате интеркаляции атомов лития. Было показано, что рассмотрение парного потенциала позволило обнаружить взаимодействие между атомами лития, что улучшило модель гауссового потенциала. Таким образом была показана возможность применения парных потенциалов, полученных на основе алгоритмов машинного обучения.

Атомная структура графена, легированного бором, была исследована в работе [42]. Для анализа массива данных авторы использовали такой метод машинного обучения, как поиск по дереву Монте-Карло (Monte Carlo tree search) с байесовским развертыванием для поиска наиболее стабильной структуры В-графена с концентрацией бора до 31.25%. Было обнаружено, что в отдельно стоящем, чистом графене легированные атомы бора замещают атомы углерода в различных узлах подрешетки, причем конфигурация В–В является доминирующей в случаях высокой концентрации бора. Легирование бором может увеличить работу выхода графена на 0.7 эВ при содержании бора выше 3.1%.

В табл. 1 приведены функциональные двумерные материалы, предсказанные на основе технологий искусственного интеллекта.

ТЕХНОЛОГИИ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК 2D-МАТЕРИАЛОВ

В последние годы инструменты искусственного интеллекта были предложены для повышения эффективности методов диагностики 2D-материалов. Кроме этого, использование алгоритмов искусственного интеллекта позволяет предсказывать структурные характеристики, электронные и тепловые свойства различных двумерных структур.

Для исследования двумерных материалов алгоритмы машинного обучения, интегрированные с другими подходами, могут использоваться для количественной оценки толщины слоя графена и количества в нем примесей. Так, например, Leong вместе с соавторами представили быстрый и неразрушающий подход использования искусственного интеллекта для оценки качества (т.е. порядок упаковки и количество слоев) образцов графена сантиметрового размера путем анализа данных спектроскопии комбинационного рассеяния [43]. Чтобы использовать инструмент искус-

Таблица 1. Функциональные двумерные материалы, предсказанные на основе технологий искусственного интеллекта

Материал	Применение	Источник
Sn_2SeTe	Фотокатализатор расщепления воды	[36]
$\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Br}_2$, $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{BrI}$ и $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{I}_2$	Фотовольтаика	[37]
$\text{Sb}_2\text{Se}_2\text{Te}$, Sb_2Te и Bi_2Se_3	Фотовольтаика	[38]
Zr_2GaC	–	[39]

ственного интеллекта для анализа данных комбинационного рассеяния, конечным пользователям нужно только загрузить спектры комбинационного рассеяния, собранные для исследуемых образцов графена, в качестве входных данных, и анализ данных комбинационного рассеяния будет выполняться автоматически. При использовании данной методики три параметра ω_G , ω_{2D} и Γ_{2D} (ω_G и ω_{2D} – положения G - и $2D$ -полос соответственно, Γ_{2D} – полуширина на половине высоты $2D$ -пика) были извлечены из каждого спектра комбинационного рассеяния, затем они были выбраны в качестве функций кластеризации в алгоритме k -средних. Например, при помощи данного метода были определены два кластера, которые представляли собой монослой и двухслойный графен. Кроме того, было показано, что, хотя рассматриваются только три параметра, предложенный анализ позволяет распознать графен толщиной от одного до пяти слоев и приблизительно оценить их углы закручивания. Сообщается, что данный алгоритм полностью автоматизирован, не требует участия человека, отличается высокой надежностью (точность 99.95%) и может быть распространен на другие $2D$ -материалы, для которых анализ комбинационного рассеяния является удобным методом исследования количества слоев в слоистых соединениях типа GeS , SnS , MoS_2 и др. А также разработанный метод контроля качества с помощью искусственного интеллекта не ограничивается анализом спектра комбинационного рассеяния и может быть применим к результатам анализа с помощью других методов определения характеристик $2D$ -материалов, таких как сканирующая электронная микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия и т.д.

Другие характеристики графена были также исследованы при помощи алгоритмов искусственного интеллекта. Так, Garg и соавторы [44] предложили новый вычислительный подход по оценке механических свойств образцов графена. В этом методе факторы, влияющие на модуль сдвига графеновых структур, анализируются с использованием моделирования методом молекулярной динамики (МД). Затем полученные данные обрабатываются методом программирования с экспрессией генов. При этом данный подход

позволяет сформулировать явную зависимость модуля сдвига графеновой наноструктуры от соотношения сторон графеновых листов, температуры, количества атомных плоскостей и количества дефектов. Было выявлено, что модуль сдвига, предсказанный с помощью предложенной модели, хорошо согласуется с экспериментальными результатами, полученными из литературы (значение R^2 составляет порядка 0.94). Кроме того, чтобы выяснить конкретное влияние каждого из входных параметров системы на модуль сдвига графеновых структур, были оценены чувствительности метода от входных величин. Результаты показали, что именно количество дефектов имеет наибольшее влияние на модуль сдвига для каждого графенового листа, а дальше в порядке убывания влияния располагаются температура, количество слоев и соотношение сторон.

В работе [45] было продемонстрировано использование машинного обучения для предсказания различий между электронными свойствами графеновых наноструктур на двух уровнях приближения: методом функционала плотности и самосогласованным методом сильной связи на основе теории функционала плотности (Self-consistent Charge Density Functional Tight Binding). При этом оптимизация модели и выбор функций были выполнены с 70% набора данных, в то время как оставшиеся 30% были использованы для проверки способности моделей к прогнозированию. В результате было определена точность предсказания предложенной модели машинного обучения, которая составила 94 и 88% для энергии уровня Ферми и для ширины запрещенной зоны соответственно. В другом исследовании вышеупомянутой научно-исследовательской группы [46] машинное обучение было использовано для прогноза энергии запрещенной зоны графеновых нанохлопьев с использованием метода топологической автокорреляции (Topological Autocorrelation Vectors). Выборка данных состояла из энергий запрещенных зон 662 оптимизированных графеновых наночастиц. Моделирование методом машинного обучения показало, что наиболее подходящие соотношения появляются на топо-

логических расстояниях в диапазоне от 1 до 42 с точностью прогноза более 80%. Предложенная модель может статистически значимо различать графеновые нанохлопья с разной энергетической щелью на основе их молекулярной топологии.

Допирующие атомы играют ключевую роль в формировании электронных свойств многих материалов. Тем не менее, количество возможных комбинаций типов и концентраций допирующих атомов приводит к значительному числу возможных атомных конфигураций. Dong с соавторами использовали подходы глубокого машинного обучения для прогнозирования ширины запрещенной зоны графена допированного атомами бора и азота [47]. Для обучения нейросети использовались наборы данных, полученных на основе *ab initio* расчетов. Полученная модель успешно прогнозирует ширину запрещенной зоны с точностью выше 90% при среднеквадратичном отклонении порядка 0.1 эВ.

Кроме того, электронные свойства не только графеновых наноструктур, но и двумерных карбидов и нитридов переходных металлов (Мксенов) были исследованы при помощи моделей машинного обучения. Так, Rajan с коллегами построили модели статистического обучения для точного прогнозирования запрещенной зоны этого обширного класса материалов [48]. Модели были разработаны с использованием алгоритмов ядерной гребневой регрессии, регрессии опорных векторов, гауссовского процесса и бэггинга при использовании таких свойства Мксенов, как точки кипения и плавления, номера группы, атомные радиусы, фазы, длины связей и т.д., в качестве входных функций. Отмечается, что среди них модель гауссовского процесса предсказывает ширину запрещенной зоны с наименьшей среднеквадратичной ошибкой 0.14 эВ в течение нескольких секунд. При этом авторами работы была разработана модель классификации металл–полупроводник с точностью до 94%.

В работе [49] Patra и соавторы использовали машинное обучение с учителем, МД-моделирование и просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения, чтобы полностью понять фазовое превращение в двумерных диалкогенидах переходных металлов. Генетические алгоритмы были объединены с МД для исследования расширенной структуры точечных дефектов, их динамической эволюции и роли в индуцировании фазового перехода между полупроводниковой (2H) и металлической (1T) фазами в монослое MoS₂. Генетический алгоритм используется для эффективного поиска наиболее энергетически выгодного распределения атомных дефектов, которым, как было обнаружено,

является организация преобладающего типа дефектов (точечных вакансий серы) в протяженные линии в слое MoS₂. При помощи просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения были подтверждены полученные результаты и было предположено фазовое превращение из фазы 2H в 1T, которая локализуется вблизи этих линейных дефектов при воздействии высоких доз электронного пучка. Моделирование методом МД, в свою очередь, объясняет молекулярный механизм этого фазового превращения, названного дефектами. Он заключается в том, что атомы серы локально скользят к дефектам и приводят к образованию промежуточной α -фазы, которая запускает формирование 1T-фазы. При этом отмечается, что конечное количество фазы 1T может быть сохранено за счет увеличения концентрации дефектов и температуры.

Yang с соавторами использовали машинное обучение для определения межфазного термического сопротивления в термопроводящих материалах на основе графена и гексагонального нитрида бора на основе данных о температуре системы, силах адгезии и деформационных растяжениях в плоскости [50]. Тренировочный набор данных был получен с помощью расчетов в приближении МД. Лучшие результаты показали методы на основе двухслойной нейросети.

В работе Nan и соавторов [51] алгоритм на основе нейронной сети архитектуры (кодировщик-декодер) используется для идентификации и определения толщины 2D-образцов путем пописельного распознавания в реальном времени изображений, полученных методом оптической микроскопии, различных 2D-материалов при помощи семантической сегментации. Было показано, что обученная сеть может извлекать графические особенности, такие как контраст, цвет, края, формы, размеры чешуек и их распределение, на основе которых разрабатывается подход для прогнозирования наиболее важных физических свойств 2D-материалов. Кроме того, было обнаружено, что алгоритм находит корреляции между изображениями, полученными методом оптической микроскопии, и физическими свойствами 2D-материалов. Например, было предсказано, что 1T'-MoTe₂ и Td-WTe₂ материалы в необученной группе будут аналогичны 1T-HfSe₂ в обученной группе, что соответствует аналогичной кристаллической структуре этих материалов. Таким образом, предложенный подход может использоваться для прогнозирования свойств новых, пока еще не исследованных 2D-материалов.

Машинное обучение было успешно применено и для оптической идентификации 2D-наноструктур, таких как графен, MoS₂ и гетерострук-

Таблица 2. Свойства и характеристики двумерных материалов, предсказанные на основе технологий искусственного интеллекта

Материал	Свойства и характеристики	Инструменты искусственного интеллекта	Источник
Графен	Количество слоев	Алгоритм k -средних	[43, 53]
Графен	Модуль сдвига	Метод программирования с экспрессией генов	[44]
Графен	Энергия Ферми и ширина запрещенной зоны	Множественная линейная регрессия, дерево решений, случайный лес, метод опорных векторов	[45]
Мксены	Ширина запрещенной зоны	Регрессия гребня ядра, метод опорных векторов, регрессия гауссовского процесса и бэггинг	[48]
MoS ₂	Распределение точечных дефектов	Генетический алгоритм	[49]
Графен, MoS ₂	Толщины образцов, наличие в них примесей	Метод опорных векторов	[52]
Ван-дер-ваальсовы гетероструктуры	Межслоевое расстояние и ширина запрещенной зоны	Нейронная сеть с прямой связью, метод опорных векторов, метод релевантных векторов, случайный лес	[55]

туры из этих двух материалов [52]. В ходе этого исследования была разработан подход, основанный на обучаемом и автоматическом анализе красной, зеленой, синей информации оптических фотографий $2D$ -наноструктур с использованием метода опорных векторов. При этом оказалось, что при идентификации $2D$ -гетероструктур области подложки, графена, MoS₂, гетероперехода, а также остатки резиста от процесса переноса могут быть автоматически распознаны с точностью до 90.16%. Результаты экспериментов показывают, что разработанный подход позволяет точно охарактеризовать графен, дисульфид молибдена и их гетероструктуры с точки зрения толщины образцов, наличия в них примесей и даже порядка упаковки.

Для анализа оптических изображений $2D$ -материалов в [53] было предложено разработать подход для быстрой идентификации $2D$ -материалов, суть которого состоит в комбинации модели отражения, основанной на законе Френеля, и машинного обучения. В данном исследовании были использованы такие три эффективных индекса, как оптический контраст (ОК), общая цветоразность и анализ красно-зелено-синего индекса, чтобы с помощью оптической микроскопии определить оптимальные Si/SiO₂-подложки и количество слоев нанесенных на подложку $2D$ -материалов. При этом, во-первых, были использованы ОК и общая цветоразность для определения

подходящих подложек, которые максимально увеличивают разницу не только между $2D$ -материалом и подложкой, но и между $2D$ -материалом разных слоев. При этом алгоритмы k -средних и k -ближайших соседей используются для получения базы данных толщины $2D$ -материалов (графена и MoS₂ на подложке Si/SiO₂) и тестирования их оптических изображений с помощью индекса “красный–зеленый–синий”.

В работе Wang и соавторов [54] были независимо разработаны такие подходы машинного обучения, как анализ фаз и свойств системы интеграции генома материалов (Materials Genome Integration System Phase and Property Analysis, MIPNA) и гMIPNA (на основе языка программирования R) для прогнозирования свойств $2D$ -материалов. При их использовании были проведены двухмерный и трехмерный микроструктурный анализ сталеи, прямой анализ прогнозов свойств и обратный анализ зависимости свойств от микроструктуры. При этом количественно определенные данные о микроструктуре и свойствах составляют “геномы материалов”, используемые для последующих прямых и обратных анализов, на основе которых были затем предсказаны кривые напряжения–деформации.

