

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 12, 2021

Особенности образования изгибных интерференционных полос на рентгеновских секционных топограммах в брэгговской геометрии <i>Э. В. Суворов, И. А. Смирнова</i>	3
Влияние облучения электронами на оптические свойства кристаллов гадолиний-алюминий-галлиевого граната <i>В. М. Касимова, Н. С. Козлова, О. А. Бузанов, Е. В. Забелина, П. Б. Лагов, Ю. С. Павлов</i>	7
Нанопроволоки из меди как катализатор для окисления СО <i>Д. В. Панов, В. Ю. Бычков, Ю. П. Тюленин, Д. Л. Загорский, В. М. Каневский, И. С. Волчков</i>	12
Моделирование поверхностей палладиевых нанокатализаторов из первых принципов <i>А. Ю. Пневская, Е. Г. Козырь, Б. Дж. Ф. Аль-Джаф, О. А. Усольцев</i>	18
Спиновые клапаны как инструмент изучения геликоидального магнетизма <i>В. В. Устинов, М. А. Миляев, Л. И. Наумова, Р. С. Заворницын, Т. П. Криницина, В. В. Проглядо</i>	26
Электрическая поляризация в малых магнитных частицах <i>Т. С. Шапошникова, Р. Ф. Мамин</i>	31
Особенности транспортных свойств сильнокоррелированного несоизмерного органического сверхпроводника $k\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$ <i>А. Ф. Шевчун, А. А. Бардин, А. И. Котов, Д. В. Шовкун</i>	35
Исследование гетероструктур GaInAsP/InP с массивом наноструктур InAs <i>Д. Л. Алфимова, М. Л. Лунина, Л. С. Лунин, А. С. Пащенко, О. С. Пащенко, М. С. Столяров</i>	40
Радиационная карбонизация поливинилиденфторида: Часть I (Обзор) <i>Л. А. Песин</i>	47
Численное моделирование радиационного нагрева различных полупроводниковых гетероструктур <i>Г. Ф. Сивых, Н. Ю. Петров</i>	74
Изучение формирования пленки вторичных структур при скольжении пары трения “алюминиевый сплав–сталь” <i>Т. И. Муравьева, И. В. Шкалей, О. О. Щербакова, Д. Л. Загорский</i>	79
Структурно-морфологические характеристики поверхностей трения литых эндогенно-армированных алюмоматричных композитов <i>Е. С. Прусов, В. Б. Деев, А. В. Аборкин, Э. Х. Ри, Е. М. Рахуба</i>	85
Структура и микротвердость сплавов $(\text{Sn}_4\text{In})_{100-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0-8$ ат. %), полученных высокоскоростным охлаждением <i>В. Г. Шепелевич, С. В. Гусакова, О. В. Гусакова</i>	91
Структура и свойства доэвтектических сплавов Nb–Si–Al, полученных алюминотермией при различных скоростях охлаждения <i>И. В. Сапегина, Б. Е. Пушкарев, С. А. Терешкина, В. И. Ладьянов</i>	98
Применение порошковых лигатур Ni–Si ₃ N ₄ для армирования алюминиевых сплавов <i>А. А. Кузина</i>	103
Электропроводность, поглощение и отражение СВЧ-излучения полимерного композита на основе многостенных углеродных нанотрубок <i>А. А. Бабаев, М. Е. Зобов, А. О. Саадуева, А. Г. Ткачев, Е. И. Теруков</i>	108

Contents

No. 12, 2021

Features of Formation of Flexural Interferential Strips on X-Ray Section Topograms in Bragg Geometry <i>E. V. Suvorov, I. A. Smirnova</i>	3
Effect of Electron Irradiation on the Optical Properties of Gadolinium–Aluminum–Gallium Garnet Crystals <i>V. M. Kasimova, N. S. Kozlova, O. A. Buzanov, E. V. Zabelina, P. B. Lagov, Yu. S. Pavlov</i>	7
Copper Nanowires as Catalysts for CO Oxidation <i>D. V. Panov, V. Yu. Bychkov, Yu. P. Tulenin, D. L. Zagorskiy, V. M. Kanevsky, I. S. Volchkov</i>	12
Simulation of Palladium Nanocatalyst Surfaces from First Principles <i>A. Yu. Pnevskaya, E. G. Kozyr, B. J. F. Al-Jaf, and O. A. Usoltsev</i>	18
Spin Valves as a Tool for Studying Helicoidal Magnetism <i>V. V. Ustinov, M. A. Milyaev, L. I. Naumova, R. S. Zavnitsyn, T. P. Krinitsina, V. V. Proglyado</i>	26
Electric Polarization in Small Magnetic Particles <i>T. S. Shaposhnikova, R. F. Mamin</i>	31
The Peculiarities of Transport Properties of a Strongly Correlated Incommensurate Organic Superconductor κ -(BEDT-TTF) ₄ Hg _{2.89} Br ₈ <i>A. F. Shevchun, A. A. Bardin, A. I. Kotov, D. V. Shovkun</i>	35
Study of GaInAsP/InP Heterostructures with an Array of InAs Nanoislands <i>D. L. Alfimova, M. L. Lunina, L. S. Lunin, A. S. Pashchenko, O. S. Pashchenko, M. S. Stolyarov</i>	40
Radiative Carbonization of Poly(Vinylidene Fluoride): Part I (Overview) <i>L. A. Pesin</i>	47
Numerical Modeling of Radiation Heating of Various Semiconductor Heterostructures <i>G. F. Sivykh, N. Yu. Petrov</i>	74
Study of Formation of Film of Secondary Structures during Sliding of the Friction Pair “Aluminium Alloy–Steel” <i>T. I. Muravyeva, I. V. Shkalei, O. O. Shcherbakova, D. L. Zagorskiy</i>	79
Structural and Morphological Characteristics of Friction Surfaces of Cast In Situ Aluminum Matrix Composites <i>E. S. Prusov, V. B. Deev, A. V. Aborkin, E. Kh. Ri, E. M. Rakhuba</i>	85
Structure and Microhardness of alloys (Sn ₄ In) _{100-x} Bi _x ($x = 0-8$ at %), Produced by Rapid Cooling <i>V. G. Shepelevich, S. V. Husakova, O. V. Gusakova</i>	91
Structure and Properties of Nb–Si–Al Hypoeutectic Alloys Obtained by Aluminothermy at Different Cooling Rates <i>I. V. Sapagina, B. E. Pushkarev, S. A. Tereshkina, V. I. Ladyanov</i>	98
The Application of Powder Ligatures Ni–Si ₃ N ₄ for Reinforcement of Aluminum Alloys <i>A. A. Kuzina</i>	103
Electric Conductivity, Absorption and Reflection of Microwave Radiation of a Polymer Composite Based on Multi-Walled Carbon Nanotubes <i>A. A. Babaev, M. E. Zobov, A. O. Saadueva, A. G. Tkachev, E. I. Terukov</i>	108

УДК 539.2

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗГИБНЫХ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ ПОЛОС НА РЕНТГЕНОВСКИХ СЕКЦИОННЫХ ТОПОГРАММАХ В БРЭГГОВСКОЙ ГЕОМЕТРИИ

© 2021 г. Э. В. Суворов^а, *, И. А. Смирнова^а

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна РАН,
Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 17.04.2021 г.

После доработки 24.06.2021 г.

Принята к публикации 30.06.2021 г.

Методами секционной топографии и численного моделирования в геометрии Брэгга исследованы особенности образования интерференционных деформационных полос на секционных топограммах однородно изогнутых кристаллов. Исследована роль межветвевое рассеяния в образовании деформационных полос (изгибных контуров) в изогнутой решетке. Установлено, что волновое поле, формируемое в геометрии Бормана–Лемана, обладает очень высокой чувствительностью к локальным деформациям, связанным с дефектами кристаллической решетки. Показана возможность использования “изгибных интерференционных контуров” для измерений очень слабых деформаций поверхности, обусловленных квазиточечными дефектами. Установлено, что различия в интенсивности полос для положительного и отрицательного знака градиента изгиба связаны с различием в фокусировке нормальных и аномальных волн.

Ключевые слова: дифракция, интерференция, рентгеновские лучи, кристаллическая решетка, монокристаллы, интерференционные полосы, дефекты кристаллической решетки, локальные деформации.

DOI: 10.31857/S1028096021120232

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] впервые наблюдали и детально исследовали явления маятниковых осцилляций интенсивности рентгеновского излучения на клиновидных кристаллах в геометрии на прохождение. Эти дифракционные явления оказались очень эффективным методом прецизионных измерений атомных факторов рассеяния [3, 4]. Похожие интерференционные явления наблюдали и на плоскопараллельных кристаллах методами секционной топографии [1, 5]. На основе маятниковых полос разработаны методы однокристалльного рентгеновского интерферометра, позволяющие измерять локальные деформации кристаллической решетки, связанные с ее дефектами [6, 7].

Наблюдение аналогичных маятниковых осцилляций в брэгговской геометрии осложняется двумя факторами. Во-первых, интерференционные полосы в брэгговской геометрии быстро затухают с увеличением номера полосы, и, во-вторых, первичный пучок создает заметный фон, затрудняющий наблюдение таких полос.

В работе [8] описан принципиально другой тип интерференционных полос в брэгговской

геометрии, связанных с изгибом кристаллической решетки и получивших название деформационные интерференционные полосы. Это явление было исследовано экспериментально на кристаллах с аморфной окисной пленкой, при этом методами геометрической рентгеновской оптики был описан механизм образования деформационных полос [9–11].

В представленной работе методами секционной топографии и численного моделирования в геометрии Брэгга исследованы особенности образования интерференционных деформационных полос на секционных топограммах однородно изогнутых кристаллов. Исследована роль межветвевое рассеяния в образовании деформационных полос (изгибных контуров) в изогнутой решетки [12, 13]. Установлено, что волновое поле в геометрии Бормана–Лемана обладает очень высокой чувствительностью к локальным деформациям, связанным с дефектами кристаллической решетки [13]. Показана возможность использования “изгибных интерференционных контуров” для измерений очень слабых деформаций поверхности, обусловленных квазиточечными дефекта-

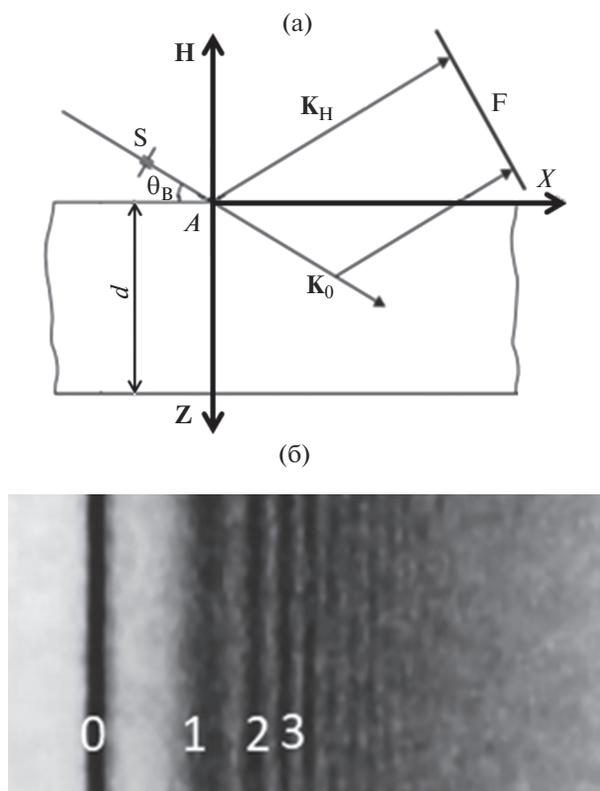


Рис. 1. Схема эксперимента: K_0 , K_H – волновые векторы падающей и дифрагированной волн; H – вектор дифракции; F – детектор; S – коллиматор; θ_B – угол Брэгга (а). Секционная топограмма монокристалла кремния, полученная в брэгговской геометрии: цифры на топограмме – номера первых трех изгибных контуров; радиус изгиба составляет -50 м; знак минус соответствует уменьшению градиента деформации вдоль оси Z ; яркая линия с индексом 0 соответствует краю топограммы (б).

ми. Установлено, что различия в интенсивности полос для положительного и отрицательного знака градиента изгиба связаны с различием в фокусировке нормальных и аномальных волн.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для выполнения экспериментов на изогнутых кристаллах разработано и изготовлено гониометрическое устройство для прецизионного изгиба кристалла с радиусами изгиба в интервале порядка 10 – 300 м (прогиб кристалла для этого диапазона радиусов изгиба составляет ориентировочно 50 – 300 мкм) [14]. В результате многочисленных экспериментов и численного моделирования установлено, что изгибные контуры образуются в результате интерференции отраженной волны и волн межветвевое рассеяния, зарождающихся за счет градиента деформации, направленного вдоль радиуса изгиба кристалла, т.е. вдоль вектора дифракции. На секционной топограмме в гео-

метрии Брэгга наряду с обычными интерференционными контурами (они расположены на левом краю топограммы (рис. 1б) и сливаются в одну яркую линию с индексом 0) формируются изгибные контуры (1, 2, 3 и т.д.). На рис. 1 представлена схема эксперимента и пример экспериментальной топограммы. Топограмма получена на излучении MoK_{α} . Численное моделирование рентгеновского волнового поля (решения уравнений Такаги–Топена) позволяет увидеть геометрию формирования волнового поля на поверхности кристалла и понять механизм образования секционной топограммы.

На рис. 2 показаны волновые поля в идеальном кристалле и в кристалле с изгибом $R = -54$ м и $R = +54$ м. Обычные интерференционные полосы в брэгговской геометрии быстро затухают и на экспериментальной топограмме (рис. 1б) практически не видны. С уменьшением радиуса изгиба кристалла “полосы” сдвигаются в сторону меньших расстояний от брэгговского максимума. Увеличение радиуса изгиба, наоборот, приводит к смещению интерференционных полос в сторону от брэгговского максимума. При этом уменьшается их яркость, и полосы постепенно сливаются с фоном (при радиусах изгиба более 600 м). Необычно высокая чувствительность изгибных интерференционных контуров к локальным деформациям делает их чрезвычайно привлекательными для исследования слабых локальных поверхностных деформаций [13, 14].

На рис. 3 приведено изображение квазиточечного дефекта в однородно изогнутом кристалле. Изображение дефекта состоит из кинематического выброса интенсивности в виде черного пятна справа от брэгговского максимума и белого следа, перпендикулярного интерференционным полосам. Экспериментальная и расчетная топограммы демонстрируют смещение и изгиб контуров в деформационном поле дефекта. Изгиб отчетливо наблюдается только на расчетной топограмме. Это, по-видимому, связано с малой величиной интенсивности изогнутой части полосы и низким разрешением фотопластины (~ 5 – 7 мкм). Оценки смещения первой интерференционной полосы вблизи дефекта соответствуют локальному радиусу изгиба отражающей плоскости $R \approx 540$ м [12, 13].

Квазиточечные дефекты создавали уколом индентора Виккерса при нагрузках от 1 до 5 г. В данной модели предполагается, что смещения под поверхностью образца радиальны по отношению к точке контакта, а поверхности равных деформаций имеют полусферическую форму. Размер полусферического ядра оценивали из микротвердости по Виккерсу. Так, например, при нагрузке 5 г радиус ядра составлял 1.45 мкм и хорошо согласовывался с оптическими измерениями. Приведенный пример показывает, что этот метод может

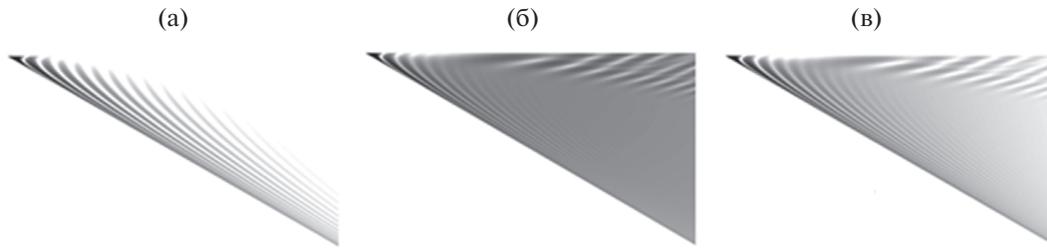


Рис. 2. Распределение интенсивности волнового поля в треугольнике рассеяния для отражения Si(004): излучение $MoK_{\alpha 1}$, угол Брэгга 15.141° . Высота каждого изображения составляет 900 мкм, ширина – 3326 мкм: а – идеальный кристалл; б – кристалл изогнут; радиус изгиба $R = -54$ м; в – радиус изгиба $R = +54$ м.

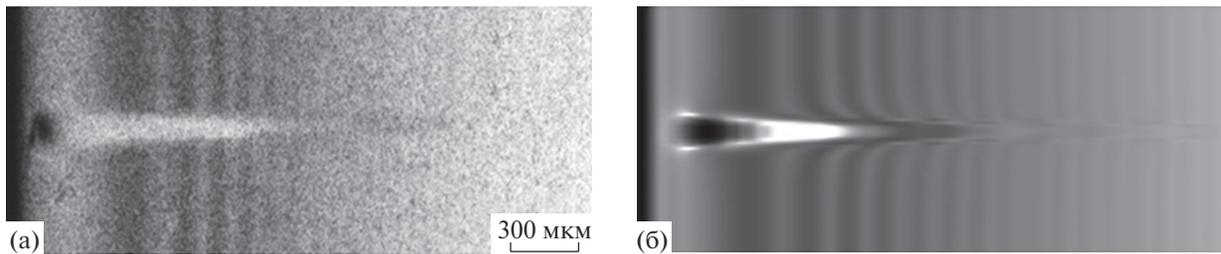


Рис. 3. Секционные топограммы монокристалла кремния с квазиточечным дефектом на поверхности: а – фрагмент экспериментальной секционной топограммы (брэгговское отражение (400), излучение $MoK_{\alpha 1}$, радиус изгиба кристалла 150 м, расстояние от кинетического изображения дефекта до следа брэгговского отраженного пучка $x = 190$ мкм); б – соответствующая численная топограмма, полученная путем решения уравнений Такаги–Топена.

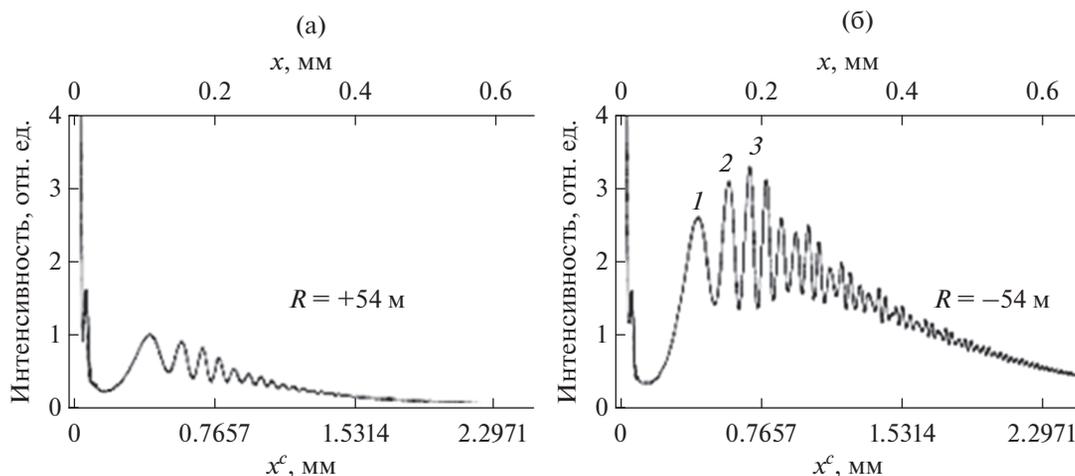


Рис. 4. Моделирование распределения интенсивности деформационных контуров на выходной поверхности кристалла. Неполаризованное излучение: x – координата в плоскости регистрации, x^c – вдоль поверхности кристалла $x = x^c \sin \theta_B$.

быть использован для измерений очень слабых деформаций поверхности.

Экспериментальные исследования показали, что при изменении знака изгиба кристалла сильно изменяется яркость деформационных полос. Из сопоставления рис. 2б и 2г также хорошо видно, что при положительном радиусе изгиба контраст деформационных полос существенно ниже.

Анализ этого интересного явления показывает, что оно может быть связано с особенностями распространения траекторий нормальных и аномальных волн [16]. Известно, что нормальные и аномальные волны межветвевое рассеяния, зарождающиеся за счет градиента деформации в изогнутом кристалле, имеют существенно различные коэффициенты поглощения. В дополнении к этому эффекту существует еще и фокусиров-

ка. Поэтому результат интерференции этих волн с отраженной волной на поверхности кристалла может отличаться по яркости деформационных (интерференционных) полос. На рис. 4 показан результат численного моделирования этого процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного исследования позволяют понять физическую природу и механизмы образования деформационных контуров, образующихся на секционных топограммах в брэгговской геометрии. Деформационные контуры оказались очень чувствительны к локальным деформациям кристаллической решетки. Смещения контуров позволяют измерять величины локальных деформаций $\Delta d/d$ порядка 10^{-12} .

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

Источник финансирования: Госзадание РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Authier A.* Dynamical Theory of X-Ray Diffraction. Oxford, 2001. P. 724.
2. *Kato N., Lang A.R.* // Acta Cryst. 1959. V. 12. № 4. P. 787.
3. *Hart M., Milne A.D.* // Acta Cryst. A. 1969. V. 25. P. 134.
4. *Tanemura S., Kato N.* // Acta Cryst. A. 1972. V. 28. P. 69.
5. *Суворов Э.В., Половинкина В.И., Никитенко В.И.* // ФТТ. 1971. Т. 13. № 9. С. 2692.
6. *Suvorov E.V., Polovinkina V.I., Nikitenko V.I., Indenbom V.L.* // PSS. 1974. V. 26. P. 385.
7. *Суворов Э.В., Горелик О.С., Пономарева Р.Р.* // Кристаллография. 1976. Т. 21. № 6. С. 1151.
8. *Zaumseil P.* // Krist. Tech. 1978. V. 13. P. 983
9. *Шульпина И.Л., Петрашень П.В., Чуховский Ф.Н., Даниэльян К.Т.* // Тезисы Докл. IV Всесоюзного совещания "Дефекты структуры в полупроводниках". Изд-во СО АН СССР. Новосибирск, 1984. Ч. 2. С. 114.
10. *Петрашень П.В., Чуховский Ф.Н., Шульпина И.Л., Кютт Р.Н.* // ФТТ. 1987. Т. 29. № 5. С. 1608.
11. *Chukhovskii F.N., Petrashen P.V.* // Acta Cryst. A. 1988. V. 44. № 8. P. 15.
12. *Смирнова И.А., Суворов Э.В., Шулаков Е.В.* // ФТТ. 2011. Т. 53. № 1. С. 35.
13. *Шулаков Е.В., Смирнова И.А., Суворов Э.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2003. № 6. С. 5.
14. *Суворов Э.В., Смирнова И.А., Образова А.С.* // ПТЭ. 2015. № 1. С. 1.
15. *Суворов Э.В., Смирнова И.А.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 18. С. 55.
16. *Инденбом В.Л., Чуховский Ф.Н.* // Кристаллография. 1971. Т. 16. № 6. С. 1101.

Features of Formation of Flexural Interferential Strips on X-Ray Section Topograms in Bragg Geometry

E. V. Suvorov^{1,*}, I. A. Smirnova¹

¹*Institute of Solid State Physics, the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia*
*e-mail: suvorov@issp.ac.ru

In the presented work the features of formation of interferential deformation strips on uniformly curved crystals have been investigated by the methods of section topography and numerical modeling in Bragg geometry. The role of interbranch scattering in the formation of deformation strips (flexural contours) in a curved lattice has been investigated. It has been established that the wave field formed by Borrmann-Lehman effect has very high sensitivity to local deformations associated with defects of a crystal lattice. The possibility of use of "flexural interferential contours" for measurements of very weak surface deformations caused by quasidot defects is shown. It has been determined that differences in intensity of strips for the positive and negative sign of a gradient of a bend are associated with distinction in focusing of normal and abnormal waves.

Keywords: diffraction, interference, X-rays, crystal lattice, monocrystals, interferential strips, defects of a crystal lattice, local deformations.

УДК 535.39:538.958

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНАМИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ГАДОЛИНИЙ-АЛЮМИНИЙ-ГАЛЛИЕВОГО ГРАНАТА

© 2021 г. В. М. Касимова^{a, *, **}, Н. С. Козлова^a, О. А. Бузанов^b,
Е. В. Забелина^a, П. Б. Лагов^{a, c}, Ю. С. Павлов^c

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

^bАО “ФОМОС-МАТЕРИАЛЫ”, Москва, 107023 Россия

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

*e-mail: kasimovavalya@mail.ru

**e-mail: kasimova.vm@misis.ru

Поступила в редакцию 26.05.2021 г.

После доработки 30.06.2021 г.

Принята к публикации 02.07.2021 г.

Исследовано влияние облучения электронами на свойства кристаллов гадолиний-алюминий-галлиевых гранатов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (Al : Ga = 2 : 3), $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (Al : Ga = 3 : 2) и кристаллов, легированных церием: $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ (Al : Ga = 2 : 3) (GAGG:Ce). Облучение легированных кристаллов дозами электронов от 300 до 2500 Мрад не оказывает влияния на оптические свойства кристаллов, что свидетельствует об устойчивости к формированию дефектов при воздействии высокоэнергетического облучения. Оптическое пропускание нелегированных матриц $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ и $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$, облученных дозами электронов 300 и 400 Мрад, заметно уменьшается, бесцветные кристаллы меняют свою окраску – становятся коричневыми. Образуется широкая полоса поглощения в диапазоне длин волн 350–500 нм, связанная с образованием структурных дефектов в виде центров окраски. Коэффициенты преломления кристаллов составов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ и GAGG:Ce практически не изменились, но в случае $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ наблюдается увеличение $n(\lambda)$ в зависимости от воздействия высокоэнергетического излучения. Характерные для необлученного GAGG:Ce полосы поглощения с максимумами 340 и 440 нм, по всей видимости, также связаны с образованием дефектов кристаллической решетки, а не только с электронными переходами Ce.

Ключевые слова: сцинтиллятор, легирование церием, замещения в катионной подрешетке, облучение электронами, спектры пропускания, центры окраски, коэффициент преломления.

DOI: 10.31857/S1028096021120074

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время области техники, тесно связанные с высокоэнергетическими излучениями (ядерная медицина, атомная физика и космические исследования), стремительно развиваются и определяют требования к используемому оборудованию. Так, устройства атомной и космической техники работают в жестких условиях при интенсивном электромагнитном излучении [1]. Длительность работы таких устройств зависит в том числе от выбранных при конструировании материалов.

Рабочим материалом детектора высокоэнергетического излучения является сцинтилляционный материал. Гранаты – одни из перспективных и изучаемых сцинтилляционных материалов в силу широких возможностей изоморфного заме-

щения катионов и введения легирующих добавок. Именно такая особенность гранатов, легированных редкоземельными элементами, позволяет управлять свойствами и определять в дальнейшем новые области их применения [2–4].

В течение последних 10 лет интерес в области сцинтилляционного материаловедения прикован к гадолиний-алюминий-галлиевому гранату, легированному церием: $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ (GAGG:Ce). Он перспективен в качестве кандидата для детекторов высокоэнергетического излучения [2, 5, 6]. Гранат GAGG:Ce, обладая высокой плотностью и тормозной способностью, нашел свое применение в условиях воздействия высокоэнергетического излучения в двух крупных научных проектах: для калориметра адронного коллайдера CERN (программа LHCb) [7] и космической миссии

HERMES (программа исследований и инноваций Европейского Союза Horizon 2020) [8].

Основные исследования в области высокоэнергетического облучения кристаллов GAGG:Ce сводятся к оценке его влияния на скintилляционные свойства [7–11]. Однако реакция фундаментальных оптических характеристик на облучение высокоэнергетическими частицами слабо исследована и ограничена изучением спектральных зависимостей коэффициентов пропускания [7, 9]. Принципиальной проблемой является отсутствие модели дефектообразования в кристаллах GAGG:Ce, что не позволяет управлять процессом образования дефектов, которые способны как ограничить, так и расширить области применения GGAG:Ce.

Изучение природы дефектной структуры необходимо провести в первую очередь на исходных нелегированных матрицах с измененным стехиометрическим соотношением элементов в катионной подрешетке $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ и $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (частичное замещения галлия на алюминий). В качестве воздействия, оказывающего влияние на дефектную структуру исследуемых кристаллов (создание или разрушение дефектов) и приближающего к пониманию их природы, можно выбрать облучение электронами [12].

Целью работы была оценка влияния высокоэнергетических электронов на оптические свойства кристаллов, легированных церием (GAGG:Ce), и кристаллов с частичным замещением элементов в катионной подрешетке ($Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ и $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$), а также интерпретация полученных результатов в рамках модели дефектообразования.

МЕТОДИКА

Исследуемые кристаллы составов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (Al : Ga = 2 : 3), $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (Al : Ga = 3 : 2) и GGAG:Ce были выращены методом Чохральского по отработанной и запатентованной технологии в компании АО “ФОМОС-МАТЕРИАЛЫ”. Образцы представляли собой вырезанные перпендикулярно оси роста [100] полированные пластины.

Облучение электронами образцов проводили на воздухе в контейнерах из алюминиевой фольги на линейном ускорителе электронов с энергией 5 МэВ при плотности потока $5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ с постепенным набором флуенса и измерением характеристик образцов на каждом этапе [13–16]. Температура образцов при облучении не превышала 100°C . Облучение образцов, легированных церием, проводили в пять этапов до достижения значений 1.2×10^{16} , 3.6×10^{16} , 8.4×10^{16} , 9.6×10^{16} и $1.0 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При таких флуенсах поглощенная доза в монокристаллическом кремнии со-

ставляет около 300, 900, 2100, 2400 и 2500 Мрад соответственно. Облучение легированных образцов проводили в два этапа до достижения флуенсов электронов 1.2×10^{16} и $1.6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, или соответствующих значений поглощенных доз 300 и 400 Мрад (Si).

Оптические свойства кристаллов измеряли на спектрофотометре Cary-5000 Agilent Technologies с автоматической универсальной измерительной приставкой UMA в аккредитованной испытательной лаборатории “Монокристаллы и заготовки на их основе” (ИЛМЗ) НИТУ “МИСиС”. Измерены спектральные зависимости коэффициентов пропускания $T(\lambda)$ при нормальном падении света естественной поляризации и коэффициентов отражения $R(\lambda)$ под разными углами падения p -поляризованного света. С использованием метода Брюстера вычислены коэффициенты преломления кристаллов [17], и с применением аппроксимационного уравнения Коши получены их дисперсионные зависимости $n(\lambda)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нелегированные кристаллы $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ и $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ не имеют окраски, а кристаллы GAGG:Ce имеют насыщенный лимонно-желтый цвет (рис. 1). Полученные спектральные зависимости коэффициентов пропускания $T(\lambda)$ образцов GAGG:Ce и нелегированных $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ и $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ представляют собой немонотонные зависимости с полосами поглощения (рис. 2, 3): наблюдаются типичные для гадолинийсодержащих кристаллов полосы, относящиеся к электронным

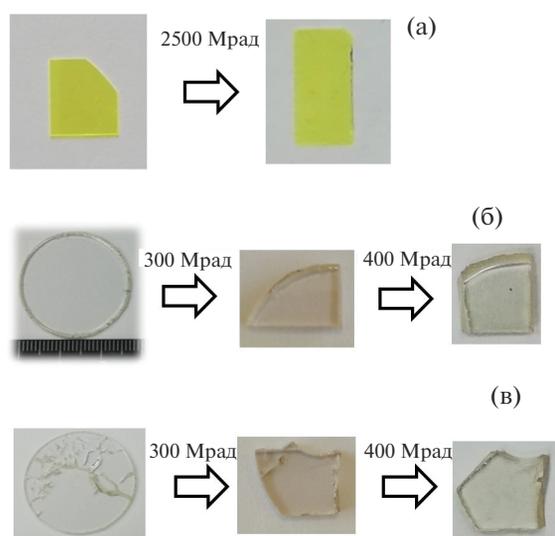


Рис. 1. Внешний вид исследуемых кристаллов GAGG:Ce (а), $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (б) и $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (в) до и после облучения.

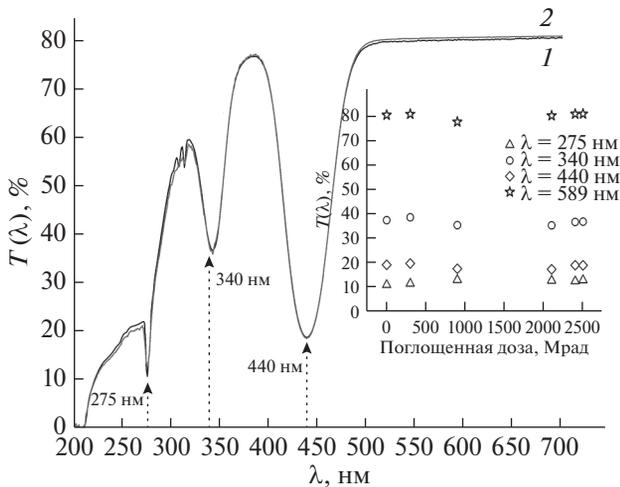


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента пропускания кристалла GAGG:Ce до (1) и после (2) облучения дозой электронов 2500 Мрад (Si). На вставке – зависимости коэффициента пропускания от дозы облучения электронами.

переходам Gd, с максимумами $\lambda_{\max} \sim 230, 275$ нм и ряд полос в диапазоне $\lambda \sim$ от 300 до 310 нм [18]. В кристалле GAGG:Ce дополнительно наблюдались широкие полосы с максимумами $\lambda_{\max} \sim 340$ и 440 нм. Согласно [18, 19], эти полосы связывают исключительно с электронными переходами Ce.

На основе анализа [20, 21] можно предположить двойственную природу полос $\lambda_{\max} \sim 340$ и 440 нм. Однако это утверждение должно иметь экспериментальное подтверждение, поэтому исследуемые кристаллы и облучали электронами. После облучения электронами заметных изменений в окраске кристаллов с церием не наблюдалось (рис. 1а). Кристаллы составов $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (Al : Ga = 2 : 3), $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (Al : Ga = 3 : 2), которые до облучения электронами были бесцветными, изменили свою окраску – стали коричневыми (рис. 1б, 1в). Это означает, что в кристаллах произошли изменения и образовались центры окраски.

Облучение дозами электронов 300–2500 Мрад кристаллов GAGG:Ce не оказало влияния на их оптическое пропускание (рис. 2). Данное обстоятельство может свидетельствовать о том, что кристалл достаточно устойчив к образованию дефектов при воздействии электронов.

Облучение электронами кристаллов $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (Al : Ga = 2 : 3) и $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (Al : Ga = 3 : 2) приводит к уменьшению пропускания во всем диапазоне длин волн. Этот эффект усиливается с дозой облучения (рис. 3) и наиболее выражен для кристаллов состава $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (Al : Ga = 3 : 2). Появляется дополнительная широкая полоса поглощения в диапазоне от 350 до 550 нм, видимо,

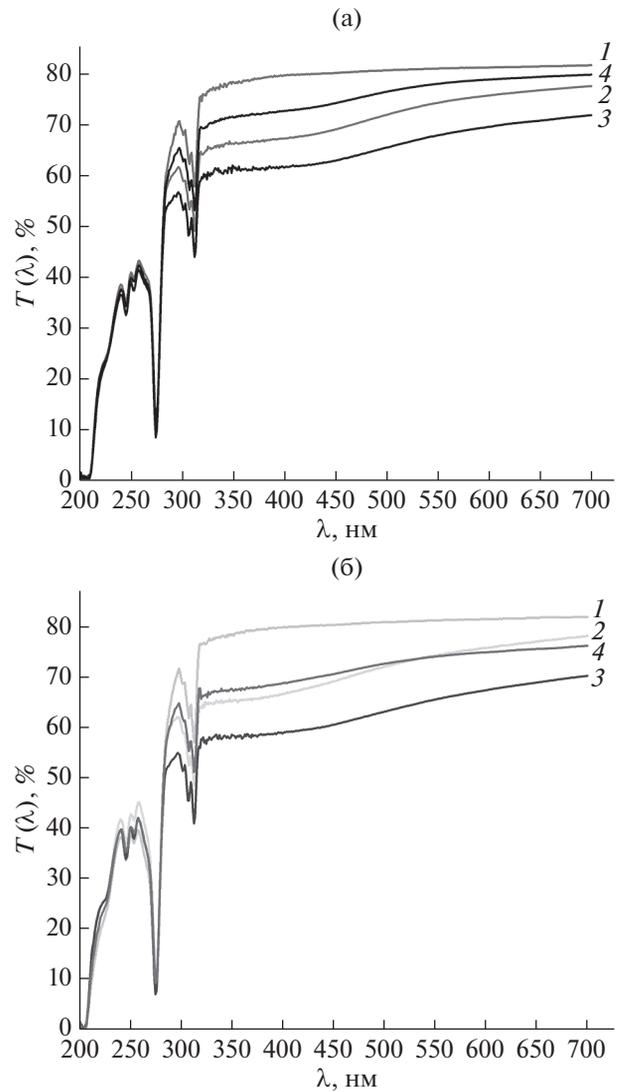


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания кристаллов $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (а) и $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (б) до (1) и после (2–4) облучения дозами электронов: 300 (2); 400 (3); 400 Мрад (Si) и выдерживание (4).