Как уже отмечалось ранее, в последнее время активно проводятся исследования новых классов веществ — ван-дер-ваальсовых гетероструктур. В принципе, количество различных структур, ко-

торые можно синтезировать, не ограничено. Поэтому даже теоретическое моделирование возможных структур в приближении ТФП является весьма времязатратным. Комбинация методов компьютерного моделирования и машинного обучения является более эффективной альтернативой как ТФП-расчетам, так и химическим синтезам. На основе методов машинного обучения были предсказаны такие параметры, как межслоевое расстояние и ширина запрещенной зоны для гибридных ван-дер-ваальсовых гетероструктур [55].

В табл. 2 приведены свойства и характеристики двумерных материалов, предсказанные на основе технологий искусственного интеллекта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор современных литературных данных по применению технологий искусственного интеллекта и особенно машинного обучения показывает, что эта новая сквозная технология уже сейчас активно начинает использоваться для решения широкого круга задач, в том числе и в области наук о двумерных материалах на всех этапах исследования (компьютерного дизайна, химического синтеза и последующей диагностики характеристик, полученных наноматериалов). Это позволяет дать существенный новый импульс новому этапу развития исследований поверхности и двумерных наноструктур как в области поиска параметров синтеза новых 2D-материалов, так и для предсказания их физико-химических характеристик, перспективных с точки зрения практического применения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852-2020-0019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geim A.K., Novoselov K.S. // *Nature Materials*. 2007. V. 6. № 3. P. 183. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
2. Cheng C., Li S., Thomas A. et al. // *Chemical Reviews*. 2017. V. 117. № 3. P. 1826. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00520>
3. Ferrari A.C., Bonaccorso F., Fal'ko V. et al. // *Nanoscale*. 2015. V. 7. № 11. P. 4598. <https://doi.org/10.1039/C4NR01600A>
4. Tan C., Cao X., Wu X.-J. et al. // *Chemical Reviews*. 2017. V. 117. № 9. P. 6225. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00558>
5. Jin H., Guo C., Liu X. et al. // *Chemical Reviews*. 2018. V. 118. № 13. P. 6337. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00689>
6. Mu Q., Zhu W., Li X. et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020. V. 262. P. 118144. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118144>
7. Mackin C., Fasoli A., Xue M. et al. // *2D Materials*. 2020. V. 7. № 2. P. 022002. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab6e88>
8. Panda M.R., Raj K.A., Ghosh A. et al. // *Nano Energy*. 2019. V. 64. P. 103951. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103951>
9. Sun X., Zhang X., Xie Y. // *Matter*. 2020. V. 2. № 4. P. 842. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.02.006>
10. Novoselov K.S., Mishchenko A., Carvalho A., Castro Neto A.H. // *Science*. 2016. V. 353. № 6298. P. aac9439. <https://doi.org/10.1126/science.aac9439>
11. Silvestre G.H., Scopel W.L., Miwa R.H. // *Nanoscale*. 2019. V. 11. № 38. P. 17894. <https://doi.org/10.1039/c9nr05279h>
12. Anasori B., Lukatskaya M.R., Gogotsi Y. // *Nature Reviews Materials*. 2017. V. 2. № 2. P. 16098. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.98>
13. Ge M., Lee W.-K. // *J. Synchrotron Radiation*. 2020. V. 27. № 2. P. 567. <https://doi.org/10.1107/s1600577520001071>
14. Burel G., Bury G., Cauderlier R. et al. // *J. Automated Reasoning*. 2019. V. 64. № 6. P. 1001. <https://doi.org/10.1007/s10817-019-09533-z>
15. Tammet T. // *27th International Conference on Automated Deduction*. Natal, Brazil: Springer International Publishing, 2019. P. 538. https://doi.org/10.1007/978-3-030-29436-6_32
16. Sutcliffe G. // *J. Automated Reasoning*. 2017. V. 59. № 4. P. 483. <https://doi.org/10.1007/s10817-017-9407-7>
17. Garrido Merchán E.C., Puente C., Olivas J.A. // *14th International Conference, HAIS 2019*. León, Spain: Springer International Publishing, 2019. P. 14. https://doi.org/10.1007/978-3-030-29859-3_2
18. Zadeh L.A. // *Fuzzy Sets and Systems*. 2015. V. 281. P. 4. <https://doi.org/10.1016/j.fss.2015.05.009>
19. Dubois D., Prade H. // *Fuzzy Sets and Systems*. 2015. V. 281. P. 21. <https://doi.org/10.1016/j.fss.2015.09.004>
20. Yazdanbakhsh O., Dick S. // *Fuzzy Sets and Systems*. 2018. V. 338. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.fss.2017.01.010>
21. Wang X., Xu Z., Gou X. // *Fuzzy Optimization and Decision Making*. 2020. V. 19. № 3. P. 251. <https://doi.org/10.1007/s10700-020-09319-8>
22. Liao H., Mi X., Xu Z. et al. // *IEEE Transactions on Fuzzy Systems*. 2018. V. 26. № 5. P. 2578. <https://doi.org/10.1109/tfuzz.2017.2788881>
23. Jiang L., Liao H. // *Applied Soft Computing*. 2020. V. 93. P. 106374. <https://doi.org/10.1016/j.asoc.2020.106374>
24. Butakova M., Chernov A., Guda A. et al. // *Advances in Intelligent Systems and Computing*, 2019. P. 225. https://doi.org/10.1007/978-3-030-01821-4_24
25. Konev B., Lutz C., Ozaki A., Wolter F. // *J. Machine Learning Research*. 2018. V. 18. № 1. P. 1.
26. Lippi M., Torrioni P. // *ACM Trans. Internet Technol.* 2016. V. 16. № 2. P. 10:1. <https://doi.org/10.1145/2850417>
27. Katie A., Pietro B., Massimiliano G. et al. // *AI Magazine*. 2017. V. 38. № 3. P. 25. <https://doi.org/10.1609/aimag.v38i3.2704>
28. Langley P., Iba W., Thompson K. // *Proceedings of the Tenth National Conference on Artificial Intelligence*

- (AAAI'92). San Jose, California: AAAI Press, 1992. P. 223.
29. Cortes C., Vapnik V. // *Machine Learning*. 1995. V. 20. № 3. P. 273. <https://doi.org/10.1007/bf00994018>
 30. Drucker H., Burges C.J.C., Kaufman L. et al. // *Proceedings of the 9th International Conference on Neural Information Processing Systems, NIPS'96*. Denver, Colorado: MIT Press, 1996. P. 155.
 31. Quinlan J.R. // *Machine Learning*. 1986. V. 1. № 1. P. 81. <https://doi.org/10.1007/bf00116251>
 32. Patrick E.A., Fischer F.P. // *Information and Control*. 1970. V. 16. № 2. P. 128. [https://doi.org/10.1016/s0019-9958\(70\)90081-1](https://doi.org/10.1016/s0019-9958(70)90081-1)
 33. Barbakh W.A., Wu Y., Fyfe C. // *Non-Standard Parameter Adaptation for Exploratory Data Analysis*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009. P. 7. https://doi.org/10.1007/978-3-642-04005-4_2
 34. Pearson K. // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and J. Science*. 2010. V. 2. № 11. P. 559. <https://doi.org/10.1080/14786440109462720>
 35. Ringner M. // *Nat Biotechnol*. 2008. V. 26. № 3. P. 303. <https://doi.org/10.1038/nbt0308-303>
 36. Schleder G.R., Acosta C.M., Fazzio A. // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2020. V. 12. № 18. P. 20149. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b14530>
 37. Ma X.Y., Lewis J.P., Yan Q.B., Su G. // *J. Phys. Chem. Lett*. 2019. V. 10. № 21. P. 6734. Doi 10.1021/acs.jpcclett.9b02420
 38. Jin H., Zhang H., Li J. et al. // *J. Phys. Chem. Lett*. 2020. V. 11. № 8. P. 3075. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c00721>
 39. Frey N.C., Wang J., Bellido G.I.V. et al. // *ACS Nano*. 2019. V. 13. № 3. P. 3031. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.8b08014>
 40. Momeni K., Ji Y., Wang Y. et al. // *npj Computational Materials*. 2020. V. 6. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41524-020-0280-2>
 41. Fujikake S., Deringer V.L., Lee T.H. et al. // *J. Chem. Phys*. 2018. V. 148. № 24. P. 241714. <https://doi.org/10.1063/1.5016317>
 42. Dieb T.M., Hou Z., Tsuda K. // *J. Chem. Phys*. 2018. V. 148. № 24. P. 241716. <https://doi.org/10.1063/1.5018065>
 43. Leong W.S., Arrabito G., Prestopino G. // *Crystals*. 2020. V. 10. № 4. P. 308. <https://doi.org/10.3390/cryst10040308>
 44. Garg A., Vijayaraghavan V., Wong C.H. et al. // *Molecular Simulation*. 2014. V. 41. № 14. P. 1143. <https://doi.org/10.1080/08927022.2014.951351>
 45. Fernandez M., Bilic A., Barnard A.S. // *Nanotechnology*. 2017. V. 28. № 38. P. 38LT03. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa82e5>
 46. Fernandez M., Abreu J.I., Shi H., Barnard A.S. // *ACS Comb Sci*. 2016. V. 18. № 11. P. 661. <https://doi.org/10.1021/acscombsci.6b00094>
 47. Dong Y., Wu C., Zhang C. et al. // *npj Computational Materials*. 2019. V. 5. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41524-019-0165-4>
 48. Rajan A.C., Mishra A., Satsangi S. et al. // *Chemistry of Materials*. 2018. V. 30. № 12. P. 4031. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00686>
 49. Patra T.K., Zhang F., Schulman D.S. et al. // *ACS Nano*. 2018. V. 12. № 8. P. 8006. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.8b02844>
 50. Yang H., Zhang Z., Zhang J., Zeng X.C. // *Nanoscale*. 2018. V. 10. № 40. P. 19092. <https://doi.org/10.1039/c8nr05703f>
 51. Han B., Lin Y., Yang Y. et al. // 2020. V. 32. № 29. P. 2000953. <https://doi.org/10.1002/adma.202000953>
 52. Lin X., Si Z., Fu W. et al. // *Nano Research*. 2018. V. 11. № 12. P. 6316. <https://doi.org/10.1007/s12274-018-2155-0>
 53. Li Y., Kong Y., Peng J. et al. // *J. Materiomics*. 2019. V. 5. № 3. P. 413. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.03.003>
 54. Wang Z.-L., Adachi Y. // *Materials Science and Engineering: A*. 2019. V. 744. P. 661. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.12.049>
 55. Tawfik S.A., Isayev O., Stampfl C. et al. // *Advanced Theory and Simulations*. 2018. V. 2. № 1. P. 1800128. <https://doi.org/10.1002/adts.201800128>

Technologies of Artificial Intelligence and Machine Learning for 2D Materials

D. Yu. Kirsanova^{1,*}, M. A. Soldatov¹, Z. M. Gadzhimagomedova¹, D. M. Pashkov¹, A. V. Chernov¹,
M. A. Butakova¹, A. V. Soldatov¹

¹The Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: dkirs27@gmail.com

Nowadays, an important area of research in the field of two-dimensional (2D) materials and their surface characteristics is accelerating the process of searching for synthesis parameters for new structures with unique properties. The achieved level of development of artificial intelligence and especially machine learning makes it possible to use these techniques to solve a wide range of problems, including ones in the field of 2D-materials science. This article describes the current state of technologies of artificial intelligence and its subset such as machine learning. The presented review article describes the capabilities of machine learning technologies for solving problems in the field of 2D-nanomaterials both at the stages of computer design and chemical synthesis and diagnostics of the obtained 2D-nanostructures and their surfaces. Much attention is given to the application of machine learning technologies to find new 2D-materials with specified characteristics that can be successfully used in a number of promising areas of application.

Keywords: artificial intelligence, machine learning, two-dimensional materials, graphene.

УДК 51-37:544.127

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ СМЕСИ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДАМИ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

© 2021 г. А. С. Алгасов^{b, *}, С. А. Гуда^{a, b}, А. А. Гуда^{a, **}, Ю. В. Русалёв^a, А. В. Солдатов^a

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

^bИнститут математики, механики и компьютерных наук, Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: alexander.algasov@gmail.com

**e-mail: guda@sfedu.ru

Поступила в редакцию 27.03.2020 г.

После доработки 20.05.2020 г.

Принята к публикации 25.05.2020 г.

На основе алгоритмов машинного обучения разработан метод определения структурных параметров компонентов смеси по данным рентгеновских спектров поглощения. Строится база данных спектров для всевозможных предполагаемых деформаций структуры каждого компонента. Метод машинного обучения, реализованный в программном комплексе PyFitIt, позволяет быстро рассчитать спектр для деформаций структур из рассматриваемого семейства и оптимизировать структурные параметры смеси путем подгонки теоретического спектра под экспериментальный. Возможности метода рассмотрены на примере анализа изменений структурных характеристик и концентраций компонентов смеси для бис-диоксоленового комплекса кобальта с функционализированными иминопиридиновыми лигандами при его валентно-таутомерной интерконверсии в зависимости от температуры.

Ключевые слова: анализ компонентов смеси, PyFitIt, машинное обучение, валентно-таутомерная интерконверсия.

DOI: 10.31857/S1028096021050034

ВВЕДЕНИЕ

Для определения структурных параметров компонентов смеси и их концентраций на основе анализа околопороговой тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure) существует несколько подходов. Исторически первым был подход моделирования смеси линейной комбинацией заданных спектров и поиск соответствующих коэффициентов [1–3]. Когда неизвестно количество компонентов и их спектры, применяют анализ главных компонент (PCA – Principal Component Analysis), фактор-анализ [4] и в последнее время метод анализа многомерных кривых путем среднеквадратичной вариации (MCR-ALS – Multivariate Curve Resolution using Alternating Least Squares) [5, 6].

Рассматриваемая в настоящей работе задача имеет свою специфику, которую нельзя учесть перечисленными методами анализа смесей. В случае, когда с большой вероятностью известно, к какому семейству принадлежат атомные структуры компонентов смеси, для определения каждого

компонента можно воспользоваться классическим, зарекомендовавшим себя подходом – подбором геометрических параметров атомной структуры так, чтобы ее расчетный (теоретический) спектр был как можно ближе к экспериментальному. Первая программа MXAN, автоматизирующая данный процесс, появилась в 2001 г. [7–10]. Впоследствии многие другие программы, рассчитывающие спектр, включили в себя функции автоматического подбора параметров. Чтобы один раз посчитать значение оптимизируемой функции, необходимо рассчитать теоретический спектр, что требует значительного времени. Автоматическая оптимизация часто работает дольше недели и иногда приводит к физически маловероятным или даже некорректным структурам. Требуется ручное вмешательство человека в процесс оптимизации. Чтобы сделать удобной ручную оптимизацию, нужно обеспечить высокую скорость расчета спектра. В программе FitIt [11] применяется предварительный расчет множества спектров для набора геометрических параметров и их последующую интерполяцию. В настоящее время процедура аппроксимации спектров, реализован-

ная в программе FitIt, была значительно улучшена методами машинного обучения в приложении PyFitIt [12]. Функции PyFitIt были также расширены для решения задач определения структурных параметров на основе анализа рентгеновских спектров поглощения в случае смеси веществ. Наряду с интерфейсом пользователя, в котором можно менять атомные структуры компонентов смеси, добиваясь наилучшего совпадения с экспериментальными спектрами, полученными для разных температур, в PyFitIt также была встроена процедура автоматического подбора геометрических параметров компонентов смеси и их концентраций равномерно по всему интервалу температур.

Предлагаемый подход определения параметров компонентов смеси является альтернативой существующим алгоритмам – PCA, фактор-анализу, MCR-ALS – и может быть использован совместно с ними для подтверждения полученных результатов. Этот подход имеет ряд преимуществ. В частности, для анализа смеси достаточно всего одного экспериментального спектра, также алгоритм хорошо работает в случае спектров с высоким шумом.

В настоящей работе преимущества метода машинного обучения продемонстрированы на примере исследования валентно-таутомерной интерконверсии в комплексе кобальта $(\text{diox})_2\text{Co}(\text{imPy-TEMPO})$. Ранее [13] было показано, что этот бис-диоксоленовый кобальтовый комплекс, включающий функционализированный иминопиридиновый лиганд, претерпевает спиновый переход в интервале температур 200–300 К в твердом состоянии. Согласно данным магнитной восприимчивости, такая интерконверсия, скорее всего, вызвана валентной таутомерией. Однако все попытки изучить структурные изменения, связанные с наблюдаемым превращением, методом рентгеновской дифракции монокристаллов не увенчались успехом, поскольку кристалл разрушается при его охлаждении ниже 220 К, и остаются неизвестными особенности молекулярной структуры низкотемпературного изомера. Метод анализа спектров XANES за K -краем поглощения Co для $(\text{diox})_2\text{Co}(\text{imPy-TEMPO})$ в широком температурном интервале от 30 до 300 К с использованием алгоритмов машинного обучения позволил определить параметры локальной атомной структуры различных изомеров и их концентрации в зависимости от температуры.

МЕТОДЫ

Следуя подходу, реализованному в приложении PyFitIt [12], для каждого компонента смеси строят модели машинного обучения, позволяющие быстро рассчитывать спектр для заданной

геометрической структуры. В интерактивном приложении пользователь с помощью слайдеров меняет параметры геометрии структур компонентов смеси и тут же видит результирующий спектр (рис. 1), что позволяет удобно проводить подгонку теоретического спектра под экспериментальный в ручном режиме или запустить автоматический оптимизатор.

Для работы данного подхода пользователю программы необходимо для каждого предположительного i -го компонента смеси определить вектор геометрических параметров g_i и составить функцию M_i , которая создает атомную структуру по заданному вектору g_i , $i = 1, \dots, n$, n – число компонентов. В качестве координат вектора g_i могут выступать смещения групп атомов в некоторых направлениях, повороты частей структуры, смещения отдельных атомов или изменение координат всех атомов структуры. Необходимо учитывать, что большое количество геометрических параметров потребует долгого времени при построении обучающей выборки.

Полученные параметры атомной структуры модельных соединений затем вводят в программу расчета спектров рентгеновского поглощения, например, FDMNES [14, 15]. Обозначим процедуру расчета спектра по заданной атомной структуре через S . Точное вычисление спектра требует много времени, что не позволяет использовать его в интерактивном режиме. Поэтому используем аппроксимацию методами машинного обучения. Построим обучающую выборку, рассчитав спектры XANES i -го компонента для набора значений вектора g_{ij} , $j = 1, \dots, m_i$:

$$\text{XANES}_{ij} = S(M_i(g_{ij})), \quad (1)$$

$$j = 1, \dots, m_i, \quad i = 1, \dots, n.$$

Рассчитанная база данных спектров позволяет построить аппроксимацию A_i суперпозиции $S \circ M_i$, для быстрого получения приближения спектра по заданному произвольному вектору геометрических параметров g_i :

$$\text{ApproxXANES}_i = A_i(g_i), \quad i = 1, \dots, n. \quad (2)$$

Итоговый спектр XANES получаем суммированием приближенных спектров, умноженных на некоторые веса $C_i(T)$, зависящие в случае рассматриваемого комплекса кобальта от температуры T :

$$\text{XANES}(T) = \sum_{i=1}^n C_i(T) \text{Approx XANES}_i. \quad (3)$$

Выбор точек g_{ij} оказывает существенное влияние на точность построенной аппроксимации. Практика показала, что хорошее качество дает улучшенный метод выбора точек на основе латинского гиперкуба [16] (IHS – Improved Hyper-

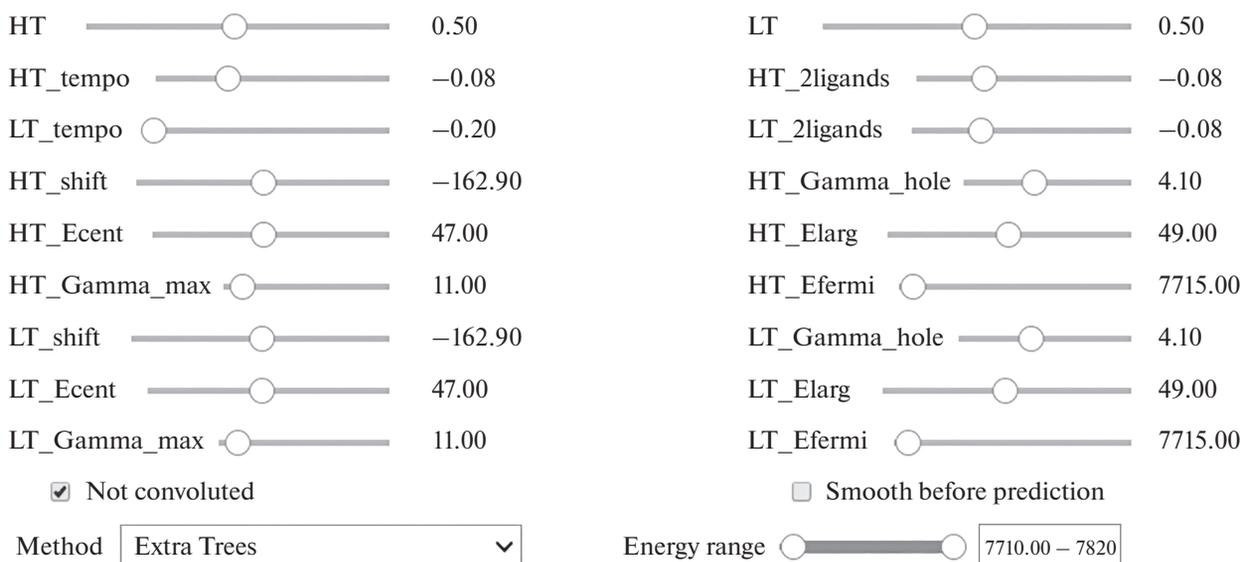
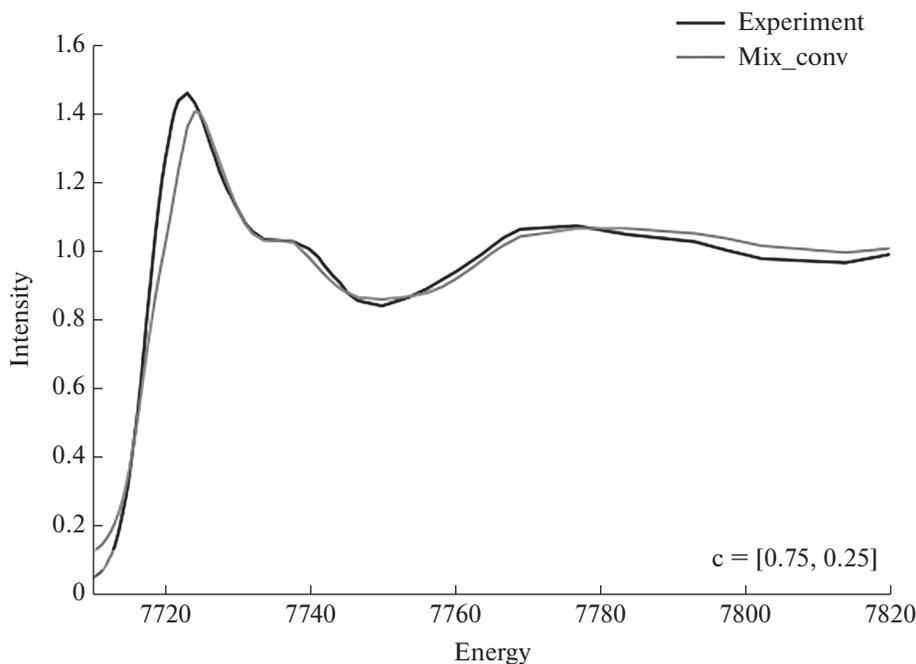


Рис. 1. Интерфейс PyFitIt со слайдерами на платформе Jupyter Notebook.

cube Sampling). В отличие от метода выбора точек в узлах координатной сетки, при IHS-подходе к генерации векторов g получают точки с неповторяющимися координатами и равномерно распределенными в пространстве. Это позволяет лучше аппроксимировать функции нескольких переменных при условии, что от одной или нескольких переменных функция зависит слабо.

В качестве модели аппроксимации допустимо использовать любые методы восстановления регрессии. Представленное на рис. 1 приложение PyFitIt позволяет осуществлять выбор между следующими методами: лес деревьев с повышенной случайностью [17], гребневая регрессия (линей-

ная/квадратичная) [18], радиальные базисные функции [19]. Последний метод является интерполяцией и часто дает самые хорошие результаты, хотя и не всегда.

Итоговая схема аппроксимации спектров и подбора геометрических параметров приведена на рис. 2. Помимо графического интерфейса пользователя PyFitIt предоставляет возможность полностью автоматического подбора геометрических параметров атомных структур компонентов и зависимости их концентраций от температуры. Этот подход оптимизирует функцию $F(g_1, \dots, g_n)$ структурных параметров:

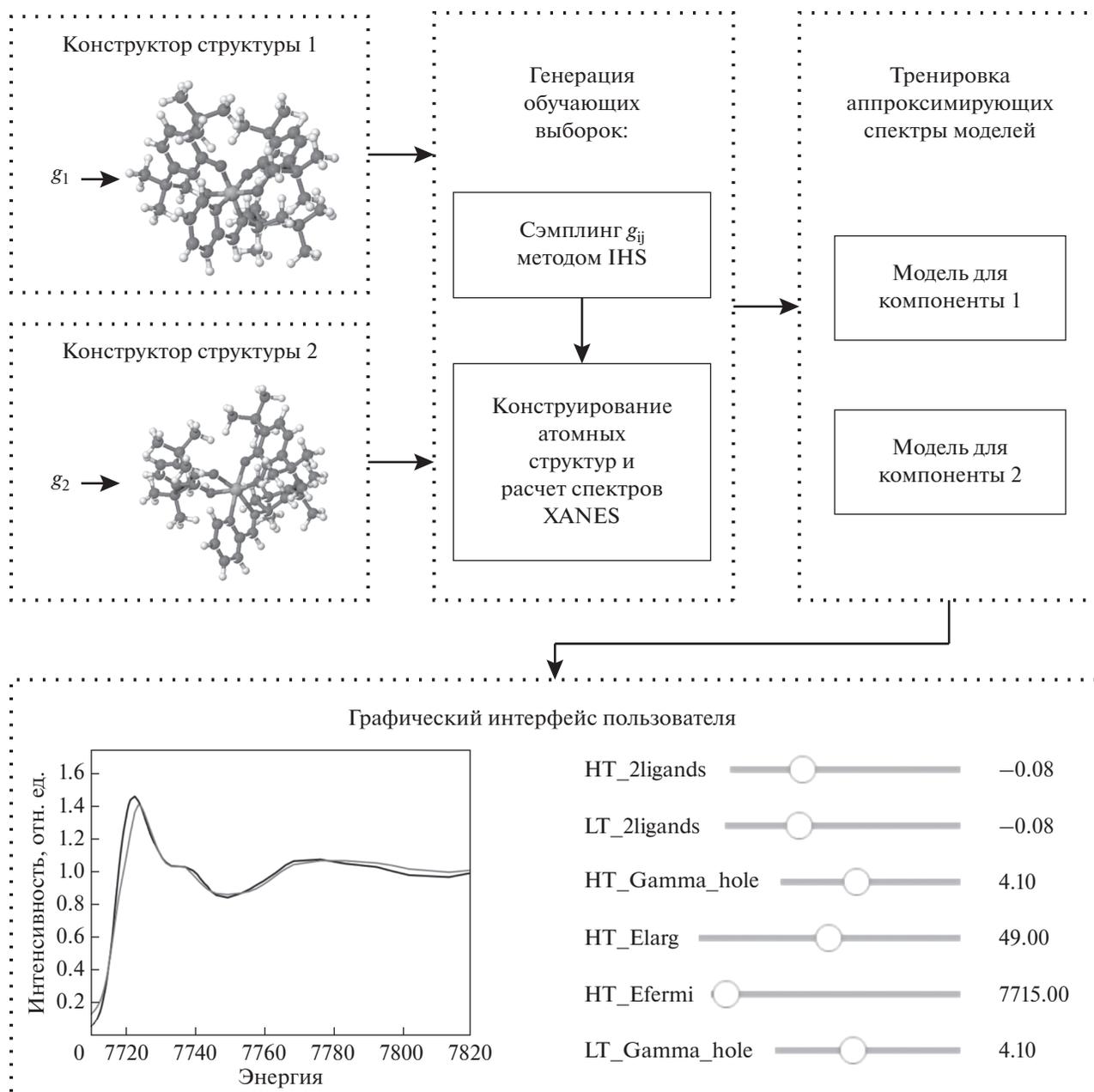


Рис. 2. Схема построения моделей аппроксимации для смеси.

$$F(g_1, \dots, g_n) = \sum_T \min_{\{C_1 \dots C_n\}} \left| \text{TheorXANES} - \sum_{i=1}^n C_i \text{ApproxXANES}_i \right|. \quad (4)$$

Так как оптимизация может сойтись к локальному минимуму, то PyFitIt делает несколько попыток запуска минимизации $F(g_1, \dots, g_n)$ для различных начальных конфигураций атомной структуры. Получаемые зависимости концентраций от температуры $C_i(T)$ в некоторых случаях могут

оказаться негладкими. Для устранения этого недостатка в PyFitIt имеется возможность задать узловые точки по температуре, для которых происходит поиск концентраций $C_i(T)$ и суммирование по T в (4). Концентрации в промежуточных точках вычисляются путем интерполяции сплайном.