вследствие возникновения дефектов, природа которых не установлена и является предметом дальнейших экспериментальных и теоретических исследований. Поскольку эта полоса совпадает с полосами $\lambda_{\max} \sim 340$ и 440 нм для GAGG:Ce, было выдвинуто предположение о связи этих полос не только с электронными переходами в Ce, но и с образованием дефектов в кристаллической решетке в виде центров окраски.

С течением времени (выдерживание) кристаллы $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (Al : Ga = 2 : 3) и $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (Al : Ga = 3 : 2) визуально начали обесцвечиваться, что свидетельствует о нестабильности образованных центров окраски во времени. Как известно, коэффициенты преломления достаточно

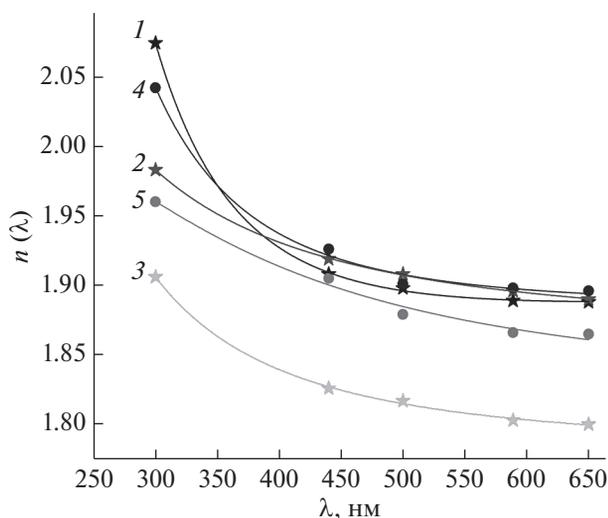


Рис. 4. Дисперсионные зависимости коэффициентов преломления кристаллов GAGG:Ce (1) в исходном состоянии и кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (2, 4) и $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (3, 5) до (2, 3) и после (4, 5) облучения дозой электронов 400 Мрад (Si).

чувствительны к различным воздействиям [22]. Результаты оценки коэффициентов преломления облученных кристаллов свидетельствуют о значительном влиянии облучения на $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (Al : Ga = 3 : 2) — увеличиваются коэффициенты преломления во всем исследуемом диапазоне длин волн, в то время как коэффициенты преломления кристаллов состава $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (Al : Ga = 2 : 3) практически не отличаются от необлученных кристаллов в видимом диапазоне длин волн (рис. 4). Результаты сравниваются с данными исходных необлученных кристаллов, опубликованных в [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние замещения в катионной подрешетке и облучения электронами на оптические свойства кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (Al : Ga = 2 : 3), $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (Al : Ga = 3 : 2) и GAGG:Ce. Облучение дозами электронов от 300 до 2500 Мрад не оказывает влияния на исследуемые параметры GAGG:Ce. В случае облученных кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (Al : Ga = 2 : 3) и $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (Al : Ga = 3 : 2) наблюдается снижение пропускания во всем диапазоне (в особенности в случае кристалла $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$) с образованием широкой полосы поглощения в диапазоне длин волн 350–500 нм. Появление этой полосы, по-видимому, связано с образованием центров окраски, природу которых еще предстоит исследовать. Эти центры нестабильны во времени.

Коэффициенты преломления $n(\lambda)$ кристаллов $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (Al : Ga = 3 : 2) чувствительны к об-

лучению электронами. В случае кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (Al : Ga = 2 : 3) в видимом диапазоне и GAGG:Ce влияние электронного облучения на коэффициенты преломления $n(\lambda)$ практически не наблюдалось.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-32-90211).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вабищевич С.А., Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И. // Вестн. Полоцкого гос. ун-та. Сер. С. 2010. № 3. С. 109.
2. Lecoq P. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2016. V. 809. P. 130. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2015.08.041>
3. Dorenbos P. // J. Luminescence. 2013. V. 134. P. 310. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.08.028>
4. Kamada K., Yanagida T., Pejchal J., Nikl M., Endo T., Tsutumi K., Fujimoto Y., Fukabori A., Yoshikawa A. // J. Phys. D. 2011. V. 44. № 50. P. 505104. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/50/505104>
5. Sato Y., Terasaka Y., Utsugi W., Kikuchi H., Kiyooka H., Torii T. // J. Nucl. Sci. Technol. 2018. V. 55. № 9. P. 965. <https://doi.org/10.1080/00223131.2019.1581111>
6. Korzhik M., Alenkov V., Buzanov O., Fedorov A., Dosovitskiy G., Grigorjeva L., Mechinsky V., Sokolov P., Tratsiak Ya., Zolotarjovs A., Dormenev V., Dosovitskiy A., Agrawal D., Anniyev T., Vasilyev M., Khabashesku V. // Cryst. Res. Technol. 2019. V. 54. № 4. P. 1800172. <https://doi.org/10.1002/crat.201800172>
7. Alenkov V., Buzanov O., Dosovitskiy G., Egorychev V., Fedorov A., Golutvin A., Guz Yu., Jacobsson R., Korjik M., Kozlov D., Mechinsky V., Schopper A., Semennikov A., Shatalov P., Shmanin E. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2019. V. 916. P. 226. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.11.101>
8. Dilillo G., Campana R., Zampa N., Fuschino F., Pauletta G., Rashevskaya I., Ambrosino F., Baruzzo M., Cauz D., Cirrincione D., Citossi M., Casa G.D., Di Ruzza B., Galgoczi G., Labanti C. et al. // Proc. SPIE. 2020. V. 11444. P. 1144493. <https://doi.org/10.1117/12.2561053>
9. Dormenev V., Brinkmann K-T., Dosovitskiy G., Fedorov A., Korjik M., Kozlov D., Mechinsky V., Novotny R.W., Zau-nick H-G. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1162. № 1. P. 012021. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1162/1/012021>
10. Yoneyama M., Kataoka J., Arimoto M., Masuda T., Yoshino M., Kamada K., Yoshikawa A., Sato H., Usuki Y. // J. Instrum. 2018. V. 13. № 02. P. P02023. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/13/02/P02023>
11. Auffray E., Dosovitskiy G., Fedorov A., Guz I., Korjik M., Kratochwill N., Lucchini M., Nargelas S., Kozlov D., Mechinsky V., Orsich P., Sidletskiy O., Tamulaitis G.,

- Vaitkevičius A. // Rad. Phys. Chem. 2019. V. 164. P. 108365.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108365>
12. *Конабеевский С.Т.* Действие облучения на материалы. Введение в радиационное материаловедение. М.: Атомиздат, 1967. 401 с.
 13. *Polyakov A.Y., Haller C., Butté R., Smirnov N.B., Alexanyan L.A., Shikoh A.S., Shchemerov I.V., Chernykh S.V., Lagov P.B., Pavlov Yu.S.* // J. Phys. D. 2020. V. 53. № 44. P. 445111.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aba6b7>
 14. *Aslanov L.A., Zaytsev V.B., Zakharov V.N., Kudryavtsev I.K., Senyavin V.M., Lagov P.B., Pavlov Yu.S.* // Surf. Interface Anal. 2020. V. 52. № 12. P. 957.
<https://doi.org/10.1002/sia.6836>
 15. *Polyakov A.Y., Shmidt N.M., Smirnov N.B., Shchemerov I.V., Shabunina E.I., Tal'nishnih N.A., Lagov P.B., Pavlov Yu.S., Alexanyan L.A., Pearton S.J.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2018. V. 7. № 6. P. 323.
<https://doi.org/10.1149/2.0211806jss>
 16. *Lee I.-H., Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Shchemerov I.V., Chung T.-H., Lagov P.B., Zinov'ev R.A., Pearton S.J.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2017. V. 6. № 10. P. Q217.
<https://doi.org/10.1149/2.0131710jss>
 17. *Забелина Е.В., Козлова Н.С., Гореева Ж.А., Касимова В.М.* // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22. № 3. С. 168.
<https://doi.org/10.17073/1609-3577-2019-3-168-178>
 18. *Sakthong O., Chewpraditkul W., Wanarak C., Pejchal J., Kamada K., Yoshikawa A., Pazzi G.P., Nikl M.* // Opt. Mater. 2013. V. 36. № 2. P. 568.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.10.033>
 19. *Bohacek P., Krasnikov A., Kučera M., Nikl M., Zazubovich S.* // Opt. Mater. 2019. V. 88. P. 601.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.12.033>
 20. *Полисадова Е.Ф., Тао Хан, Олешко В.И., Валиев Д.Т., Ваганов В.А., Джанг Ш., Бураченко А.Г.* // Фундаментальные исследования. 2017. № 12-1. С. 103.
 21. *Зоренко Ю.В., Савчин В.П., Горбенко В.И., Возняк Т.И., Зоренко Т.Е., Пузиков В.М., Данько А.Я., Нижановский С.В.* // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. № 8. С. 1542.
 22. *Орлова А.Н.* Влияние радиационных воздействий на оптические свойства монокристаллов ниобата лития: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Тверь: ТвГУ, 2007. 117 с.
 23. *Kasimova V., Kozlova N., Buzanov O., Zabelina E.* // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2308. № 1. P. 020003.
<https://doi.org/10.1063/5.0035129>

Effect of Electron Irradiation on the Optical Properties of Gadolinium–Aluminum–Gallium Garnet Crystals

V. M. Kasimova^{1,*,**}, N. S. Kozlova¹, O. A. Buzanov², E. V. Zabelina¹, P. B. Lagov^{1,3}, Yu. S. Pavlov³

¹National University of Science and Technology (MISIS), Moscow, 119049 Russia

²JSC “Fomos Materials”, Moscow, 107023 Russia

³A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, 119071 Russia

*e-mail: kasimovavalya@mail.ru

**e-mail: kasimova.vm@misis.ru

The effect of electron irradiation on the properties of crystals of gadolinium-aluminum-gallium garnets $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (Al : Ga = 2 : 3), $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (Al : Ga = 3 : 2) and crystals doped with cerium $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ (Al : Ga = 2 : 3) (GAGG:Ce) is studied. Irradiation of cerium doped crystals with electron doses from 300 to 2500 Mrad does not affect the optical properties of crystals, which indicates their resistance to the formation of defects under high-energy irradiation. The optical transmittance of undoped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ and $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ crystals, irradiated with electron doses of 300 and 400 Mrad, noticeably decreases, colorless crystals change their color: they become brownish. A broad absorption band appears in the wavelength range 350–500 nm, associated with the formation of structural defects such as color centers. The refractive indices of crystals with the compositions $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ and GAGG:Ce practically did not change, but in the case of $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$, an increase in $n(\lambda)$ is observed depending on the effect of high-energy radiation. Presumably, the characteristic absorption bands of unirradiated GAGG:Ce with maxima at 340 and 440 nm are associated with the formation of crystal lattice defects, and not only with electronic transitions of Ce.

Keywords: scintillator, cerium doping, substitutions in the cation sublattice, electron irradiation, transmittance, color centers, refractive index.

УДК 669.587:542.943.7:547.313.2:546.56

НАНОПРОВОЛОКИ ИЗ МЕДИ КАК КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ СО

© 2021 г. Д. В. Панов^а, В. Ю. Бычков^б, Ю. П. Тюленин^б,
Д. Л. Загорский^{а, *}, В. М. Каневский^а, И. С. Волчков^а

^аФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

^бФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, 119991 Россия

*e-mail: dzagorskiy@gmail.com

Поступила в редакцию 20.05.2021 г.

После доработки 25.06.2021 г.

Принята к публикации 30.06.2021 г.

Показано, что медные пленки с расположенными на них медными нанопроволоками демонстрируют усиление каталитического эффекта при окислении окиси углерода. Проведено сравнение нанопроволок различных типов – цилиндрических, конических, массивов между двумя поверхностями. Выявлено, что наибольший эффект (возрастание степени окисления на 60–70%) достигается в случае цилиндрических нанопроволок. Эффект наблюдается при достаточно низких температурах 200–350°C. Исследования методом растровой электронной микроскопии выявили значительное утолщение нанопроволок после катализа за счет образования оксидов. В результате элементного анализа на их поверхности обнаружены кислород и углерод. Методом рентгенофазового анализа установлено образование оксидов двух типов при катализе. Также показано, что при длительном проведении катализа происходит деградация массива нанопроволок. Последующий стандартный процесс восстановления не приводит к возврату нанопроволок в исходную форму.

Ключевые слова: каталитическое окисление окиси углерода, медный катализатор, нанопроволоки, ядерные фильтры, матричный синтез, рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096021120141

ВВЕДЕНИЕ

Работа посвящена изучению возможности применения одномерных наноструктур в каталитическом окислении окиси углерода. Окисление СО чрезвычайно важно – например, в доочистке автомобильных выхлопных газов. Для этой цели в настоящее время используют коммерческий катализатор Pt–Pd–Rh, который превращает СО в СО₂ практически со 100%-ным выходом при температуре свыше 400°C [1–3]. Однако для широкого применения представляют интерес более дешевые катализаторы, способные работать при более низких температурах [4, 5].

Медьсодержащие системы демонстрируют каталитическую активность в различных гетерогенных реакциях, включая реакцию сдвига водяного газа [6, 7], окисление метанола до формальдегида [8] и окисление СО [9, 10]. В [11–13] массивы медных нанопроволок были получены методом гидротермального синтеза и применялись в катализе электрохимических реакций в жидкой фазе. Так, авторы [11, 12] показали эффективность использования медных нанопроволок в процессах элект-

рокаталитического восстановления окиси и двуокиси углерода. В [13] их успешно применяли для каталитического гидролиза борогидрида натрия (для получения водорода).

Фундаментальные вопросы гетерогенного катализа на медных катализаторах изучали неоднократно [14–19]. Для достижения высокой каталитической активности обычно наносят медьсодержащий компонент на термостойкий носитель с большой площадью поверхности. Однако такие катализаторы имеют и некоторые недостатки, а именно высокое сопротивление газовому потоку и низкую скорость теплопереноса. Массивные металлические фольги, напротив, оказывают низкое сопротивление обтекающему потоку и отличаются большой скоростью теплопереноса, но, как правило, обладают низкой каталитической активностью из-за малой удельной поверхности. Поэтому представляет интерес разработка комбинированных структур, поверхность которых искусственно увеличена.

Одним из способов увеличения площади поверхности является выращивание на ней массива

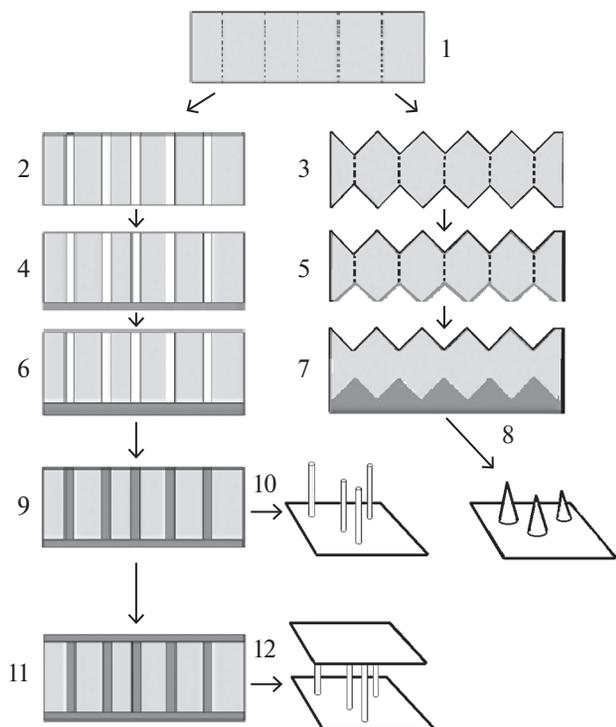


Рис. 1. Этапы получения наноструктур трех типов и их схематическое изображение (слева – матрицы с цилиндрическими порами и полученные на их основе структуры с цилиндрическими нанопроволоками, справа – матрицы с коническими порами и структуры на их основе): исходная матрица – этап 1; травление (этапы 2, 3); металлизация тонким слоем меди (этапы 4, 5); металлизация толстым слоем меди (этапы 6, 7); рост конических нанопроволок и получение конических структур (этап 8); рост нанопроволок и получение структур цилиндрических нанопроволок (этапы 9, 10); рост “второго” медного слоя на поверхности мембраны и получение структур типа “сэндвич” (этапы 11, 12).

одномерных наноматериалов [20]. Такие материалы перспективны для применения в различных областях техники в качестве эмиттеров, элементов спинтроники, поверхностей для теплоотвода, датчиков и других устройств [21–24]. Их уникальные особенности – высокое отношение площади поверхности к объему в сочетании с электропроводностью и высокой кривизной острий нанопроволок – предполагают возможность применения таких структур в катализе.

Массивы нанопроволок могут быть получены методом матричного синтеза – заполнением медью пор в ростовой матрице с требуемыми параметрами поровой структуры [25–27]. Такого заполнения достигают путем электроосаждения металла из раствора его соли. Метод позволяет синтезировать множество идентичных нанопроволок контролируемой формы [28]. Настоящая работа посвящена исследованию возможностей создания структур на основе нанопроволок для

каталитического окисления СО при наименьшей температуре. Задачей работы было получение каталитических пленок из меди с расположенными на них медными нанопроволоками, изучение каталитической активности полученных массивов геометрически различных нанопроволок и их изменений в ходе каталитического процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Получение образцов и исследование их структуры

В работе исследованы наноструктуры трех типов. Схема их получения, разбитая на отдельные этапы, приведена на рис. 1. Во всех случаях процесс начинался с приготовления матрицы на основе полимерной пленки, облученной тяжелыми ионами (рис. 1, этап 1).

Матрицы. Дальнейшее проведение процесса было направлено либо на получение цилиндрических нанопроволок или структур типа “сэндвич” (этапы 2, 4, 6, 9, 10 и 11, 12), либо на получение конических нанопроволок (этапы 3, 5, 7, 8).

В первом случае облученную полимерную пленку травлили в водном растворе щелочи для получения пор цилиндрической формы (рис. 1, этап 2). В ряде случаев брали готовые матрицы – трековые мембраны из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 12 и 23 мкм с диаметрами пор от 30 до 600 нм и с плотностями пор от 1×10^8 до $1.2 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ (производство ОИЯИ, г. Дубна). Во втором случае (для получения конусовидных структур) использовали облученный полимер (ПЭТФ) с плотностью треков $4 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$ (ОИЯИ), в котором при специальном травлении латентных треков создавали поры конической формы (рис. 1, этап 3). Для этого использовали двунормальный раствор щелочи NaOH в водно-спиртовой смеси. Концентрация этилового спирта изменялась в пределах 25–75%. Известно, что, изменяя эту концентрацию, можно варьировать “конусность пор” [22]. Процесс травления “на конус” проводили при комнатной температуре.

Металлизацию поверхности матрицы осуществляли для создания проводящего контактного слоя. Этот же слой после получения наноструктур и удаления ростовой матрицы служил основанием для массива нанопроволок.

В обоих случаях на первой стадии металлизации на одну из поверхностей мембраны методом термического распыления на приборе ВУП-4 наносили тонкий контактный слой меди (рис. 1, этапы 4, 5). На второй стадии этот тонкий слой усиливали – на него наносили более толстый слой методом осаждения в гальванической ванне (рис. 1, этап 6). Использовали электролит следующего состава: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 200 г/л; H_2SO_4 – 16 г/л. В качестве источника применяли потенцио-

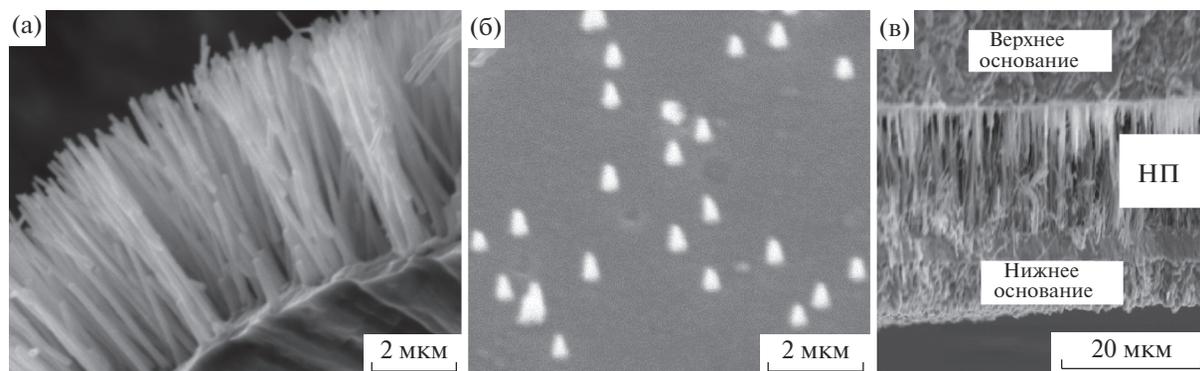


Рис. 2. РЭМ-изображения наноструктур трех типов: а – цилиндрических; б – конических; в – структуры “сэндвич” (обозначены части, НП – нанопроволока).

стат-гальваностат Ellins P-2X. Осаждение проводили при потенциале 0.2–0.6 В.

Электроосаждение нанопроволок. В обоих случаях осуществляли гальваническое осаждение меди в поры металлизированной мембраны с использованием вышеописанного электролита на основе сульфата меди. Процесс проходил в гальванической ячейке при напряжении 0.4 В до полного зарастивания пор матриц металлом, однако детали осаждения в трех случаях были различными.

Типы медных наноструктур. Как описано выше, были получены медные наноструктуры трех типов на медной подложке (рис. 1): цилиндрические нанопроволоки, конусовидные структуры (короткие нанопроволоки конической формы), структуры типа “сэндвич” (нанопроволоки, находящиеся между двух слоев-подложек).

Цилиндрические нанопроволоки (рис. 1, этап 10) были получены стандартным способом – гальваническим заполнением медью сквозных цилиндрических пор мембраны [25] (рис. 1, этап 9).

Структура типа “сэндвич” (рис. 1, этап 12) была получена “на базе” структуры с цилиндрическими порами путем “дорастивания” нанопроволок. Осаждаемый металл “выходил” из пор полимера (происходил так называемый “перерост”). Продолжение гальванического процесса приводило к формированию сплошного медного слоя на “второй” (“верхней”) стороне матрицы (рис. 1, этап 11). Таким образом, обе поверхности матрицы были покрыты толстым слоем меди. После удаления ростовой матрицы структура представляла собой два медных слоя, между которыми находился массив параллельных нанопроволок (“сэндвич”). Данная структура вызывает интерес ввиду ее большей прочности и большей площади поверхности (по сравнению со структурой с цилиндрическими нанопроволоками).

Поскольку конические структуры (рис. 1, этап 8) получают в матрице с несквозными, а с конусными порами, в этом случае и металлизация, и за-

полнение пор происходят “с одной стороны” мембраны – “нижней” (рис. 1, этап 7). При получении конических нанопроволок ставили задачу уменьшения радиуса кривизны острия. Был подобран оптимальный состав электролита с добавлением блескообразователя ЦКН-74. В результате уменьшался размер кристаллитов меди, благодаря этому образовывались более острые “кончики” конусов-острий.

Время роста образцов подбирали экспериментально. Оно составляло 600 с для цилиндрической структуры, 500 с для конической структуры и 8000 с для структуры “сэндвич”. После получения образцов во всех случаях матрицу удаляли (вытравливание полимера в растворе щелочи).

Микроскопия. Электронно-микроскопическое исследование полученных образцов было проведено с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JCM-6000PLUS в режиме детектирования вторичных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ. Примеры РЭМ-изображений структур трех типов представлены на рис. 2: цилиндрические нанопроволоки диаметром 100 нм (рис. 2а), конические нанопроволоки в виде своеобразных пирамидок с диаметром основания 200 нм и высотой 300 нм (рис. 2б) и структура “сэндвич” с диаметром нанопроволок 300 нм (рис. 2в).

Изучение каталитической активности

Методика определения активности. Каталитическую активность оценивали путем измерения концентрации CO_2 в газовой смеси после реакции. Схема проточной установки показана на рис. 3. Установка содержит трубчатый кварцевый реактор диаметром 6 мм, систему подачи и отвода газа, регулятор расхода газа, программируемую печь. Состав исходной газовой смеси $\text{CO}(2\%)$ – $\text{O}_2(5\%)$ – He . Скорость потока составляла 20 мл/мин. В реактор загружали образцы – медные пленки с

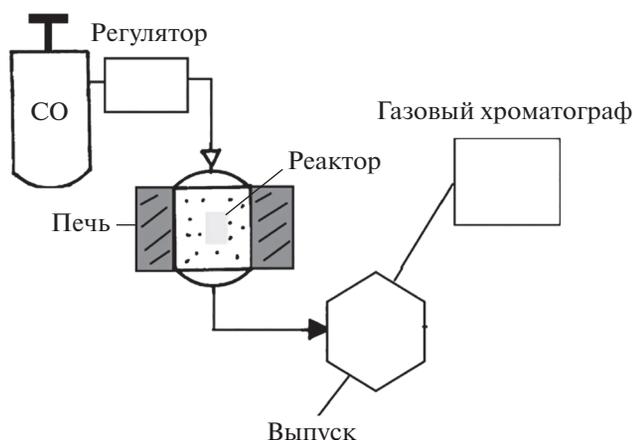


Рис. 3. Принципиальная схема установки.

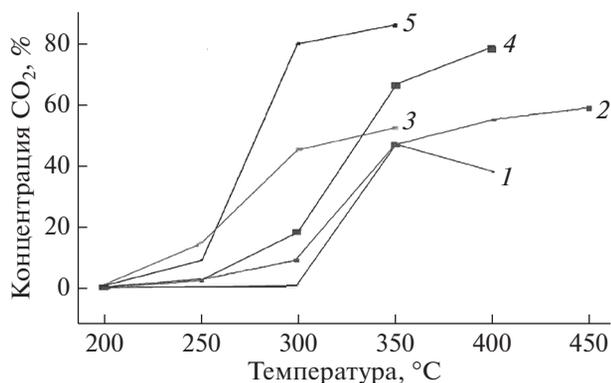


Рис. 4. Образование CO₂ при взаимодействии с потоком смеси СО(2%)–О₂(5%)–Не (20 мл/мин) образцов меди (16 × 5 мм): 1 – обычная медная фольга; 2–5 – медные подложки с цилиндрическими нанопроволоками: диаметр 400 нм, длина 12 мкм (2); диаметр 30 нм, длина 12 мкм (3); диаметр 300 нм, длина 23 мкм (4); диаметр 100 нм, длина 12 мкм (5).

медными нанопроволоками размером 16 × 5 мм. Затем часть газовой смеси отбирали с помощью петли для хроматографического анализа на хроматографе “Хроматек-2000” (рис. 3). Образцы ступенчато нагревали в интервале температур 200–450°C. Состав газа определяли через 5 мин после установления температуры.

Изучение активности образцов. На первом этапе было проведено сравнение активности образцов трех типов. Было обнаружено, что каталитический эффект проявился на всех типах структур. Структуры с коническими острями дали увеличение каталитического эффекта в среднем на 20%, структуры “сэндвич” – на 40%. Наибольший эффект, до 70–80%, был получен на структурах с цилиндрическими нанопроволоками. Дальнейшие результаты представлены для этого типа каталитических подложек.

Для изучения влияния параметров структур были приготовлены образцы пяти типов. Первый (контрольный) – подложки из плоской медной фольги, остальные четыре – медные подложки с цилиндрическими нанопроволоками различных диаметров: образец 2 – диаметр 400 нм и длина 12 мкм, образец 3 – диаметр 30 нм и длина 12 мкм, образец 4 – диаметр 300 нм и длина 23 мкм, образец 5 – диаметр 100 нм и длина 12 мкм. На рис. 4 показаны зависимости концентрации СО₂ от температуры для образцов пяти вышеперечисленных типов.

Анализ результатов свидетельствует о том, что во всех случаях концентрация СО₂ в образцах с нанопроволоками после катализа превышает величины, зафиксированные для простой фольги в тех же условиях. Сравнение образцов 2 и 4 показывает, что при близких диаметрах нанопроволок каталитическая активность возрастает с увеличением их длины от 12 до 23 мкм. Сравнение образцов 2, 3 и 5 с нанопроволоками одинаковой длины (12 мкм), но разного диаметра (400, 30 и 100 нм соответственно) свидетельствует о том, что при максимальной толщине проволок (400 нм) образец имеет самую низкую каталитическую активность. Самую высокую активность при температуре 250°C имел образец 3 с проволоками диаметром 30 нм, а при температурах 300–350°C гораздо более активным был образец 5 (диаметр 100 нм). Активность практически не менялась в течение первого часа, но в последующие 30–60 мин она значительно падала.

Исследования поверхности

Микроскопия. Методом РЭМ на этом этапе была изучена модификация поверхности при проведении каталитических реакций. На рис. 5 представлены РЭМ-изображения поверхностей – исходных, после катализа и после восстановления. Видно, что после реакции катализа (рис. 5б) нанопроволоки с исходным диаметром около 300 нм в целом сохраняют свою форму и структуру, но их диаметр сильно увеличивается до 600–800 нм. Очевидно, они покрываются слоем оксида.

Так как утолщение нанопроволок в ходе катализа вызывается окислением меди, представляло интерес проверить, не приведет ли химическое восстановление оксидов меди к обратному эффекту. С этой целью окисленный образец после катализа восстановили в потоке водорода при нагреве до 300°C. Восстановление проводили в термовесах Setaram SETSYS Evolution в режиме линейного повышения температуры, и при температуре 300°C происходило резкое уменьшение массы, т.е. восстановление оксида меди с выделением воды. Анализ поверхности (рис. 5в) показывает, что после восстановления в водороде об-

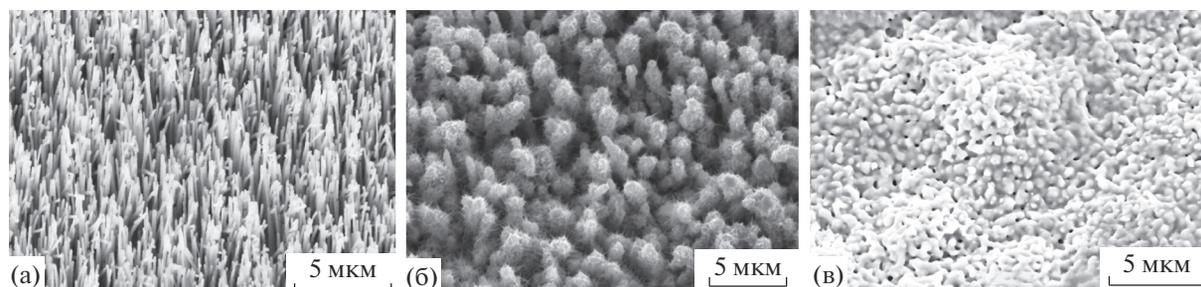


Рис. 5. РЭМ-изображение цилиндрических нанопроволок (указан исходный диаметр): а – исходные (100 нм); б – после реакции катализа (300 нм); в – восстановленные водородом после катализа (100 нм).

Таблица 1. Состав образцов, ат. %

Элемент	Исходный	После катализа	Восстановленный
С	4.03	8.73	21.80
О	2.29	66.55	3.71
Cu	93.68	24.72	74.50

разец не возвращается в исходное состояние, а формируется хаотическая микропористая поверхность с видимыми остаточными структурами с нанопроволоками.

Элементный анализ поверхности. Одновременно с микроскопией поверхности был проведен энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ. Результаты анализа поверхности образцов в трех состояниях приведены в табл. 1. Видно, что в процессе катализа на поверхности заметно увеличивается концентрация углерода и кислорода. Кислород удаляется с поверхности в процессе восстановления. Очевидно, что обнаруженное изменение формы нанопроволок на поверхности (утолщение) происходит за счет образования оксида на поверхности медной подложки. Отметим, что при восстановлении кислород удаляется с поверхности, однако углерод остается.

Рентгенофазовый анализ. Исследования проводили с помощью рентгеновского дифрактометра X'pert pro PANalytical (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54$ нм) при ускоряющем напряжении 40 кВ и токе 40 мА. Полученная дифрактограмма образца с нанопроволоками диаметром 100 нм до и после катализа представлена на рис. 6. На обеих дифрактограммах видны четкие линии меди. Анализ полученной дифрактограммы также показывает, что в процессе катализа на поверхности меди образуются два оксида – CuO и Cu_2O . Эти данные коррелируют с результатами элементного анализа. Отметим, что образование оксидов на поверхности медьсодержащих нанопроволок при нагреве или при длительном выдерживании на воздухе отмечено в [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе продемонстрировано, что использование пленок с массивом медных нанопроволок значительно усиливает каталитический эффект при окислении окиси углерода. Изучены образцы разных конфигураций и показано, что наибольший эффект дают традиционно используемые нанопроволоки цилиндрической формы. При катализе происходит изменение поверхности – образование оксида и гемииоксида меди, а также осаждение на поверхность нанопроволок углерода. Установ-

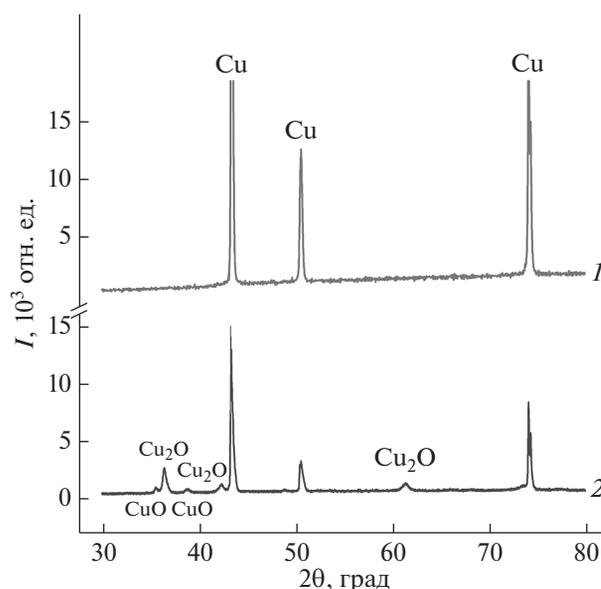


Рис. 6. Дифрактограмма образца с нанопроволоками диаметром 100 нм: 1 – исходного; 2 – после катализа.