Спектры XANES K -краев поглощения Co для предполагаемых структур $(\text{diox})_2\text{Co}(\text{imPy-TEMPO})$ при его валентно-таутомерной интерконверсии были рассчитаны с помощью метода конечных разностей полного потенциала, реализованного в коде FDMNES [14, 15]. Была использована конечно-разностная сетка с расстоянием 0.2 \AA между соседними точками внутри сферы с радиусом 6 \AA вокруг поглощающего атома кобальта. Теоретические спектры были дополнительно сглажены для учета уширения пиков из-за эффекта туннелирования и инструментальных погрешностей (для моделирования энергетической зависимости ширины лоренциана использован арктангенс). Затем была проведена подгонка спектров XANES с помощью программного обеспечения PyFitIt [12]. Начиная с теории функционала плотности оптимизированной структуры была применена вариация двух структурных параметров в комплексе: расстояния между атомами кобальта и азота лиганда imPy-TEMPO и расстояния между атомом кобальта и четырьмя атомами кислорода двух диокс-лигандов. Для каждой точки в двумерном пространстве структурных параметров, сгенерированной алгоритмом IHS, был рассчитан спектр XANES K -края поглощения Co. На основе полученной обучающей выборки спектры затем аппроксимировали в каждой точке двумерного пространства структурных параметров методом радиальных базисных функций.

Экспериментальные спектры поглощения кобальта за K -краем были измерены на станции структурного материаловедения Курчатовского источника синхротронного излучения при использовании монохроматора Si(111) и геометрии на прохождение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для интерполяции спектров рентгеновского поглощения за K -краем поглощения кобальта комплекса $(\text{diox})_2\text{Co}(\text{imPy-TEMPO})$ по обучающей выборке наилучшими оказались радиальные базисные функции. Для проверки качества аппроксимации была применена десятиблочная кросс-валидация (перекрестная проверка): обучающая выборка была разбита на десять блоков, каждый из которых по очереди использовали в качестве проверочной выборки, тогда как все остальные – в качестве тренировочной выборки. Средняя относительная погрешность интерполяции спектра в результате оказалась равной 2.3% по отношению к ошибке аппроксимации средним спектром, что является достаточно хорошим показателем. Для наглядности на рис. 3 представлен наихудший случай аппроксимации – теоретический спектр, для которого получена самая большая ошибка аппроксимации при обучении модели по остальным спектрам.

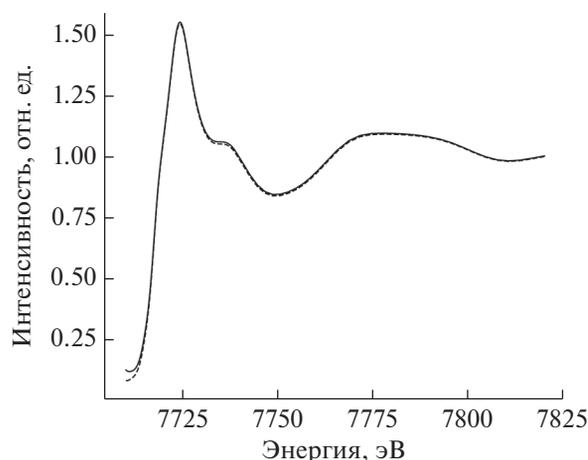


Рис. 3. Качество аппроксимации спектров. Представлен наихудший случай аппроксимации (штриховая линия) теоретического спектра (сплошная линия), получена самая большая ошибка аппроксимации при обучении модели по остальным спектрам.

Подгонка двумя компонентами

Первой попыткой моделирования эксперимента была подгонка двумя компонентами, полученными из одного семейства структур с различными геометрическими параметрами. В результате процесса подгонки под экспериментальные спектры для каждой отдельной температуры был получен график концентраций компонентов (рис. 4). Даже не накладывая искусственных ограничений на концентрации компонентов для крайних температур, получили результат с чистыми веществами для $T = 117$ и 300 K . Структурные параметры компонента при 117 K : среднее расстояние между атомом кобальтом и двумя атомами азота лиганда imPy-TEMPO равно 2.08 \AA , ($\text{Co-N} = 2.1080, 2.1443 \text{ \AA}$ при 240 K [13]); среднее расстояние между атомом кобальта и четырьмя атомами кислорода двух диокси-лигандов 2.03 \AA ($\text{Co-O} = 2.0062\text{--}2.0659 \text{ \AA}$ при 240 K [13]). Для компонента при $T = 300 \text{ K}$ среднее расстояние между атомом кобальта и двумя атомами азота лиганда imPy-TEMPO равно 2.18 \AA ($\text{Co-N} = 2.1226, 2.1586 \text{ \AA}$ [13]), среднее расстояние между кобальтом и четырьмя атомами кислорода двух диокс-лигандов 2.03 \AA ($\text{Co-O} = 2.0150\text{--}2.0747 \text{ \AA}$ [13]). Спектры двух компонентов, которые использовали при подгонке серии спектров, и соответствующие экспериментальные спектры приведены на рис. 5. Зависимость качества подгонки от температуры представлена на рис. 6 (сплошная линия). Для крайних температур R -фактор чуть больше, чем для температур, при которых концентрации обеих компонентов ненулевые. Причиной этого, видимо, является уширение спектра смеси в случае нескольких компонентов.

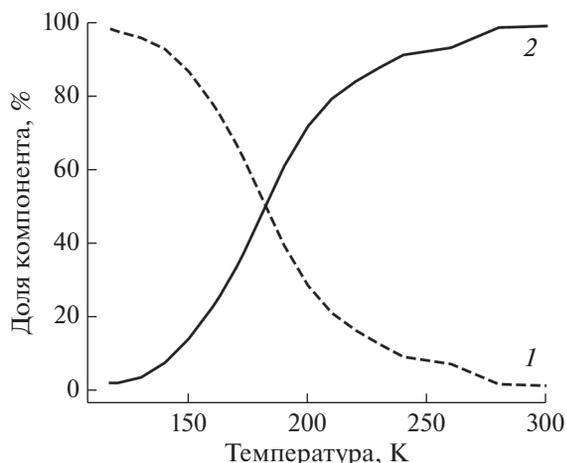


Рис. 4. Зависимость концентраций компонентов от температуры. Результат получен с чистыми веществами для $T = 117$ (1) и 300 К (2).

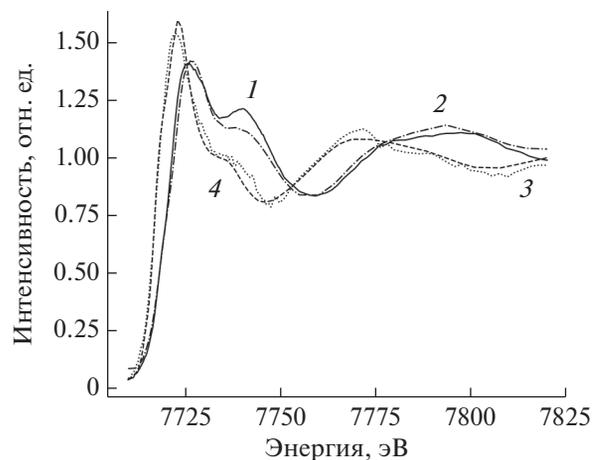


Рис. 5. Экспериментальные (1, 3) и теоретические (2, 4) спектры для крайних температур 117 (1, 2) и 300 К (3, 4).

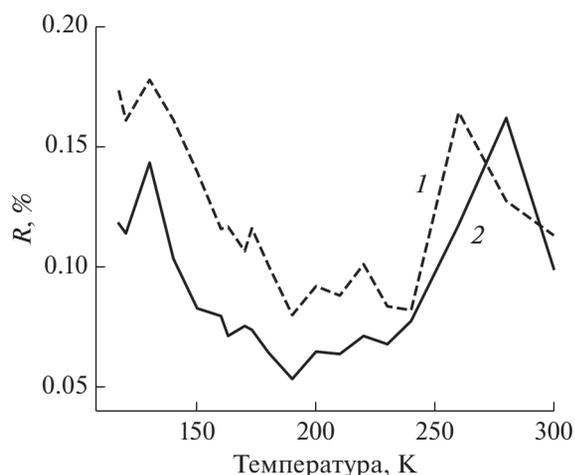


Рис. 6. Качество подгонки спектров с помощью деформации одной структуры (однокомпонентная подгонка) (1) и с помощью суперпозиции двух деформируемых структур (2) в зависимости от температуры образца.

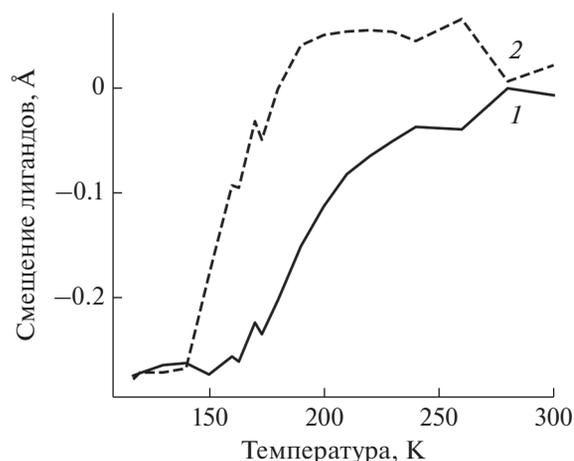


Рис. 7. Температурная зависимость при подгонке одним компонентом смещений лигандов: пары диоксоленовых (1) и одной иминопиридина (2).

Подгонка одним компонентом

Описываемые в работе методы позволяют реализовать другой тип моделирования происходящих в эксперименте изменений. Будем проводить подгонку экспериментальных спектров одним компонентом, непрерывно изменяющим свою структуру в зависимости от температуры. Результаты такой подгонки представлены на рис. 7. Полученные для крайних температур 117 и 300 К параметры согласуются с параметрами соответствующего компонента в многокомпонентной подгонке. Для промежуточных значений, чтобы воспроизвести наблюдаемые в эксперименте уширения спектральных полос, метод выбирает

несимметричные смещения лигандов, что косвенно моделирует сосуществование двух фаз. График зависимости R -фактора от температуры (рис. 6, штриховая линия) похож на график в случае многокомпонентной подгонки, только располагается выше. Это говорит о том, что результаты двухкомпонентной подгонки лучше согласуются с экспериментом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе описан метод определения структурных параметров компонентов смеси из анализа рентгеновских спектров поглощения методами машинного обучения. На основе программного

комплекса PyFitIt было создано приложение, позволяющее вычислять структурные параметры компонентов смеси по заданному набору экспериментальных спектров. Данный подход является альтернативой уже известным методам — анализу основных компонентов, фактор-анализу, MCR-ALS, так как имеет возможность подбора параметров смеси по единственному экспериментальному спектру. Разработанный метод использован для определения структурных параметров компонентов смеси и вариации их концентраций при температурной валентно-таутомерной интерконверсии в комплексе кобальта (diox)₂Co(imPy-ТЕМРО).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации молодых ученых (грант № МК-2730.2019.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Soldatov M.A., Martini A., Bugaev A.L. et al. // Polyhedron. 2018. V. 155. P. 232.
2. Frenkel A.I., Kleinfeld O., Wasserman S.R., Sagi I. // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. P. 9449.
3. Piovano A., Agostini G., Frenkel A.I. et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 1311.
4. Fernandezgarcia M., Alvarez C.M., Haller G.L. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 12565.
5. Jaumot J., de Juan A., Tauler R. // Chemom. Intell. Lab. Syst. 2015. V. 140. P. 1.
6. Jaumot J., Gargallo R., de Juan A., Tauler R. // Chemom. Intell. Lab. Syst. 2005. V. 76. P. 101.
7. Della Longa S., Arcovito A., Girasole M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. P. 155501.
8. Benfatto M., Congiu-Castellano A., Daniele A., Longa S.D. // J. Synchr. Rad. 2001. V. 8. P. 267.
9. Benfatto M., Della Longa S., Natoli C.R. // J. Synchr. Rad. 2003. V. 10. P. 51.
10. Hayakawa K., Hatada K., D'Angelo P. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 15618.
11. Smolentsev G., Soldatov A.V. // Comp. Matt. Sci. 2007. V. 39. № 3. P. 569.
12. Martini A., Guda S.A., Guda A.A. et al. // Comp. Phys. Commun. 2020. V. 250. P. 107064. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2019.107064>
13. Zolotukhin A.A., Bubnov M.P., Arapova A.V. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 14751. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02597>
14. Bunau O., Joly Y. // J. Phys.: Condens. Matt. 2009. V. 21. P. 345501.
15. Guda S.A., Guda A.A., Soldatov M.A. et al. // J. Chem. Theory Comp. 2015. V. 11. P. 4512.
16. Beachkofski B.K., Grandhi R.V. Improved Distributed Hypercube Sampling // 43rd AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conf. Denver, Colorado, 2002. <https://doi.org/10.2514/6.2002-1274>
17. Geurts P., Ernst D., Wehenkel L. // Machine Learning. 2006. V. 63. P. 3.
18. Тихонов А.В. // ДАН СССР. 1963. Т. 151. № 3. С. 501.
19. Fasshauer G.E. Meshfree Approximation Methods with Matlab. World Scientific, 2007. 520 p. <https://doi.org/10.1142/6437>

Quantitative Analysis of X-Ray Spectral Data for a Mixture of Compounds Using Machine Learning Algorithms

A. S. Algasov^{1,2,*}, S. A. Guda^{1,2}, A. A. Guda^{1,**}, Yu. V. Rusalev¹, A. V. Soldatov¹

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

²Institute of Mathematics, Mechanics and Computer Science, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: alexander.algasov@gmail.com

**e-mail: guda@sfnu.ru

Based on machine learning algorithms, a method has been developed for determining the structural parameters of mixture components from X-ray absorption spectra. For each component, a database of spectra is constructed for all possible deformations of its structure. The machine learning method implemented in the PyFitIt software package allows quickly calculating the spectrum for deformations of structures from the considered family and optimizing the structural parameters of the mixture by fitting the theoretical spectrum to the experimental one. The capabilities of the method are examined by analyzing changes in the structural characteristics and concentrations of the components of the mixture for the bis-dioxolene complex of cobalt with functionalized iminopyridine ligands during its valence-tautomeric interconversion depending on temperature.

Keywords: mixture component analysis, PyFitIt, machine learning, valence tautomeric interconversion.

УДК 537.533

КАЛИБРОВКА РАСТРОВОГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА. 1. ВЫБОР ПАРАМЕТРОВ РЭМ

© 2021 г. Ю. А. Новиков*

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991 Россия

**e-mail: nya@kapella.gpi.ru*

Поступила в редакцию 17.07.2020 г.

После доработки 25.10.2020 г.

Принята к публикации 28.10.2020 г.

Рассмотрено влияние параметров растрового электронного микроскопа на его калибровку с помощью тест-объектов с трапециевидным профилем выступов и канавок с большими углами наклона боковых стенок. Показано влияние фокусировки зонда РЭМ и энергии его электронов на калибровку РЭМ в режимах сбора вторичных медленных электронов и обратно рассеянных электронов. Показано, что калибровку микроскопа можно проводить только в низковольтном режиме работы при энергии первичных электронов меньше 2 кэВ и в режиме сбора вторичных медленных электронов при энергии первичных электронов больше 10 кэВ. Приведена модель формирования сигналов микроскопа в этих диапазонах энергий. Рассмотрено влияние контаминации на время жизни тест-объекта и точность калибровки растрового электронного микроскопа.

Ключевые слова: тест-объект, калибровка, растровый электронный микроскоп, РЭМ, вторичные медленные электроны, ВМЭ, обратно рассеянные электроны, ОРЭ.

DOI: 10.31857/S1028096021040117

В нанотехнологии свойства наноструктур зависят от формы и размеров их элементов. Поэтому нанотехнология требует наличия методов визуализации рельефа поверхности твердого тела и измерения линейных размеров элементов, из которых состоит этот рельеф.

Среди методов визуализации рельефа наибольшего развития достигла растровая электронная микроскопия [1–6]. Это обусловлено тем, что промышленность выпускает растровые электронные микроскопы (РЭМ) высокого разрешения [7, 8]. Кроме того, для калибровки РЭМ были созданы тест-объекты [9–13] и сами методы калибровки [9, 10, 13–15], доведенные до российских национальных стандартов (ГОСТ Р) [16, 17]. Разработанные методы измерений на РЭМ линейных размеров [5, 6, 18, 19] элементов микро- и наноструктур, лежащих в диапазоне от 10 нм до 100 мкм, обеспечивают прослеживаемость измерений от первичного эталона длины (метра) до измеряемого размера [5, 6]. Достоинством РЭМ является также малое время его калибровки и измерения на нем размеров элементов наноструктур, несмотря на то, что измерения ведутся в вакууме.

Для проведения измерений на РЭМ требуется его калибровка. В настоящее время рекомендуется [5, 6, 9, 10, 14–17] делать калибровку с помо-

щью рельефных кремниевых структур [9–13], имеющих трапециевидный профиль с большими углами наклона боковых стенок. Качество изготовления таких структур очень высокое. Однако идеальных технологий не бывает. Поэтому в работах [12, 13, 20] были рассмотрены методы контроля качества изготовления тест-объектов и их отдельных элементов.

В работе [12] были рассмотрены несколько методов контроля качества изготовления тест-объекта с трапециевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок, которые показали, что качество тест-объектов высокое. Однако ни один из рассмотренных методов не может использоваться в повседневной работе. В статьях [13, 20] был предложен метод контроля качества изготовления тест-объекта, который дает гарантии того, что в выбранном для калибровки месте тест-объекта качество его изготовления высокое и достаточное для проведения калибровки РЭМ. В этом методе определение качества изготовления осуществляется на том же РЭМ, на котором проводится калибровка РЭМ и измерения размеров элементов микро- и наноструктур. Причем в том же самом месте тест-объекта, которое используется для калибровки РЭМ. И даже в процессе самой калибровки.

Казалось бы, рассмотрены все необходимые методы и условия для того, чтобы осуществлять калибровку РЭМ с помощью тест-объектов с трапециевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок выступов и канавок. Однако длительный опыт калибровки РЭМ разных моделей с помощью таких тест-объектов, анализ опубликованных работ, в которых такая калибровка осуществлялась, и применение виртуального растрового электронного микроскопа (ВРЭМ) [21–25] для уменьшения ошибок при проведении калибровки [25] выявил некоторые особенности калибровки РЭМ. Незнание этих особенностей может привести к большим ошибкам в калибровке РЭМ и, следовательно, к ошибкам измерения линейных размеров элементов наноструктур.

В связи с этим потребовалось рассмотреть особенности калибровки РЭМ с помощью структур [9–13] с трапециевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок выступов и канавок, указать типичные ошибки, которые делаются или могут делаться в процессе калибровки РЭМ, и описать методы устранения таких ошибок.

Настоящая статья является первой в серии статей, посвященных описанию особенностей калибровки РЭМ с помощью тест-объектов с трапециевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок. Она посвящена выбору параметров РЭМ, при которых должна проводиться калибровка, и учету особенностей тест-объекта, влияющих на точность калибровки.

ТЕСТ-ОБЪЕКТ ДЛЯ КАЛИБРОВКИ РЭМ

В настоящее время существует несколько видов тест-объектов с трапециевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок [9–13]. Один из них – МШПС-2.0К (мера ширины и периода, специальная, номинальный размер шага 2.0 мкм, кремниевая) [9, 10] – получил широкое распространение и признание в качестве измерительного прибора. Именно на этом тест-объекте отрабатывался метод контроля качества его изготовления [12, 13]. Поэтому этот тест-объект будем рассматривать в качестве тест-объекта для калибровки РЭМ.

Тест-объект МШПС-2.0К [9, 10] представляет собой кремниевый чип размером $1 \times 1 \text{ см}^2$ (рис. 1а). В центре чипа расположены 5 групп по 3 шаговые структуры (рис. 1а, 1б), которые помечены римскими цифрами I, II и III в каждой группе (рис. 1в). Это позволяет проследить историю каждой шаговой структуры (важность этой процедуры будет показана ниже). Шаговые структуры (рис. 1г) состоят из 11 канавок (10 выступов), профиль которых имеет вид трапеции с большими углами наклона боковых стенок [9, 10]. Верх выступов и дно канавок совпадает с кристаллографическими

плоскостями $\{100\}$ кремния, а боковые стенки – с плоскостями $\{111\}$ (рис. 2). Все группы структур соединены направляющими канавками шириной 10 мкм (рис. 1б), с помощью которых легко найти каждую группу. Около шаговой структуры ширина канавки уменьшается до 2 мкм (рис. 1в, 1г). Это позволяет выделить на каждой шаговой структуре область тест-объекта, к которой можно обращаться неограниченное количество раз. Длина шаговых структур составляет 100 мкм.

В процессе изготовления тест-объекты МШПС-2.0К могут быть сделаны с разными размерами выступов и канавок [10, 18] (рис. 3), но при одном значении номинальной величины шага 2 мкм. Качество изготовления тест-объекта исследовалось в работах [12, 13]. Было показано, что боковые наклонные стенки выступов и канавок совпадают с кристаллографическими плоскостями кремния $\{111\}$ с точностью до одного атомарного слоя [12] (вставка на рис. 2).

Аттестация тест-объекта МШПС-2.0К осуществлялась на электронно-оптической метрологической системе [26] в Физико-техническом институте Германии (Physikalisch-Technische Bundesanstalt – PTB). Аттестованное значение шага составило $2001 \pm 1 \text{ нм}$. Тест-объект прошел международные сличения [27] в России и Германии.

ФОРМА СИГНАЛА РЭМ

В основе калибровки РЭМ лежит правильный выбор параметров РЭМ, которые сильно влияют на форму сигнала, регистрируемого растровым электронным микроскопом, и, следовательно, на его калибровку. Среди таких параметров главными являются режим регистрации вторичных электронов, энергия E электронов зонда и величина рабочего отрезка (РО) микроскопа.

Режим регистрации вторичных электронов

Растровый электронный микроскоп может работать в трех режимах сбора вторичных электронов: низковольтном (НВ) при энергии электронов зонда $E \leq 2 \text{ кэВ}$ и двух высоковольтных ($E > 2 \text{ кэВ}$) при регистрации вторичных медленных электронов (ВМЭ) и обратно рассеянных электронов (ОРЭ).

Формы сигналов, полученных при сканировании на РЭМ S-4800 одного и того же выступа тест-объекта МШПС-2.0К, приведены на рис. 4. Энергия электронов зонда была 20 кэВ для ВМЭ и ОРЭ сигналов и 1 кэВ для НВ сигнала. Видно, что формы сигналов разные и имеют мало общего с формой рельефа (кроме ОРЭ сигнала). Однако формы всех сигналов можно аппроксимировать прямыми линиями, точки пересечения которых будут использоваться в процессе калибровки РЭМ.

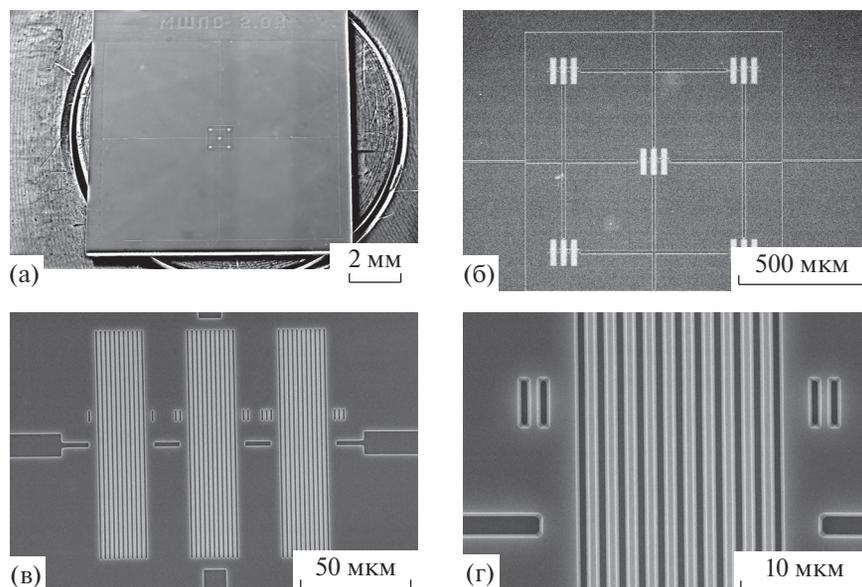


Рис. 1. Изображения элементов тест-объекта МШПС-2.0К при разных увеличениях: кремниевый чип (а), общий вид тест объекта (б), группа из трехшаговых структур центрального модуля (в) и вторая шаговая структура центрального модуля в районе направляющих линий (г).