лено, что изменения после катализа являются необратимыми – восстановление не приводит к исходной структуре.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части синтеза нанопроволок и изучения их структуры и при поддержке РФФИ (грант № 19-03-00096) в части изучения каталитической активности и восстановления. Авторы благодарны П.Ю. Апелю (ОИЯИ, г. Дубна) за изготовление образцов-мембран.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордон Е., Карабулин А., Матюшенко В., Ростовщицова Т. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2016. Т. 52. № 2. С. 74.
2. Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Zabelin M.A., Yassievich I.N., Gurevich S.A. // Appl. Catalysis. A. 2005. V. 296. P. 70.
3. Gordon E.B., Karabulin A.V., Matyushenko V.I. // Gold Bull. 2015. V. 52. № 2. P. 119.
4. Thomas Ch.L. Catalytic Processes and Proven Catalysts. N.Y.–London: Academic Press, 1970. 386 p.
5. Козлов Д., Трофименко Ю., Дубова В. // Катализ в промышленности. 2006. № 6. С. 19.
6. Lin J.H., Gulians V. // ChemCatChem. 2011. B. 3. S. 1426.
7. Caldas P.C.P., Gallo J.M.R., Lopez-Castillo A. // ACS Catal. 2017. V. 7. P. 2419.
8. Wachs I.E., Madix R.J. // J. Catal. 1978. V. 53. P. 208.
9. Szanyi J., Goodman D.W. // Cat. Lett. 1993. V. 21. P. 165.
10. Jernigan G.G., Somorjai G.A. // J. Catal. 1994. V. 147. P. 567.
11. Zhang H., Zhang Y., Li Y., Ahn S., Palmore G.T.R. // Nanoscale. 2019. V. 11. P. 25.
12. Wang Y., Zhu Y., Niu C. // J. Phys. Chem. Solids. 2020. V. 144. P. 109507.
13. Hashimi A., Nohan M., Chin S., Khiew P., Zakaria S. // Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 6.
14. Bychkov V.Y., Tulenin Y.P., Gorenberg Ya. // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2020. V. 129. P. 57.
15. Domagala M.E., Campbell C.T. // Cat. Lett. 1991. V. 9. P. 65.
16. Xu F., Mudiyansele K., Baber A., Soldemo M. // J. Phys. Chem. 2014. V. 118. P. 15902.
17. Eren B., Lichtenstein L., Wu C.H., Bluhm H. // J. Phys. Chem. 2015. V. 119. P. 14669.
18. Bikaljevic D., Rameshan R., Köpfle N., Götsch T., Mühlegger E., Schlögl R., Penner S., Memmel N., Klötzer B. // Appl. Catal. A. 2019. V. 572. P. 151.
19. Svintsitskiy D.A., Kardash T.Y., Stonkus O.A., Slavinskaya E.M., Stadnichenko A.I., Koscheev S., Chupakhin A.P., Boronin A.I. // J. Phys. Chem. 2013. V. 117. P. 14588.
20. Елусеев А., Лукашин А. Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
21. Анищик В.М. Наноматериалы и нанотехнологии. Минск: Изд-во БГУ, 2008. 375 с.
22. Oleinikov V., Zagorski D., Bedin S., Volosnikov A. // Rad. Meas. 2008. V. 43. P. 635.
23. Kozhina E.P., Bedin S.A., Nechaeva N.L., Podoyntsyn S.N., Tarakanov V.P., Andreev S.N., Grigoriev Y.V., Naumov A.V. // Appl. Sci. 2021. V. 11. № 4. P. 1375.
24. Кожина Е.П., Андреев С.Н., Тараканов В.П., Бедин С.А., Долуденко И.М., Наумов А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1725.
25. Martin C.R. // Science. 1994. V. 23. № 266. P. 1961.
26. Chakarvarti S.K., Vetter J. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1991. V. 62. Iss. 1. P. 109.
27. Vetter J., Spohr R. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1993. V. 79. Iss. 1–4. P. 691.
28. Жигалина О.М., Долуденко И.М., Хмеленин Д.Н., Загорский Д.Л., Бедин С.А., Иванов И.М. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 3. С. 463.

Copper Nanowires as Catalysts for CO Oxidation

D. V. Panov¹, V. Yu. Bichkov², Yu. P. Tulenin², D. L. Zagorskiy^{1,*}, V. M. Kanevsky¹, I. S. Volchkov¹

¹FRC “Crystallography and photonics” RAS, Moscow, 119333 Russia

²N.N. Semenov FRC of Chemical Physics RAS, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: dzagorskiy@gmail.com

Copper films with copper nanowires located on them demonstrate an enhancement of the catalytic effect during the oxidation of carbon monoxide. Comparison of nanowires of different types – cylindrical, conical, arrays between two surfaces – is carried out. It is shown that the greatest effect (an increase in the oxidation state by 60–70%) is achieved in the case of cylindrical nanowires. The effect is observed at rather low temperatures 200–350°C. Scanning electron microscopy studies revealed a significant thickening of nanowires after catalysis due to the formation of oxides. Elemental analysis found oxygen and carbon on the nanowire surface. The formation of oxides of two types during catalysis was established by X-ray phase analysis. It has also been shown that with prolonged catalysis, the degradation of the nanowire array occurs. The subsequent standard reduction process does not return the nanowires to their original form.

Keywords: catalytic oxidation of carbon monoxide, copper catalyst, nanowires, nuclear filters, matrix synthesis, X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy.

УДК 53.01:541.1

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПАЛЛАДИЕВЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

© 2021 г. А. Ю. Пневская^а, Е. Г. Козырь^а, Б. Дж. Ф. Аль-Джаф^а, О. А. Усолецев^а *

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

*e-mail: oleg-usol@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.03.2021 г.

После доработки 17.05.2021 г.

Принята к публикации 25.05.2021 г.

Нанокатализаторы палладия широко используются в ряде промышленно значимых реакций гидрирования. Понимание процессов, происходящих на поверхности катализаторов в ходе таких реакций, имеет большую научную и практическую значимость. Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию атомной и электронной структуры поверхностей палладия (111) и (100), а также хемосорбированных на них углеводородных молекул и радикалов, являющихся потенциальными промежуточными продуктами реакций гидрирования/дегидрирования ацетилена и этилена. Было обнаружено, что в случае поверхности (111) после релаксации геометрии межплоскостные расстояния вблизи поверхности больше, чем межплоскостные расстояния внутри структуры, в то время как для поверхности (100) наблюдается обратный эффект. Было показано, что данный эффект воспроизводится при варьировании параметра расчетов как в рамках метода присоединенных плоских волн, так и при разложении по орбиталям слейтеровского типа. Показано, что эффект выражен сильнее в обобщенном градиентном приближении, чем в приближении локальной плотности. На полученных поверхностях была оптимизирована геометрия Π углеводородных молекул и радикалов, а также была оценена вероятность нахождения этих молекул на различных поверхностях. Полученные результаты представляют важную структурную информацию о фундаментальных процессах, которые происходят во время адсорбции углеводородов на наночастицах палладия.

Ключевые слова: теория функционала плотности, поверхность палладия, катализаторы палладия, углеводороды, VASP (Vienna ab initio simulation package), ADF (Amsterdam Density Functional).

DOI: 10.31857/S1028096021110157

ВВЕДЕНИЕ

Гидрирование ненасыщенных углеводородов – один из важнейших процессов в химической промышленности [1]. Данные реакции также имеют фундаментальное значение для научных исследований и часто используются в качестве модельных. Еще в начале 20 века Сабатье обнаружил, что металлические катализаторы способны активировать гидрирование двойных и тройных связей [2]. С тех пор было проведено большое количество исследований в этой области, нацеленных на понимание каталитической активности различных металлов. Металлические системы на основе палладия находятся в центре внимания многих исследований [3–8]. Особый интерес представляют наночастицы палладия, так как они обладают высокой каталитической активностью и большой удельной площадью поверхности, что, несмотря на высокую стоимость, делает их одним из наиболее широко используемых материалов в промышленном катализе [9, 10].

Именно поэтому изучение процессов, протекающих во время реакций гидрирования и дегидри-

рования, представляют большой интерес. Так, исследование промежуточных состояний в реакциях гидрирования/дегидрирования ацетилена и этилена на поверхности палладия смогут предоставить информацию о связи между типом углеводорода и адсорбционной способностью выбранной поверхности. В частности, гидрирование ацетилена на палладии и формирование углеводородного слоя были подробно изучены в [11, 12]. В меньшей степени исследована адсорбция других более сложных углеводородов, таких как бутадиев [13, 14] или формальдегид, ацетальдегид и пропаналь [15] на палладиевых поверхностях.

Перспективными способами решения данной проблемы могут служить методы моделирования из первых принципов, которые используются для широкого спектра задач [16–18]. Наиболее широко применяется теория функционала электронной плотности (DFT – density functional theory). В свете обсуждаемой проблемы DFT-расчеты предлагают мощную методологию для оценки структуры, энергетических и спектроскопических свойств углеводородов на кластерах благородных метал-

лов. Однако программные комплексы, реализующие метод молекулярных орбиталей, например ADF (Amsterdam Density Functional) [19], все еще ограничены вычислительными возможностями, и задачи, требующие учета свыше тысячи атомов, оказываются весьма трудоемкими даже для современных суперкомпьютеров. Программные коды, использующие периодические граничные условия, например VASP (Vienna ab initio simulation package) [20–22], больше подходят для бесконечных периодических структур. Поэтому для нахождения свойств, соответствующих наночастицам умеренно малых размеров (3–10 нм), необходимо учитывать как периодические свойства, так и свойства поверхности, что требует использования комбинированного подхода [23–26].

Расчеты в рамках DFT позволяют проводить теоретические исследования достаточно реалистичных систем. Так, в [27, 28] в рамках DFT была рассчитана адсорбция углерода на поверхностях Pd(111) и Pd(211), а также в приповерхностных октаэдрических междуузлиях. Было показано, что углерод активнее адсорбируется на ступенчатой поверхности Pd(211). Поглощение водорода и способ связывания молекул бензола, а также роль носителя изучали в [29]. Однако самим палладиевым поверхностям уделяют гораздо меньше внимания, хотя выбор расчетных параметров, в частности, обменно-корреляционного потенциала, базиса и метода оптимизации является нетривиальной задачей. В работах по моделированию нанокластеров палладия [30, 31] показано, что в расчетах с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA – generalized gradient approximation) межатомные расстояния Pd–Pd больше, чем в металлическом палладии, в то время как приближение локальной плотности (LDA – local-density approximation) даже без учета релятивистских поправок позволяет получить наиболее близкие к эксперименту значения.

В настоящей работе на основе многочисленных расчетов из первых принципов с использованием современных квантово-химических подходов и суперкомпьютерных мощностей показано, как выбор базиса и обменно-корреляционного потенциала влияет на структуру палладиевых поверхностей (111) и (100). Также проведена оптимизация различных углеводородных интермедиатов, которые могут встречаться в реакциях гидрирования/дегидрирования углеводородов, и оценено, на каких поверхностях они адсорбируются с большей вероятностью.

МЕТОДИКА

Оптимизация геометрии поверхностей палладия и молекул углеводорода и радикалов была выполнена в программном пакете VASP, который реализует методы теории функционала электронной плотности. Так как в данном программном комплексе используются только периодические

граничные условия, для создания поверхности был добавлен слой вакуума толщиной 10 Å вдоль вектора трансляции z . Расчеты проводили в рамках обменно-корреляционного потенциала PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional) [32, 33] и приближения GGA [34]. Для каждой структуры подбирали оптимальное значение энергии отсечки для базиса плоских волн. Для определения минимального количества точек в обратной ячейке использовали метод разбиения Монкхорста–Пака [35, 36], который позволяет пользователю указывать количество точек k_1 , k_2 , k_3 вдоль каждого из векторов обратного пространства \mathbf{b}_i . В зависимости от структуры поверхности количество k -точек вдоль векторов обратной ячейки \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_2 менялось, а вдоль вектора \mathbf{b}_3 всегда было равно единице.

Для сравнения полученных результатов был выполнен ряд расчетов в программном пакете ADF Band. В этом программном комплексе была определена зависимость межплоскостного расстояния от типа приближения и размеров базиса, который представлен набором орбиталей слейтеровского типа. Расчеты проводили как в приближении LDA, так и в GGA с обменно-корреляционным потенциалом PBE.

Выбор сетки разбиения в обратном пространстве

Оптимальную сетку разбиения в обратном пространстве определяли путем варьирования чисел k_1 , k_2 , k_3 в рамках метода разбиения Монкхорста–Пака, позволяющего автоматически создавать набор значений k_i с центром в Γ -точке. Число k_3 было зафиксировано и равно единице во всех тестах. Так как расчетные ячейки для поверхностей (111) и (100) были выбраны симметричными относительно векторов прямой решетки x и y (и, соответственно, векторов обратной решетки \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_2), то числа k_1 , k_2 варьировали совместно, принимая $k_1 = k_2$.

Для каждого типа поверхности были использованы расчетные ячейки с одним атомом вдоль векторов x и y , которые будем в дальнейшем называть малой расчетной ячейкой, и с большим количеством атомов палладия (девятью для (111) и восемью для (100) соответственно), которые будем в дальнейшем называть большой расчетной ячейкой. Для малой ячейки поверхности (100) значения $14 \times 14 \times 1$ (рис. 1) были выбраны как оптимальный набор k -точек, а для большой ячейки – $12 \times 12 \times 1$. Для малой ячейки поверхности (111) в качестве оптимального набора k -точек был выбран $12 \times 12 \times 1$, а для большой ячейки – $9 \times 9 \times 1$.

Выбор базиса

Размер базиса плоских волн в VASP, как правило, определяется по минимальному значению энергии отсечки (ENCUT – energy cut-off), выше

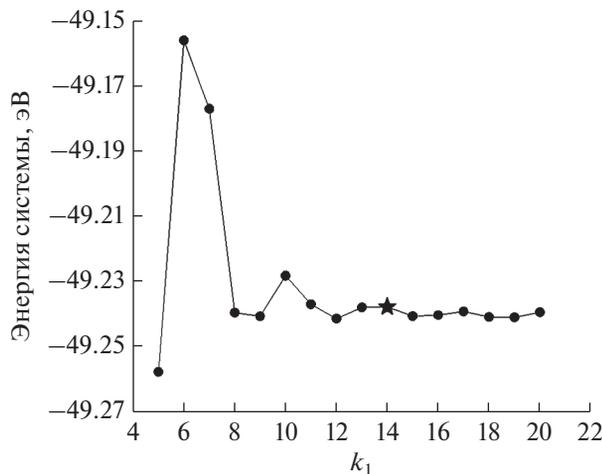


Рис. 1. Зависимость энергии системы от количества k -точек для поверхности (100) с малой расчетной ячейкой.

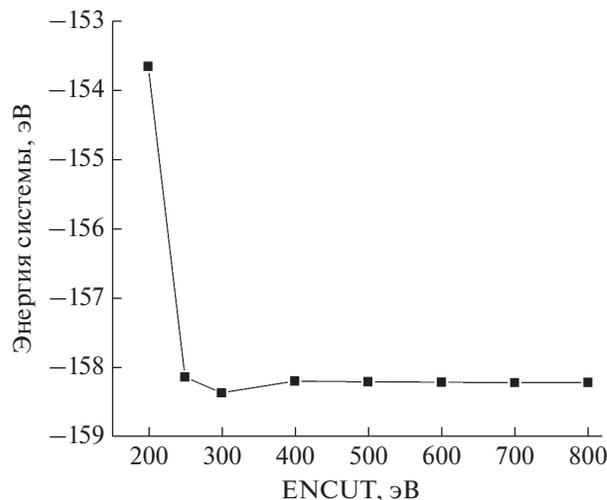


Рис. 2. Зависимость полной энергии ячейки от размера базиса плоских волн для поверхности палладия (111) с большой ячейкой. Звездочкой отмечено выбранное оптимальное значение.

которого полная энергия всей системы не меняется или меняется незначительно. На рис. 2 представлена зависимость энергии системы от параметра ENCUT в диапазоне от 200 до 800 эВ для большой ячейки поверхности палладия (111). Стоит отметить, что для других типов ячеек и поверхности (100) данная зависимость сохраняется. Поэтому было выбрано значение ENCUT, равное 500 эВ, оптимальное как для поверхностей (111), так и (100). Это значение использовалось для всех структур в дальнейших расчетах. Для расчетов в ADF Band набор слейтеровских орбиталей варьировался от SZ до TZP.

Алгоритм оптимизации геометрии

Для расчетов была выбрана структура из пяти атомных слоев палладия. Было показано, что при изменении числа слоев энергия системы, приходящаяся на один атом, экспоненциально убывает и стремится к значению, соответствующему периодической структуре (рис. 3). В структуре из пяти слоев присутствуют межплоскостные расстояния двух типов: между поверхностным и приповерхностным слоями и между внутренними слоями. Далее будем называть их межплоскостными расстояниями вблизи поверхности (для удобства сравнения поверхностей двух типов приводятся расстояния между атомами палладия, один из которых находится в поверхностном слое, а второй – в приповерхностном (рис. 4а)) и межплоскостными расстояниями внутри структуры (численные значения соответствуют расстояниям между атомами Pd из разных соседних слоев вблизи центра структуры (рис. 4б)).

Периодические граничные условия вдоль всех трансляционных векторов накладывают определенные сложности при оптимизации поверхно-

стей, для которых одно из направлений должно быть не периодическим. Добавление слоя вакуума вдоль вектора z делает процесс оптимизации геометрии многоэтапным. Программный комплекс VASP с помощью метода сопряженных градиентов [37, 38] позволяет оптимизировать: координаты атомов с фиксированной формой и объемом расчетной ячейки (X_{opt}); только объем ячейки (V_{opt}) или объем, форму ячейки и координаты атомов одновременно (XV_{opt}). Однако данный метод не позволяет исключить структурную оптимизацию ячейки вдоль одного из векторов.

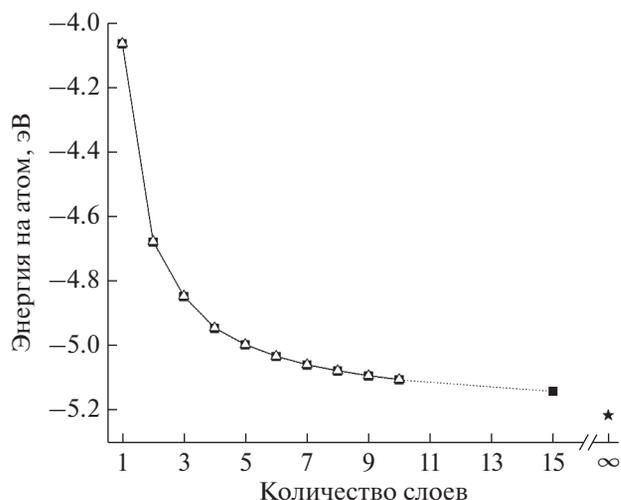


Рис. 3. Зависимость полной энергии структуры, приходящейся на один атом палладия, для разного количества слоев поверхности (111) с малой (квадраты) и большой (треугольники) расчетной ячейкой в сравнении с межплоскостным расстоянием идеального кристалла (звездочка).

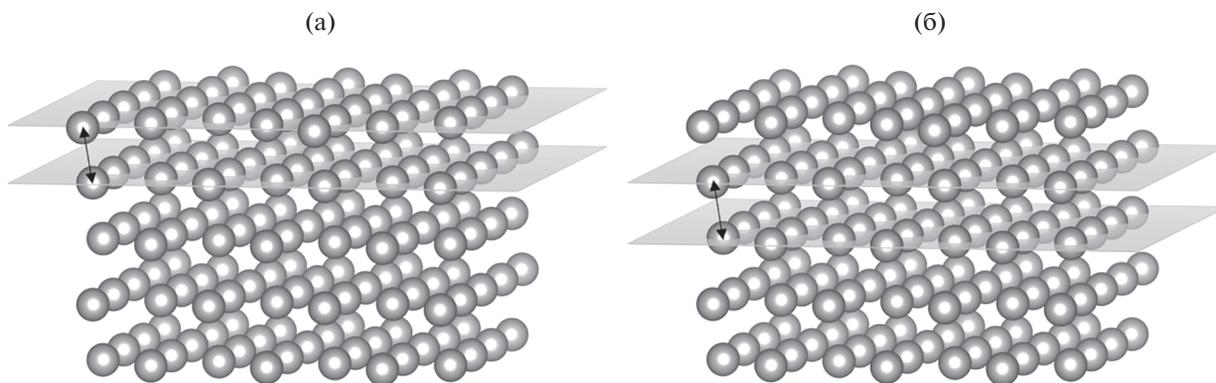


Рис. 4. Иллюстрация межплоскостного расстояния Pd–Pd вблизи поверхности (а) и внутри структуры (б).

В качестве начального приближения была выбрана идеальная поверхность с одинаковыми межатомными расстояниями Pd–Pd = 2.75 Å и разным количеством слоев (от трех до десяти) с добавлением слоя вакуума толщиной 10 Å над верхней плоскостью вдоль вектора z . Затем было использовано последовательное чередование методов геометрической оптимизации V_{opt} и X_{opt} , так как использование метода XV_{opt} невозможно, поскольку алгоритм стремится сократить слой вакуума и привести систему из поверхности в пространственную объемную геометрию. На первом этапе проводилась оптимизация только объема расчетной ячейки, что дало возможность варьировать межатомные расстояния вдоль поверхности. Затем выполнялся метод X_{opt} для изменения расстояний между плоскостями поверхности. Последовательное чередование методов геометрической оптимизации проводилось до тех пор, пока изменение межатомных расстояний не стало меньше 0.002 Å. В результате остановились на следующем алгоритме: первый шаг – V_{opt} ; второй шаг – X_{opt} ; третий шаг – V_{opt} и четвертый шаг – X_{opt} .

Считая, что полученная структура близка к равновесной, провели тест, в ходе которого изменяли длину вектора расчетной ячейки z в интервале [–4%; 4%]. Для каждой точки по z были построены карты зависимости энергии от изменения векторов x и y и найдено минимальное значение. Затем зависимость энергии ячейки (в минимуме для каждой пары x и y) от изменения z была подогнана полиномом второго порядка. В результате было установлено, что межатомные расстояния отличаются менее чем на 1%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках работы были теоретически изучены палладиевые поверхности (111) и (100) в конфигурациях большой и малой суперячеек. На рис. 5а представлен один слой поверхности (111), а на рис. 5б – суперячейка в геометрии (100). В качестве начального приближения все межатомные расстояния на поверхности палладия были вы-

браны равными 2.75 Å вне зависимости от типа поверхности, что соответствует параметру равновесной элементарной ячейки объемной структуры палладия. Затем структуры были оптимизированы с помощью метода сопряженных градиентов.

Межплоскостные расстояния на поверхности и в объеме

Для всех структур после релаксации геометрии были оценены расстояния между ближайшими атомными слоями палладия на поверхности и в объеме рассматриваемых структур. Так, в случае (100) (рис. 6б) межплоскостное расстояние вблизи поверхности оказалось на 1.3% меньше, чем в объеме. Такое поведение ожидаемо и объясняется нескомпенсированными связями поверхностных атомов палладия, в результате происходит перераспределение электронной плотности, приводящее к “сжатию” структуры приповерхностных слоев.

Однако для поверхности (111) (рис. 6а) наблюдается обратный эффект. Поверхностные слои расположены на большем расстоянии друг от друга, чем внутренние. Поскольку данный эффект не является ожидаемым, был проведен ряд дополнительных вычислений с различными расчетными и геометрическими параметрами. Эффект в случае поверхности (111) сохраняется при любом размере ячейки и не зависит от количества слоев в структуре. Как было показано в [30, 31], в приближении GGA межплоскостные расстояния завышены для нанокластеров, что также наблюдается и для моделируемых поверхностей.

В программном комплексе ADF Band [19], реализующем разложение по базису орбиталей слейтеровского типа, был проведен ряд расчетов по релаксации атомной структуры малых пяти-слойных геометрических моделей (111) и (100) в приближении LDA и GGA (табл. 1). Действительно, в приближении LDA межплоскостные расстояния значительно меньше, чем при GGA-расчетах обеих поверхностей. В то же время разница между межплоскостными расстояниями вблизи

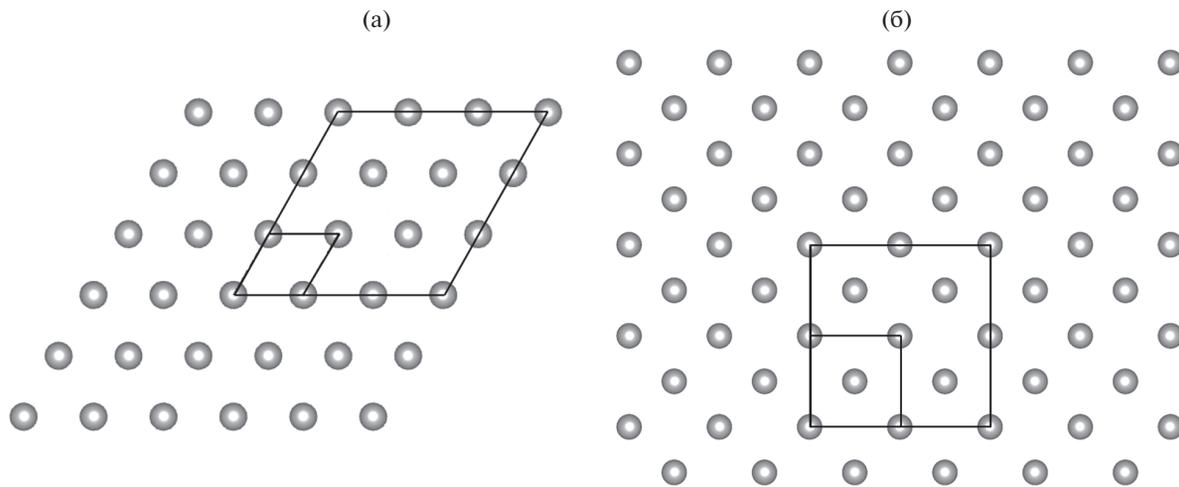


Рис. 5. Иллюстрация малых и больших расчетных ячеек для поверхностей: а – (111); б – (100).

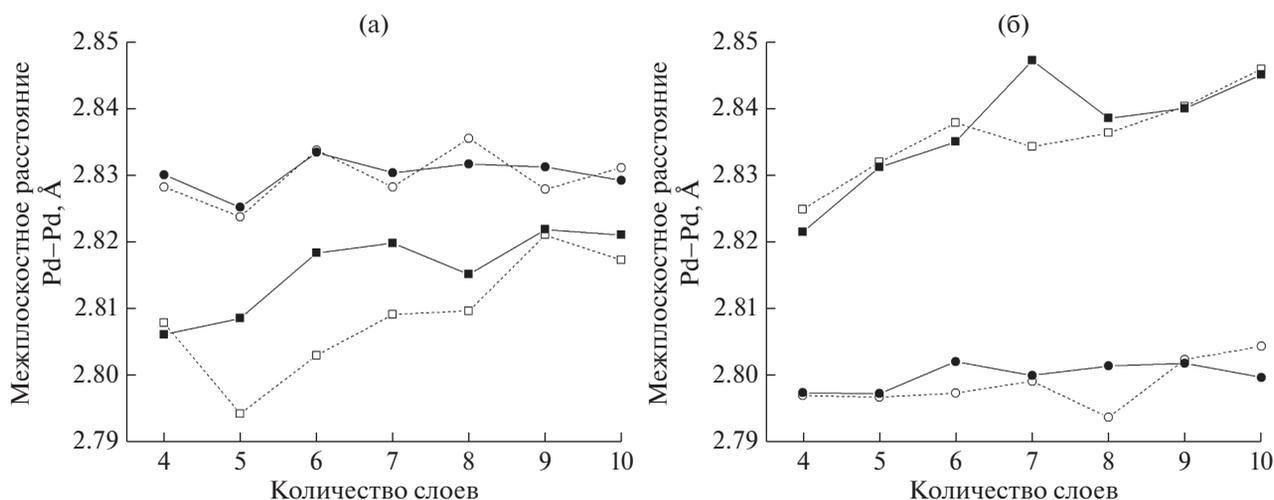


Рис. 6. Межплоскостные расстояния Pd–Pd вблизи поверхности (кружки) и внутри структуры (квадраты): а – (111); б – (100). Данные для малых расчетных ячеек обозначены открытыми символами, а для больших ячеек – заполненными.

поверхности и внутри структуры практически исчезает, что может означать слабую чувствительность метода для описания поверхностных свойств, а, следовательно, и для адсорбированных молекул. Стоит отметить, что во всех расчетах поверхности (111) межплоскостные расстояния вблизи поверхности после релаксации были больше межплоскостных расстояний внутри структуры, хотя в приближении LDA разница незначительна. В случае приближения GGA с увеличением набора слейтеровских орбиталей от SZ до TZP межплоскостные расстояния Pd–Pd внутри структуры становятся меньше и оказываются близкими для поверхностей (111) и (100): 2.779 и 2.778 Å. Поверхностные межплоскостные расстояния для (100) принимают меньшие значения 2.770 Å, а для поверхности (111), наоборот, большие – 2.796 Å.

Интересно отметить, что при выборе базисного набора SZ для поверхности (100) и приближе-

ния GGA межплоскостное расстояние вблизи поверхности становится существенно больше, чем расстояние внутри структуры. Это свидетельствует о том, что базисного набора SZ недостаточно для расчетов таких поверхностей, а подбор базиса для поверхности (111) может скорректировать эффект увеличенных межплоскостных расстояний вблизи поверхности.

Таким образом, при расчетах был обнаружен нетривиальный эффект, который необходимо учитывать при квантово-химическом моделировании металлических поверхностей. Несмотря на то, что этот результат воспроизводится в рамках различных подходов, для широкого спектра геометрических структур (размеров ячейки и количества слоев), а также с различными расчетными параметрами, в литературе данный эффект не обсуждается.

Таблица 1. Межплоскостные расстояния Pd–Pd (Å) для поверхностей (111) и (100), рассчитанные в приближении LDA и GGA для базисных наборов SZ, DZ и TZP

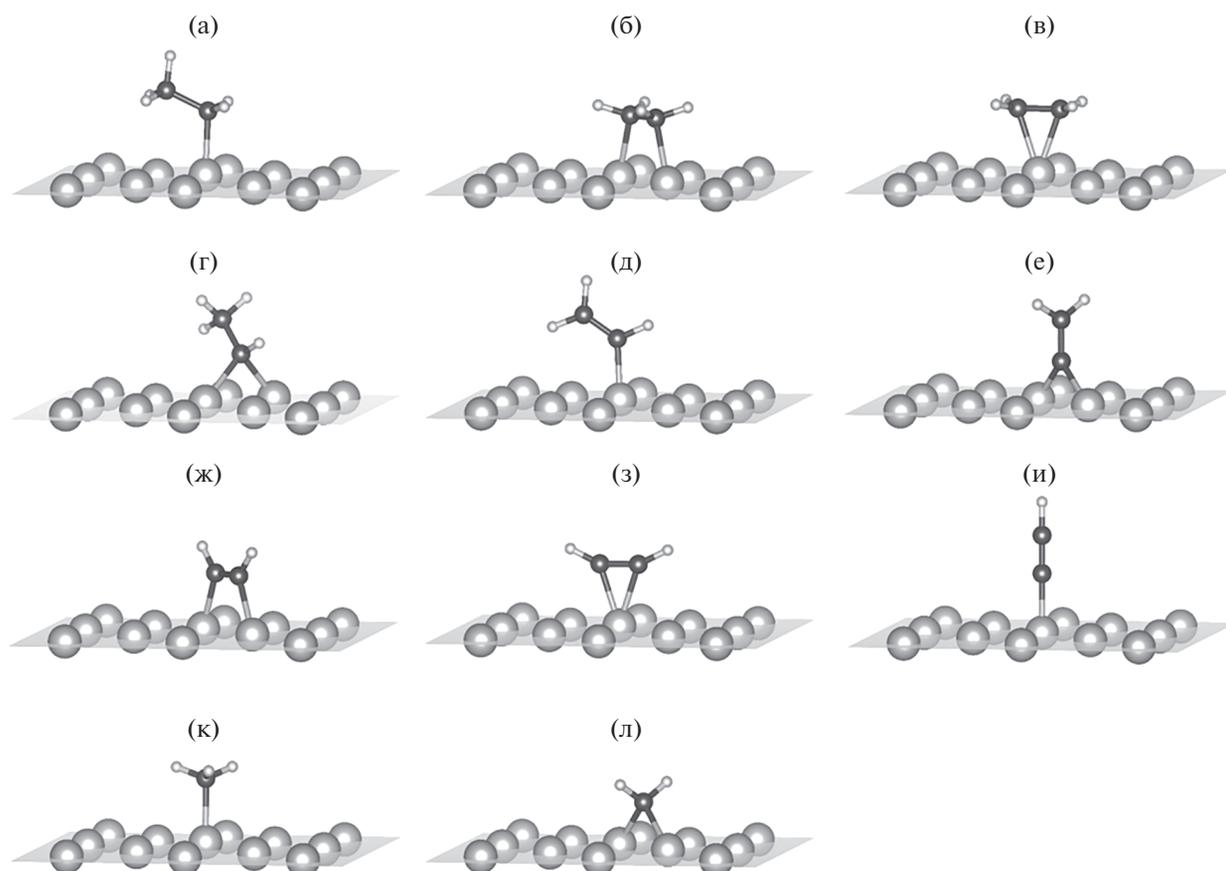
		(111)			(100)		
		SZ	DZ	TZP	SZ	DZ	TZP
GGA	Вблизи поверхности	2.882	2.795	2.796	2.858	2.776	2.770
	Внутри структуры	2.849	2.789	2.779	2.833	2.790	2.778
LDA	Вблизи поверхности	2.767	2.700	2.703	2.746	2.684	2.682
	Внутри структуры	2.724	2.688	2.680	2.720	2.679	2.679

Адсорбция углеводородов

Известно, что молекулы типа этила и метина адсорбируются на палладии в положении “hollow site”, т.е. располагаются в центре треугольника и образуют связь с тремя атомами, поэтому могут быть представлены только на поверхности (111). Однако другие углеводороды (рис. 7) могут присутствовать как на поверхности (111), так и на (100). Поэтому на следующем шаге были получены равновесные структуры 11 углеводородных конфигураций на обеих поверхностях и посчитаны значения свободной энергии для каждой из систем. Затем энергия соответствующей поверхности без углеводородов была вычтена, и на рис. 8

представлена разность значений энергии $E_{(100)} - E_{(111)}$ для каждого углеводорода на поверхностях (111) и (100) соответственно.

Значения для этила (рис. 8а), μ -винила (рис. 8д) ди- σ -адсорбированного этилена (рис. 8ж), этинила (рис. 8и) и метила (рис. 8к) близки к нулю, что говорит об одинаковых значениях энергии связи на обеих поверхностях. В то же время π -адсорбированный ацетилен (рис. 8з) обладает большей (порядка 0.22 эВ) энергией связи на поверхности (111). Несколько меньшая разность (порядка 0.19 эВ) соответствует π -адсорбированному этилену (рис. 8в), этилидену (рис. 8г) и метину (рис. 8л), и значение 0.17 эВ соответствует ди- σ -ад-

**Рис. 7.** Молекулы различных оптимизированных углеводородов на поверхности палладия: этил (а); ди- σ -(б); π -адсорбированный этилен (в); этилиден (г); μ -винил (д); винилиден (е); ди- σ (ж); π -адсорбированный ацетилен (з); этинил (и); метил (к); метилен (л).

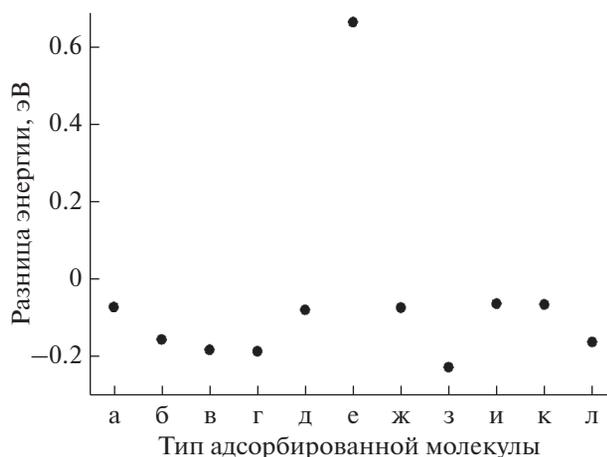


Рис. 8. Разность значений энергии $E_{(100)} - E_{(111)}$ адсорбированных молекул на поверхностях (100) и (111), соответственно, для: этила (а); ди- σ - (б); π -адсорбированного этилена (в); этилидена (г); μ -винила (д); винилидена (е); ди- σ (ж); π -адсорбированного ацетилен (з); этинила (и); метила (к); метилена (л).