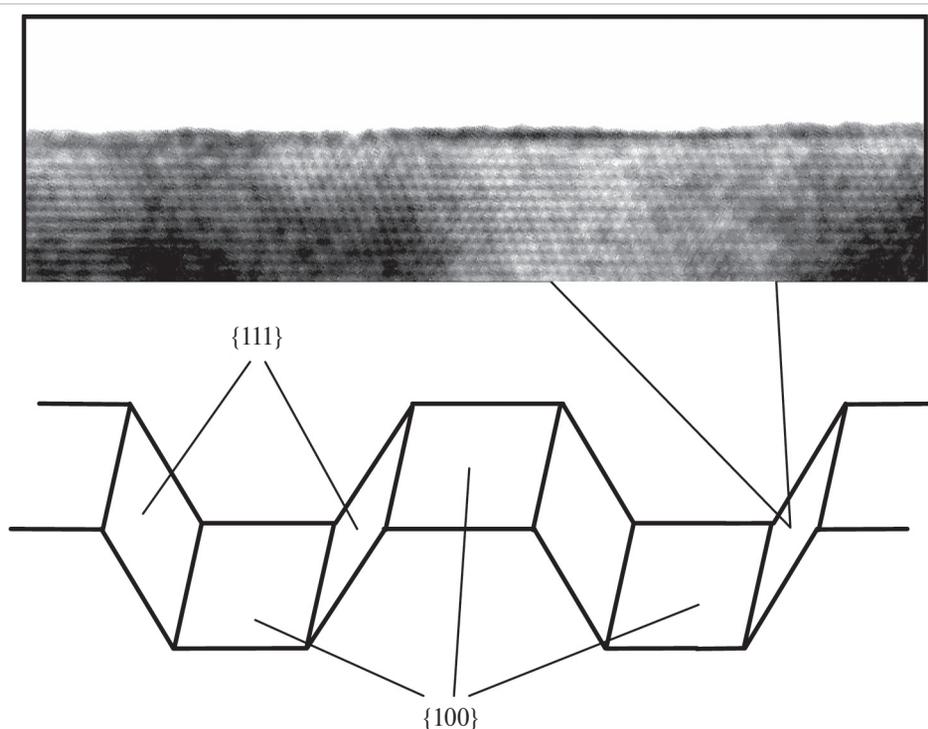


Рис. 2. Схема кристаллографических плоскостей кремния в структуре тест-объекта МШПС-2.0К. На вставке изображение в просвечивающем электронном микроскопе боковой наклонной стенки канавки тест-объекта.

В работе [28] исследовалось влияние фокусировки зонда РЭМ на формирование изображений в разных режимах сбора вторичных электронов.

Было показано, что при изменении фокусировки (увеличение диаметра зонда РЭМ в 8 (!) раз с 9 до 74 нм) форма ОРЭ сигнала практически (в преде-

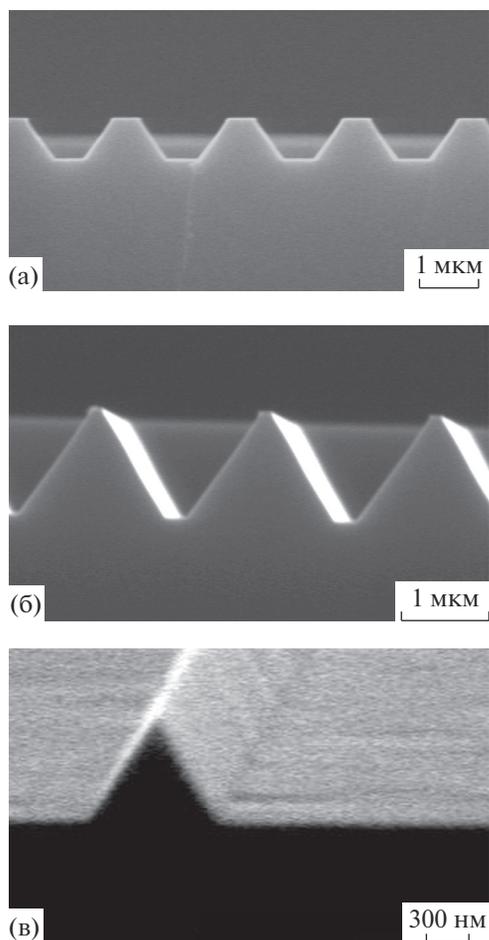


Рис. 3. Изображения сколов элементов тест-объекта МШПС-2.0К с разными размерами выступов и канавок.

лах шумов) не изменилась, в то время как форма ВМЭ сигнала изменилась значительно. На рис. 5 [28] показаны части ВМЭ (рис. 5а) и ОРЭ (рис. 5б) сигналов, полученных при энергии электронов зонда $E = 20$ кэВ и диаметрах зондов 9 нм (сигналы 1) и 74 нм (сигналы 2), которые иллюстрируют высказанное выше утверждение. Необходимо отметить, что размер пикселя при дефокусировке не менялся [28].

Таким образом, не рекомендуется проводить калибровку РЭМ с помощью тест-объектов с трапециевидным профилем выступов и канавок и большими углами наклона боковых стенок в режиме сбора обратно рассеянных электронов, так как в режиме сбора ОРЭ невозможно хорошо сфокусироваться и невозможно измерить диаметр зонда. Калибровку РЭМ надо осуществлять в режимах сбора ВМЭ или в низковольтном режиме работы РЭМ даже, если в дальнейшем планируется проводить измерения в режиме ОРЭ. Более подробно с этими результатами можно ознакомиться в работе [28].

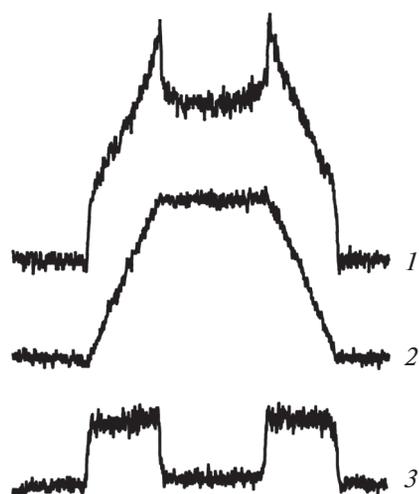


Рис. 4. ВМЭ, ОРЭ и НВ-сигналы (1, 2 и 3 соответственно), полученные при сканировании выступа тест-объекта МШПС-2.0К.

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ ЗОНДА НА ФОРМУ СИГНАЛА

На рис. 6 приведены сигналы РЭМ [29], полученные при сканировании выступа тест-объекта МШПС-2.0К на РЭМ, работающем в низковольтном режиме и в режиме регистрации вторичных медленных электронов, при разных энергиях электронов зонда, лежащих в диапазоне 0.3–20 кэВ. Видно, что диапазон энергий первичных электронов E можно разделить на 3 области: $E \leq 2$ кэВ, 2 кэВ $< E < 10$ кэВ, $E \geq 10$ кэВ.

В первой области ($E \leq 2$ кэВ) и в третьей области ($E \geq 10$ кэВ) сигналы хорошо описываются прямыми ломаными линиями. Наличие четко выраженных изломов позволяет на сигнале выделять контрольные точки и с достаточной точностью определять их координаты. Такие точки можно использовать для калибровки РЭМ.

Во второй области (2 кэВ $< E < 10$ кэВ) форму сигнала нельзя описать ломаной линией. Сигнал имеет сложную сглаженную форму, где невозможно выбрать точки, которые можно было бы использовать в процессе калибровки. Поэтому эту область энергий первичных электронов не рекомендуется использовать для калибровки РЭМ. Более подробно с этими результатами можно ознакомиться в работе [29].

ВЫБОР РАБОЧЕГО ОТРЕЗКА ПРИ КАЛИБРОВКЕ РЭМ

Рабочий отрезок современных РЭМ может меняться в широком диапазоне. Его величина оказывает большое влияние на изображение исследуемого объекта. Это обусловлено тем, что электронный зонд растрового электронного мик-

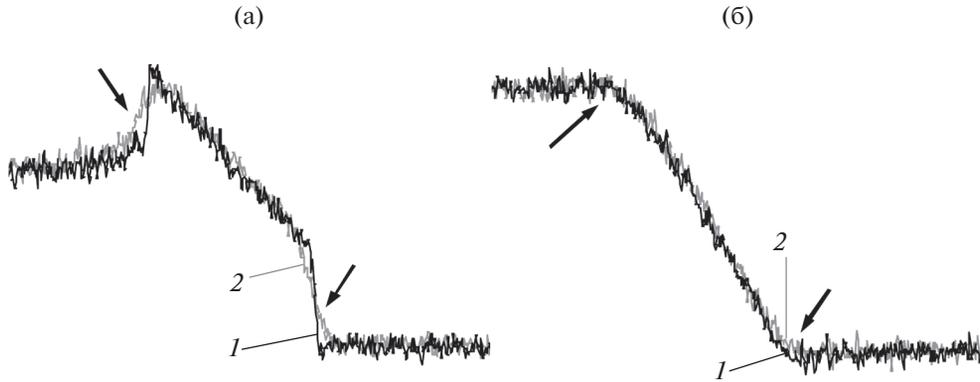


Рис. 5. Части ВМЭ (а) и ОРЭ (б) сигналов, полученных при сканировании сфокусированным 1 и дефокусированным 2 зондами. Стрелками на сигналах показаны области, которые изменяются или должны меняться при изменении фокусировки зонда.

роскопа имеет сложную форму в вертикальной плоскости — вид сходящегося-расходящегося пучка [30] (рис. 7). При этом РО влияет на оба параметра пучка: угол сходимости-расходимости φ_d и глубину фокусировки h_f . При уменьшении рабочего отрезка микроскопа глубина фокусировки уменьшается и может стать меньше высоты рельефа. В этом случае на верхнее и нижнее основания рельефа будет воздействовать зонд с разными диаметрами [31], что приведет к искажению изображения тест-объекта и, следовательно, к ошибкам калибровки РЭМ.

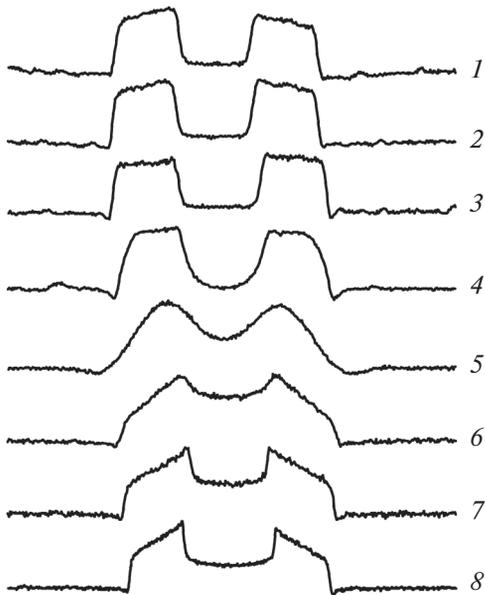


Рис. 6. Формы реальных ВМЭ и НВ-сигналов, полученных на РЭМ при сканировании выступа тест-объекта МШПС-2.0К зондами с разными энергиями первичных электронов 0.3, 0.6, 1.0, 2.5, 5, 10, 15, 20 кэВ (сигналы 1–8 соответственно).

В большинстве микроскопов есть режим автоматического выбора рабочего отрезка при вертикальном перемещении исследуемого образца и изменении увеличения микроскопа. Поэтому в процессе калибровки РЭМ (да и вообще при любых измерениях на РЭМ) автоматический выбор рабочего отрезка должен быть отключен.

Величина рабочего отрезка выбирается исходя из требования, чтобы глубина фокусировки была больше высоты рельефа тест-объекта и исследуемого объекта. С методом измерения вертикальной формы электронного зонда РЭМ (в том числе и определение глубины фокусировки) можно ознакомиться в работе [30]. Эксперименты на разных РЭМ показали, что для большинства современных РЭМ величина рабочего отрезка

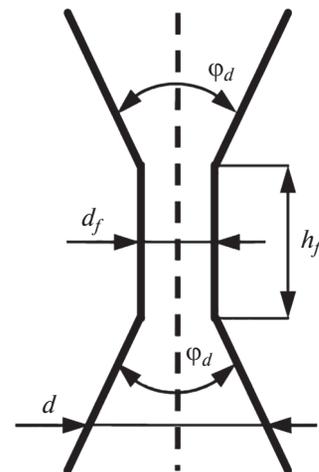


Рис. 7. Схема вертикального профиля электронного зонда РЭМ в области фокусировки с углом сходимости-расходимости φ_d , глубиной фокусировки h_f , диаметром зонда в фокусе d_f (минимальный диаметр зонда) и действующим диаметром зонда d (диаметр зонда на уровне плоскости исследуемого образца).

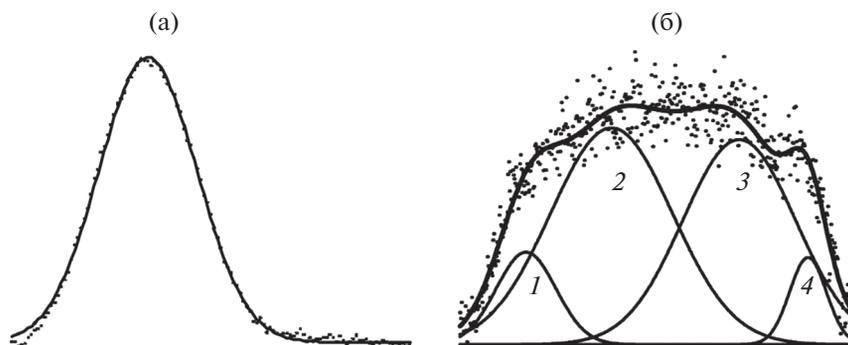


Рис. 8. Плотности распределения электронов (точки) в сфокусированном (а) и дефокусированном (б) зондах низковольтного РЭМ и разложения этих плотностей на гауссовские функции (линии).

должна быть больше 8 мм для исследования структур с высотой (глубиной) рельефа менее 2 мкм.

МОДЕЛЬ ФОРМЫ СИГНАЛА РЭМ

Рассмотрим модель формирования сигналов РЭМ, работающем в НВ и ВМЭ-режимах, в которой определим связи контрольных точек сигнала (точки пересечения прямых линий, аппроксимирующих сигнал) с граничными точками структуры. Формирование сигнала будем рассматривать на примере сканирования ступеньки [32] с большим углом наклона боковой стенки. При этом диаметр зонда много меньше проекции боковой наклонной стенки ступеньки.