сорбированному ацетилену, что говорит о большей вероятности обнаружить данные молекулы на поверхности (100).

Винилиден при релаксации на поверхности (111) имеет конфигурацию $\mu_3 - \eta^2$, образуя связи с тремя атомами палладия, что не происходит на поверхности (100), где сохраняется структура μ -винилидена. Образование дополнительной связи с поверхностным атомом палладия объясняет большую вероятность нахождения данной структуры на поверхности (111) (рис. 8е).

ВЫВОДЫ

В рамках работы были получены модели равновесной геометрии палладиевых поверхностей (111) и (100) для различного количества атомов в ячейке. Обнаружено, что в случае поверхности (111) межплоскостные расстояния вблизи поверхности больше межплоскостных расстояний в объеме структуры. Количественно этот эффект зависит от выбора базисного набора и приближения (LDA или GGA), однако качественно воспроизводится во всех рассмотренных расчетах. В приближении GGA межатомные расстояния увеличены в отличие от расчетов с помощью LDA, однако приближение локальной плотности позволяет получить очень близкие межатомные расстояния на поверхности и внутри структуры, что может говорить о нечувствительности данного подхода к расчету свойств поверхностей.

Было проведено моделирование 11 углеводородных молекул и радикалов, адсорбированных на поверхностях (111) и (100) палладия. Молекула винилидена с наибольшей вероятностью может адсорбироваться на поверхности (111), а молекулы π -адсорбированного ацетилен, π -адсорбированного этилена, этилидена, метина и ди- σ -ад-

сорбированного ацетилен – на поверхности (100). Молекулы этила, μ -винила, ди- σ -адсорбированного этилена, этинила и метила обладают одинаковой энергией связи и могут быть обнаружены на поверхностях обоих типов.

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. Handbook of Heterogeneous Catalysis / Eds. Arnold H., Dobert F. et al. Weinheim: Wiley-VCH, 1997.
2. Sabatier P. The Method of Direct Hydrogenation by Catalysis. Nobel lecture, December 11, 1912. Nobel Lectures in Chemistry 1901–1921.
3. Studt F, Abild-Pedersen F, Bligaard T, Sørensen R. Z., Christensen C. H., Nørskov J. K. // Ang. Chem. 2008. V. 120. № 48. P. 9439. <https://doi.org/10.1002/ange.200802844>
4. Skorynina A.A., Tereshchenko A.A., Usoltsev O.A., Bugaev A.L., Lomachenko K.A., Guda A.A., Groppo E., Pellegrini R., Lamberti C., Soldatov A.V. // Rad. Phys. Chem. 2020. V. 175. P. 108079. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.11.033>
5. Bugaev A.L., Usoltsev O.A., Guda A.A., Lomachenko K.A., Brunelli M., Groppo E., Pellegrini R., Soldatov A.V., van Bokhoven J. // Faraday Discuss. 2021. V. 229. P. 197. <https://doi.org/10.1039/c9fd00139e>
6. Kamysheva E.G., Skorynina A.A., Bugaev A.L., Lamberti C., Soldatov A.V. // Rad. Phys. Chem. 2020. V. 175. P. 108144. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.02.003>
7. Kirichkov M.V., Bugaev A.L., Skorynina A.A., Butova V.V., Budnyk A.P., Guda A.A., Trigub A.L., Soldatov A.V. // Metals. 2020. V. 10. № 6. P. 810. <https://doi.org/10.3390/met10060810>
8. Bugaev A.L., Guda A.A., Pankin I.A., Groppo E., Pellegrini R., Longo A., Soldatov A.V., Lamberti C. // Catalysis Today. 2019. V. 336. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.068>
9. Ruban A., Hammer B., Stoltze P., Skriver H.L., Nørskov J.K. // J. Mol. Catal. A. 1997. V. 115. P. 421. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(96\)00348-2](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00348-2)
10. Gruber-Woelfler H., Radaschitz P.F., Feenstra P.W., Haas W., Khinast J.G. // J. Catal. 2012. V. 286. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.10.013>
11. Sárkány A., Horváth A., Beck A. // Appl. Catal. 2002. V. 229. № 1–2. P. 117. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00020-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00020-0)
12. Studt F, Abild-Pedersen F, Bligaard T, Sørensen R.Z., Christensen C.H., Nørskov J.K. // Science. 2008. V. 320. № 5881. P. 1320. <https://doi.org/10.1126/science.1156660>
13. Mittendorfer F, Thomazeau C., Raybaud P, Toulhoat H. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 44. P. 12287. <https://doi.org/10.1021/jp035660f>
14. Sautet P., Paul J.-F. // Catal. Lett. 1991. V. 9. № 3–4. P. 245.

15. *Davis J.L., Barteau M.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. № 5. P. 1782.
<https://doi.org/10.1021/ja00187a035>
16. *Alkorta I., Elguero J.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2003. V. 4. P. 64.
<https://doi.org/10.3390/i4030064>
17. *Laurent A.D., Jacquemin D.* // *Int. J. Quantum Chem.* 2013. V. 113. № 17. P. 2019.
<https://doi.org/10.1002/qua.24438>
18. *Schleder G.R., Padilha A.C.M., Acosta C.M., Costa M., Fazio A.* // *J. Phys.: Mater.* 2019. V. 2. № 3. P. 032001.
<https://doi.org/10.1088/2515-7639/ab084b>
19. *De Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J., Fonseca Guerra C., van Gisbergen S.J., Snijders J.G., Ziegler T.* // *J. Comput. Chem.* 2001. V. 22. № 9. P. 931.
<https://doi.org/10.1002/jcc.1056>
20. *Kresse G., Furthmüller J.* // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. № 16. P. 11169.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
21. *Kresse G., Furthmüller J.* // *Comput. Mater. Sci.* 1996. V. 6. P. 15.
[https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
22. *Kresse G., Joubert D.* // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 59. № 3. P. 1758.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
23. *Bugaev A.L., Zabilskiy M., Skorynina A.A., Usoltsev O.A., Soldatov A.V., van Bokhoven J.A.* // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. № 86. P. 13097.
<https://doi.org/10.1039/D0CC05050D>
24. *Bugaev A.L., Usoltsev O.A., Guda A.A., Lomachenko K.A., Pankin I.A., Rusalev Y.V., Emerich H., Groppo E., Pellegrini R., Soldatov A.V., van Bokhoven J.A., Lamberti C.* // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V. 122. № 22. P. 12029. Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11473>
25. *Usoltsev O.A., Pnevskaya A.Y., Kamyshova E.G., Tereshchenko A.A., Skorynina A.A., Zhang W., Yao T., Bugaev A.L., Soldatov A.V.* // *Nanomaterials (Basel)*. 2020. V. 10. № 9. P. 1643.
<https://doi.org/10.3390/nano10091643>
26. *Usoltsev O.A., Bugaev A.L., Guda A.A., Guda S.A., Soldatov A.V.* // *Topics in Catalysis*. 2020. V. 63. № 1–2. P. 58.
<https://doi.org/10.1007/s11244-020-01221-2>
27. *Studt F., Abild-Pedersen F., Bligaard T., Sorensen R.Z., Christensen C.H., Norskov J.K.* // *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.* 2008. V. 47. № 48. P. 9299.
<https://doi.org/10.1002/anie.200802844>
28. *Teschner D., Revay Z., Borsodi J., Havecker M., Knop-Gericke A., Schlogl R., Milroy D., Jackson S.D., Torres D., Sautet P.* // *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.* 2008. V. 47. № 48. P. 9274.
<https://doi.org/10.1002/anie.200802134>
29. *Kubicka H.* // *J. Catal.* 1968. V. 12. № 3. P. 223.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(68\)90102-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(68)90102-4)
30. *Krüger S., Vent S., Nörtemann F., Staufner M., Rösch N.* // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. № 5. P. 2082.
<https://doi.org/10.1063/1.1383985>
31. *Yudanov I.V., Neyman K.M., Rösch N.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. V. 6. № 1. P. 116.
<https://doi.org/10.1039/b311054k>
32. *Paier J., Hirschl R., Marsman M., Kresse G.* // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. № 23. P. 234102.
<https://doi.org/10.1063/1.1926272>
33. *Paier J., Marsman M., Hummer K., Kresse G., Gerber I.C., Angyan J.G.* // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. № 15. P. 154709.
<https://doi.org/10.1063/1.2187006>
34. *Perdew J.P.* // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. № 16. P. 1665.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.1665>
35. *Evarestov R.A., Smirnov V.P.* // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70. № 23. P. 233101.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.233101>
36. *Pack J.D., Monkhorst H.J.* // *Phys. Rev. B.* 1977. V. 16. № 4. P. 1748.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.1748>
37. *Shewchuk J.R.* // *An Introduction to the Conjugate Gradient Method Without the Agonizing Pain* / Carnegie–Mellon University, Department of Computer Science, 1994.
38. *Steihaug T.* // *SIAM J. Numer. Anal.* 1983. V. 20. № 3. P. 626.
<https://doi.org/10.1137/0720042>

Simulation of Palladium Nanocatalyst Surfaces from First Principles

A. Yu. Pnevskaya¹, E. G. Kozyr¹, B. J. F. Al-Jaf¹, and O. A. Usoltsev^{1,*}

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

*e-mail: oleg-usol@yandex.ru

Palladium nanocatalysts are widely used in a number of industrially relevant hydrogenation reactions. Understanding the processes that occur on the surface of the catalysts during such reactions is of great scientific and industrial importance. This work is devoted to a theoretical study of the atomic and electronic structures of palladium (111) and (100) surfaces, as well as hydrocarbon molecules and radicals chemisorbed on them, which are potential intermediates of ethylene and acetylene hydrogenation/dehydrogenation reactions. It is found that, in the case of (111) surface, after geometry relaxation, the interplanar distances near the surface are larger than those in the bulk, while the opposite effect is observed for the (100) surface. It is shown that this effect is reproduced by varying the calculation parameter, both in the framework of the projector augmented wave method and using Slater type orbitals. The effect is more pronounced in the generalized gradient approximation than in the local density approximation. On the surfaces obtained, the geometry of 11 hydrocarbon molecules and radicals is optimized, and the probability of finding these molecules on different surfaces is estimated. The results obtained provide important structural information on the fundamental processes of hydrocarbon adsorption on palladium nanoparticles.

Keywords: density functional theory, palladium surface, palladium catalysts, hydrocarbons, VASP (Vienna ab initio simulation package), ADF (Amsterdam Density Functional).

УДК 539.213.26:537.622.4

СПИНОВЫЕ КЛАПАНЫ КАК ИНСТРУМЕНТ ИЗУЧЕНИЯ ГЕЛИКОИДАЛЬНОГО МАГНЕТИЗМА

© 2021 г. В. В. Устинов^а, М. А. Миляев^а, Л. И. Наумова^{а, *},
Р. С. Заворницын^а, Т. П. Криницина^а, В. В. Проглядо^а

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

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

Поступила в редакцию 20.01.2020 г.

После доработки 28.04.2020 г.

Принята к публикации 30.04.2020 г.

Обменно-связанные наноструктуры типа “спиновый клапан”, имеющие в своем составе дополнительный слой редкоземельного металла диспрозия, изготовлены методом магнетронного напыления. Температурные изменения магнито-транспортных свойств спиновых клапанов использованы в качестве индикатора изменения магнитного состояния нанослоя диспрозия. Получены данные о формировании однонаправленной магнитной анизотропии в интерфейсе CoFe/Dy при переходе через температуру Нееля диспрозия. Показано, что антиферромагнитная фаза в поликристаллическом слое диспрозия обладает неколлинеарным магнитным упорядочением. Определена температурная зависимость угла между направлениями магнитных моментов на границах слоя диспрозия. Изменение данного угла, наблюдаемое во всей температурной области существования геликоидального упорядочения в диспрозии, отражает изменение пространственного периода антиферромагнитного геликоида в диспрозии с температурой. Предложен новый метод изучения киральных магнетиков, в котором индикатором геликоидального магнитного состояния выступает обладающий гигантским магнитосопротивлением спиновый клапан, содержащий слой исследуемого гелимагнетика.

Ключевые слова: диспрозий, спиновый клапан, магнитосопротивление, геликоидальное упорядочение, температура Нееля, однонаправленная анизотропия.

DOI: 10.31857/S1028096021120244

ВВЕДЕНИЕ

Материалы, обладающие геликоидальным магнитным упорядочением, в частности, такие киральные редкоземельные магнетики, как Tb, Dy, Ho, Er, в настоящее время интенсивно исследуются. Этот интерес обусловлен перспективами создания на их основе новых материалов с уникальными магнитными свойствами, например, путем включения редкоземельного металла в состав сплавов или многослойных наноструктур [1–4]. Сложность исследования нанослоев редкоземельных металлов заключается в их высокой химической активности, а также в малом содержании магнитного материала, что существенно снижает эффективность обычных методов магнитных исследований.

В данной работе предлагается способ исследования магнитных свойств слоя редкоземельного магнетика посредством включения его в состав наноструктуры типа “спиновый клапан”, свой-

ства которой в настоящее время хорошо изучены [5, 6], и последующего наблюдения температурных изменений магнито-транспортных свойств полученной наноструктуры. В состав спинового клапана входят два разделенных слоем меди ферромагнетика и слой антиферромагнетика. В интерфейсе ферромагнетик/антиферромагнетик возникает обменное взаимодействие и формируется однонаправленная анизотропия, характеризующаяся осью однонаправленной анизотропии (ООА). Петля гистерезиса перемангничивания соседнего с антиферромагнетиком закрепленного ферромагнитного слоя сдвинута от $H = 0$. Второй ферромагнитный слой, называемый свободным, перемангничивается в слабых магнитных полях. За счет спин-зависимого рассеяния электронов спиновый клапан обладает гигантским магниторезистивным эффектом.

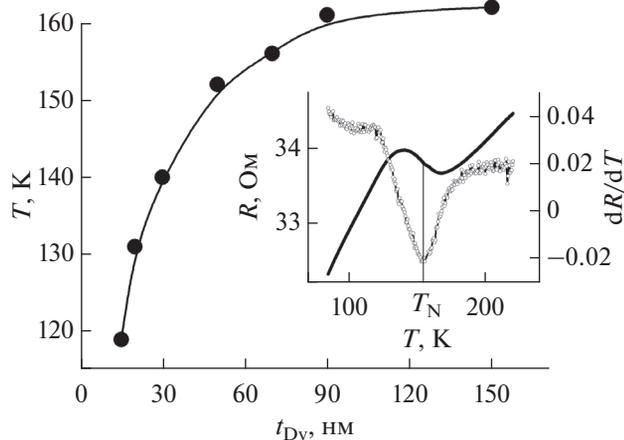


Рис. 1. Зависимость температуры Нееля от толщины слоя диспрозия. На вставке показаны температурные зависимости сопротивления и производной сопротивления по температуре.

Ранее мы исследовали магнито-транспортные свойства спиновых клапанов, содержащих слои редкоземельных металлов Gd, Dy и Ho [7–9].

В настоящей работе исследуется неколлинеарное магнитное упорядочение в антиферромагнитной фазе нанослоя диспрозия. В качестве индикатора геликоидального магнитного состояния выступают обладающие гигантским магнитосопротивлением спиновые клапаны, содержащие слой исследуемого редкоземельного металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спиновые клапаны Ta(5)/Ni₈₀Fe₂₀(2)/Co₉₀Fe₁₀(3)/Cu(2.8)/Co₉₀Fe₁₀(3)/Dy(40)/Co₉₀Fe₁₀(2.5)/Fe₅₀Mn₅₀(10)/Ta(5) и спиновые клапаны с синтетическим антиферромагнетиком (Fe₈₀Ni₂₀)₆₀Cr₄₀(5)/Co₉₀Fe₁₀(4.5)/Cu(40)/Co₉₀Fe₁₀(3.5)/Ru(0.8)/Co₉₀Fe₁₀(3)/Dy(40)/Co₉₀Fe₁₀(2)/Fe₅₀Mn₅₀(15)/(Fe₈₀Ni₂₀)₆₀Cr₄₀(6) были изготовлены магнетронным напылением на подложках из стекла. Для оценки температуры Нееля T_N были изготовлены трехслойные наноструктуры Co₉₀Fe₁₀(3)/Dy(t_{Dy})/Ta(5). Толщины слоев указаны в скобках в нанометрах. Напыление проводили в магнитном поле, приложенном в плоскости пленки. Структурные исследования проведены методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Электросопротивление спиновых клапанов измеряли стандартным четырехконтактным методом при протекании постоянного тока в плоскости пленки. Магнитосопротивление определяли как $\Delta R/R_S = (R(H) - R_S)/R_S$, где $R(H)$ – сопротивление в магнитном поле и R_S – сопротивление в поле насыщения. Размер образцов составлял 2 × 8 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка температуры перехода антиферромагнетик/парамагнетик в нанослое диспрозия

Переход антиферромагнетик/парамагнетик в редкоземельных металлах сопровождается появлением характерной аномалии в виде перегиба на температурной зависимости электросопротивления [10, 11]. Известно, что в монокристаллах диспрозия ниже T_N резко уменьшается электросопротивление в базисной плоскости гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетки. В направлении [0002], то есть вдоль оси c ГПУ решетки, вблизи температуры Нееля при охлаждении электросопротивление сначала возрастает, а затем резко уменьшается [12]. Зависимости $R(T)$, были получены для структур CoFe/Dy/Ta с разными толщинами слоя диспрозия. На рис. 1 показана зависимость температуры Нееля от толщины слоя диспрозия. На всех полученных зависимостях $R(T)$ имеется температурный интервал, в котором электросопротивление увеличивается с понижением температуры. Величину T_N оценивали как температуру, соответствующую середине перегиба на $R(T)$. Видно, что T_N для нанослоя Dy меньше, чем для объемного диспрозия ($T_N = 179$ K), и с уменьшением t_{Dy} температура перехода парамагнетик/антиферромагнетик понижается. Предположительно, причиной уменьшения T_N является не только размерный фактор, но и более низкое совершенство кристаллической структуры в слое диспрозия. Увеличение количества дефектов в гексагональной плотноупакованной решетке приводит к изменению рассеяния электронов проводимости и влияет на косвенное обменное взаимодействие, которое формирует антиферромагнитный геликоид в диспрозии [10].

Микроструктура и магнито-транспортные свойства спиновых клапанов с пиннигованным слоем Dy/CoFe

На рис. 2а, 2б показаны схемы спиновых клапанов с композитным закрепленным слоем Dy/CoFe и верхним расположением антиферромагнетика FeMn. На рис. 2а показан обычный спиновый клапан, а на рис. 2б – спиновый клапан с синтетическим антиферромагнетиком CoFe/Ru/CoFe. Общим для этих наноструктур является то, что магнитный момент верхней части слоя диспрозия связан антиферромагнитным обменным взаимодействием с магнитным моментом закрепленного слоя M_p и фиксирован, а магнитный момент нижней части слоя Dy связан последовательными обменными взаимодействиями с магнитным моментом референтного слоя M_R . Эти обменные взаимодействия формируются в интерфейсе Dy/CoFe (рис. 2а) и в

синтетическом антиферромагнетике через прослойку рутения (рис. 2б). Таким образом, изменение магнитного упорядочения в слое Dy приводит к изменению направления M_R , а от угла ϕ между M_R и магнитным моментом свободного слоя M_F зависит магнитосопротивление спинового клапана.

Для исследования корреляции между магнито-транспортными свойствами спинового клапана и изменениями магнитной геликоидальной структуры предпочтительна такая микроструктура слоя диспрозия, при которой ось магнитного геликоида перпендикулярна плоскости пленки. По результатам исследования структур CoFe/Dy/Ta методом рентгеновской дифракции (ω -скан) в поликристаллическом слое Dy формируется текстура $\langle 0002 \rangle$ с осью, нормальной к плоскости пленки. Уменьшение толщины слоя диспрозия приводит к снижению степени совершенства текстуры. В слое Dy толщиной 40 нм сформировалась текстура $\langle 0002 \rangle$ с углом рассеяния 13° . На темнопольных изображениях, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии, в рефлексе (0002) Dy (рис. 2в) видны (как светлые участки) те кристаллиты, в которых направление $[0002]$ ГПУ-структуры является перпендикулярным плоскости пленки. Важно отметить, что это направление — ось магнитного геликоида в диспрозии. Кристаллиты, в которых направление $[0002]$ лежит в плоскости пленки видны как темные участки на темнопольном изображении (рис. 2в). Наличие кристаллитов такой ориентации объясняет появление на кривых $R(T)$ участка в котором электросопротивление увеличивается с понижением температуры (рис. 1).

Полевые зависимости магнитосопротивления спиновых клапанов были измерены при различных фиксированных температурах после охлаждения от $T = 293$ до $T = 83$ К в поле 9 кЭ, приложенном вдоль оси легкого намагничивания. На рис. 3 показаны характерные формы зависимостей $\Delta R/R_S(H)$, полученные при $T > T_N$ и $T < T_N$ для исследуемых двух видов спиновых клапанов. При $T = 153$ К слой диспрозия находится в парамагнитном состоянии и отделяет от антиферромагнетика слой CoFe/Cu/CoFe, в которых происходит спин-зависимое рассеяние электронов и формируется эффект гигантского магнитосопротивления. Поэтому при $T = 153$ К и при всех $T > T_N$ получены магниторезистивные кривые, симметричные по отношению к $H = 0$. В этом случае однонаправленная анизотропия в интерфейсе FeMn/CoFe не влияет на сопротивление спинового клапана. Ниже температуры Нееля, например при $T = 83$ К, все полученные магниторезистивные кривые асимметричны, и величины максимального магнитосопротивления в положительных и отрицательных полях отличаются

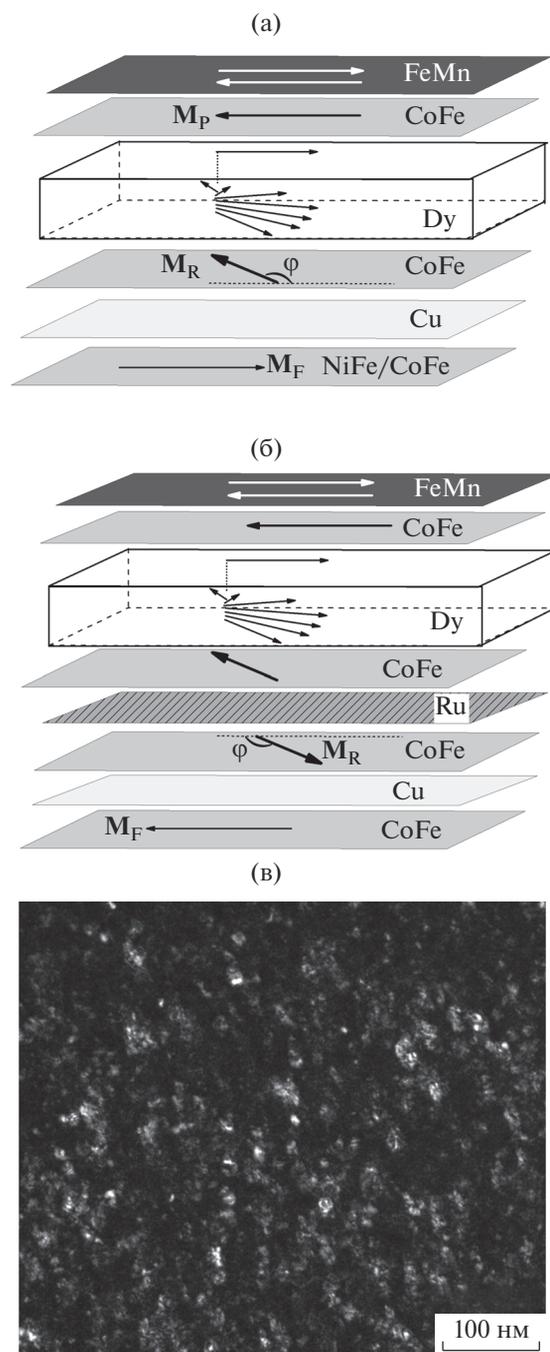


Рис. 2. Схемы спинового клапана Ta/NiFe/CoFe/Cu/CoFe/Dy/CoFe/FeMn/Ta (а), спинового клапана с синтетическим антиферромагнетиком FeNiCr/CoFe/Cu/CoFe/Ru/CoFe₁/Dy/CoFe/FeMn/FeNiCr (б), буферный и защитный слой не показаны. Темнопольное изображение входящей в состав спиновых клапанов наноструктуры CoFe(5)/Dy(40)/CoFe(5) (в).

друг от друга. Слой диспрозия находится в антиферромагнитном состоянии, и в этом случае однонаправленная анизотропия в интерфейсе FeMn/CoFe влияет на перемагничивание рефе-

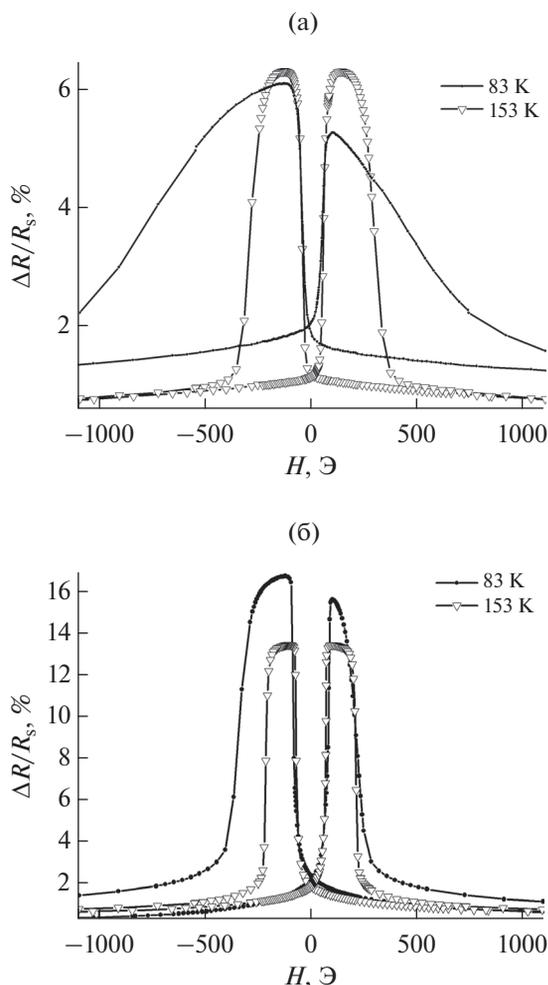


Рис. 3. Полевые зависимости магнитосопротивления спиновых клапанов Ta/NiFe/CoFe/Cu/CoFe/Dy/CoFe/FeMn/Ta (а) и FeNiCr/CoFe/Cu/CoFe/Ru/CoFe₁/Dy/CoFe/FeMn/FeNiCr (б), измеренные при температурах 83 и 153 К.

рентного слоя. При изменении температуры изменяется разница между величинами максимального магнитосопротивления в положительных и отрицательных полях и, соответственно, угла φ (рис. 2а, 2б). В геликоидальной антиферромагнитной фазе диспрозия угол между моментами соседних базовых плоскостей зависит от температуры [13, 14].

Оценим изменение угла φ в температурном интервале 83–153 К, используя изменение формы магниторезистивной кривой.

Сопротивление спинового клапана зависит от угла φ между \mathbf{M}_R и \mathbf{M}_F и определяется как

$$R(\varphi) = R_P + (R_{AP} - R_P)(1 - \cos\varphi)/2, \quad (1)$$

где R_P и R_{AP} – сопротивления при параллельном и антипараллельном расположении \mathbf{M}_R и \mathbf{M}_F . Считая, что R_P – сопротивление спинового клапана в

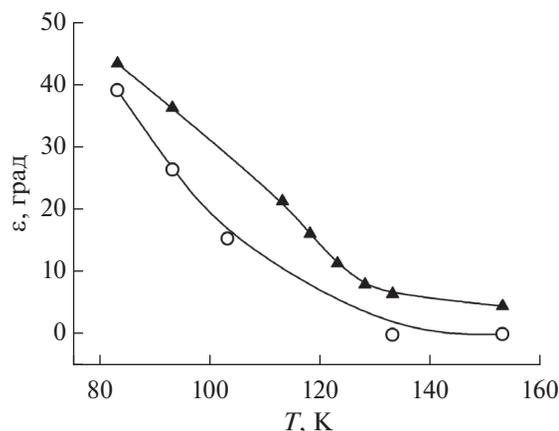


Рис. 4. Изменение угла между магнитными моментами на границах слоя Dy в температурной области существования геликоидального состояния $T_N > T > T_C$.

поле насыщения, $(R(\varphi) - R_P)/R_P = (\Delta R/R_s)_{\max}(+)$ и $(R_{AP} - R_P)/R_P = (\Delta R/R_s)_{\max}(-)$ – максимальные магнитосопротивления в положительных и отрицательных полях, получим выражение для угла φ :

$$\cos\varphi = 1 - 2 \frac{(\Delta R/R_s)_{\max}(+)}{(\Delta R/R_s)_{\max}(-)}. \quad (2)$$

Угол φ и угол ϵ между магнитными моментами на границах слоя диспрозия связаны соотношением $\epsilon = 180^\circ - \varphi$. На рис. 4 показаны зависимости угла ϵ от температуры, полученные для двух разных видов спиновых клапанов, включающих в себя слой диспрозия толщиной 40 нм. Несмотря на различия в композиции спиновых клапанов, выступающих в качестве индикатора магнитного состояния слоя Dy, полученные зависимости $\epsilon(T)$ очень близки.

Проведенные оценки справедливы для кристаллитов, в которых направление [0002] является нормальным плоскости пленки. Для кристаллитов с другой ориентацией можно говорить лишь о проекции магнитных моментов, образующих геликоидальную структуру на плоскость пленки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что антиферромагнитная фаза в поликристаллическом слое диспрозия обладает неколлинеарным магнитным упорядочением. Определена температурная зависимость угла между направлениями магнитных моментов на границах слоя диспрозия. Значительное изменение данного угла, наблюдаемое во всей температурной области существования геликоидального упорядочения в диспрозии, отражает изменение периода магнитной спирали диспрозия с температурой.

Предложен новый метод изучения киральных магнетиков, в котором индикатором геликои-

дальнего магнитного состояния выступает обла- дающий гигантским магнитосопротивлением спиновый клапан, содержащий слой исследуемо- го гелимагнетика.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного зада- ния по теме “Спин” АААА-А18-118020290104-2 и при поддержке РФФИ (грант 19-02-00057).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bouzigues C., Gacoin T., Alexandrou A. // ACS Nano. 2011. V. 5. № 11. P. 8488. <https://doi.org/10.1021/nn202378b>
2. Raasch D. // IEEE Trans. Magn. 1993. V. 29. № 1. P. 34. <https://doi.org/10.1109/20.195546>
3. Scheunert G., Heinonen O., Hardeman R., Lapicki A., Gubbins M., Bowman R.M. // J. Appl. Phys. Rev. 2016. V. 3. № 1. P. 011301. <https://doi.org/10.1063/1.4941311>
4. Mangin S., Gottwald M., Lambert C.-H., Steil D., Uhlir V., Pang L., Hehn M., Alebrand S., Cinchetti M., Malinowski G., Fainman Y., Aeschlimann M., Fullerton E.E. // Nature Materials. 2014. V. 13. P. 286. <https://doi.org/10.1038/NMAT3864>
5. Kools J.C.S. // IEEE Trans. Magn. 1996. V. 32. № 1. P. 3165. <https://doi.org/10.1109/20.508381>
6. Marrows C.H., Stanley F.E., Hickey B.J. // Sens. Actuators. 2000. V. 81. № 1. P. 49. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(99\)00114-4](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(99)00114-4)
7. Milyaev M., Naumova L., Chernyshova T., Proglyado V., Kamensky I., Krinitsina T., Ryabukhina M., Ustinov V. // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. P. 123902. <https://doi.org/10.1063/1.4978875>
8. Naumova L.I., Milyaev M.A., Zavornitsyn R.S., Krinitsina T.P., Proglyado V.V., Ustinov V.V. // Current Applied Physics. 2019. V. 19. P. 1252. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.08.012>
9. Zavornitsyn R.S., Naumova L.I., Milyaev M.A., Markarova M.V., Proglyado V.V., Maksimova I.K., Ustinov V.V. // Current Applied Physics. 2020. V. 20. P. 1328. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.09.002>
10. Белов К.П., Левитин П.З., Никитин С.А. // УФН. 1964. V. 82. № 3. С. 449. <https://doi.org/10.1070/PU1964v007n02ABEH003660>
11. Boys D.W., Legvold S. // Phys. Rev. 1968. T. 174. № 2. P. 377. <https://doi.org/10.1103/physrev.174.377>
12. Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М.: Изд-во МГУ, 1989. 248 с.
13. Wilkinson M.K., Koehler W.C., Wollan E.O., Cable J.W. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. № 3. P. 48. <https://doi.org/10.1063/1.2000493>
14. Salamon M.B., Sinha S., Rhyne J.J., Cunningham J.E., Erwin W., Borchers J., Flynn C.P. // Phys. Rev. Lett. 1986. T. 56. № 3. P. 259. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(86\)90248-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90248-1)

Spin Valves as a Tool for Studying Helicoidal Magnetism

V. V. Ustinov¹, M. A. Milyaev¹, L. I. Naumova^{1,*}, R. S. Zavornitsyn¹, T. P. Krinitsina¹, V. V. Proglyado¹

¹Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

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

Exchange-biased nanostructures of the “spin valve” type, which include an additional layer of rare-earth metal dysprosium, were made by magnetron spraying. Temperature changes of magneto-transport properties of spin valves are used as an indicator of change of magnetic state of dysprosium nanolayer. Information on formation of unidirectional magnetic anisotropy in CoFe/Dy interface at transition through Neel dysprosium temperature is obtained. It has been shown that the antiferromagnetic phase in the polycrystalline dysprosium layer has non-collinear magnetic ordering. Temperature dependence of angle between directions of magnetic moments at boundaries of dysprosium layer is determined. The change of this angle observed in the entire temperature region of the existence of the helicoidal ordering in the dysprosium reflects the change of period of the magnetic helicoid in the dysprosium with temperature. Thus, a new method for studying chiral magnetism is proposed, in which the indicator of the helicoidal magnetic state is a spin valve possessing giant magneto-resistance, containing a layer of the helimagnetic under investigation.

Keywords: dysprosium, spin valve, magnetoresistance, helicoidal ordering, Neel temperature, unidirectional anisotropy.

УДК 538.911

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В МАЛЫХ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦАХ

© 2021 г. Т. С. Шапошникова^а, *, Р. Ф. Мамин^а, **

^аКазанский физико-технический институт
им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, 420029 Россия

*e-mail: t_shap@kfti.knc.ru

**e-mail: mamin@kfti.knc.ru

Поступила в редакцию 25.04.2021 г.

После доработки 22.05.2021 г.

Принята к публикации 24.05.2021 г.

В рамках феноменологического подхода получено неоднородное вихревое распределение намагниченности и связанной с ней неоднородной электрической поляризации в малых магнитных частицах. Микроскопический механизм такой связи намагниченности с поляризацией обусловлен взаимодействием Дзялошинского–Мории. Конкретный вид выражений для намагниченности и поляризации определяется геометрической формой наночастиц. Фазовые переходы в малых сферических частицах ферромагнетиков исследовались в рамках феноменологической теории Гинзбурга–Ландау. Используя выражение свободной энергии для намагниченности в сферических наночастицах, мы получили неоднородное распределение намагниченности в виде трехмерных магнитных вихрей. Для больших радиусов сферы возможен фазовый переход в вихревое состояние, в то время как для радиуса, который меньше определенного критического значения, наночастица может находиться в однородном состоянии. Рассчитана неоднородная электрическая поляризация. В нашем случае электрическая поляризация имеет вид двумерных ечей. Определена область существования таких неоднородных состояний.

Ключевые слова: магнитные частицы, электрическая поляризация, феноменологический подход, взаимодействие Дзялошинского–Мории, магнетоэлектрический эффект, мультиферроики.

DOI: 10.31857/S1028096021120190

ВВЕДЕНИЕ

Магнетизм частиц субмикронного размера в последние годы привлекает большое внимание в связи с возможностью их практического применения [1, 2]. “Однодоменные” частицы являются потенциальными кандидатами для использования в качестве элементов памяти в накопителях данных на жестких дисках высокой плотности. Однако при увеличении размера частиц их магнитное состояние изменяется на вихревое или многодоменное [3–5]. Обсуждение магнитных фазовых переходов (ФП) в малых частицах стало особенно распространенным [5]. Существуют материалы с различными типами структурного, магнитного, зарядового и орбитального упорядочения, например, манганиты, высокотемпературные купратные сверхпроводники и мультиферроики. Разделение фаз в этих материалах часто сопровождается неоднородным распределением заряда [6–9].

Мультиферроики также представляют большой научный и практический интерес, поскольку эти материалы являются как ферромагнитными,

так и сегнетоэлектрическими в одной фазе [10]. Это обусловлено существованием магнетоэлектрического эффекта, который наблюдается в мультиферроиках [11]. Антиферромагнетизм и сегнетоэлектричество чаще всего сосуществуют в мультиферроиках, но сегнетоэлектрические ферромагнетики являются довольно редкими материалами. Появление вызванной магнитным полем электрической поляризации можно объяснить, ссылаясь на три наиболее популярных микроскопических механизма: механизма, связанного с антисимметричным взаимодействием Дзялошинского–Мории (ДМ) [12, 13], механизма магнито-стрикции [9] и механизма спин-зависимой гибридации металл–лиганд. Взаимодействие ДМ вызывает неколлинеарное упорядочение спинов. Неоднородное магнитное упорядочение, в свою очередь, может привести к поляризации [8, 14].

В данной работе рассматривается взаимосвязь магнетизма и сегнетоэлектричества в субмикронных частицах сегнетоэлектрического ферромагнетика вблизи магнитного фазового перехода. Целью работы является определение пространственного распределения неоднородной намаг-

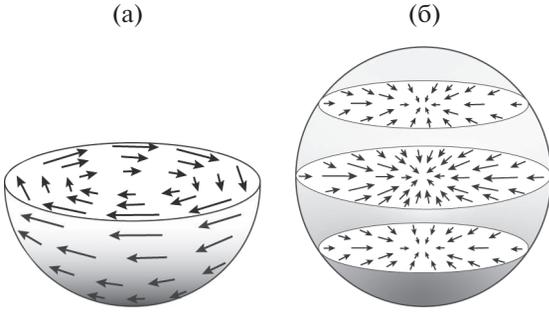


Рис. 1. Распределение намагниченности сразу после парамагнитно-ферромагнитного фазового перехода в объеме сферы для $m_r = m_\theta = 0$ и $m_\varphi = m_\varphi(r, \varphi)$ (выражение (4)), 3D-вихрь. Показана половина сферической частицы (а). Локальная электрическая поляризация (выражение (6)), рассчитанная для трех значений h : $-0.707 R$; 0 ; $0.707 R$, где R – радиус частицы (б).

ниченности, обусловленной размерными эффектами, пространственного распределения неоднородной поляризации, возникающей вследствие пространственной неоднородности намагниченности. Также будет определена область существования таких состояний. Все расчеты проводились в рамках феноменологического подхода.

МЕТОДИКА

Рассмотрим трехмерную сферическую частицу мультиферроика, помещенную в параэлектрическую среду. В сферических координатах гармоническая часть свободной энергии Ландау–Гинзбурга–Девоншира [14] вблизи фазового перехода второго порядка имеет вид

$$\begin{aligned}
 F = & \int r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\varphi \times \\
 & \times \left(\frac{A}{2} \mathbf{m}^2 + \frac{g}{2} \left[\left(\frac{\partial m_r}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial m_\theta}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial m_\varphi}{\partial r} \right)^2 + \right. \right. \\
 & + \frac{1}{r^2} \left[\left(\frac{\partial m_r}{\partial \theta} - m_\theta \right)^2 + \left(\frac{\partial m_\theta}{\partial \theta} - m_r \right)^2 + \left(\frac{\partial m_\varphi}{\partial \theta} \right)^2 \right] + \\
 & + \frac{1}{r^2 (\sin(\theta))^2} \left[\left(\frac{\partial m_r}{\partial \varphi} - m_\varphi \sin(\theta) \right)^2 + \right. \\
 & \left. + \left(\frac{\partial m_\theta}{\partial \varphi} - m_\varphi \cos(\theta) \right)^2 + \right. \\
 & \left. + \left(m_r \sin(\theta) + m_\theta \cos(\theta) + \frac{\partial m_\varphi}{\partial \varphi} \right)^2 \right] \Bigg\}, \quad (1)
 \end{aligned}$$

где $\mathbf{m}(r, \theta, \varphi)$ – локальная намагниченность, r , θ и φ – сферические координаты, $A = A'(T - T_c)$, T_c – температура фазового перехода (ФП) объемного образца, $A' = \text{const}$, $g = \text{const}$ определяют обмен-

ное взаимодействие и градиентный член, полученный в [14].

Эффективное магнитное поле $H^{\text{eff}}(\mathbf{r}, t)$ определяется как вариация изменения свободной энергии F по магнитному моменту \mathbf{m} :

$$\mathbf{H}^{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) = - \frac{\delta F}{\delta \mathbf{m}}. \quad (2)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения пространственного распределения вектора магнитного момента \mathbf{M} и вектора электрической поляризации \mathbf{P} рассмотрим вариацию δF по δm_φ . Если эта вариация равна нулю, то намагниченность является решением уравнения:

$$\begin{aligned}
 A m_\varphi + \frac{g}{r^2 (\sin(\theta))^2} m_\varphi - \frac{g}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial m_\varphi}{\partial r} \right) - \\
 - \frac{g}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial m_\varphi}{\partial \theta} \right) = 0. \quad (3)
 \end{aligned}$$

Распределение намагниченности, возникающее при потере устойчивости по отношению к вихреобразованию, имеет вид:

$$m_r = 0, \quad m_\theta = 0 \quad \text{и} \quad m_\varphi(r, \varphi) = C j_1 \left(p_1^1 r / R \right) \sin(\theta), \quad (4)$$

где m_r , m_θ и $m_\varphi(r, \varphi)$ – проекции вектора локальной намагниченности на оси сферической системы координат, $j_1(x)$ – сферическая функция Бесселя 1-го порядка, R – радиус сферической частицы, p_n^1 – n -ый корень уравнения $j_1'(x) = 0$. Потеря устойчивости по отношению к вихреобразованию соответствует минимальному значению константы $p_1^1 \approx 2.1$.

На рис. 1а показано распределение намагниченности в объеме сферической частицы. Векторы локальной намагниченности показаны толстыми стрелками. Вблизи фазового перехода второго порядка в ферромагнитное состояние для частиц субмикронного размера можно использовать приближение, когда значение локальной намагниченности зависит от расстояния до центра частицы. Одним из решений уравнения (3) является вихрь (4).

Для кубических кристаллов допустимой формой магнитно-индуцированной электрической поляризации [14] является

$$\mathbf{P} \sim [(\mathbf{M} \cdot \nabla) \mathbf{M} - \mathbf{M}(\nabla \cdot \mathbf{M})]. \quad (5)$$

Это выражение получено для случая, когда электрическая поляризация возникает из-за взаимодействия Дзялошинского–Мории [12, 13]. Для 3D-вихревого состояния в объеме сферы при

$m_r = m_\theta = 0$, и $m_\varphi = m_\varphi(r, \varphi)$ (3) поляризация имеет вид 3D-ежа [5] с $P_\varphi = 0$ и

$$\mathbf{P}(r, \theta) \sim -\frac{j_1^2 (p_1^1 r / R) \sin(\theta)}{r} \times (\sin(\theta) \mathbf{e}_r + \cos(\theta) \mathbf{e}_\theta). \quad (6)$$

Здесь \mathbf{e}_r и \mathbf{e}_θ – единичные векторы сферической системы координат. На рис. 1б показано распределение локальной поляризации в объеме частицы. Векторы поляризации (показаны стрелками) лежат в плоскости xz декартовой системы координат и направлены к оси z (для случая, показанного на рис. 1а) или от оси z (для случая противоположного направления локальных векторов m). На рис. 1б показана поляризация для трех поперечных сечений шарообразной частицы. Показаны три сечения частицы, перпендикулярные оси z . Сечение в середине проходит через центр частицы ($z = 0$). Два других поперечных сечения проходят через точки $z = \pm h = \pm 0.707R$, здесь h – расстояние от центра сферической частицы до поперечного сечения. Длина стрелок в разных точках сечения пропорциональна модулю вектора поляризации в этих точках.

Рассмотрим второй случай, когда $m_r = m_\varphi = 0$, и $m_\theta = m_\theta(r, \varphi)$. При этом решение уравнения, подобного уравнению (3), будет иметь следующий вид:

$$m_\theta(r, \varphi) = C j_1^1 (p_1^1 r / R) \sin(\theta). \quad (7)$$

В отличие от первого случая (рис. 1а), полная намагниченность частицы не равна нулю (рис. 2а). На рис. 2б показано распределение локальной поляризации в объеме частицы. Из рис. 1б и рис. 2б видно, что поляризация в частице имеет одинаковый вид для двух разных распределений намагниченности. Модуль поляризации принимает свое максимальное значение в плоскости, проходящей через центр частицы ($h = 0$), и уменьшается по мере приближения к полюсам ($h = R$, $h = -R$).

Распределение вихревой намагниченности, рассмотренное в этой статье, приводит к распределению поляризации, для которого полная поляризация частицы равна нулю. Но по нашим предварительным оценкам, при таком распределении намагниченности полная поляризация может отличаться от нуля во внешнем магнитном поле.

ОБЛАСТЬ СУЩЕСТВОВАНИЯ

Мелкие ферромагнитные частицы могут также представлять собой “однодоменные”, однородно намагниченные образования. Критерий их “однодоменности” получается из сравнения магнитной энергии равномерно намагниченной частицы с энергией, которая возникает при наличии

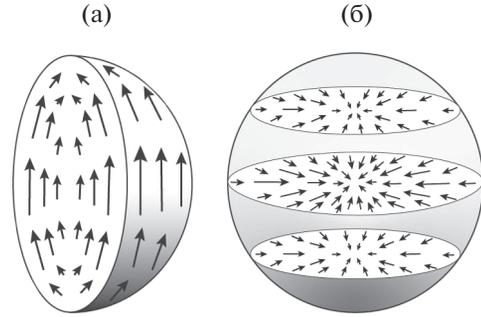


Рис. 2. Распределение намагниченности сразу после парамагнитно-ферромагнитного фазового перехода в объеме сферы для $m_r = m_\varphi = 0$ и $m_\theta = m_\theta(r, \varphi)$ (выражение (7)). Показана половина сферической частицы (а). Локальная электрическая поляризация, рассчитанная для трех значений h : $-0.707R$; 0 ; $0.707R$, где R – радиус частицы (б).

значительной неоднородности в распределении намагниченности в объеме частицы. Первая энергия имеет порядок AM^2V , а вторая – порядок gM^2V/l^2 (здесь M – суммарная намагниченность частицы, V – ее объем, A и g – параметры выражения для свободной энергии (1)). Тогда размер однодоменных частиц имеет значение, по порядку величины равное $R_c \sim (g/A)^{1/2}$ [15]. Существует постоянное магнитное поле \mathbf{h}_s ($\mathbf{h}_s = -[\mu_0(\mu + 2)]^{-1} \mathbf{M}$), которое создается внутри равномерно намагниченной частицы в нулевом внешнем магнитном поле для однородной намагниченности шара, и стабильность состояния с однородной намагниченностью теряется при $A = -[\mu_0(\mu + 2)]^{-1}$. В этом выражении μ – магнитная проницаемость мультиферроика, а μ_0 – магнитная постоянная. Выражение $A = -[\mu_0(\mu + 2)]^{-1}$ определяет критическую температуру $T_{CS} = T_C - \Delta T_S$ (здесь $\Delta T_S = [A' \mu_0(\mu + 2)]^{-1}$), выше которой однородное состояние становится неустойчивым по отношению к возникновению неоднородного состояния, так как энергия неоднородного состояния становится меньше, чем у однородного. Поэтому для критического радиуса мы имеем $R = R_c = p_1^1 (g\mu_0)^{1/2} (\mu + 2)^{1/2}$, при этом R_c имеет порядок 100 нм [2]. Обсуждаемое вихревое состояние существует в диапазоне температур ниже T_{CV} и выше T_{CS} и соответствует минимуму свободной энергии системы, поэтому это состояние является стабильным. Верхняя граничная температура T_{CV} существования неоднородного вихревого состояния определяется выражением $A = -g(p_n^1/R)^2$ для $n = 1$. Таким образом, она равна $T_{CV} = T_C - \Delta T_V$, где $\Delta T_V = 4.41g[A'R^2]^{-1}$.

Так как величина g/A' достаточно мала ($g/A' \approx 5 \times 10^{-16} \text{ м}^2 \cdot \text{К}$), то $T_{CV} \sim T_C$ ($\Delta T_V \approx 0.05 \text{ К}$ для $R \approx 100 \text{ нм}$). Поэтому температурный интервал области существования вихревого состояния составляет порядка ΔT_S . По нашим оценкам, ΔT_S составляет несколько десятков градусов К. Выше T_C однородное парамагнитное состояние является основным состоянием, а ниже T_{CS} однородное магнитное состояние является основным состоянием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован фазовый переход в трехмерных сферических частицах кубического мультиферроика в рамках феноменологической теории. Получены выражения для намагниченности этих частиц в двух состояниях в нулевом внешнем магнитном поле с учетом вариаций амплитуды намагниченности. При использовании выражения свободной энергии для намагниченности в сферических наночастицах, получено неоднородное распределение намагниченности в виде трехмерных магнитных вихрей. Локальная электрическая поляризация рассчитана для двух различных распределений намагниченности. Показано, что конкретный вид выражений для намагниченности и поляризации определяется геометрической формой нанобластей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hehn M., Ounadjela K., Bucher J.-P., Rousseaux F., Decanini D., Bartenlian B., Chappert C.* // *Science*. 1996. V. 272. № 5269. P. 1782. <https://doi.org/10.1126/science.272.5269.1782>
2. *Cowburn R.P., Koltsov D.K., Adeyeye A.O., Welland M.E., Tricker D.M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 83. № 21. P. 1042. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.1042>
3. *Stapper C.H., Jr.* // *J. Appl. Phys.* 1969. V. 40. № 2. P. 798. <https://doi.org/10.1063/1.1657466>
4. *Coey J.* *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. 617 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511845000>
5. *Usov N.A., Nesmeyanov M.S.* // *Scientific Reports*. 2020. V. 10. № 1. P. 10173. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67173-5>
6. *Levanyuk A.P., Blinc R.* // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 111. № 9. P. 097601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.097601>
7. *Rößler U.K., Bogdanov A.N., Pfleiderer C.* // *Nature*. 2006. V. 442. № 7104. P. 797. <https://doi.org/10.1038/nature05056>
8. *Cheong S.-W., Mostovoy M.* // *Nature Materials*. 2007. V. 6. № 1. P. 13. <https://doi.org/10.1038/nmat1804>
9. *Sergienko I.A., Dagotto E.* // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. № 9. P. 094434. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.094434>
10. *Hill N.A.* // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. № 29. P. 6694. <https://doi.org/10.1021/jp000114x>
11. *Khanh N.D., Abe N., Sagayama H., Nakao A., Hanashita T., Kiyonagi R., Tokunaga Y., Arima T.* // *Phys. Rev. B*. 2016. V. 93. № 7. P. 075117. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.075117>
12. *Дзялошинский И.Е.* // *ЖЭТФ*. 1959. Т. 37. № 3. С. 881.
13. *Moriya T.* // *Phys. Rev.* 1960. V. 120. № 1. P. 91. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.120.91>
14. *Mostovoy M.* // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. № 6. P. 067601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.067601>
15. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* *Электродинамика сплошных сред*. М.: Наука, 1982. 620 с.

Electric Polarization in Small Magnetic Particles

T. S. Shaposhnikova^{1,*}, R. F. Mamin^{1,**}

¹Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, 420029 Russia

*e-mail: t_shap@kfti.knc.ru

**e-mail: mamin@kfti.knc.ru

In the framework of the phenomenological approach, we have obtained an inhomogeneous vortex distribution of magnetization and the associated inhomogeneous electric polarization in small magnetic particles. The microscopic mechanism of this connection between magnetization and polarization is due to the Dzyaloshinskii–Moriya interaction. Expressions of magnetization and of polarization are determined by the geometric shape of the nano particles. Phase transition in small spherical particles of ferromagnetics was studied in the framework of the Ginzburg–Landau phenomenological theory. Using the free energy expression for the magnetization in spherical nanoparticles, we obtained a non-uniform distribution of the magnetization in the form of three-dimensional magnetic vortices. For large radii of the sphere, a phase transition to a vortex state is possible, while a radius that is less than a certain critical value, the nanoparticle can be in a homogeneous state. The inhomogeneous electric polarization is calculated. In our case, the electric polarization has the form of two-dimensional hedgehogs. The area of existence of such inhomogeneous states is determined.

Keywords: magnetic particles, electric polarization, phenomenological approach, Dzyaloshinskii–Moriya interaction, magneto-electric effect, multiferroics.

УДК 538.915

ОСОБЕННОСТИ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ СИЛЬНОКОРРЕЛИРОВАННОГО НЕСОРАЗМЕРНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СВЕРХПРОВОДНИКА κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈

© 2021 г. А. Ф. Шевчун^а, *, А. А. Бардин^б, **, А. И. Котов^с, Д. В. Шовкун^а

^аИнститут Физики Твердого Тела РАН, Черноголовка, 142432 Россия

^бИнститут Проблем Технологии Микроэлектроники РАН, Черноголовка, 142432 Россия

^сИнститут Проблем Химической Физики РАН, Черноголовка, 142432 Россия

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

**e-mail: dr.abardin@gmail.com

Поступила в редакцию 26.04.2021 г.

После доработки 25.06.2021 г.

Принята к публикации 30.06.2021 г.

Представлены результаты измерений динамической магнитной восприимчивости и поверхностного импеданса слоистого органического сверхпроводника κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ (κ -HgBr). В этом материале сильные электронные корреляции сосуществуют со слабым допированием, связанным с несоизмерностью решетки. Монокристаллы κ -HgBr были выращены методом контролируемого тока. Сверхпроводящие свойства монокристаллов исследовали методами измерения температурных зависимостей сопротивления поперек проводящих слоев, измерения динамической магнитной восприимчивости и поверхностного импеданса в проводящих плоскостях. Результаты измерений сопротивления и динамической магнитной восприимчивости на частоте 100 кГц показали наличие сверхпроводящего состояния при температурах ниже $T_c = 3.1$ К. Результаты измерения температурной зависимости поверхностного импеданса $Z(T) = R(T) + iX(T)$ нескольких образцов на частоте 28 ГГц в температурном интервале 0.5–50 К оказались нестандартными. У исследованных образцов при $T < 3$ К не наблюдалось резкое изменение $Z(T)$, а для ряда образцов при низкой температуре имеет место слабое возрастание поверхностного сопротивления.

Ключевые слова: органические сверхпроводники, сильнокоррелированные системы, температурная зависимость, сопротивление, динамическая магнитная восприимчивость, микроволны, метод *hot-finger*, поверхностный импеданс, остаточное поверхностное сопротивление, поверхностные состояния.

DOI: 10.31857/S1028096021120219

ВВЕДЕНИЕ

Органические катион-радикальные квазидвумерные проводящие соли на основе BEDT-TTF обладают целым рядом особенностей [1–9], которые делают их привлекательными объектами как для физиков, исследующих сильнокоррелированные системы, так как для химиков, поскольку позволяют направленно применять принципы блочного конструирования и кристаллохимической инженерии. По ряду признаков органические сверхпроводники родственны высокотемпературным сверхпроводникам (ВТСП) как в нормальном, так и в сверхпроводящем состояниях [10, 11].

Катион-радикальную соль κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ можно выделить отдельно среди остальных солей органического донора BEDT-TTF, поскольку при атмосферном давлении она является единствен-

ным известным допированным сверхпроводником в данном классе соединений, что роднит ее с ВТСП.

Основой успешной стратегии синтеза сверхпроводящей фазы κ -HgBr является применение метода контролируемого тока вместо обычно используемого метода постоянного тока.

В настоящей работе обсуждаются результаты измерений сопротивления, динамической магнитной восприимчивости и поверхностного импеданса монокристаллов κ -HgBr, в которых сильные электронные корреляции сосуществуют со слабым допированием, связанным с несоизмерностью решетки, что указывает на глубокую физику процесса электронного транспорта, требующую детального изучения.

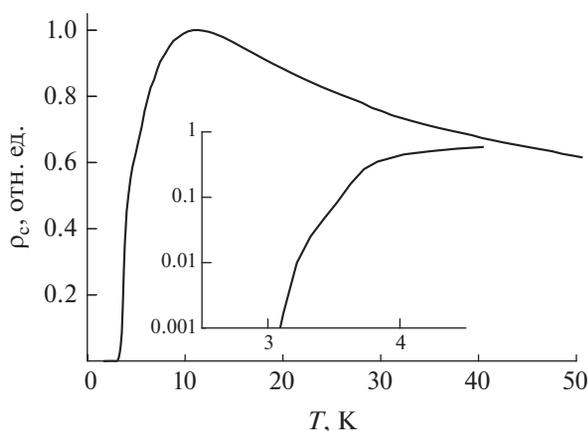


Рис. 1. Температурная зависимость поперечного сопротивления $\rho_c(T)$. На вставке – изображение сверхпроводящего перехода в логарифмическом масштабе оси сопротивления.

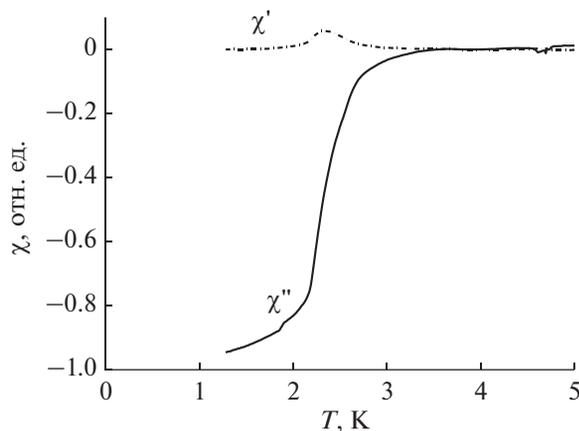


Рис. 2. Температурная зависимость обеих компонент динамической магнитной восприимчивости.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СОПРОТИВЛЕНИЯ

Транспортные свойства соединения κ -HgVg мы исследовали тремя методами: были проведены измерения температурных зависимостей сопротивления поперек проводящих слоев, а также измерения динамической магнитной восприимчивости и поверхностного импеданса в проводящих плоскостях.

Измерения сопротивления выполняли в температурном интервале $0.5 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$. Образцы имели форму тонкой пластинки с характерными размерами $a \times b \times c \approx 0.5 \times 0.5 \times 0.1 \text{ мм}$. Электрическая проводимость в этих соединениях является анизотропной: высокопроводящими являются ab -плоскости, а низкая проводимость имеет место у транспорта поперек этих слоев вдоль оси c .

Сопротивление образца было измерено по стандартной четырехконтактной схеме с помощью синхронного усилителя на частоте 20 Гц. Для получения омических контактов мы использовали угольный клей. Измерения проводили в геометрии Монтгомери, при этом ток протекал вдоль оси c , падение напряжения измерялось также вдоль этой оси [12, 13].

На рис. 1 представлены результаты измерений температурной зависимости ρ_c . Как и в других органических проводниках, при высокой температуре с понижением температуры сопротивление растет (демонстрирует диэлектрический ход), а начиная с $T = 11 \text{ K}$ падает до тех пор, пока при $T_c = 3.1 \text{ K}$ не происходит переход в сверхпроводящее состояние. Ширина сверхпроводящего перехода составляет $\sim 0.5 \text{ K}$.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИНАМИЧЕСКОЙ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

Измерения динамической магнитной восприимчивости образцов χ проводили на частоте 100 кГц в диапазоне температур от 1.2 до 100 К [14]. Образец помещали в центр пары коаксиальных катушек диаметром 3 мм, одна из которых служит для возбуждения переменного магнитного поля, а другая используется для измерения. Применяя стандартную схему синхронного детектирования, измеряли напряжение на одной из катушек. Этот сигнал пропорционален магнитному моменту $M = \chi V h$, где $h \approx 0.1 \text{ Э}$ – амплитуда магнитного поля, создаваемого катушкой, а V – объем образца. Мы помещали образцы в систему так, что вызываемые переменным магнитным полем экранирующие токи возникали в ab -плоскостях. С помощью образца из ниобия мы дополнительно проверили, что отклик от κ -HgVg именно диамагнитный. Результат измерения представлен на рис. 2. Видно, что начиная с $T = 3.1 \text{ K}$ магнитной восприимчивости уменьшается, но резкое увеличение экранировки происходит только с $T = 2.3 \text{ K}$. Кривая поглощения динамической восприимчивости χ'' имеет максимум также при $T = 2.3 \text{ K}$. Ширина изменения восприимчивости составляет $\sim 1 \text{ K}$.

Таким образом, согласно результатам измерений сопротивления и динамической магнитной восприимчивости, соединение κ -HgVg обладает наличием сверхпроводящего состояния при температуре ниже $T_c = 3.1 \text{ K}$ с шириной перехода около 1 К. Такой широкий переход может быть связан как с нестехиометрией образца, так и с пространственной неоднородностью κ -фазы.

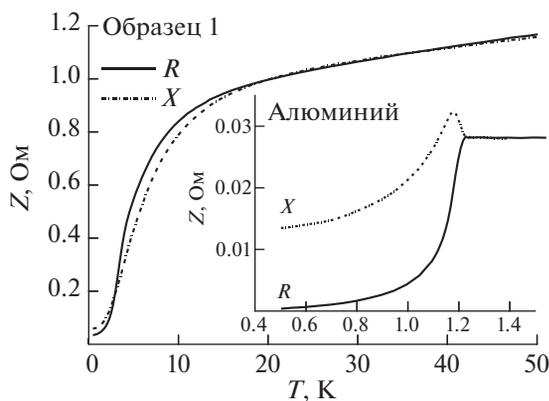


Рис. 3. Температурная зависимость поверхностного импеданса $Z = R + iX$ образца 1. На вставке – пример температурной зависимости поверхностного импеданса классического сверхпроводника, в данном случае алюминия.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО ИМПЕДАНСА

Нами впервые были измерены обе компоненты поверхностного импеданса в ab -плоскостях сверхпроводящих кристаллов κ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$ с критической температурой $T_c \approx 3$ К в интервале температур $0.5 \text{ К} < T < 50 \text{ К}$ в миллиметровом диапазоне длин волн. Для измерений данным методом использовали два образца, которые имели форму приблизительно прямоугольных тонких пластинок с размерами $a \times c \times b \approx 0.5 \times 0.5 \times 0.1$ мм. Поверхностный импеданс $Z_s(T) = R_s(T) + iX_s(T)$ измерялся методом “hot finger” на частоте $f = 28.2$ ГГц [15]. Действительная часть поверхностного импеданса называется поверхностным сопротивлением R_s и пропорциональна потерям электромагнитного поля в образце. Мнимая часть (реактанс X_s) пропорциональна запасенной недиссипативной энергии электромагнитного поля внутри образца. В эксперименте мы непосредственно измеряем потери электромагнитного поля в образце по изменению добротности резонансной системы, что прямо пропорционально поверхностному сопротивлению R_s образца. Также измеряется изменение объема электромагнитного поля в резонансной системе по изменению резонансной частоты, но это изменение зависит не только от изменения реактанса образца ΔX_s , но и от изменения объема образца, вызванного температурным расширением. Образцы устанавливали на торец сапфирового стержня так, чтобы ось c кристалла была направлена вдоль микроволнового магнитного поля, при этом высокочастотные токи протекали в ab -плоскостях кристалла.

Как следует из рис. 3, 4, в температурном интервале $15 \text{ К} \leq T \leq 50 \text{ К}$ у обоих образцов кривые поверхностного сопротивления $R(T)$ и изменения

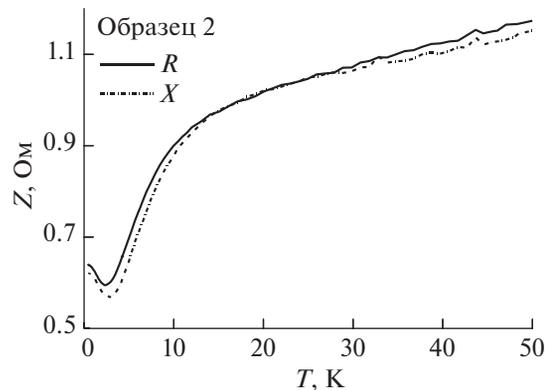


Рис. 4. Температурная зависимость поверхностного импеданса $Z = R + iX$ образца 2.

реактанса $\Delta X(T)$ имеют одинаковый вид и могут быть совмещены $R(T) = X(T)$, что соответствует условию нормального скин-эффекта [16]. В температурном интервале $3 \text{ К} \leq T \leq 15 \text{ К}$ происходит уменьшение импеданса, причем между образцами появляется существенная разница – поверхностное сопротивление образца 1 меняется в 10 раз, а образца 2 – только в 2 раза. Кроме этого, у обоих образцов поверхностное сопротивление перестает быть равным измеренному изменению $\Delta X(T)$. Возможно, такое расхождение может быть связано с положительным тепловым расширением кристаллов, приводящим к увеличению измеряемой величины $\Delta X(T)$ [17]. В температурном интервале $0.5 \text{ К} \leq T \leq 3 \text{ К}$ температурная зависимость поверхностного импеданса в обоих образцах различна.

На рис. 5 представлены температурные зависимости $R(T)$ и $\Delta X(T)$ в образце 1, причем изменение реактанса сдвинуто для лучшего визуального восприятия. В отличие от типичного случая (на вставке к рис. 3 показан сверхпроводящий переход алюминия), особенность на кривой $R(T)$ при $T_c \approx 3.1$ К в практически не заметна, а в зависимости $\Delta X(T)$ вообще не видна. На вставке (рис. 5) показана $dR(T)/dT$ – температурная зависимость производной $R(T)$, для которой особенность вблизи сверхпроводящего перехода выражена гораздо отчетливее. Вероятнее всего, такой плавный переход от нормального в сверхпроводящее состояние связан с пространственной неоднородностью образца, при этом заметим, что и динамическая восприимчивость менялась также довольно плавно.

Как и для других органических сверхпроводников [18, 19], для соединения κ -Hg характерно высокое значение остаточного поверхностного сопротивления $R(0 \text{ К}) \sim R(T_c)/10$, тогда как в классических сверхпроводниках $R(0 \text{ К}) = 0$. Если воспользоваться стандартной для однородных образцов процедурой обработки низкотемпературной

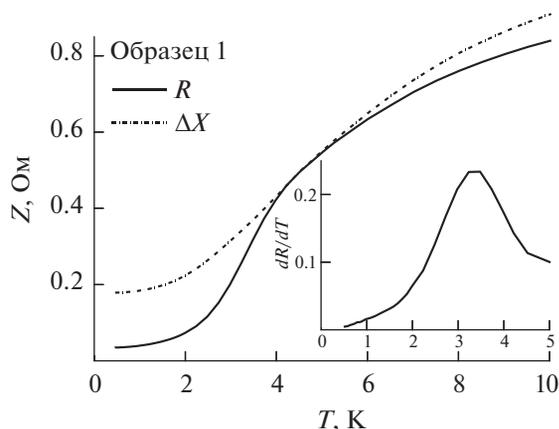


Рис. 5. Температурная зависимость поверхностного импеданса образца 1 в области сверхпроводящего перехода. На вставке – температурная зависимость первой производной $R(T)$.

части $R(T)$ при $T < T_c/3$, то интерполяция степенным полиномом наилучшая при $R(T) \sim T^3$, а такая температурная зависимость не позволяет однозначно определить параметр порядка в сверхпроводнике. При этом низкотемпературную часть графика можно аппроксимировать характерной для s -типа параметра порядка экспоненциальной БКШ-зависимостью, но в результате получается нереальное значение сверхпроводящей щели $\Delta_s = 3$ К.

В образце 2 с понижением температуры начинается рост поверхностного импеданса, поверхностного сопротивления и реактанса. Такое поведение совершенно нетипично для сверхпроводящего перехода. В классических сверхпроводниках у реактанса $X(T)$ ниже T_c бывает небольшой пик, но этот пик должен быть гораздо уже наблюдаемого нами, а также при этом $R(T)$ с понижением температуры убывает. Похожая зависимость реактанса ранее наблюдалась в монокристаллах необычного p -волнового сверхпроводника Sr_2RuO_4 [20]. Но поверхностное сопротивление в Sr_2RuO_4 также ведет себя иначе, чем в образце 2. Для Sr_2RuO_4 такие температурные зависимости импеданса были объяснены только с дополнительным привлечением поверхностных состояний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены транспортные свойства слоистого органического сверхпроводника κ -(BEDT-TTF) $_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$ (κ -HgBr). Несоразмерность решетки этого материала роднит его с семейством ВТСП, что вызывает повышенный интерес к физическим свойствам κ -HgBr. Результаты измерений сопротивления и динамической магнитной восприимчивости продемонстрирова-

ли наличие сверхпроводящего состояния при температуре ниже $T_c = 3.1$ К с шириной перехода около 1 К. Результаты измерения температурной зависимости поверхностного импеданса $Z(T) = R(T) + iX(T)$ нескольких образцов на частоте 28 ГГц в температурном интервале от 0.5 К до 50 К оказались необычными. У исследованных образцов при $T < 3$ К не наблюдалось резкое изменение $Z(T)$, что не характерно ни для органических сверхпроводников, ни для ВТСП.

БЛАГОДАРНОСТИ.

Авторы благодарят В.Н. Зверева за помощь в проведении измерений. Работа частично выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН. Работа частично выполнена в рамках госзадания ИПХФ РАН № АААА-А19-119092390079-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lyubovskaya R.N., Zhilyaeva E.A., Zvarykina A.V., Laukhin V.N., Lyubovskii R.B., Pesotskii S.I. // JETP Letters. 1987. V. 45. P. 530.
2. Lyubovskaya R.N., Zhilyaeva E.I., Pesotskii S.I., Lyubovskii R.B., Atovmyan L.O., D'yachenko O.A., Takhirov T.G. // JETP Letters. 1987. V. 46. № 4. P. 188.
3. Skripov A.V., Stepanov A.P., Merzhanov V.A., Lyubovskaya R.N., Lyubovskii R.B. // JETP Letters. 1989. V. 49. № 4. V. 229.
4. Hiroshi O., Kazuya M., Kazushi K., Hiromi T., Keizo M. // Physica B: Condensed Matter. 2009. V. 404. № 3–4. P. 376. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.11.023>
5. Hiroshi O., Yuji S., Hiromi T., Yasuhide S., Kazuya M., Kazushi K. // Nature Communications. 2017. V. 8. P. 756. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00941-6>
6. Ohmichi E., Ishiguro T., Sakon T., Sasaki T., Motokawa M., Lyubovskii R.B., Lyubovskaya R.N. // J. Superconductivity. 1999. V. 12. P. 505. <https://doi.org/10.1023/A:1007775916461>
7. Goddard W. // Superconductors: Cuprate High Tc and BEDT-TTF Organic Superconductors. 2021. https://doi.org/10.1007/978-3-030-18778-1_61
8. Imajo S., Kindo K., Nakazawa Y. // Physical Review B. 2021. V. 103. № 6. P. L060508. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.L060508>
9. Tazai R., Yamakawa Y., Tsuchiizu M., Kontani H. // Physical Review Research. 2021. V. 3. № 2. P. L022014. <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.3.L022014>
10. Ichimura K., Nomura K. // J. Physical Society of Japan. 2006. V. 75. P. 051012. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.75.051012>
11. Carrington A., Bonalde I.J., Prozorov R., Giannetta R.W., Kini A.M., Schlueter J., Wang H.H., Geiser U., Williams J.M. // Physical Review Letters. 1999. V. 83. № 20. P. 4172. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.4172>
12. Kushch N., Kazakova A.V., Buravov L., Zverev V., Manakov A., Khasanov S., Shibaeva R. // JETP Letters. 2005.