Поперечная форма зонда РЭМ

При моделировании формы сигнала очень важна поперечная форма зонда РЭМ. В работах [33, 34] рассматривались возможные модельные формы зонда, а в работе [35] – реальные поперечные формы зонда в сфокусированном режиме и при разных дефокусировках. В экспериментах [35] на РЭМ, работающем в низковольтном режиме, измерялись плотности распределения электронов в сфокусированном и дефокусированных зондах. Эти плотности аппроксимировались несколькими гауссовскими функциями:

$$g(X) = \sum_j \frac{I_j}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \exp\left(-\frac{(X - A_j)^2}{2\sigma_j^2}\right).$$

Оказалось, что у хорошо настроенного микроскопа плотность распределения электронов в сфокусированном зонде имеет форму одного гауссиана [35] (рис. 8а). При дефокусировке форму зонда можно представить в виде нескольких гауссианов, сдвинутых латерально друг относительно друга [35] (кривые 1–4 на рис. 8б). Параметры этих гауссианов приведены в таблице 1. Кривая 5 на рис. 8б является суммой четырех компонент.

Так как зонд имеет сложную форму (рис. 8), то наиболее эффективной (близкой к эксперименту) при разных фокусировках зонда модельной формой сечения зонда надо признать форму с равномерной плотностью распределения электронов в нем. Кроме того, поперечную форму сечения зонда надо представлять в виде эквивалентной квадратной формы. Сторона такого квадрата в работах [33, 34] названа “эффективным диаметром”. Далее именно этот параметр будем называть диаметром зонда. Более подробно с этими результатами можно ознакомиться в работах [33–35].

В случае сфокусированного зонда (один гауссиан) связь диаметра d зонда с параметром σ гауссиана определяется выражением

Таблица 1. Параметры аппроксимирующих зонд гауссианов

Рисунок	j	A_j , нм	σ_j , нм	I_j , %	d , нм
8а	1	0	12.151 ± 0.002	100	28
8б	1	-144.94 ± 0.17	31.3 ± 0.4	9.5 ± 0.4	320
	2	-55.3 ± 0.6	63.8 ± 1.1	45.3 ± 1.1	
	3	78.5 ± 0.8	59.1 ± 0.5	39.7 ± 0.7	
	4	150.78 ± 0.10	19.30 ± 0.14	5.49 ± 0.10	

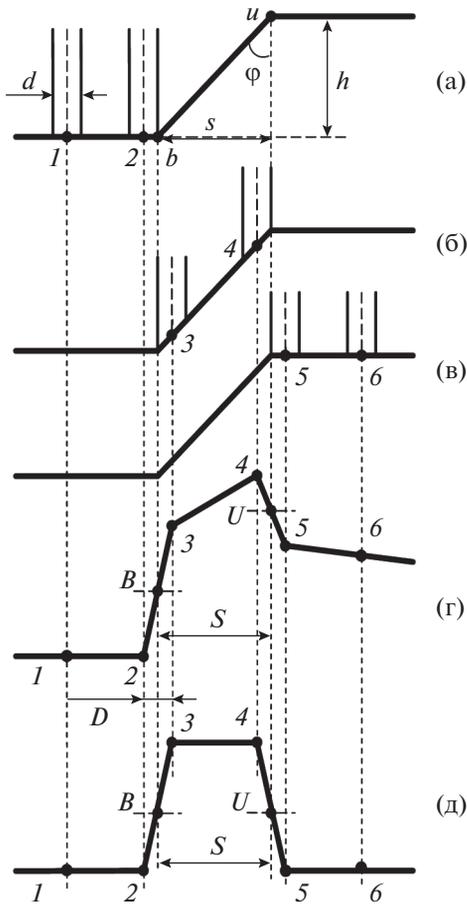


Рис. 9. Схемы сканирования зондом ступеньки (а), (б) и (в) с большим углом наклона боковой стенки и формирования ВМЭ (г) и НВ (д) сигналов РЭМ.

$$d = \sqrt{2\pi}\sigma \approx 2.51\sigma.$$

При аппроксимации несколькими гауссианами экспериментальное определение диаметра зонда описано в работе [35] и будет представлено во второй статье данной серии.

Форма сигнала

Рассмотрим модель [32] формирования сигналов ВМЭ и НВ при сканировании ступеньки с большим углом наклона боковой стенки модельным зондом, имеющим квадратное сечение и равномерную плотность распределения электронов в нем.

На рис. 9а–9в показаны шесть основных положений зонда, которые определяют форму модельных сигналов, а на рис. 9г – модельный ВМЭ-сигнал при энергии электронов зонда более 10 кэВ, и на рис. 9д – модельный НВ-сигнал. На рис. 9г, 9д показаны точки на сигналах, которые соответствуют шести положениям зонда на рис. 9а–9в. Реальные формы сигналов высоковольтного и низковольтного РЭМ при сканировании ступеньки приведены на рис. 10 [10]. Видно, что отдельные части реальных сигналов действительно можно аппроксимировать прямыми линиями.

В положении 1 на рис. 9а зонд находится на нижнем основании ступеньки далеко от нее. При этом величины обоих сигналов находятся на уровне фона (точки 1 на рис. 9г, 9д). Такая величина сигнала будет сохраняться до тех пор, пока зонд не достигнет положения 2 на рис. 9а. При переходе зонда из положения 2 на нижнем основании ступеньки в положение 3 на рис. 9б на наклонной стенке ступеньки величины сигналов сильно и быстро возрастают (рис. 9г, 9д). Этот эффект объясняется увеличением поверхности, засвеченной зондом при переходе зонда с основания ступеньки на наклонную стенку. Длина такого перехода соответствует поперечному размеру зонда.

В положении 3 на рис. 9б зонд полностью находится на боковой стенке ступеньки и при дальнейшем движении по этой стенке до положения 4 на рис. 9б уровень ВМЭ-сигнала будет меняться (увеличиваться) достаточно слабо (рис. 9г). Это изменение ВМЭ-сигнала объясняется вкладом в сигнал вторичных медленных электронов, обра-

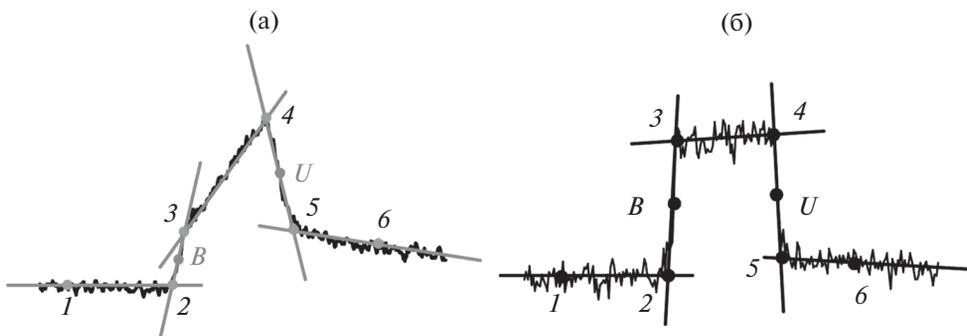


Рис. 10. Линеаризация участков ВМЭ (а) и НВ (б) сигналов, полученных при сканировании ступеньки с большим углом наклона боковой стенки, и определение на сигнале точек основных положений зонда (точки 2–5) [10] и точек В и U – аналогов точек b и u на рис. 9, характеризующих ступеньку.

зованных обратно рассеянными электронами, достигшими нижнего основания и боковой стенки ступеньки (подсветка сигнала). Для низковольтного сигнала (рис. 9д) изменения величины сигнала между точками 3 и 4 практически нет, так как нет боковой подсветки сигнала. Впрочем, небольшие изменения возможны. Они связаны с ориентацией канавок шаговой структуры относительно положения детектора электронов. При правильной ориентации изменений НВ-сигнала в этой области не должно быть.

При переходе зонда со стенки ступеньки (положение 4 на рис. 9б) на верхнее основание ступеньки (положение 5 на рис. 9в) уровень сигналов (рис. 9г, 9д) опять будет сильно меняться, но теперь он будет уменьшаться из-за уменьшения облучаемой зондом площади. Длина такого перехода соответствует поперечному размеру зонда.

В положении 5 на рис. 9в зонд будет полностью находиться на верхнем основании ступеньки. При дальнейшем движении к положению 6 на рис. 9в уровень ВМЭ-сигнала будет слабо уменьшаться (рис. 9г), достигнув уровня сигнала в положении 1 зонда на рис. 9а, удалившись на достаточно большое расстояние от боковой стенки. Этот эффект объясняется уменьшением выхода дополнительных электронов (подсветка) через боковую стенку ступеньки. Уровень НВ-сигнала при таком движении зонда практически не меняется (рис. 9д).

Из рис. 9 видно, что точки *b* и *u*, характеризующие ступеньку, имеют на обоих сигналах своих аналогов точки *B* и *U*, которые делят отрезки 2–3 и 4–5 пополам.

Различия в формах сигналов высоковольтного (рис. 9г) и низковольтного (рис. 9д) РЭМ присутствуют только в областях между точками 3–4 и точками 5–6 (рис. 9г, 9д). Эти области сигнала формируются при движении зонда по наклонной стенке и по верхнему основанию ступеньки. Отличия объясняется различной формой области рассеяния первичных электронов зонда в веществе: “грушевидная” форма для первичных высоковольтных электронов и полусферическая для первичных низковольтных электронов.

Необходимо отметить, что учет отличия формы самого зонда от прямоугольного сечения и плотности распределения электронов от равномерного распределения приведет только к размытию изломов в точках 2, 3, 4 и 5 обоих сигналов. Однако, несмотря на это, отдельные элементы сигналов РЭМ все равно легко линеаризуются – аппроксимируются прямыми линиями (рис. 10 [10]). Это позволяет заменять реальные сигналы РЭМ, полученные при сканировании электронами зонда с энергиями, лежащими в первой и третьей областях первичных энергий электронов (рис. 6), их модельными приближениями и рабо-

тать с модельными сигналами. Более подробно с этими результатами можно ознакомиться в работах [10, 32].

ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕСТ-ОБЪЕКТА, ОГРАНИЧИВАЮЩИЕ ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

При проведении калибровки РЭМ необходимо учитывать особенности технологии изготовления тест-объекта и работы РЭМ, которые ограничивают применение тест-объекта при калибровке РЭМ.

Несовершенство технологии изготовления

Идеальных технологий не бывает. Поэтому в процессе изготовления тест-объекта возможно появление дефектов поверхности. На рис. 11 приведены изображения шага тест-объекта МШПС-2.0К в РЭМ, работающем в режиме сбора ВМЭ (рис. 11а) и ОРЭ (рис. 11б). На ВМЭ-изображении виден дефект поверхности (указан стрелкой). В то же время на ОРЭ-изображении дефект не виден. При калибровке РЭМ по ВМЭ-изображению дефект внесет большие искажения в форму сигнала и, следовательно, приведет к ошибкам калибровки РЭМ. Выше было показано, что калибровку по ОРЭ-изображению проводить не рекомендуется. Поэтому необходимо проводить калибровку РЭМ по ВМЭ-изображению. При этом область дефекта на ВМЭ-изображении необходимо убрать из области тест-объекта, которая используется для калибровки. Это легко сделать. На рис. 11а горизонтальными линиями выделена область, в которой видимых дефектов нет. Ее и надо использовать для калибровки РЭМ. Более подробно с этими результатами можно ознакомиться в работе [12].

Однако отсутствие видимых дефектов не означает, что дефектов нет вообще. Необходимо осуществлять контроль сигналов в выделенной области на их соответствие моделям сигналов, изображенных на рис. 9г, 9д. Сигналы, не соответствующие моделям сигналов, из получения контрольных точек для калибровки РЭМ необходимо исключать. Такая процедура обычно осуществляется с помощью компьютерных программ обработки сигналов в автоматическом или ручном режимах. Метод, используемый в такой процедуре, в разных программах обработки сигналов разный и обычно не разглашается. Поэтому для осуществления такого контроля необходимо пользоваться описанием работы соответствующих программ.

Время жизни тест-объекта

Время жизни тест-объекта играет большую роль для калибровки РЭМ. Дело в том, что при облучении зондом поверхности твердого тела эта поверхность заряжается и как насосом вытягива-

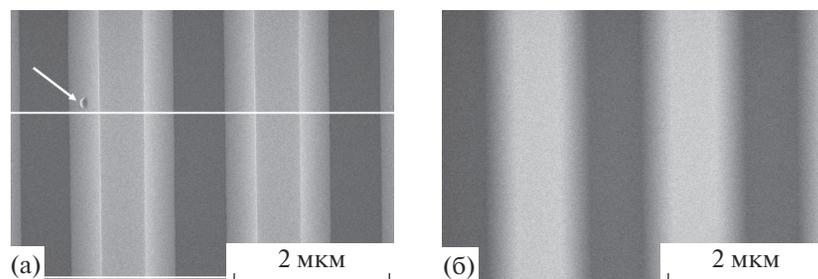


Рис. 11. ВМЭ (а) и ОРЭ (б) изображения шага тест-объекта МШПС-2.0К, по которому осуществляется калибровка РЭМ. Стрелкой показан дефект структуры тест-объекта, который хорошо виден на ВМЭ-изображении и не виден на ОРЭ-изображении.

ет на себя всякую грязь из вакуума. Обычно это углерод. Такой эффект называется “контаминация”. Загрязненная поверхность меняет свои эмиссионные свойства, а рельеф меняет свою форму и размеры, что приводит к искажению сигналов ВМЭ и НВ и ошибкам калибровки. Необходимо отметить, что при наличии контаминации искажения ОРЭ-сигналов не происходит [36], но искажение рельефа может происходить.

Влияние контаминации на измерение размеров элементов наноструктур обычно незначительно в связи с тем, что само измерение производится однократно и достаточно быстро. Но для калибровки РЭМ контаминация играет значительную роль, так как тест-объект в процессе многочисленных калибровок используется многократно.