- V. 82. P. 93.
<https://doi.org/10.1134/1.2056635>
13. Zverev V., Manakov A., Khasanov S., Shibaeva R., Kushch N., Kazakova A.V. // *Solid State Sciences*. 2008. V. 10. № 12. P. 1749.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.01.025>
 14. Neminsky A.M., Nikolaev P.N., Shovkun D.V., Laukhina E.E., Yagubskii E.B. // *Physical Review Letters*. 1994. V. 72. № 19. P. 3092.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.3092>
 15. Shevchun A.F., Trunin M.R. // *Instruments and Experimental Techniques*. 2006. V. 49. P. 669.
<https://doi.org/10.1134/S0020441206050101>
 16. Tsydynzhapov G., Shevchun A., Trunin M., Zverev V., Shovkun D., Barkovskiy N., Klinkova L. // *JETP Letters*. 2006. V. 83. P. 405.
<https://doi.org/10.1134/S0021364006090086>
 17. Trunin M., Nefyodov Yu., Shevchun A. // *Superconductor Science and Technology*. 2004. V. 17. P. 1082.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/17/8/025>
 18. Perunov N., Shevchun A., Kushch N., Trunin M. // *JETP Letters*. 2012. V. 96. P. 184.
<https://doi.org/10.1134/S0021364012150088>
 19. Milbradt S., Bardin A., Truncik C., Huttema W., Jacko A., Burn P., Lo S., Powell B., Broun D. // *Physical Review B*. 2013. V. 88. № 6. P. 064501.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.064501>
 20. Bakurskiy S.V., Fominov Ya.V., Shevchun A.F., Asano Y., Tanaka Y., Kupriyanov M.Yu., Golubov A.A., Trunin M.R., Kashiwaya H., Kashiwaya S., Maeno Y. // *Physical Review B*. 2018. V. 98. № 13. P. 134508.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.134508>

The Peculiarities of Transport Properties of a Strongly Correlated Incommensurate Organic Superconductor κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈

A. F. Shevchun^{1,*}, A. A. Bardin^{2,**}, A. I. Kotov³, D. V. Shovkun¹

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

²*Institute of Microelectronics Technology and High-Purity Materials RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

³*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

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

**e-mail: dr.abardin@gmail.com

We present the results of measurements of the dynamic magnetic susceptibility and surface impedance of a unique layered organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ (κ -HgBr). In this material, strong electronic correlations coexist with weak doping associated with lattice incommensurability. The superconducting properties of this material were studied by several methods: the temperature dependences of the resistance across the conducting layers, the dynamic magnetic susceptibility, and the surface impedance in the conducting planes were measured. The results of measurements of the resistance and dynamic magnetic susceptibility at a frequency of 100 kHz demonstrated the presence of a superconducting state at temperatures below $T_c = 3$ K. The results of measuring the temperature dependence of the surface impedance $Z(T) = R(T) + iX(T)$ of several samples at a frequency of 28 GHz in the temperature range from 0.5 to 50 K turned out to be unusual. In the studied samples at $T < 3$ K, a sharp change in $Z(T)$ was not observed, and some samples even demonstrate weak “dielectricization” at low temperatures.

Keywords: organic superconductors, strongly correlated systems, temperature dependence, resistance, dynamic magnetic susceptibility, microwaves, hot-finger method, surface impedance, residual surface resistance, surface states.

УДК 538.9

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР GaInAsP/InP С МАССИВОМ НАНООСТРОВКОВ InAs

© 2021 г. Д. Л. Алфимова^а, М. Л. Лунина^а, Л. С. Лунина^{а, б, с, *},
А. С. Пашенко^{а, б, с}, О. С. Пашенко^а, М. С. Столяров^с

^аФедеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН,
Ростов-на-Дону, 344006 Россия

^бСеверо-Кавказский федеральный университет,
Ставрополь, 355017 Россия

^сЮжно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
им. М.И. Платова, Новочеркасск, 346428 Россия

*e-mail: lunin_ls@mail.ru

Поступила в редакцию 17.04.2021 г.

После доработки 25.06.2021 г.

Принята к публикации 30.06.2021 г.

Экспериментально показана возможность выращивания массивов наноструктур InAs на поверхности твердых растворов GaInAsP, изопериодных с подложкой InP, методом зонной перекристаллизации градиентом температуры с импульсным охлаждением и нагреванием. Исследована эволюция морфологии наноструктур InAs на поверхности GaInAsP в зависимости от температуры подложки и градиента температуры, а также от времени кристаллизации. Растровая электронная микроскопия и статистический анализ позволили установить, что наибольшая плотность в массиве наноструктур InAs с размерами 35–50 нм. Выполнены измерения фотолюминесценции и показано, что спектры имеют сложную структуру, а излучательная рекомбинация осуществляется через основные состояния в наноструктурах InAs. Большая ширина спектра на половине максимума излучения ($\Delta E = 171$ мэВ) обусловлена разбросом геометрических размеров наноструктур в массиве. Измерения спектров фоточувствительности показали расширение спектрального диапазона в сторону длинных волн для гетероструктур InAs/GaInAsP/InP по сравнению с GaInAsP/InP.

Ключевые слова: зонная перекристаллизация, импульсное охлаждение–нагревание, наноструктуры InAs, поверхность, морфология, многокомпонентные твердые растворы, полупроводники, трехмерный рост, механизм Странского–Крастанова, фотолюминесценция.

DOI: 10.31857/S1028096021120037

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые гетероструктуры с квантовыми точками привлекают все большее внимание исследователей перспективами создания на их основе новых поколений существующих приборов, например, солнечных батарей третьего поколения с эффективностью более 50%, высокоскоростных фотодетекторов, а также приборов наноэлектроники [1–7].

Для оптоэлектроники приборно-ориентированные гетероструктуры на основе фосфида индия интересны возможностью получения устройств с длиной волны в окнах прозрачности оптического волокна (1.5–1.6 мкм), с рекордным быстродействием и относительно большой шириной пропускания спектра. Следует отметить, что гетероструктуры на основе фосфида индия известны достаточно давно. В последние пять лет большой

интерес исследователей в мире привлекают наногетероструктуры InAs/InP с квантовыми точками в активной области. Актуальность обусловлена возможностью получить лазеры с длиной волны 1.5–1.6 мкм с настройкой по спектру [8–12] и фотодетекторы [13–15] для телекоммуникационных сетей. Такие наногетероструктуры получают методами молекулярно-лучевой и МОС-гидридной эпитаксии (МОС – металлоорганические соединения) [16–18]. На данный момент известно о выращивании указанными методами следующих структур в системе InAs/InP: квантовых точек (наноструктур) [8–16, 19], квантовых нитей [20–24] и квантовых штрихов [17, 25–28]. Как правило, рост осуществляется по механизму Странского–Крастанова, когда наноструктуры образуются после формирования смачивающего слоя [8–16]. Теоретически исследован трехмерный рост наноструктур в гетеросистеме InAs/InP без смачива-

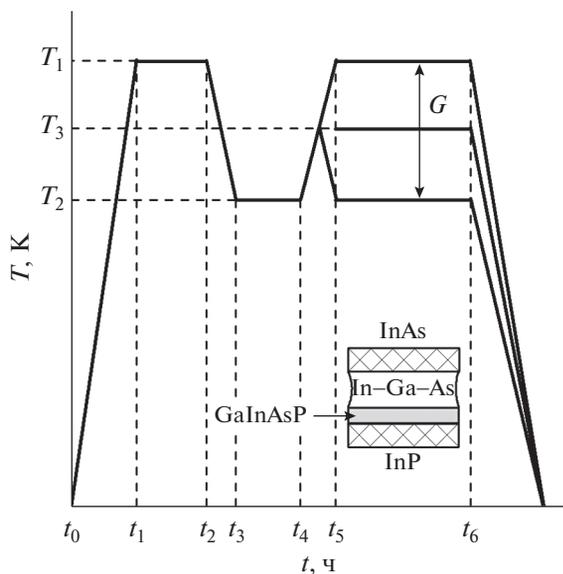


Рис. 1. Температурно-временной режим роста.

ющего слоя [29]. Показано, что в реальных структурах это может подавить расщепление оптически активных экситонных состояний. Однако этот нетривиальный эффект, связанный с удлинением формы, сильно уменьшается из-за случайности сплава в результате смешивания материала квантовых точек InAs с окружающей матрицей InP. Отмечается тенденция к применению твердых растворов InAsSb [17], AlInAs [30], InGaAsP [31] в гетеросистеме InAs/InP. Основной причиной является поиск механизмов снижения упругих напряжений и способов изменения морфологии наноструктур InAs для контроля латерального размера, высоты и плотности массива, что на практике позволяет управлять спектром излучения или поглощения гетероструктур [8, 31].

В настоящей работе предлагается исследовать наноструктуры GaInAsP/InP, содержащие массив наноструктур InAs. Отличие этого исследования от [31] заключается в том, что предлагается выращивать наноструктуры InAs на поверхности твердого раствора GaInAsP без выращивания переходных слоев GaP для согласования с подложкой InP, а синтез твердого раствора и наноструктур осуществлять из жидкой фазы. Преимущество многокомпонентных твердых растворов перед бинарными соединениями заключается в возможности управления параметром кристаллической решетки и шириной запрещенной зоны путем подбора изопериодного состава GaInAsP с подложкой InP. Главной проблемой МОС-гидридного метода выращивания является сложность поддержания соотношения компонентов групп V/III [30], выражающаяся в морфологической эволюции системы и появлении нежелательных капель на поверхности. В этой связи интерес может представлять жидко-

фазная эпитаксия, которая, в принципе, позволяет выращивать квантовые точки [32, 33]. Таким образом, цель настоящей работы заключалась в изучении особенностей формирования массивов наноструктур InAs методом зонной перекристаллизации градиентом температуры (ЗПГТ) на поверхности GaInAsP/InP и исследование эволюции морфологии и спектральных характеристик, выращенных наноструктур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выращивание гетероструктур GaInAsP/InP с наноструктурами InAs осуществлялось методом ЗПГТ с импульсным охлаждением и нагреванием композиции “подложка–(раствор-расплав)–источник” [34–36]. Данный способ является усовершенствованной разновидностью классической жидкофазной эпитаксии. Ниже будет описана суть используемого метода ЗПГТ с импульсным охлаждением и нагреванием. Рост проводили в закрытой системе в потоке очищенного водорода. В качестве жидкой зоны использовали раствор-расплав (In–Ga–As–P), подложки – InP(100), источника подпитки – InAs. Для контроля температуры применяли термопары Pt–Pt + Rh(10%). Термопары помещали между подложкой InP и твердотельным источником InAs. Расстояние между верхней и нижней термопарами, определяющими градиент температуры G , составляло 1 см. Температурный режим задавали с помощью блока управления, позволяющего поддерживать в рабочей зоне печи температуру с точностью $\pm 0.2^\circ\text{C}$. Температурно-временная схема представлена на рис. 1.

За время $t_1 - t_0$ печь нагревалась до температуры гомогенизации $T_1 = 843\text{ K}$, после чего в течение времени $t_2 - t_1$ (2 ч) раствор-расплав (In–Ga–As–P) гомогенизировался. Поскольку выращивание в режиме Странского–Крастанова осуществляется через смачивающий слой [1], то для его получения за время $t_3 - t_2$ раствор-расплав охлаждался до температуры $T_2 = 813\text{ K}$ путем подведения теплопоглотителя на тыльную сторону подложки [37]. Температуру поглотителя выбирали таким образом, чтобы переохлаждение на фронте кристаллизации ΔT не превышало 10 K во избежание гомогенного зародышеобразования в объеме жидкой фазы. Через время $\tau \approx 10^{-2}\text{ с}$, определяющее длительность импульса охлаждения подложки, теплопоглотитель принимает температуру подложки T_2 . Эпитаксия наноструктур InAs осуществлялась при градиентах температуры от 10 до 50 K/см и при температурах подложки $T_3 = 853\text{--}903\text{ K}$. Время проведения ЗПГТ $t_6 - t_5$ варьировалось в пределах от нуля до 35 мин. Эксперименты по исследованию эволюции наноструктур InAs проводили при фиксированной температуре под-

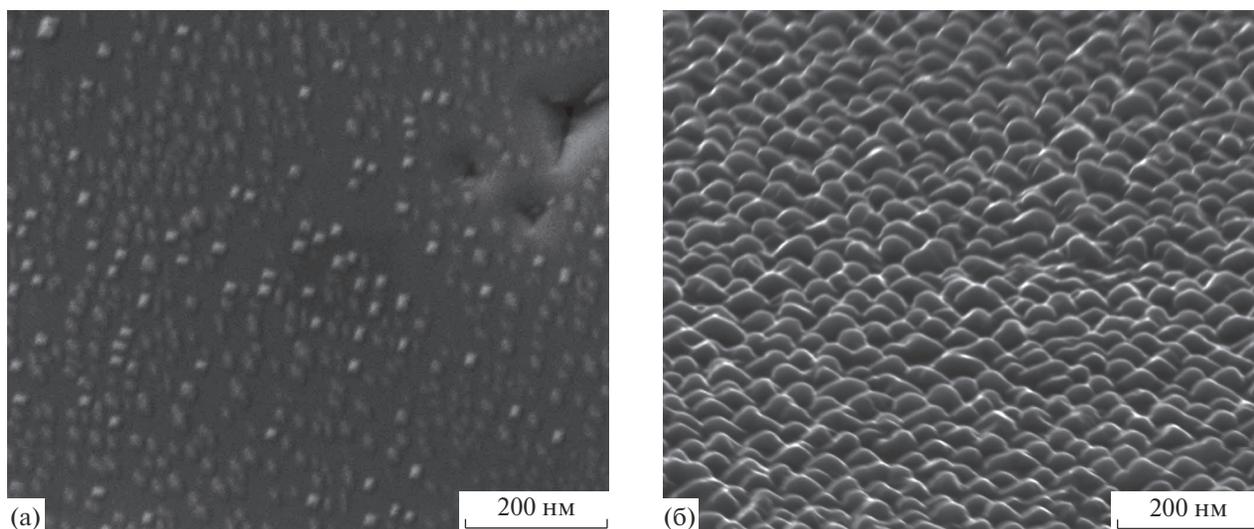


Рис. 2. Эволюция морфологии наностроек InAs в зависимости от времени Δt выращивания методом ЗПГТ с импульсным охлаждением и нагреванием на поверхности GaInAsP/InP: а – 10; б – 35 мин.

ложки $T = 893$ К и градиенте температуры 10 К/см. Во всех экспериментах использовался одинаковый состав твердого раствора $\text{Ga}_{0.10}\text{In}_{0.90}\text{As}_{0.24}\text{P}_{0.76}$.

Исследование морфологии поверхности гетероструктур GaInAsP/InP после осаждения арсенида индия проводили в растровом электронном микроскопе Quanta 200. Высоту наностроек InAs измеряли в атомно-силовом микроскопе Solver HV. Точность определения размеров наностроек для зонда HA_NC с радиусом закругления менее 10 нм определяется величиной $1/\sqrt{h}$, где h – высота объекта. Статистический анализ проводили с использованием программного пакета Image analyses и инструмента Threshold. Фотолюминесценцию гетероструктур исследовали при температуре 300 К в спектральном диапазоне 0.7 – 1.5 эВ. Источником оптического излучения служил инжекционный лазер с длиной волны 402 нм и мощностью излучения 12.5 мВт. Регистрацию сигнала осуществляли с помощью монохроматора МДР-23 с германиевым фотодиодом ФДГ-3600, рабочий спектральный диапазон которого составляет 0.5 – 2 мкм. Фотолюминесценцию возбуждали со стороны наностроек InAs. Защиту входной щели монохроматора от отраженных гармоник возбуждающего лазерного излучения осуществляли с помощью оптического фильтра ЖС-12.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены результаты анализа эволюции морфологии InAs на поверхности GaInAsP/InP. Видно, как изменяется морфология поверхности в зависимости от времени осаждения ростового материала InAs. Данные рис. 2а соот-

ветствуют температурно-временному режиму $t_6 - t_2$ ЗПГТ с импульсным охлаждением и нагреванием (рис. 1). За время импульсного охлаждения $\tau = 2$ мин на поверхности твердого раствора GaInAsP происходила вынужденная кристаллизация смачивающего слоя. Его осаждение осуществлялось в температурно-временном интервале $t_4 - t_3$. За промежутки времени $t_5 - t_4$ устанавливался градиент температуры, вызывающий процесс растворения источника InAs и его перенос к поверхности слоя GaInAsP (рис. 1, вставка). Во временном промежутке $t_6 - t_5$ происходил трехмерный островковый рост InAs в соответствии с механизмом Странского–Крастанова.

Если по истечении времени $t_6 - t_5$ не прекратить осаждение InAs, то процесс роста сопровождается эволюцией морфологии поверхности за счет изменения формы наностроек и их превращения в крупные кластеры (рис. 2б). Анализ морфологии поверхности InAs показал, что их плотность в условиях выращивания (рис. 2а) достигает 1.26×10^{10} см $^{-2}$. Статистическое распределение размеров наностроек, соответствующее условиям выращивания (рис. 2а), приведено на рис. 3. Видно, что наибольшая плотность наностроек находится в пределах 27 – 50 нм.

На рис. 4 приведены временные зависимости формирования наностроек. Следует отметить, что размер основания d (кривая 1) в течение 7.5 мин увеличивается незначительно, затем наблюдается резкий подъем и незначительный линейный рост после 20 мин. Высота наностроек (кривая 2) растет линейно со временем. С практической точки зрения важно иметь временную зависимость размера наностроек h/d (кривая 3).

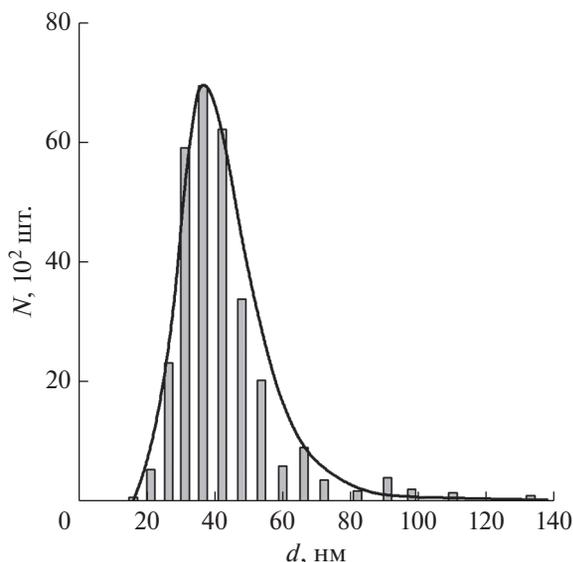


Рис. 3. Гистограмма статистического распределения размеров нанодо́тков InAs на поверхности GaInAsP/InP.

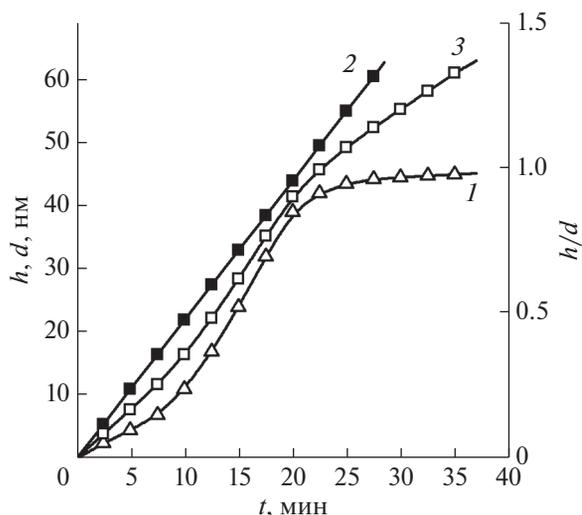


Рис. 4. Временные зависимости эволюции формы нанодо́тков InAs: d (1); h (2); h/d (3). $T = 893$ К, $G = 10$ К/см.

Следующим этапом было исследование влияния температуры процесса и ее градиента на высоту нанодо́тков InAs. Исследование проводилось в температурном диапазоне 850–910 К. Результаты приведены на рис. 5. Повышение температуры приводит к нелинейному увеличению высоты нанодо́тков согласно теории ЗПГТ [34].

Скорость кристаллизации зависит от атомно-кинетических (μ) и диффузионных коэффициентов (D), которые подчиняются экспоненциальной температурной зависимости [33, 34]. Из ранее выполненных экспериментов по жидкофазной эпитаксии и ЗПГТ полупроводниковых соедине-

ний $A_{III}B_V$ известно, что зависимость скорости кристаллизации от градиента температуры линейна аналогично зависимостям $\mu(G)$ и $D(G)$. В результате этого на рис. 5б наблюдается линейная зависимость высоты нанодо́тков от градиента температуры G . При небольших температурах ($T < 893$ К) и малых градиентах ($G < 20$ К/см) скорость кристаллизации нанодо́тков составляет менее 1 мкм/ч. Следует отметить, что при малых скоростях кристаллизации наблюдается малый разброс по размерам и высоте, а также более равномерное расположение на поверхности гетероструктуры.

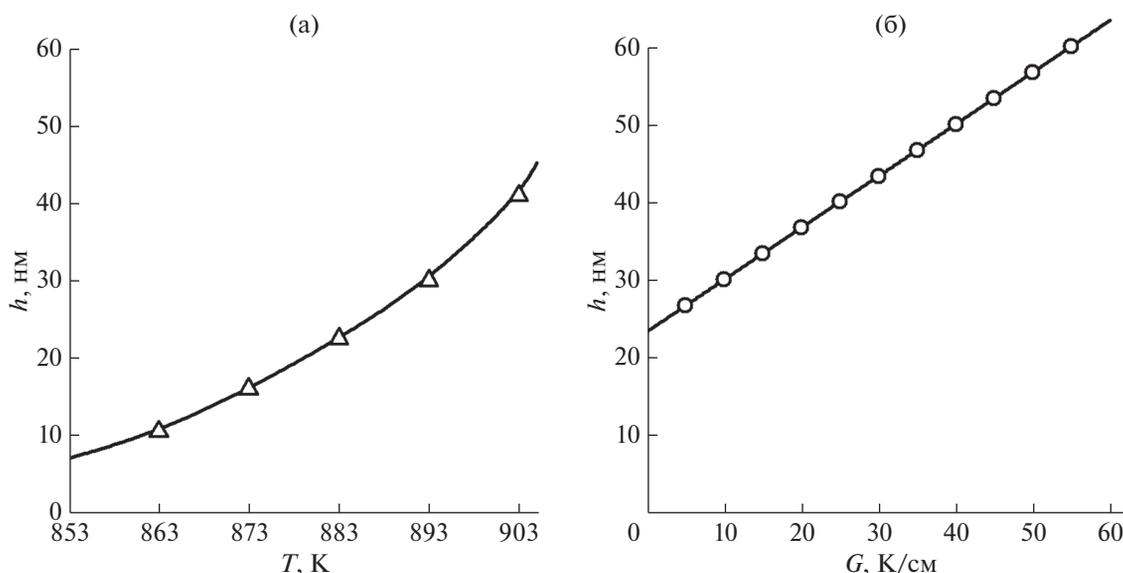


Рис. 5. Зависимость высоты нанодо́тков от температуры процесса (а) и градиента температуры (б).

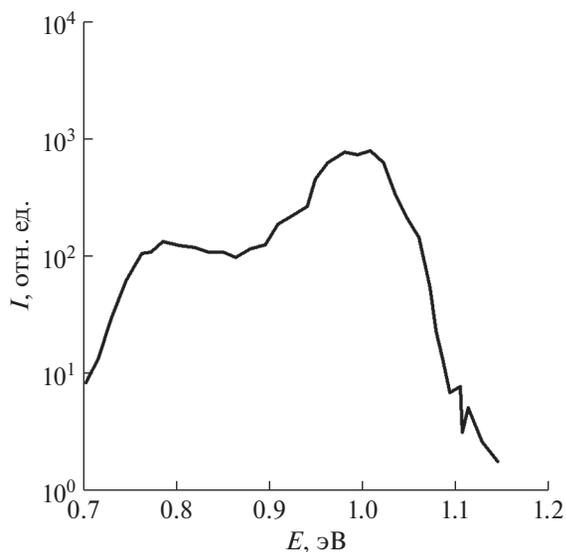


Рис. 6. Характерный спектр фотолюминесценции гетероструктур GaInAsP/InP с массивом наностроек InAs.

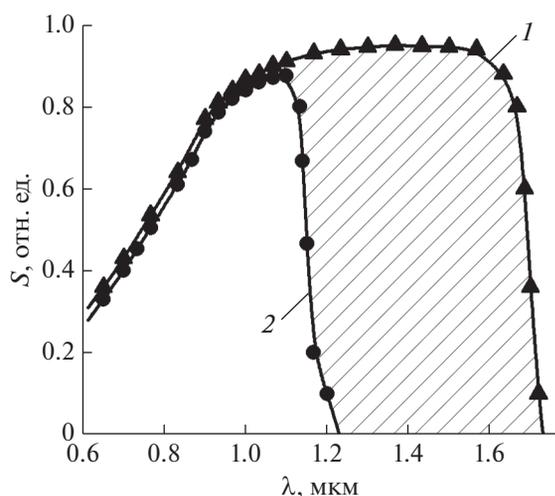


Рис. 7. Спектральные зависимости гетероструктуры: с наностройками InAs на поверхности Ga_{0,10}In_{0,90}As_{0,24}P_{0,76}/InP (1); Ga_{0,10}In_{0,90}As_{0,24}P_{0,76}/InP (2).

Для исследования спектральных характеристик гетероструктур GaInAsP/InP с массивом наностроек InAs были измерены их фотолюминесценция (рис. 6) и спектры фоточувствительности (рис. 7). Спектр фотолюминесценции имеет многопиковую структуру с наиболее ярким максимумом излучения $E \approx 1.0$ эВ. Анализ показывает, что этот пик обусловлен процессом рекомбинации через основные состояния в наностройках InAs. Пик широкий (ширина на половине максимума излучения $\Delta E = 171$ мэВ), его форма

определяется в большей степени разбросом геометрических размеров наностроек, их плотностью и температурой измерения фотолюминесценции. Низкоинтенсивный пик при 1.1 эВ определяется наличием смачивающего слоя.

Спектральная зависимость фоточувствительности выращенных гетероструктур GaInAsP/InP с массивом наностроек InAs представлена на рис. 7 (кривая 1). Для сравнения приведена спектральная характеристика структуры GaInAsP/InP без наностроек InAs (рис. 7, кривая 2). Видно, что наностройки InAs поверхности твердого раствора GaInAsP приводят к расширению спектрального диапазона чувствительности за счет образования дополнительных энергетических подзон наностройками InAs (рис. 7, заштрихованная область).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод зонной перекристаллизации градиентом температуры с использованием импульсного охлаждения–нагрева позволяет получить массивы наностроек InAs на поверхности твердого раствора GaInAsP, изопериодного с InP. В результате экспериментальных исследований выявлено влияние технологических условий (температуры, ее градиента и продолжительности ростового процесса ЗПГТ с импульсным охлаждением и нагреванием) на эволюцию кристаллизации наностроек (морфологию поверхности, латеральные размеры, высоту). Установлено, что в гетероструктурах GaInAsP/InP с наностройками InAs существенно расширяется спектральная чувствительность по сравнению с аналогичной структурой без наноразмерных островков.

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. Yoffe A.D. // Adv. Phys. 2001. V. 50. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1080/00018730010006608>
2. Cuadra L., Marti A., Lopez N., Luque A. Intermediate Band Photovoltaics Overview // 3rd World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion. 2003. Osaka: Japan. P. 3.
3. Lunin L.S., Sysoev I.A., Bavizhev M.D., Kuleshov D.S., Malyavin F.F. // Crystallogr. Rep. 2013. V. 58. P. 509. <https://doi.org/10.1134/S1063774513030127>
4. Song H.Z., Hadi M., Zheng Y., Shen B., Zhang L., Ren Z., Gao R., Wang Z.M. // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. P. 128. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1898-y>

5. Schättiger F., Bauer D., Demsar J., Dekorsy T., Kleinbauer J., Sutter D.H., Puustinen J., Guina M. // *Appl. Phys. B*. 2012. V. 106. P. 605.
<https://doi.org/10.1007/s00340-011-4697-7>
6. Nikhil J., Mantu K.H. // *Energy Harvesting and Systems*. 2014. V. 1. № 3–4. P. 121.
<https://doi.org/10.1515/ehs-2014-0012>
7. Levin R.V., Marichev A.E., Shvarts M.Z., Marukhina E.P., Khvostikov V.P., Pushnyi B.V., Mizerov M.N., Andreev V.M. // *Semiconductors*. 2015. V. 49. № 5. P. 700.
<https://doi.org/10.1134/S1063782615050139>
8. Nechay K., Mereuta A., Paranthoen C., Brévalle G., Levallois C., Alouini M., Chevalier N., Perrin M., Suruceanu G., Caliman A., Guina M., Kapon E. // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 115. № 17. P. 171105.
<https://doi.org/10.1063/1.5125632>
9. Khanonkin I., Mishra A.K., Karni O., Banyoudeh S., Schnabel F., Sichkovskiy V., Mikhelashvili V., Reithmaier J.P., Eisenstein G. // *Phys. Rev. B*. 2018. V. 97. P. 241117(R).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.241117>
10. Holewa P., Gawętczyk M., Ciostek C., Wyborski P., Kadkhodazadeh S., Semenova E., Syperek M. // *Phys. Rev. B*. 2020. V. 101. P. 195304.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.195304>
11. Mikhelashvili V., Eyal O., Khanonkin I., Banyoudeh S., Sichkovskiy V., Reithmaier J.P., Eisenstein G. // *J. Appl. Phys.* 2018. V. 124. P. 054501.
<https://doi.org/10.1063/1.5037961>
12. Liu L., Liu Yg., Zhang Xm., Liu B., Zhang X. // *Optoelectronics Lett.* 2020. V. 16. P. 441.
<https://doi.org/10.1007/s11801-020-0016-z>
13. Jiao Yu., Tilma B.W., Kotani J., Nötzel R., Smit M.K., He S., Bente E.A.J.M. // *Opt. Express*. 2012. V. 20. № 4. P. 3675.
<https://doi.org/10.1364/OE.20.003675>
14. Tsao S., Myzaferi A., Razeghi M. // *Proceed. SPIE*. 2010. V. 7605. P. 76050J.
<https://doi.org/10.1117/12.846252>
15. Alvarenga D.R., Parra-Murillo C.A., Kawabata R.M.S., Guimaraes P.S.S., Unterrainer K., Pires M.P., Vieira G.S., Villas-Boas J.M., Maialle M.Z., Degani M.H., Farinas P.F., Studart N., Souza P.L. // *IEEE J. Quantum Electronics*. 2012. V. 48. № 10. P. 1360.
<https://doi.org/10.1109/JQE.2012.2210539>
16. Hasan S., Merckling C., Pantouvaki M., Meersschaut J., Van Campenhout J., Vandervorst W. // *J. Cryst. Growth*. 2019. V. 509. P. 133.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.11.014>
17. Wang D.B., Zhuo N., Luo S., Zhang J.C., Zhai S.Q., Wang L.J., Liu F.Q., Liu J.Q., Liu S.M., Wang Z.G. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2018. V. 18. № 11. P. 7387.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2018.16068>
18. Sala E.M., Na Y.I., Godsland M., Trapalis A., Hefferman J. // *Physica Stat. Solidi*. 2020. V. 14. № 8. P. 2000173.
<https://doi.org/10.1002/pssr.202000173>
19. Liu L., Zhang X.P., Xu T.F., Dai Z.X., Dai S.X., Liu T.J. // *Opt. Lett.* 2017. V. 42. № 6. P. 1173.
<https://doi.org/10.1364/OL.42.001173>
20. Gamo H., Tomioka K. // *IEEE Electron Device Lett.* 2020. V. 41. № 8. P. 1169.
<https://doi.org/10.1109/LED.2020.3004157>
21. Chen I.J., Limpert S., Metaferia W., Thelander C., Samuelson L., Capasso F., Burke A.M., Linke H. // *Nano Lett.* 2020. V. 20. № 6. P. 4064.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b04873>
22. Zielinski M. // *Phys. Rev. B*. 2020. V. 101. № 19. P. 195302.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.195302>
23. Arif O., Zannier V., Li A., Rossi F., Ercolani D., Beltram F., Sorba L. // *Cryst. Growth Design*. 2020. V. 20. № 2. P. 1088.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01421>
24. Cygorek M., Korkusinski M., Hawrylak P. // *Phys. Rev. B*. 2020. V. 101. № 7. P. 075307.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.075307>
25. Dong B., Duan J., Shang C., Huang H., Sawadogo A.B., Jung D., Wan Y., Bowers J.E., Grillo F. // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 115. № 9. P. 091101.
<https://doi.org/10.1063/1.5110768>
26. Alkhazraji E., Alias M.S., Qureshi K.K., Khan M.Z.M. // *Opt. Engin.* 2020. V. 59. № 9. P. 096102.
<https://doi.org/10.1117/1.OE.59.9.096102>
27. Mao Y.X., Lu Z.G., Liu J.R., Poole P.J., Liu G.C. // *J. Lightwave Technol.* 2020. V. 38. № 17. P. 4787.
<https://doi.org/10.1109/JLT.2020.2996424>
28. Alkhazraji E., Ragheb A., Tareq Q., Esmail M.A., Fathallah H., Alshebeili S., Khan M.Z.M. // *Opt. Commun.* 2019. V. 452. P. 355.
<https://doi.org/10.1016/j.optcom.2019.07.062>
29. Zielinski M. // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 13542.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-70156-1>
30. Gocalinska A.M., Mura E.E., Manganaro M., Juska G., Dimastrodonato V., Thomas K., Zangwill A., Vvedensky D.D., Pelucchi E. // *Phys. Rev. B*. V. 101. № 16. P. 165310.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.165310>
31. Huang F.J., Xiong Y.L., Zhang X.P. // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 127. № 12. P. 125702.
<https://doi.org/10.1063/1.5132965>
32. Марончук И.Е., Кулюткина Т.Ф., Марончук И.И., Бьковский С.Ю. // *Nanosystems, Nanomater., Nanotechnol.* 2012. V. 10. № 1. P. 77.
33. Sokura L.A., Parkhomenko Y.A., Moiseev K.D., Nevedomsky V.N., Bert N.A. // *Semiconductors*. 2017. V. 51. P. 1101.
<https://doi.org/10.1134/S1063782617080310>
34. Лозовский В.Н., Лунин Л.С., Попов В.П. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
35. Lunina M.L., Lunin L.S., Alfimova D.L., Pashchenko A.S., Danilina E.M., Pashchenko O.S. // *Thin Solid Films*. 2020. V. 711. P. 138295.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138295>
36. Кулюткина Т.Ф., Марончук И.Е., Шорохов А.В. // *Письма в журн. тех. физики*. 1995. Т. 21. № 20. С. 1.
37. Blagin A.V., Barannik A.A., Lunin L.S., Lunina M.L., Maronchuk I.E., Kulyutkina T.F. // *Inorg. Mater.* 2009. V. 45. № 12. P. 1326.
<https://doi.org/10.1134/S0020168509120024>

Study of GaInAsP/InP Heterostructures with an Array of InAs Nanoislands

D. L. Alfimova¹, M. L. Lunina¹, L. S. Lunin^{1, 2, 3, *}, A. S. Pashchenko^{1, 2, 3},
O. S. Pashchenko¹, M. S. Stolyarov³

¹*Federal Research Centre the Southern Scientific Centre RAS, Rostov-on-Don, 344006 Russia*

²*North-Caucasus Federal University, Stavropol, 355017 Russia*

³*Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, 346428 Russia*

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

The possibility of growing arrays of InAs nanoislands on the surface of GaInAsP solid solutions, isoperiodic with an InP substrate, by the method of zone recrystallization with a temperature gradient with pulsed cooling and heating, has been experimentally demonstrated. The morphology evolution of InAs nanoislands on the GaInAsP surface is studied as a function of the substrate temperature and temperature gradient, as well as of the crystallization time. Scanning electron microscopy and statistical analysis made it possible to establish that the highest density is in the array of InAs nanoislands with dimensions of 35–50 nm. The photoluminescence measurements have been carried out. It is shown that the spectra have a complex structure, and radiative recombination occurs through the ground states in InAs nanoislands. The large spectral width at half maximum of the radiation ($\Delta E = 171$ meV) is due to scatter in the geometric sizes of the nanoislands in the array. Measurements of the photosensitivity spectra have shown an extension of the spectral range towards longer waves for InAs/GaInAsP/InP heterostructures in comparison with GaInAsP/InP.

Keywords: zone recrystallization, impulse cooling-heating, InAs nanoislands, surface, morphology, multi-component solid solutions, semiconductors, three-dimensional growth, Stransky–Krastanov mechanism, photoluminescence.

УДК 539.2.6:539.1.04

РАДИАЦИОННАЯ КАРБОНИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА: ЧАСТЬ I (ОБЗОР)

© 2021 г. Л. А. Песин*

*Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет,
Челябинск, 454080 Россия*

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

Поступила в редакцию 22.02.2021 г.

После доработки 23.04.2021 г.

Принята к публикации 28.04.2021 г.

Обсуждаются как известные из литературы, так и ранее не опубликованные результаты исследований, посвященных модификации поливинилиденфторида (ПВДФ) под воздействием ионов инертных газов и мягкого рентгеновского излучения лабораторных источников с магниевым и алюминиевым анодом. Наряду с экспериментальными данными представлены модельные расчеты кинетики дегидрофторирования полимера и градиента концентрации остаточного фтора в анализируемом приповерхностном слое. Особенности деградации ПВДФ при бомбардировке электронами и облучении фотонами синхротронного излучения будут рассмотрены в следующем обзорном материале, который в настоящее время находится в стадии подготовки.

Ключевые слова: поливинилиденфторид, радиационная карбонизация, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, приповерхностный слой, кинетика дегидрофторирования, концентрация, градиент, компонентный анализ.

DOI: 10.31857/S1028096021120153

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилиденфторид (ПВДФ) — это полимер с цепочечной молекулярной структурой. Его структурная формула $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$, характерные температуры плавления, кристаллизации и стеклования составляют, соответственно, 171–180, 141–151 и -40°C . ПВДФ нерастворим в обычных растворителях, только в специальных (диметилацетамид, диметилформамид, диметилсульфоксид) [1, 2].

ПВДФ относится к классу кристаллизующихся полимеров, в котором сосуществуют упорядоченные и аморфные области. Реальные образцы, как правило, содержат множество фаз и произвольно ориентированных относительно друг друга кристаллов. Даже в пределах одной цепи возможны соединения типа “голова к голове”, “хвост к хвосту” и другие. Поэтому точно определить кристаллическую структуру ПВДФ, и, следовательно, координаты атомов, очень сложно. Доля кристаллической фазы обычно составляет 0.5 и ниже. ПВДФ может кристаллизоваться в четырех полиморфных модификациях (α , α_p , β и γ), которые различаются как типом решетки, так и конформацией цепи [3].

ПВДФ обладает ценными пьезоэлектрическими, пьезоэлектрическими и нелинейными опти-

ческими свойствами [4]. β -конформация (плоский зигзаг) является сегнетоэлектрическим полимером, диполи которого могут быть “выстроены” внешним электрическим полем. После поляризации этот материал становится сегнетоэлектриком, и в нем значительно усиливаются пьезоэлектрические эффекты [5]. Кроме того, по сравнению с керамическими пьезоэлектриками, ПВДФ обладает целым рядом преимуществ, таких как: слабое акустическое сопротивление, отсутствие хрупкости, высокая гибкость и относительная дешевизна производства изделий, имеющих разнообразное практическое применение. В [6], например, описаны технология изготовления и поляризации датчика динамического давления на основе ПВДФ.

Широкое применение в различных областях техники находят сополимеры на основе ПВДФ, в частности, с тетра- и трифторэтиленом [7, 8]. В [9] приведены результаты исследований диэлектрической дисперсии для нанокристаллов (толщиной 10–20 нм и диаметром 100–200 нм) сополимера ПВДФ с трифторэтиленом состава 70/30. Обнаружено, что фазовый переход в сегнетоэлектрических нанокристаллах имеет место при 100°C . Кроме того, авторы наблюдали широ-

кий температурный гистерезис, что указывает на фазовый переход первого рода.

Различные сополимеры ПВДФ находят применение в технологиях изготовления мембран. В частности, на основе ПВДФ получают протонные мембраны высокой проводимости, гибридные органо-неорганические катионообменные мембраны, ионные сетчатые мембраны [10], которые перспективны для изготовления биомедицинских устройств, роботов, сенсоров и активаторов.

ПВДФ используется как прекурсор в многочисленных попытках синтеза линейной формы углерода – карбина [11]. В настоящее время чистые кристаллы карбина синтезировать не удается, поскольку одномерные образования малоустойчивы. Продукты синтеза (карбиноиды) содержат в различных количествах различные включения, вакансии, искривления цепи и межцепочечные сшивки [11, 12]. Перспективность ПВДФ для синтеза карбиноидных структур определяется его строением. В структуре равное количество атомов фтора и водорода, которые в результате радиационного или химического воздействия удаляются из полимера в виде фтористого водорода. Это открывает возможность как слабой [13], так и глубокой, хотя и не исчерпывающей [14], карбонизации за счет вариации дозы в результате реакций дегидрофторирования [15–17] без разрушения углеродной цепочечной структуры.

Интересные перспективы имеют и иные способы модификации ПВДФ, не связанные с сополимеризацией. В частности, поскольку уменьшение концентрации фтора в полимере сопровождается увеличением его электрической проводимости [13], возникает возможность создавать слоистые гетероструктуры путем частичного дефторирования поверхности. Например, сэндвич из полупроводниковой карбонизированной пленки заданной толщины и прозрачной непроводящей пьезоэлектрической подложки исходного полимера может быть использован для конструирования опто- и акустоэлектронных наноструктур.

Известны два основных пути карбонизации ПВДФ: радиационный (облучение фотонами и бомбардировка микрочастицами различной массы и энергии) [13, 14, 16–24] и химический [11, 15, 25–32]. Соседние атомы углерода, оставшись без фтора и водорода, могут соединяться друг с другом одинарными и кратными связями, образуя кумуленовые или полииновые структуры [32], а также межцепочечные сшивки. Неполнота карбонизации приводит к сохранению некоторого количества молекулярных комплексов CF_2 (CH_2) или/и CF (CH) внутри частично “голой” цепи. Эти комплексы могут играть стабилизирующую роль, удерживая карбонизированные фрагменты соседних цепей на расстоянии, достаточном для

предотвращения немедленного коллапса линейного углерода и образования структур более высокой размерности.

Наиболее простым и продуктивным методом карбонизации ПВДФ, позволяющим модифицировать достаточно большое количество полимера, является химическая обработка. Преимущество же радиационной карбонизации заключается в возможности более точного управления дозой и другими характеристиками облучения, а также мониторинга протекания реакции дегидрофторирования в режиме реального времени. В частности, основная часть настоящего обзора будет посвящена описанию экспериментов, в которых мягкое рентгеновское облучение использовалось для модификации поверхности ПВДФ и одновременного контроля ее химического состояния.

Настоящий обзор носит материаловедческий характер. В нем обсуждаются результаты экспериментальных исследований производных ПВДФ, карбонизированных при радиационном воздействии трех типов: бомбардировкой ионами инертных газов и облучением фотонами лабораторных источников MgK_α - и AlK_α -излучений. Нельзя было оставить без внимания вопрос о влиянии на поверхность полимерной мишени вторичных электронов из фильтрующей металлической фольги, которые возникают естественным образом при использовании лабораторных немонахроматических источников мягкого рентгеновского излучения. Кроме того, обсуждаются свойства производных ПВДФ, карбонизированных в результате комбинаций облучения фотонами с предварительной или последующей ионной бомбардировкой. Особенности деградации ПВДФ при бомбардировке электронами и облучении фотонами синхротронного излучения будут рассмотрены в следующем обзорном материале, который в настоящее время находится в стадии подготовки.

1. ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРОВ C_{1s} ПВДФ И ПРОДУКТОВ ЕГО РАДИАЦИОННОЙ КАРБОНИЗАЦИИ

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), с одной стороны, предоставляет возможность радиационной карбонизации поверхности полимера и одновременного мониторинга изменения ее химического состава и электронной структуры. С другой стороны, если карбонизация проводится химическим способом или бомбардировкой электронами и/или ионами, при измерениях спектров происходит дополнительная модификация поверхности мягким рентгеновским излучением, используемым для возбуж-

дения фотоэмиссии. При интерпретации данных в случаях использования немонохроматического рентгеновского излучения необходимо также учитывать влияние вторичных электронов фильтрующей фольги на некоторые параметры спектров [33].

Компонентный анализ заключается в представлении экспериментального спектра в виде суммы модельных кривых (компонент), каждой из которых соответствует определенное энергетическое состояние остовных электронов. Решение этой задачи позволяет найти доли атомов данного элемента, находящихся в тех или иных энергетических состояниях. Зная величины первичного и вторичного химического сдвига для различных пар химических элементов, можно при помощи компонентного анализа определять доли атомов данного элемента, находящихся в тех или иных функциональных группах и фрагментах молекул.

Метод РФЭС и компонентный спектральный анализ тонкой структуры спектров $C1s$ электронов применялись в ряде пионерских работ по изучению радиационного воздействия на поверхность ПВДФ [13, 18, 34]. Целый ряд исследований, например [18, 34], свидетельствует о наличии в спектре исходного ПВДФ двух пиков, площади под которыми почти равны, вызванных фотоэмиссией $C1s$ -электронов из приблизительно одинакового количества групп CH_2 и CF_2 в полимерных цепях (рис. 1 и 2а). Сравнение результатов этих измерений демонстрирует большое сходство формы спектров. Низкоэнергетический пик дублета несколько ниже и шире высокоэнергетического, а зазор между ними близок к 4.5 эВ. Эта величина определяется разностью первичных и вторичных химических сдвигов пика $C1s$ вследствие влияния электроотрицательных атомов фтора на энергию связи остовных электронов углерода. В обеих обсуждаемых работах для возбуждения спектров, представленных на рис. 1 и 2а, использовали фотоны монохроматизированного $K\alpha$ -излучения алюминиевого анода ($h\nu = 1486.6$ эВ). В [18] изменений спектра не замечено, возможно, вследствие небольшого времени сканирования. В исследовании [34] наблюдалось уменьшение атомного отношения F/C до 0.85 при мощности источника 1.40 Вт и времени экспозиции 500 мин. Следует отметить, что в [18, 34] изучали образцы ПВДФ разных производителей. Начальные соотношения площадей под пиками CH_2 и CF_2 равны, соответственно, 53.18/46.82 и 51/49.

В [18] исследовано также воздействие бомбардировки быстрыми ионами Kg^+ и облучения немонохроматическим рентгеновским излучением, сопровождаемым потоком вторичных электронов из фильтрующей алюминиевой фольги. Образец полукристаллического ПВДФ марки

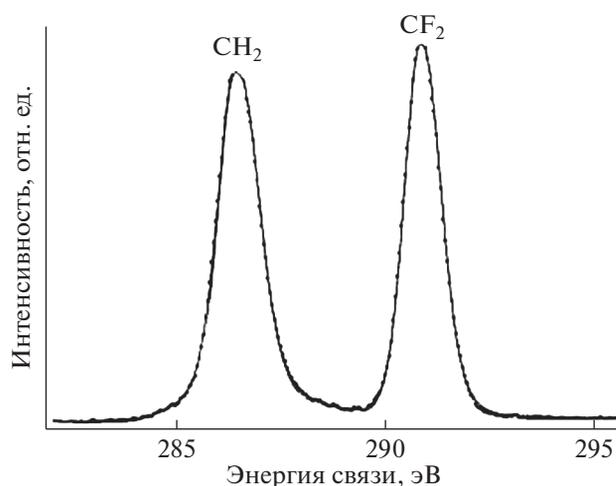


Рис. 1. $C1s$ -спектр исходного образца ПВДФ. Адаптировано из [34].

Forafilon 1000 фирмы АТОСНЕМ представлял собой цилиндрический диск диаметром 18 мм и толщиной 100 мкм и состоял из неполярной α -фазы, не обладающей пьезо- и пироэлектрическими свойствами. Предварительно образец очищали ацетоном в ультразвуковой ванне. Измерения РФЭС были проведены на спектрометре V.G. ESCALAB MK II, оснащенный монохроматическим источником рентгеновского излучения $AlK\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ эВ) и полусферическим 150° -ным анализатором. Монохроматор был изготовлен из сферически изогнутого кристалла кварца. Энергия пропускания анализатора была постоянной и равна 20 эВ, разрешающая способность в этих условиях составляла 0.5 эВ. Калибровка энергоанализатора была выполнена по линии $4f_{7/2}$ полукристаллического золота (энергия связи 84 эВ). Давление в камере поддерживали на уровне 5×10^{-11} Торр. Для облучения ионами Kg с энергией 10 МэВ/а.е.м. (доза 10^9 см $^{-2}$) был использован ускоритель CANIL (г. Кан, Франция). Источник рентгеновского излучения и электронная пушка (LEG 200) были установлены в камере анализатора ESCALAB. Энергия электронного пучка пушки могла варьироваться от 0 до 10 кэВ, а ток от 0.1 до 100 нА. Для снятия электростатического заряда применяли потоковую электронную пушку, ток нити накала которой составлял 450 мкА, а энергия электронов — 0.5 эВ.

Результаты этого исследования представлены на рис. 2 и в табл. 1, в которой сохранена авторская интерпретация наблюдаемых спектральных особенностей. При воздействии ионов Kg^+ интегральная интенсивность пиков остовных электронов, эмитированных из атомов углерода CF_2 - и CH_2 -групп, уменьшается, и появляются новые пики при 284.60 и 285.12 эВ (рис. 2б), которые ав-

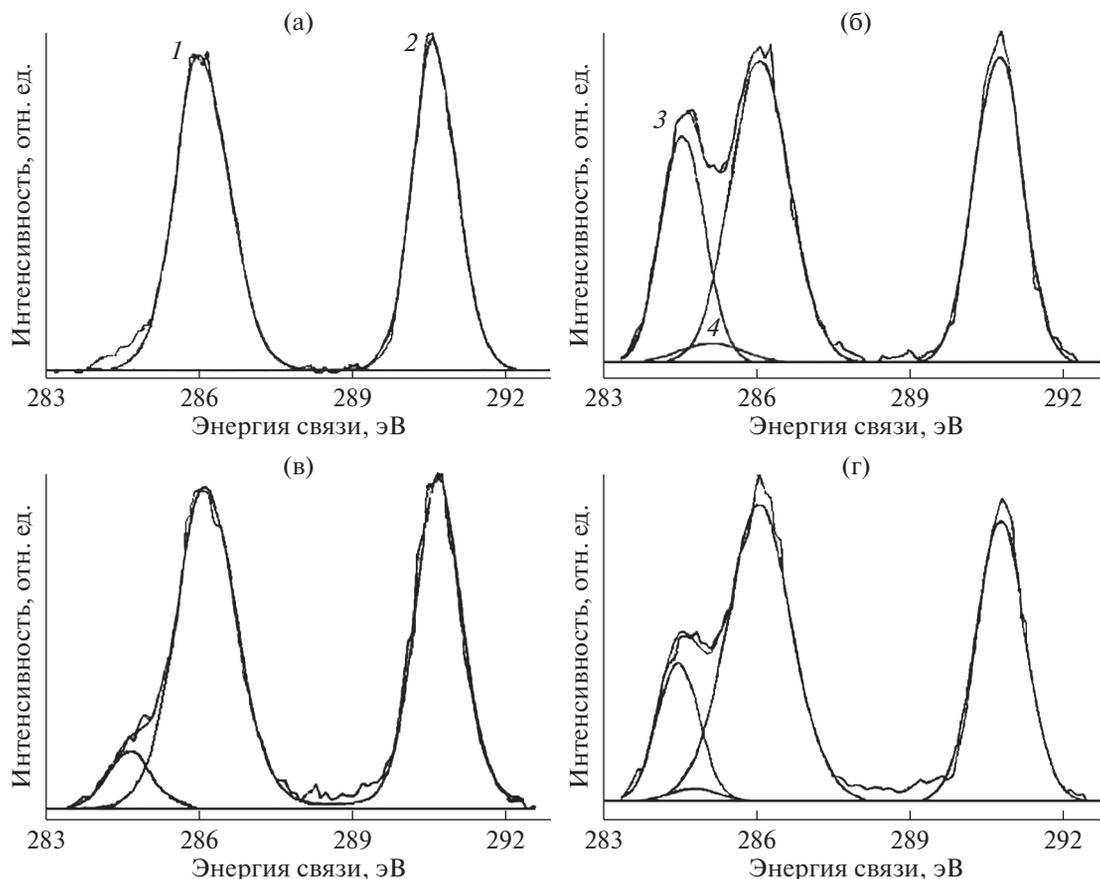


Рис. 2. C1s-спектры исходного образца ПВДФ (а) и продуктов его радиационной карбонизации под воздействием ионов криптона (б), совместно электронов и рентгеновского излучения (в, г). Кривые 1–4 соответствуют спектральным компонентам $-\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2-$, $-\text{C}=\text{C}-$ и $\equiv\text{C}-\text{H}$ (табл. 1). Адаптировано из [18].

торы относят, соответственно, к эмиссии из атомов углерода, соединенных двойной связью $-\text{C}=\text{C}-$ и связанных с атомом водорода. После воздействия потока электронов и рентгеновского излучения (AlK_{α} , 10 кВ, 10 мА) в течение 6 ч форма спектра также изменяется, особенно заметным становится уменьшение пика ($-\text{CF}_2-$) и появление пика около 284.70 эВ (рис. 2в). Эти изменения усиливаются при увеличении времени (12 ч) и мощности (10 кВ, 40 мА) воздействия, пик при 284.60 эВ становится больше (рис. 2г). Из рис. 2г видно, что деконволюция спектра выявляет новую небольшую компоненту около 284.8 эВ, не обсуждаемую авторами в дальнейшем. Авторскую интерпретацию компоненты при 285.12 эВ вряд ли можно признать однозначной, так как согласно [35] связь с водородом не вызывает химического сдвига. Более вероятно смещение пика эмиссии C1s-электронов атомов углерода, не связанных ковалентной связью с фтором, в сторону меньших значений энергии связи за счет полного или частичного дефторирования соседних с ними атомов, что уменьшает величину вторичных хи-

мических сдвигов. В [18] постулируется отсутствие атомов углерода, ковалентно связанных лишь с одним атомом фтора. Однако это противоречит данным рис. 2в, 2г, на которых отчетливо видно небольшое увеличение эмиссии электронов с энергией связи 287–288 эВ.

В [13] исследована модификация поверхности ПВДФ при воздействии немонахроматического рентгеновского излучения в течение 800 мин. Авторы регистрировали РФЭС через каждые 100 мин. Это дало им возможность мониторинга содержания химических элементов и изменений тонкой структуры спектров C1s-электронов в процессе восьми последовательных измерений. В течение эксперимента наблюдались энергетические сдвиги спектров. Поэтому авторы осуществили привязку положений спектральных пиков на шкале энергии связи к пику CF_2 -групп в C1s-спектре, полученном через 100 мин после начала рентгеновского облучения. Его приняли равным 290.90 эВ по аналогии с [34].

ПВДФ Kynar производства Goodfellow Cambridge Ltd имел α -конформацию цепей и не про-

Таблица 1. Интенсивности и энергетические положения компонентов C1s-линии в зависимости от радиационного воздействия [18]

Образец	C1s-линия	Энергетическое положение компонент C1s-линии, эВ	Относительная интенсивность, %*
Необлученный	-CF ₂ -	290.60	46.82
	-CH ₂ -	286.13	53.18
Ионы Kr, 10 МэВ/а.е.м., 10 ⁹ см ⁻²	-CF ₂ -	290.58	33.96
	-CH ₂ -	286.09	40.69
	-C=C-	284.60	22.49
	≡C-H	285.12	2.86
e ⁻ + X, 6 ч, 10 кэВ, 10 ¹⁴ см ⁻²	-CF ₂ -	290.70	41.66
	-CH ₂ -	286.20	51.70
	-C=C-	284.70	6.64
e ⁻ + X, 12 ч, 10 кэВ, 1.6 × 10 ¹⁴ см ⁻²	-CF ₂ -	290.50	34.68
	-CH ₂ -	286.01	49.11
	-C=C-	284.47	14.56

* Площадь под пиком. X – рентгеновские лучи, e⁻ – электроны.

являл пьезоэлектрических и пироэлектрических свойств. Образец в форме диска диаметром 10 мм и высотой 0.8 мм был очищен перед измерениями в ультразвуковой ванне с изопропанолом в течение 30 мин, а затем высушен в вакууме при комнатной температуре. Измерения были выполнены с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра Kratos XSAM 800. Спектры возбуждали излучением магниевого анода (12 кВ, 20 мА), в котором доминируют фотоны с энергией 1253.6 эВ. Система энергетического анализа состояла из полусферического электростатического электронного энергоанализатора радиусом 127 мм с трехканальным детектором. Постоянная энергия пропускания составляла 20 эВ, что обеспечивало разрешение порядка 1 эВ. Давление остаточных газов в камере при измерениях РФЭС не превышало 3.5×10^{-11} Торр. Время регистрации одного спектра не превышало 20 мин.

Перед началом измерений образец в течение 14 ч выдерживали в камере при давлении около 5×10^{-11} Торр для очистки поверхности от адсорбированных газов. Для частичного снятия и стабилизации электростатического заряда образца использовали потоковую электронную пушку, энергия электронов составляла 6 эВ. Специальный эксперимент такой же длительности показал, что при выключенном рентгеновском источ-

нике электроны, генерируемые потоковой пушкой, никоим образом не влияют на форму и интенсивность РФЭС исходного материала, и, следовательно, на физико-химическое состояние его поверхности.

Для вычисления относительной атомной концентрации фтора F/C (количества атомов фтора, приходящихся на один атом углерода) использовали отношение интегральных интенсивностей спектров F1s и C1s, измеренных после вычитания фоновых составляющих. Спектральный фон аппроксимировали линейными функциями. Для учета факторов, приводящих к различному количеству регистрируемых остовных электронов, эмитированных из атомов углерода и фтора, авторы использовали эмпирический множитель 5.263. К сожалению, методика определения величины этого множителя в обсуждаемой работе не описана.

Экспериментальные спектры представлены на рис. 3. Из рисунка видно закономерное убывание интенсивности эмиссии F1s-электронов и CF₂-компоненты в полосе C1s. Заметно смещение максимумов и спектров в целом в сторону меньших значений энергии связи, что свидетельствует об уменьшении электростатического заряда вследствие увеличения электропроводности поверхности образца при дефторировании.

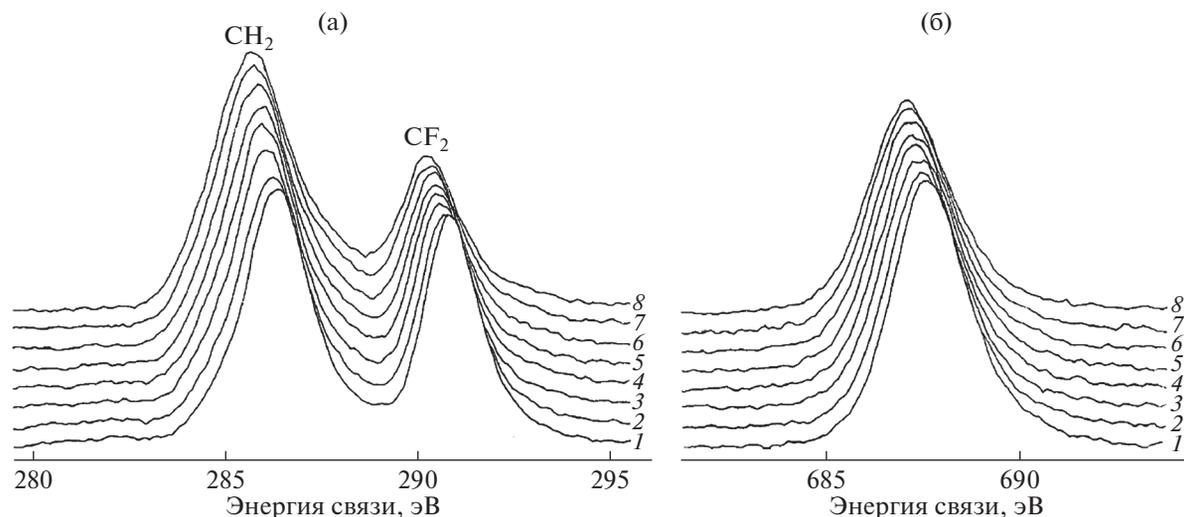


Рис. 3. Вариации формы и энергетического положения спектров остовных электронов углерода (а) и фтора (б) ПВДФ в процессе продолжительных измерений РФЭС. Нумерация спектров от 1 до 8 соответствует измерениям спустя 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 и 800 мин от начала облучения. Адаптировано из [13].

Для исследования тонкой структуры $C1s$ -полосы использовали метод компонентного анализа. Модельные спектральные линии были сконструированы в виде суммы кривых Гаусса и Лоренца, доли которых составляли, соответственно, 80 и 20%. Метод позволил выявить две основные компоненты при 290.9 (CF_2) и 286.5 эВ (CH_2) в соответствии с [18, 34], а также небольшой пик при 285.2 эВ, интенсивность которого составляла около 12% от общей интегральной интенсивности $C1s$ -спектра. Очень маленький пик был также выявлен при 288.3 эВ. Авторы полагают, что происхождение этих пиков связано с загрязнениями углеродом поверхности образца. Второй пик может быть связан с появлением групп CF при регистрации первого спектра на самом начальном этапе дефторирования поверхности. К сожалению, в [13] такие существенные детали процедуры компонентного анализа, как ширины и количество используемых модельных линий, не приведены. Можно, однако, догадываться, что использовали либо трех-, либо четырехкомпонентное приближение.

Величина отношения интегральных интенсивностей спектров $F1s$ и $C1s$ уменьшилась на 12.3% при увеличении продолжительности эксперимента в интервале 100–800 мин. Это уменьшение происходило практически линейно. Изме-

нения в $C1s$ -спектрах также указывают на уменьшение содержания фтора. При воздействии рентгеновского излучения пик CF_2 уменьшается, в то время как компонента, соответствующая углероду, не связанному с фтором ($-CH_2-$, $>CH-$, $=CH-$) практически не изменяется. Эволюцию формы спектра $C1s$ -электронов авторы объясняют тем, что уменьшение числа компонент, соответствующих группам CF_2 , от 41 до 30% от всей площади под пиками в спектре $C1s$ в том же временном интервале происходит за счет образования в образце CF -групп. Эффект проявляется в возрастании пика при 288.3 эВ от 6 до 17%. Эти изменения также линейно зависят от продолжительности экспозиции.

Экспериментальные результаты приводят к заключению, что основным следствием воздействия мягкого рентгеновского излучения и вторичных электронов, эмитируемых фильтрующей фольгой, в данном временном интервале является распад дифторметиленовых (CF_2) групп до фторметиновых (CF) вследствие дегидрофторирования. Предлагаемая авторами молекулярная модель включает две стадии этого процесса. Начальная реакция заключается в расщеплении связей $C-H$ и $C-F$ и формировании промежуточных продуктов в виде радикалов или ионов:

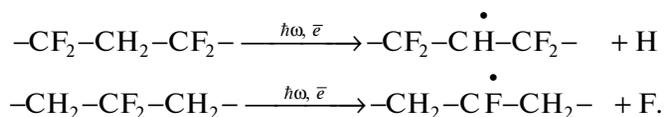


Схема 1.

По мнению авторов, расщепление связей C—C менее вероятно. Промежуточные радикалы могут реагировать с радикалами в смежных цепочках, образуя сшивки полимерных цепей:

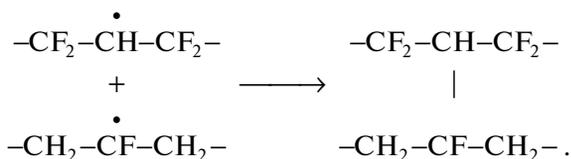


Схема 2.

В силу высокой прочности связей в молекулах HF атомы H и F, образовавшиеся в начальных реакциях, могут увлекать за собой другие атомы F или H из полимерной цепи, что приводит к элиминированию молекулы HF и формированию в цепи других радикалов. Атомы H и F также могут извлекать атомы F или H из групп CF₂ или CH₂ соседних звеньев одной и той же цепи (эффект аллильной активации), что также приводит к элиминированию молекулы HF и формированию двойных связей (—CF₂—CH=CF—CH₂—) в основных цепях полимера. Кроме этого, авторы допускают возможность отрыва от цепи атома водорода другим атомом водорода и, соответственно, генерации нового радикала, но считают маловероятным подобный процесс с участием двух атомов фтора.

Приведенная в [13] интерпретация вызывает некоторые сомнения. Во-первых, как указывают сами авторы, в экспериментальных спектрах не обнаружен пик, характерный для полиеновых структур. Однако при образовании двойной связи в основной цепи вторичный химический сдвиг энергии остовных электронов углерода группы —CH= должен уменьшаться, поскольку его вызывают уже не четыре, а лишь три атома фтора. Это должно приводить к возникновению дополнительного пика C1s эмиссии при меньшей, чем 286.5 эВ, энергии связи либо, если разрешение анализатора недостаточно, к соответствующему уширению особенности с центром около 286.5 эВ. Вот почему было бы полезно указать ширины и число модельных компонент, используемых для исследования тонкой структуры экспериментальных спектров.

Во-вторых, в работе описаны два различных механизма образования CF-групп в окружении атомов углерода, не связанных ковалентной связью с фтором. Один из них — сшивка соседних цепей, в которых реализуется ковалентная связь атомов углерода CF- и CH-групп. Тем не менее точно такую же вероятность имеют межцепочечные сшивки, осуществляемые альтернативным образом:

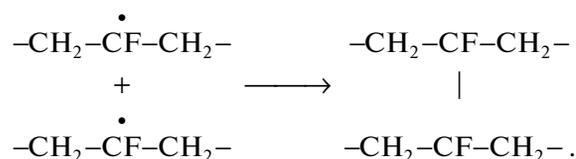


Схема 3.

За счет вторичного сдвига при такой сшивке должна наблюдаться либо дополнительная особенность с энергией связи, несколько большей, чем пик эмиссии C1s-электронов из CF-групп фторзамещенной полиеновой структуры, либо соответствующее уширение этого пика.

В более поздних работах [14, 17, 21, 22, 30, 33, 36–38] изучали кинетику карбонизации пленки ПВДФ Кунаг производства фирмы Атофина, Франция (тип 720, толщина 50 мкм). Пленка содержит около 50% кристаллической фазы, погруженной в аморфную. Свойства аморфной фазы подобны свойствам переохлажденной жидкости. Доминирующий тип конформации цепей и той, и другой фазы — α-конформация. Кристаллическая часть материала состоит из пластин толщиной порядка 10⁻⁶ см и длиной 10⁻⁵ см.

Для изучения кинетики карбонизации пленки ПВДФ Кунаг проведено множество серий экспериментов, в которых варьировались способы воздействия, продолжительность облучения фотонами (экспозиция) и доза ионной бомбардировки. Некоторые серии были проведены практически в идентичных условиях с единственной целью проверки воспроизводимости получаемых данных. Во избежание излишней громоздкости обзора автор решил ограничиться описанием и анализом результатов лишь восьми наиболее информативных независимых серий измерений, информация о которых приведена в табл. 2.

В первых двух из них [36, 37] пленка подвергалась непрерывному воздействию монохроматического излучения магниевого анода (12 кВ, 20 мА) и потока вторичных электронов от фильтрующей фольги в течение, соответственно, 832 и 6000 мин. Давление остаточных газов в камере не превышало 3.5 × 10⁻¹⁰ Торр. Использовался спектрометр ESCALAB Mk II. Регистрация C1s-электронов, эмитированных в направлении, перпендикулярном поверхности пленки, проведена в режиме постоянной энергии пропускания (20 эВ) в интервале значений энергии связи 278–300 эВ с шагом 0.1 эВ. Время регистрации одного спектра составляло 226 с, включая “мертвое” время между сканами. В первой серии измерений получены 123 спектра, во второй надежное выделение компонент оказалось возможным лишь в 50 спектрах, полученных до 4000 мин. Это позволило осуществить достаточно подробный мониторинг модификации формы C1s-спектров вследствие воздействия MgK_α-излучения. На рис. 4 представле-

Таблица 2. Отличительные особенности серий измерений кинетики карбонизации пленки ПВДФ Кунар методом РФЭС

Номер серии	Тип воздействия	Максимальная экспозиция, мин	Доза, 10^{15} см $^{-2}$	Энергия пропускания, эВ	Ссылка
1	MgK $_{\alpha}$	832		20	[36]
2	MgK $_{\alpha}$	6000		20	[37]
3	AlK $_{\alpha}$ + e $^{-}$	5400		320, 70	[14, 33]
4	AlK $_{\alpha}$ + e $^{-}$, Ar $^{+}$	7200	11–96	320	[17, 21, 22]
5	AlK $_{\alpha}$ + e $^{-}$	9000		320	*
6	AlK $_{\alpha}$	820		320	[33]
7	Ar $^{+}$, (AlK $_{\alpha}$ + e $^{-}$)**	1790	0.04–4.5	320	[33]
8	Ar $^{+}$, (AlK $_{\alpha}$ + e $^{-}$)**	2032	0.04–4.5	320	[33]

* Результаты экспериментов серии 5 ранее не публиковались.

** Карбонизация происходила в основном за счет ионной бомбардировки, однако при измерениях спектров электронной эмиссии пленка подвергалась облучению фотонами и вторичными электронами.

ны примеры этих спектров на различных стадиях радиационной карбонизации в серии 2.

В сериях 3–6 ту же исходную пленку облучали монохроматическим AlK $_{\alpha}$ -излучением, фильтрованным алюминиевой фольгой, в течение различных промежутков времени. В серии 4 после облучения фотонами в течение 7200 мин пленку подвергали бомбардировке расфокусированным пучком ионов Ar $^{+}$ с энергией ~ 1 кэВ. В сериях 7 и 8 бомбардировка расфокусированным пучком ионов Ar $^{+}$ с энергией 600 эВ чередовалась с облучением AlK $_{\alpha}$ -фотонами при измерениях спектров эмиссии. Для возбуждения и регистрации спектров использовали аппаратный комплекс фотоэлектронного спектрометра ЭС ИФМ-4 с магнитным анализатором, спроектированного и изготовленного в Институте физики металлов УрО РАН (Екатеринбург) [39]. В данном спектро-

метре задерживающее напряжение приложено к держателю образца, в то время как входная щель анализатора находится при нулевом потенциале. Поэтому кроме воздействия рентгеновского излучения образец подвергается бомбардировке вторичными электронами фильтрующей фольги, ускоренными до различных энергий, зависящих от интервала значений энергии связи фотоэлектронов в регистрируемом спектре. Специально проведенные сравнительные измерения при противоположных знаках потенциала на держателе образца (серия 6, [33]) показали, что вторичные электроны не влияют заметным образом на скорость убывания фтора. Это означает, что взаимодействие ПВДФ с AlK $_{\alpha}$ -фотонами играет доминирующую роль в процессе карбонизации. Это также доказывает, что при постоянной мощности рентгеновского источника полная кумулятивная длительность экспозиции является хорошим физическим параметром для описания кинетики дефторирования [38] вне зависимости от вариации энергии вторичных электронов при сканировании различных интервалов энергии связи. Давление остаточных газов в вакуумной камере спектрометра ЭС ИФМ-4 при измерениях не превышало 10^{-9} Торр. Образцы, подвергаемые карбонизации, представляли собой прямоугольные пленки размером 10×8 мм. Через энергоанализатор спектрометра проходили электроны, рожденные в области 8×2 мм.