Исследования влияния контаминации на искажение изображения рельефа тест-объекта МШПС-2.0К проводились в работе [37]. На рис. 12 приведено ВМЭ-изображение в РЭМ S-4800 при энергии первичных электронов 15 кэВ шаговой структуры тест-объекта МШПС-2.0К. На изображении показана область, которая длительно сканировалась электронным зондом, и прилегающие к ней области шаговой структуры. На рис. 12 можно выделить три области поверхности структуры: область сканирования 1, область сильного потемнения изображения 2, которая расположе-

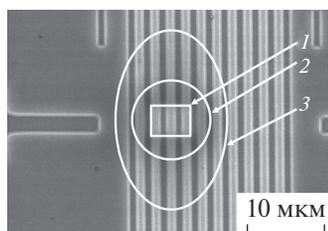


Рис. 12. Изображение области 1 сканирования и прилегающих к ней областей 2 и 3 шаговой структуры тест-объекта МШПС-2.0К после многократного сканирования электронным зондом.

на непосредственно за областью сканирования, и область слабого потемнения изображения 3. Область 2 имеет ширину, лежащую в диапазоне 2–3 мкм (внешний размер области составляет порядка 6 мкм). Область 3 сильно вытянута вдоль направления канавок. Ширина области находится в диапазоне 2–8 мкм (внешние поперечный и продольный размеры области достигает 8 и 20 мкм соответственно).

Самые большие искажения изображения структуры осуществляются не в области сканирования электронным зондом (как это следовало бы ожидать), а в прилегающих областях, размеры которых при энергии первичных электронов 15 кэВ достигают 20 мкм вдоль и 8 мкм поперек канавок.

На рис. 13 приведены сигналы [37], пересекающие три области загрязнения. При этом сигналы 1–3 взяты в тех местах, которые пересекают области 1–3 на рис. 12. Обращает на себя внимание, что в области сканирования (центральная часть сигнала 1) осуществляются минимальные искажения сигнала. Однако на границе сигнала 1, где сигнал выходит из области сканирования 1 и попадает в область 2 и даже в область 3 на рис. 12, искажения сигнала столь значительны, что форма сигнала уже не соответствует модели сигнала на рис. 9г.

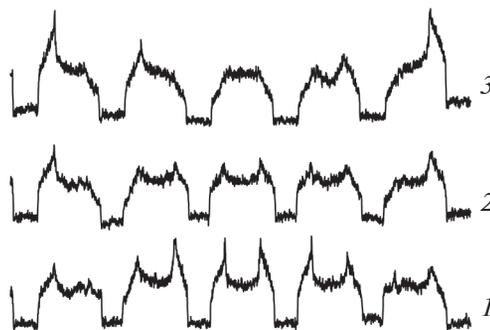


Рис. 13. ВМЭ-сигналы 1–3, пересекающие области 1–3, показанные на рис. 12.

Сигнал 2 пересекает области 2 и 3 на рис. 12. При этом центральная часть сигнала соответствует области 2, а края сигнала соответствуют области 3 на рис. 12. В центре сигнала его форма соответствует модельной форме сигнала на рис. 9г, но, согласно результатам работы [37], размеры элементов сигнала заметно увеличены.

Сигнал 3 на рис. 13 соответствует области 3 на рис. 12. Его форма сильно искажена, но искажение в центре сигнала и на его краях разные и обе формы сигнала не соответствуют модели сигнала на рис. 9г и поэтому не могут быть использованы для калибровки РЭМ.

Таким образом, в процессе сканирования некоторой области электронным зондом РЭМ загрязняется гораздо большая область, чем область сканирования. Причем минимальные искажения формы сигнала осуществляются именно в области сканирования — в центре этой области, а максимальные — вне области сканирования. Поэтому область сканирования тест-объекта можно использовать для калибровки РЭМ несколько раз. Области тест-объекта, прилегающие к области сканирования, имеют очень большие искажения сигнала, не позволяющие использовать их для калибровки РЭМ.

Для определения количества сканирований в одной области тест-объекта в работе [37] были исследованы изменения размера проекции боковых наклонных стенок канавок в зависимости от количества сканирований. Измерения проводились на РЭМ S-4800 при энергии первичных электронов 20 кэВ и токе зонда 0.2 нА. Оказалось [37], что при данных параметрах зонда размер проекции боковой наклонной стенки не меняется в пределах семи сканирований. Учитывая конструкцию тест-объекта МШПС-2.0К (рис. 1), наличие большого количества в нем шаговых структур, возможность работать с одним местом на структуре контролируемое количество раз и размеры областей загрязнения, в работе [37] был сделан вывод о возможности использовать тест-объект МШПС-2.0К до 1000 раз для калибровки РЭМ, при этом до семи раз в одном месте. Более подробно с этими результатами можно ознакомиться в работе [37].

Таким образом, калибровка РЭМ с помощью тест-объекта МШПС-2.0К может осуществляться до семи раз в одном месте структуры при выбранных в работе [37] параметрах РЭМ. При других параметрах (и на других РЭМ) возможно увеличение или уменьшение числа сканирований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Правильную калибровку РЭМ с помощью тест-объектов с трапециевидным профилем рельефа и большими углами наклона боковых стенок рельефа можно осуществить при выполнении следующих условий.

1. Калибровка РЭМ осуществляется в низковольтном режиме работы или в высоковольтном режиме при регистрации вторичных медленных электронов. Калибровка РЭМ в режиме сбора обратно рассеянных электронов не проводится.

2. Энергия первичных электронов в низковольтном режиме должна быть не более 2 кэВ.

3. Энергия первичных электронов в режиме сбора вторичных медленных электронов должна быть более 10 кэВ.

4. Автоматический режим выбора рабочего отрезка РЭМ должен быть выключен, а величина рабочего отрезка должна быть такой, чтобы глубина фокусировки РЭМ была больше высоты (глубины) рельефа тест-объекта.

5. Одна и та же область тест-объекта может использоваться ограниченное число раз (зависит от тока зонда). Ближайшая область сканирования структуры, используемая для калибровки РЭМ, должна располагаться на расстоянии от другой области сканирования не менее 10 мкм поперек канавок тест-объекта и не менее 20 мкм вдоль канавок.

6. Дефектные области, видимые на изображении, исключаются из калибровки РЭМ.

В следующей статье данной серии будут рассмотрены методы обработки сигналов РЭМ, полученных в процессе его калибровки, и указаны типичные ошибки при такой обработке.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю благодарность А.В. Ракову и В.Б. Митюхляеву за участие в экспериментах и полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Reimer L.* Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis. / Ed. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, N.Y., 1998.
2. *Postek M. T., Vladar A. E.* Critical Dimension Metrology and the Scanning Electron Microscope. / Handbook of Silicon Semiconductor Metrology. Ed. A. C. Diebold. Marcel Dekker Inc. N.Y.—Basel, 2001. P. 295.
3. *Новиков Ю.А., Раков А.В.* // Измерительная техника. 1999. № 1. С. 14.
4. *Hatsuzawa T., Toyoda K., Tanimura Y.* // Rev. Sci. Instrum. 1990. V. 61. № 3. P. 975.
5. *Гавриленко В., Новиков Ю., Раков А., Тодуа П.* // Наноиндустрия. 2009. № 4. С. 36.
6. *Gavrilenko V.P., Novikov Yu.A., Rakov A.V., Todua P.A.* // Proc. SPIE. 2009. V. 7405. P. 740504. <https://doi.org/10.1117/12.826164>
7. *Новиков Ю.А.* // Поверхность. Рентген., синхротрон, и нейтрон. исслед. 2013. № 5. С. 105. <https://doi.org/10.7868/S0207352813050107>
8. *Новиков Ю.А.* // Поверхность. Рентген., синхротрон, и нейтрон. исслед. 2013. № 8. С. 105. <https://doi.org/10.7868/S0207352813080131>

9. Волк Ч.П., Горнев Е.С., Новиков Ю.А., Озерин Ю.В., Плотников Ю.И., Прохоров А.М., Раков А.В. // Микроэлектроника. 2002. Т. 31. № 4. С. 243.
10. Novikov Yu.A., Gavrilenko V.P., Ozerin Yu.V., Rakov A.V., Todua P.A. // Proc. SPIE. 2007. V. 6648. P. 66480R. <https://doi.org/10.1117/12.733134>
11. Данилова М.А., Митюхляев В.Б., Новиков Ю.А., Озерин Ю.В., Раков А.В., Тодуа П.А. // Измерительная техника. 2008. № 9. С. 49.
12. Новиков Ю.А. // Поверхность. Рентген., синхротр, и нейтрон. исслед. 2017. № 11. С. 77. <https://doi.org/10.7868/S0207352817110105>
13. Новиков Ю.А. // Поверхность. Рентген., синхротр, и нейтрон. исслед. 2018. № 12. С. 86. <https://doi.org/10.1134/S0207352818120144>
14. Волк Ч.П., Горнев Е.С., Новиков Ю.А., Озерин Ю.В., Плотников Ю.И., Раков А.В. // Микроэлектроника. 2004. Т. 33. № 6. С. 419.
15. Кальнов В.А., Новиков Ю.А., Орликовский А.А. // Микроэлектроника. 2012. Т. 41. № 6. С. 426.
16. Gavrilenko V.P., Filippov M.N., Novikov Yu.A., Rakov A.V., Todua P.A. // Proc. SPIE. 2009. V. 7378. P. 737812. <https://doi.org/10.1117/12.821760>
17. Гавриленко В.П., Лесновский Е.Н., Новиков Ю.А., Раков А.В., Тодуа П.А., Филиппов М.Н. // Известия РАН. Серия Физическая. 2009. Т. 73. № 4. С. 454.
18. Данилова М.А., Митюхляев В.Б., Новиков Ю.А., Озерин Ю.В., Раков А.В., Тодуа П.А. // Измерительная техника. 2008. № 8. С. 20.
19. Gavrilenko V.P., Kalnov V.A., Novikov Yu.A., Orlikovskiy A.A., Rakov A.V., Todua P.A., Valiev K.A., Zhikharev E.N. // Proc. SPIE. 2009. V. 7272. P. 727227. <https://doi.org/10.1117/12.814062>
20. Todua P.A., Gavrilenko V.P., Novikov Yu.A., Rakov A.V. // Proc. SPIE. 2008. V. 7042. P. 704209. <https://doi.org/10.1117/12.794926>
21. Новиков Ю.А. // Микроэлектроника. 2013. Т. 42. № 1. С. 34. <https://doi.org/10.7868/S0544126912060105>
22. Новиков Ю.А. // Микроэлектроника. 2013. Т. 42. № 4. С. 262. <https://doi.org/10.7868/S0544126913040042>
23. Новиков Ю.А. // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. № 4. С. 263. <https://doi.org/10.7868/S0544126914040073>
24. Новиков Ю.А. // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. № 6. С. 456. <https://doi.org/10.7868/S0544126914060076>
25. Новиков Ю.А. // Микроэлектроника. 2015. Т. 44. № 4. С. 306. <https://doi.org/10.7868/S0544126915030072>
26. Haessler-Grohne W., Bosse H. // Measurement Science and Technology. 1998. V. 9. P. 1120.
27. Волк Ч.П., Горнев Е.С., Календин В.В., Митюхляев В.Б., Новиков Ю.А., Озерин Ю.В., Раков А.В., Bosse H., Frase C.G. // 12 Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. Черногловка. 2001. Тезисы докладов. С. 128.
28. Новиков Ю.А. // Поверхность. Рентген., синхротр, и нейтрон. исслед. 2020. № 6. С. 68. <https://doi.org/10.31857/S1028096020050106>
29. Novikov Yu.A., Darznezek S.A., Filippov M.N., Mityukhlyayev V.B., Rakov A.V., Todua P.A. // Proc. SPIE. 2008. V. 7025. P. 702511. <https://doi.org/10.1117/12.802428>
30. Новиков Ю.А., Раков А.В., Стеколин И.Ю. // Измерительная техника. 1996. № 12. С. 26.
31. Новиков Ю.А. // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. № 5. С. 373. <https://doi.org/10.7868/S0544126914050068>
32. Novikov Yu.A., Ozerin Yu.V., Rakov A.V., Todua P.A. // Measurement Science and Technology. 2007. V. 18. P. 367. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/18/2/S07>
33. Волк Ч.П., Горнев Е.С., Новиков Ю.А., Плотников Ю.И., Раков А.В., Тодуа П.А. // Труды ИОФАН. 2006. Т. 62. С. 77.
34. Gavrilenko V.P., Novikov Yu.A., Rakov A.V., Todua P.A. // Proc. SPIE. 2008. V. 7042. P. 70420C. <https://doi.org/10.1117/12.794891>
35. Novikov Yu.A. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2014. V. 8. № 6. P. 1252. <https://doi.org/10.1134/S1027451014060135>
36. Новиков Ю.А. // Поверхность. Рентген., синхротр, и нейтрон. исслед. 2015. № 10. С. 59. <https://doi.org/10.7868/S0207352815100170>
37. Novikov Yu.A. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V.14. № 6. P. 1387. <https://doi.org/10.1134/S1027451020060397>

Calibration of Scanning Electron Microscope. 1. Choice of SEM Parameters

Yu. A. Novikov*

Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

**e-mail: nya@kapella.gpi.ru*

The influence of scanning electron microscope parameters on its calibration with the help of test objects with a trapezoid structure and large corners of lateral walls inclination of ledges and trenches is considered. It is shown, that the microscope calibration can be executed only in low voltage mode of operations at primary electrons energy less than 2 keV and in a mode of secondary slow electrons at energy more than 10 keV. The model of signals formation at scanning test objects in these energy ranges is given. The influence of contamination on the lifetime of the test object and accuracy of scanning electron microscope calibration is considered.

Keywords: test object, calibration, scanning electron microscope, SEM, secondary slow electrons, SSE, backscattering electrons, BSE.