В экспериментах серии 3 получено 93 спектра S1s-электронов при энергии пропускания 70 эВ для проведения компонентного анализа. На рис. 5 представлены примеры этих спектров на различных стадиях радиационной карбонизации серии 3. Параллельно в этой же серии, как и во всех остальных проведенных на спектрометре ЭС

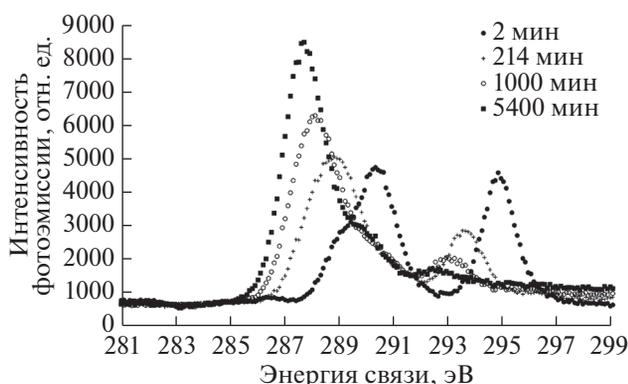


Рис. 4. Эволюция S1s-спектров пленки ПВДФ Кунар при увеличении продолжительности радиационного воздействия MgK $_{\alpha}$ -излучения (серия 2).

ИФМ-4, при энергии пропускания 320 эВ регистрировали спектры $C1s$ и $F1s$ в широких энергетических интервалах, включающих спутники неупругих потерь фотоэлектронов, полосы $SKVV$, а также спектры валентных электронов, в том числе линии $F2s$. Спектр $C1s$ при энергии пропускания 320 эВ регистрировали до и после каждого другого спектра для измерения относительной атомной концентрации F/C , мониторинга мощности рентгеновского источника, электростатического заряда поверхности и неоднократно наблюдавшихся изменений ее морфологии (например, [17, 21]).

Для всех серий экспериментов по изучению кинетики радиационного дефторирования ПВДФ Кунар характерны однотипная систематическая эволюция формы, заключающаяся в перераспределении интенсивности между главными особенностями, и энергетический сдвиг спектральных особенностей в сторону меньших значений энергии связей. Этот факт, как и авторы [13, 33], связываем с уменьшением электростатического заряда поверхности при ее дефторировании. При проведении серий 2–8 регистрировали также спектры $F1s$ и/или $F2s$ фотоэлектронов, интенсивность которых систематически уменьшалась при увеличении экспозиции.

Для экспериментальных $C1s$ -спектров, полученных в сериях 1–3, проведен компонентный анализ формы, основанный на их представлении в виде суперпозиции функций Гаусса. Для определения ширины и количества компонент использована простая и достаточно очевидная идеология: каждый гауссиан соответствует пику эмиссии основных электронов из атома углерода, принадлежащего некоторой функциональной группе в определенном химическом окружении; ширина всех гауссианов одинакова, так как ширина одиночного спектрального пика зависит только от естественной ширины возбуждающей $K\alpha$ -линии и разрешения анализатора при данных условиях регистрации спектров, она равна ширине модельного гауссиана, наилучшим образом описывающего форму пика $C1s$ эмиссии из CF_2 -группы в спектре, полученном в самом начале каждого эксперимента; число модельных компонент должно быть минимальным, но достаточным для описания основных особенностей экспериментального спектра.

Сначала проанализируем результаты, полученные в экспериментах с использованием $MgK\alpha$ -излучения (серии 1 [36] и 2 [37]). На рис. 6 представлен пример разложения на семь компонент экспериментального $C1s$ -спектра, полученного спустя 159 мин с начала измерений первой серии [36]. Ширина модельных пиков на половине максимальной высоты при анализе результатов измерений первой и второй серий составляла 1.4 эВ.

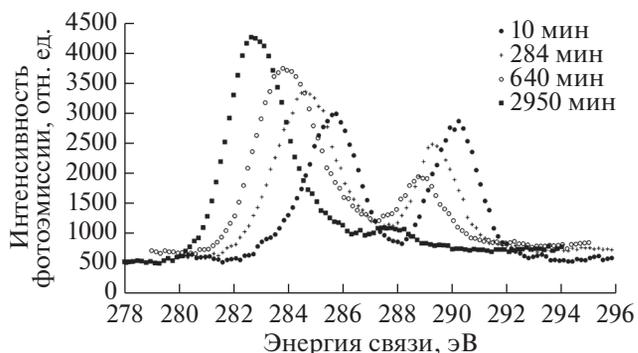


Рис. 5. Эволюция $C1s$ -спектров пленки ПВДФ Кунар при увеличении продолжительности радиационного воздействия $AlK\alpha$ -излучения (серия 3).

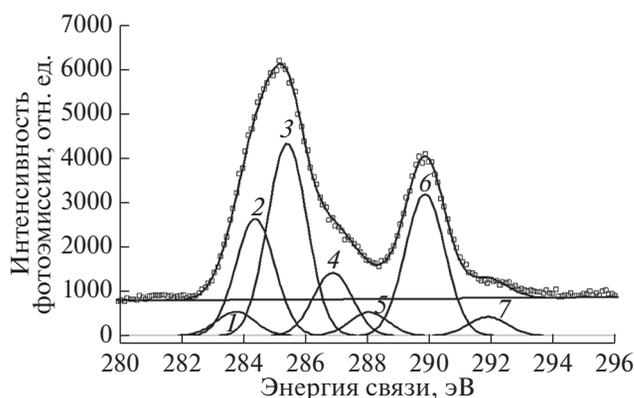


Рис. 6. Пример разложения спектра $C1s$ -спектра на компоненты. Фоновую составляющую всегда вычитали из спектра методом Ширли [35]. Адаптировано из [36].

Краткая авторская интерпретация происхождения каждого компонента и энергетические положения их максимумов представлены в табл. 3. Нулевая энергия связи привязана к пику $C1s$ эмиссии из CF_2 -группы. Авторская трактовка некоторых спектральных особенностей не представляется однозначной. Начнем с обсуждения пика 4. Его энергетическое положение относительно пика 6 достаточно близко к величине первичного химического сдвига, вызываемого атомом фтора (2.9 эВ [35]). Это позволяет предположить, что пик 4 возникает за счет эмиссии $C1s$ -электронов CF -групп, окруженных атомами углерода, не связанными с фтором. Это могут быть CF -группы либо полиеновой цепи, либо участвующие в межцепочечной сшивке (схема 2). Пик 5 может быть результатом эмиссии $C1s$ -электронов CF -групп, участвующих в межцепочечной сшивке (схема 3). Его энергетическое положение определяется комбинацией первичного и вторичного химических сдвигов. Такая интерпретация

Таблица 3. Энергетические положения максимумов модельных гауссианов и интерпретация соответствующих спектральных особенностей (серия 1) (адаптировано из [36])

Номер пика	Энергетическое положение относительно CF ₂ , эВ	Интерпретация
1	-6.2	Поверхностные загрязнения =C= или -C≡ CH ₂ или CH (ПВДФ)
2	-5.4	
3	-4.5	
4	-3.1	CF радикал
5	-2.0	CF
6	0	CF ₂
7	+1...+2	CF ₂ -CF ₂ (дефекты "голова к голове")

пика 5 присутствует в [36] в качестве альтернативы основной гипотезе.

Исключительно интересным и удивительным фактом представляется то, что площади под пиками 4 и 5 остались пропорциональны друг другу на протяжении всего эксперимента, причем коэффициент пропорциональности был близок к двум (рис. 7). Это наблюдение подтвердилось при проведении второй серии измерений (рис. 8). Если считать межцепочечные сшивки, осуществляемые по схемам 2 и 3, равновероятными, то в рамках данной модели карбонизации ПВДФ количество CF-групп во фторзамещенных полиеновых цепях приблизительно такое же, как в каждой из сшивок двух возможных типов.

Отметим также основные отличия результатов [13] и [36, 37]. Во-первых, если в [13] интенсивность спектральной особенности, возникновение которой обусловлено эмиссией из атомов углерода, не связанных с фтором, не изменяется, то в [36, 37] суммарная площадь под пиками 1, 2 и 3 в течение приблизительно 400 мин увеличивается, несмотря на уменьшение пиков 1 и 3, а затем стабилизируется. Во-вторых, при увеличении продолжительности облучения уменьшение пика 6 и

возрастание пиков 4 и 5 происходит в [36, 37] нелинейно (рис. 7, 8). Площади под пиками 4 и 5 увеличиваются только в течение первых 600 мин, причем медленнее, чем уменьшается пик 6, а затем стабилизируются. Данный факт свидетельствует о том, что одновременно с распадом CF₂ → CF происходит отщепление фтора и от CF-групп. Такое поведение кинетических зависимостей соответствует известной модели двухстадийного дегидрофторирования ПВДФ [32]:

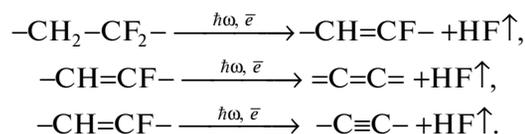


Схема 4.

При низких дозах облучения формируются фрагменты фторзамещенных полиеновых структур. При увеличении дозы облучения и дальнейшем удалении фтора и водорода они преобразуются в кумуленовые или полииновые. Стабилизация площадей под пиками 4 и 5 после 600 мин облучения означает выравнивание скоростей дегидрофторирования на обеих стадиях процесса, поскольку в рамках данной модели единственным результа-

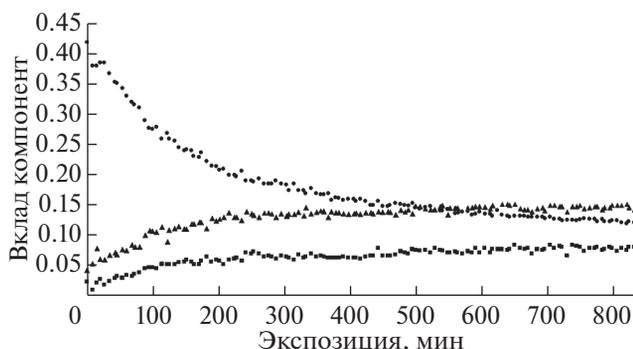


Рис. 7. Вариации вклада компонент 4 (треугольники), 5 (квадраты), 6 (кружки) в суммарную интегральную интенсивность (площадь) C1s-спектра при проведении измерений серии 1. Адаптировано из [36].

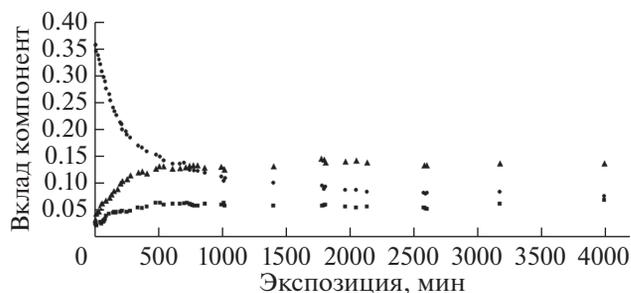


Рис. 8. Вариации вклада компонент 4 (треугольники), 5 (квадраты), 6 (кружки) в суммарную интегральную интенсивность (площадь после вычитания фона методом Ширли) C1s-спектра при проведении измерений серии 2.

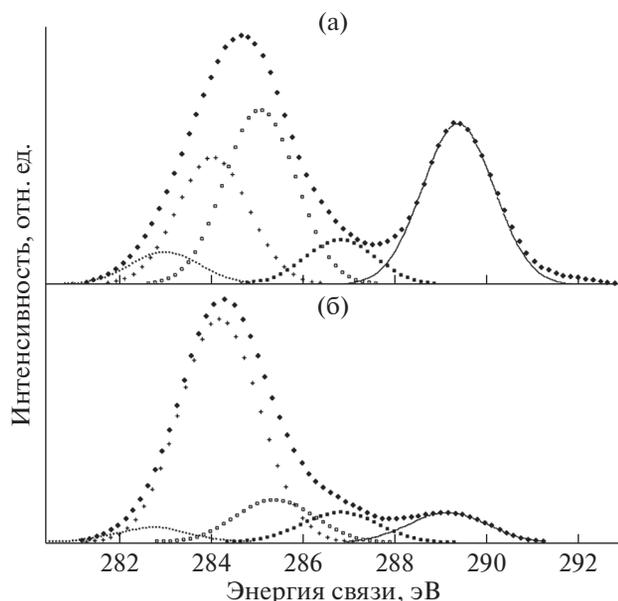


Рис. 9. Компонентный анализ $C1s$ -спектров пленки ПВДФ Кураг, полученных в серии 3 при экспозициях 284 (а) и 2184 мин (б). Интенсивность эмиссии нормирована на высоту главного максимума спектра. Символы в виде черных ромбиков – экспериментальные результаты после сглаживания полиномами. Сплошная линия и остальные символы соответствуют пяти модельным гауссианам. Адаптировано из [14].

том распада CF_2 -группы является образование фторметиновой группы CF в основном либо радикальном состоянии.

Перейдем к описанию результатов компонентного анализа $C1s$ -спектров при изучении кинетики дефторирования пленки ПВДФ Кураг под воздействием AlK_{α} -излучения (серия 3, [14]). Энергетическое разрешение при регистрации было хуже, чем в сериях 1 и 2, поэтому ширина модельных кривых Гаусса на половине их максимальной высоты составляла 2 эВ. Это позволило достаточно точно описать форму экспериментальных спектров, используя не семь, как в сериях 1 и 2, а всего пять кривых Гаусса, причем все состояния фторметиновых групп могли быть описаны одним гауссианом. Предварительно спектры были сглажены для подавления статистического шума. Фоновую составляющую вычитали из спектра методом Ширли [35]. Примеры разложения на компоненты $C1s$ -спектров, полученных при экспозициях 284 и 2184 мин, представлены на рис. 9.

Пять модельных гауссовых кривых одинаковой ширины и положения, фиксированные вблизи -6.1 , -5.1 , -4.5 и -2.6 эВ относительно компоненты CF_2 с наибольшей энергией связи, оказались достаточны для хорошего соответствия экспериментальным данным. Первые три из

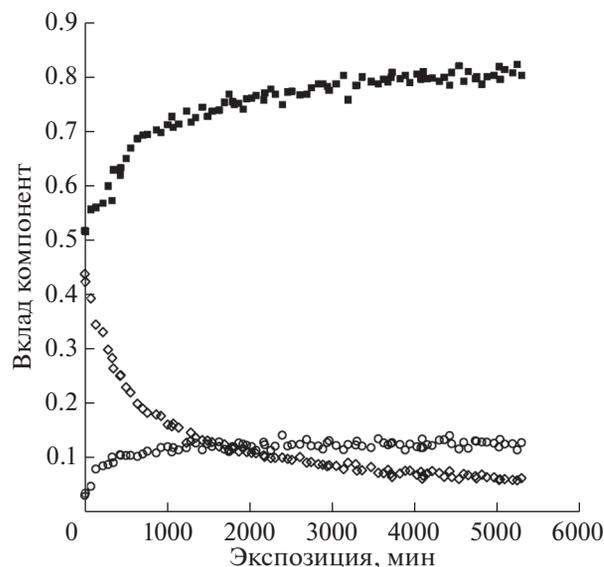


Рис. 10. Кинетика изменения содержания атомов углерода: не связанных с фтором (■); связанных с двумя (◇) атомами; с одним (○) атомом фтора. Адаптировано из [14].

перечисленных модельных кривых соответствуют спектральным особенностям, возникающим вследствие фотоэмиссии остовных электронов атомов углерода, непосредственно не связанных с фтором, но соседствующих с различным числом групп CF_2 и CF . В частности, положение третьей кривой позволяет связать ее с эмиссией из атома углерода CH_2 -группы, окруженной двумя группами CF_2 . Из рис. 9 видно, что интенсивности третьей и пятой компонент в каждом из двух спектров попарно близки. Это позволяет предположить, что при облучении пленки фтор и водород отщепляются преимущественно в равных количествах, что соответствует схеме 4 [32]. Особенности, описываемая четвертой кривой Гаусса, может быть соотнесена с эмиссией $C1s$ -электронов фторметиновых групп. Небольшое, но отчетливо видимое вверху рисунка несоответствие между экспериментом и результатом моделирования в интервале энергии связи 291–293 эВ, скорее всего, вызвано вкладом структурных дефектов типа “голова к голове” и “хвост к хвосту”, вызывающих дополнительные химические сдвиги для $C1s$ -электронов, эмитируемых из двух соседних CF_2 -групп.

Результаты компонентного анализа серии 3 представлены на рис. 10. Верхние черные квадраты соответствуют вкладу атомов углерода, не связанных с фтором. Их содержание повышается от 50 до 80% в течение всего времени воздействия AlK_{α} -излучения. Серии пустых ромбиков и кружков соответствуют уменьшению содержания CF_2 и увеличению содержания CF -групп. В каждой

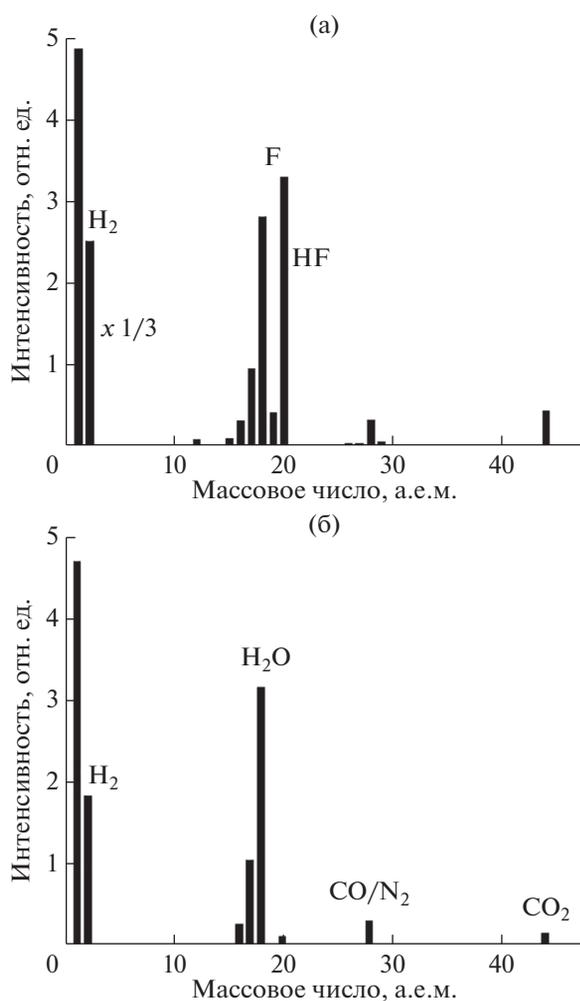


Рис. 11. Масс-спектры продуктов молекулярной эмиссии из пленки ПВДФ при экспозиции (а) и в отсутствие синхротронного излучения (б). Адаптировано из [16].

серии символов прослеживается явная тенденция к насыщению.

Таким образом, несмотря на различия энергии MgK_{α} - и AlK_{α} -фотонов при проведении серий экспериментов 1–3 по радиационной карбонизации пленки ПВДФ Кунар, а также способов регистрации и обработки экспериментальных спектров фотоэмиссии остовных электронов углерода при анализе их тонкой структуры, получены качественно согласующиеся кинетические характеристики эволюции фторсодержащих функциональных групп. Количественные различия между результатами, полученными в [14, 36, 37] и [13], могут объясняться различной устойчивостью исследованных образцов к радиационной деградации, но, вероятнее всего, различной мощностью рентгеновских источников, применяемых для возбуждения спектров и/или различиями методик регистрации и обработки данных.

2. ПРИМЕНЕНИЕ РФЭС ДЛЯ АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ ПВДФ И ПРОДУКТОВ ЕГО РАДИАЦИОННОЙ КАРБОНИЗАЦИИ

Как правило, исследователей, применяющих метод РФЭС, в первую очередь интересует химический состав изучаемой поверхности. Вследствие простоты химической структуры ПВДФ можно регистрировать неперекрывающиеся фотоэлектронные линии и оже-полосы, характерные для фтора и углерода, что существенно облегчает процесс обработки данных с целью количественного химического анализа и изучения тонкой структуры спектров. Напротив, довольно быстрое дефторирование поверхности полимера при экспозиции усложняет получение надежных кинетических результатов, позволяющих оценить, как мгновенное химическое и структурное состояние поверхности, так и ее эволюцию при облучении в зависимости от времени или дозы. Поэтому возникла необходимость выработки определенной тактики регистрации спектров.

Она основана на том, что исследования радиационной модификации ПВДФ, проведенные одновременно с регистрацией масс-спектров [7, 16, 18], показали отсутствие углеродсодержащих молекул в продуктах молекулярной эмиссии. В частности, в [16] исследована деградация пленки ПВДФ под действием рентгеновского синхротронного излучения в широком интервале значимой энергии фотонов (0.5–2.0 кэВ). Масс-спектр, зарегистрированный при неработающем рентгеновском источнике, обнаруживает молекулы H₂O, CO (или N₂) и CO₂. В масс-спектрах, полученных при включенном рентгеновском источнике, кроме перечисленных молекул, были зафиксированы H₂, HF, F₂ в соотношении, соответственно, 20 : 10 : 2. Отсутствовала эмиссия групп, содержащих атомы углерода (C, CH, CH₂, CF, CF₂). Результаты этого эксперимента представлены на рис. 11. Они свидетельствуют о том, что разрыв связей в главной цепочке полимера не происходит и что количество углерода в образце при облучении фотонами не меняется. Поэтому интегральная интенсивность (площадь под линией спектра после вычитания фона) $1s$ -электронов пропорциональна количеству атомов углерода в анализируемом методом РФЭС приповерхностном слое ПВДФ в любой момент времени продолжительного эксперимента и является естественным внутренним эталоном для нормировки интенсивности остальных спектральных линий и полос.

Тем не менее это обстоятельство полностью проблемы количественного химического анализа поверхности не решает, даже при наличии исчерпывающих сведений о функции пропускания используемого спектрометра [39] и элементной

чувствительности [40]. Толщина анализируемого слоя в методе РФЭС зависит от рода исследуемого вещества и кинетической энергии фотоэлектронов и имеет порядок нескольких межатомных расстояний. Кинетическая энергия разных групп эмитированных электронов и соответствующая глубина анализа увеличиваются в следующей последовательности: $CKVV$, $FKLL$, $F1s$, $C1s$, $F2s$, $C2s$. Интегральная интенсивность линий $F1s$ и $F2s$, а также полосы $FKLL$ пропорциональна количеству атомов фтора в приповерхностных слоях, толщины которых определяются значениями кинетической энергии соответствующих фотоэлектронов и оже-электронов. Несовпадение глубины анализа для $C1s$ и этих трех групп электронов позволяет говорить лишь о пропорциональности отношений интегральных интенсивностей $F1s/C1s$, $F2s/C1s$ и $FKLL/C1s$ средней относительной атомной концентрации F/C в трех приповерхностных слоях различной толщины.

Таким образом, для корректного измерения концентраций необходимо учитывать эффективную длину пробега соответствующих групп фотоэлектронов в веществе мишени, характеризующую толщину поверхностного слоя, доступную для анализа. Исходя из общих рассуждений, основанных на законе сохранения энергии, можно было бы предположить, что эффективная длина пробега должна быть пропорциональна кинетической энергии фотоэлектронов. Тем не менее, во многих монографиях указывается, что данная зависимость выражается степенной функцией с положительным показателем. Разные авторы приводят различные значения показателя степени, причем существенно меньше единицы, например 0.5 в [35].

Для решения поставленной задачи в общем случае требуется измерение концентрации с использованием далеко отстоящих друг от друга по шкале энергии нескольких линий одного элемента. Для ПВДФ это могут быть только линии $F1s$ и $F2s$. Эти группы фотоэлектронов значительно отличаются кинетической энергией и, следовательно, эффективной длиной пробега. Поэтому их интенсивность будет нести информацию о количестве атомов фтора в двух поверхностных слоях различной толщины. Если градиент концентрации фтора по глубине отсутствует или невелик, что должно быть характерно для необлученного (исходного) ПВДФ, а также для случая малых экспозиций, то относительные концентрации F/C , определенные в результате одновременного измерения интегральных интенсивностей линий $F1s$, $F2s$ и $C1s$, должны быть одинаковы. Таким образом, сравнение отношений $F1s/C1s$ и $F2s/C1s$ может позволить определить вид зависимости глубины анализа от кинетической энергии электронов. Несмотря на техническую неосуществимость одновременной регистрации этих ли-

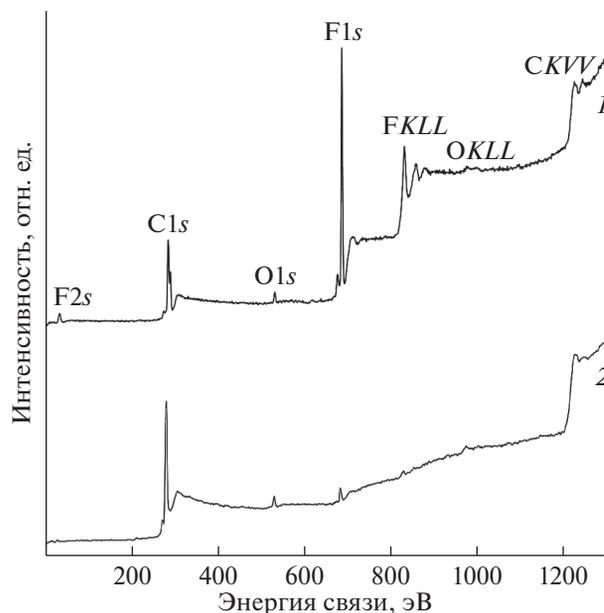


Рис. 12. Обзорные спектры исходной (1) и облученной в течение 7200 мин (2) пленки ПВДФ Кунар. Спектральные особенности идентифицированы соответствующими символами атомных оболочек.

ний, что несколько осложняет данную задачу, в ряде исследований она была успешно решена (например, [41]). Для пленки ПВДФ Кунар искомый показатель степени оказался очень близок к единице (0.98 ± 0.05). Это означает, что эффективная длина пробега прямо пропорциональна кинетической энергии электронов, по меньшей мере, в интервале 800–1450 эВ. Отметим, что для измерения F/C не требуются абсолютные численные значения эффективной длины пробега различных групп электронов. Достаточно знать лишь их отношения, факторы элементной чувствительности и функцию пропускания спектрометра.

Установленный в [41] факт пропорциональности глубины анализа и кинетической энергии эмитированных электронов был использован в [21, 22] для изучения кинетики уменьшения относительной атомной концентрации F/C в приповерхностных слоях различной толщины при облучении пленки ПВДФ Кунар в течение 7200 мин (серия 4). Электронная эмиссия и радиационная карбонизация поверхности происходили под воздействием немонахроматического AlK_{α} -излучения, энергия пропускания магнитного анализатора составляла 320 эВ. На рис. 12 изображены обзорные РФЭС-спектры исходной и облученной в этом эксперименте при максимальной экспозиции пленки ПВДФ Кунар. Небольшой не изменяющийся при экспозиции вклад электронов кислорода объясняется следами пластификатора, добавляемого в жидкий полимер при производстве

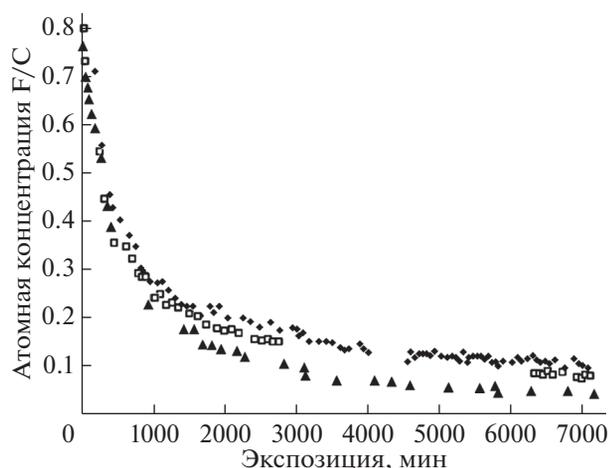


Рис. 13. Зависимости относительной атомной концентрации фтора от продолжительности облучения пленки ПВДФ Кунар. Символы ▲, □, ◆ демонстрируют кинетику уменьшения величин F/C , полученных, соответственно, из результатов измерений отношений $F1s/C1s$, $F2s/C1s$ и компонентного анализа. Адаптировано из [21, 22].

пленки методом выдувной экструзии. На рисунке видно существенное уменьшение интенсивности спектральных особенностей, связанных с наличием фтора.

Исследования [21, 22] интересны также и попыткой проведения компонентного анализа $C1s$ -спектров. Вклад фторметиновых групп визуально не наблюдался вследствие невысокого разрешения прибора при используемой энергии пропускания. Этот факт, как и недооцененное авторами влияние вторичных химических сдвигов на энергию связи $C1s$ -электронов CH_2 -групп, вызывает сомнение в точности результатов компонентного анализа. Тем не менее компонентный анализ позволяет провести независимую оценку величины F/C при различных экспозициях и сравнить их с данными, полученными из отношений $F1s/C1s$ и $F2s/C1s$.

Полученные результаты представлены на рис. 13. Из рисунка следует, что при малых экспозициях величины относительной атомной концентрации F/C , измеренные тремя независимыми способами, достаточно близки, однако по мере дефторирования все больше различаются, свидетельствуя о возникновении и увеличении градиента концентрации фтора по глубине. Причиной возникновения градиента, вероятно, является уменьшение количества дефторизирующих пленку ПВДФ фотонов по мере проникновения излучения вглубь вещества. Поэтому средняя концентрация остаточного фтора тем больше, тем больше толщина анализируемого слоя.

Из данных, представленных на рис. 13, следуют, по меньшей мере, три важных вывода. Во-пер-

вых, близость величин F/C , измеренных при малых экспозициях из отношений интегральных интенсивностей $F1s/C1s$ и $F2s/C1s$, подтверждает пропорциональность эффективной длины пробега и, следовательно, глубины анализируемого слоя ПВДФ кинетической энергии эмитированных электронов. Во-вторых, оказалось, что даже весьма приблизительный компонентный анализ дает при малых экспозициях почти такую же величину F/C . В-третьих, при длительных экспозициях величина F/C , измеренная из отношения интегральных интенсивностей $F1s/C1s$ и характеризующая среднюю концентрацию фтора в наиболее близком к поверхности слое вещества, меньше, чем величина F/C , измеренная из $F2s/C1s$. Это полностью соответствует упомянутым выше классическим бугеровским представлениям о поглощении излучения веществом. Отметим, однако, что компонентный анализ, для которого необходима регистрация только одного, а именно $C1s$ -спектра, при длительных экспозициях дает наибольшее значение F/C . Этот факт не укладывается в предыдущие логические построения, поскольку кинетическая энергия $C1s$ -электронов при фотоэффекте больше, чем $F1s$, но меньше, чем $F2s$ -электронов.

Связано ли это несоответствие с неточностями компонентного анализа в [21, 22] либо является закономерностью? Экспериментальные спектры электронов $C1s$, $F1s$ и $F2s$, полученные при долговременных измерениях серии 3, и результаты компонентного анализа $C1s$ -спектров, специально измеренных с лучшим разрешением при энергии пропускания 70 эВ [14], позволяют проверить воспроизводимость этого результата. Основные характеристики оборудования и условия проведения данного эксперимента описаны выше. На рис. 14 представлена кинетика уменьшения величины F/C , измеренной теми же тремя способами. Использованы те же обозначения, что на рис. 13. Из сравнения рис. 13 и 14 следует качественное согласие результатов измерений серии 3 и [21, 22], проявляется кажущееся нелогичным поведение кинетической кривой, полученной из компонентного анализа.

Возможное объяснение этого явления приведено в [21, 22]. При измерении кинетики уменьшения содержания фтора из отношения интегральных интенсивностей $F1s/C1s$ и $F2s/C1s$ учитывают, что отношения эффективных длин свободного пробега $F1s$, $F2s$ и $C1s$ фотоэлектронов различны. Однако рассчитать изменение эффективной длины пробега в процессе дефторирования практически нельзя, возможна лишь качественная оценка влияния этого эффекта на результат измерения. На самом деле модификация плотности образца неоднородна по глубине. $F1s$ -электроны эмитируют из наиболее близкого к поверхности слоя полимера, который имеет

наименьшую плотность вследствие более сильного дефторирования. Поэтому их длина свободного пробега увеличивается при облучении быстрее, чем F2s-электронов. Эффективная длина пробега C1s-электронов увеличивается с промежуточной скоростью. Совокупность этих эффектов приводит к переоценке содержания фтора, измеряемого из отношения интенсивностей F1s/C1s и, наоборот, к его недооценке при измерении, основанном на отношении F2s/C1s. Эти отклонения от истинного среднего содержания фтора в двух анализируемых приповерхностных слоях различной толщины нарастают с увеличением экспозиции.

В справедливости такого достаточно разумного объяснения можно было бы убедиться, если бы при увеличении экспозиции наблюдался монотонный рост интенсивности C1s-спектра. Однако в процессе эксперимента обнаруживаются лишь немонотонные колебания этой величины с отклонениями от среднего значения порядка 15% в большую и меньшую стороны. Эти колебания могут быть связаны с различными факторами. Конкурирующее влияние на плотность вещества оказывает уменьшение расстояний между атомами углерода в цепочке за счет образования кратных связей. Этот же эффект приводит к изменению морфологии поверхности [17, 21]: после 7200 мин облучения первоначально прозрачная и абсолютно плоская пленка становится неравномерно коричневой и гофрированной. Наиболее интенсивно окрашенный край образца даже скрутился в виде свитка и треснул перпендикулярно оси скручивания приблизительно посередине. Вогнутая поверхность скрутки была обращена в сторону источника излучения, что свидетельствует об образовании на ней более коротких кратных связей углерод–углерод. Гофрировка способна существенно влиять на интенсивность C1s-спектра за счет затенения отдельных участков пленки, а также за счет воспрепятствования попаданию фотоэлектронов на входную щель анализатора. Нельзя исключить и постепенное изменение мощности излучения при включении рентгеновского источника за счет разогрева алюминиевого анода.

3. ПРИМЕНЕНИЕ РФЭС И ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МОДИФИКАЦИИ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ УГЛЕРОДА ПРИ РАДИАЦИОННОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ПВДФ

Дефторирование ПВДФ под воздействием излучения, регистрируемое в многочисленных РФЭС-экспериментах, сопровождается, как показано в [16], эмиссией водорода и фтористого водорода без разрыва связей углерод–углерод в

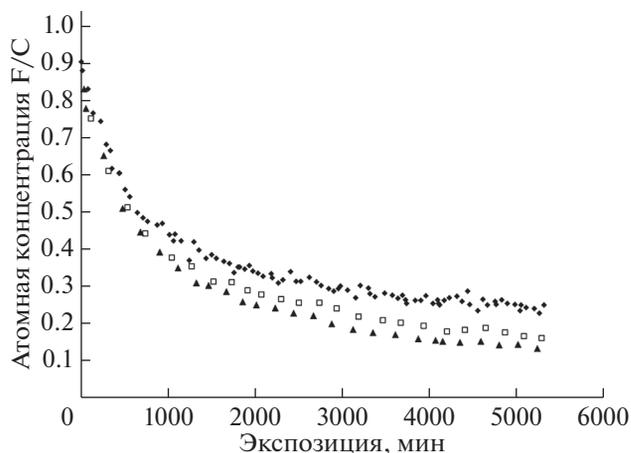


Рис. 14. Зависимости относительной атомной концентрации фтора от продолжительности облучения пленки ПВДФ Кунар (серия 3). Символы \blacktriangle , \square , \blacklozenge демонстрируют кинетику уменьшения величин F/C, полученных, соответственно, из результатов измерений отношений F1s/C1s, F2s/C1s и компонентного анализа.

цепочечном скелете полимера. Это позволяет обозначить обсуждаемый процесс терминами “радиационное дегидрофторирование”, “радиационная деградация” или “радиационная карбонизация”. Радиационная карбонизация наиболее приемлема с химической точки зрения, поскольку отражает увеличение доли углерода в облучаемых образцах. Кратные связи, образующиеся в дегидрофторированных фрагментах цепей, и межцепочечные шивки изменяют характерный для ПВДФ sp^3 -тип гибридизации валентных электронов атомов углерода. В результате реальный облученный полимер может оказаться сложной комбинацией углеродистых структур [16]. Так как именно тип гибридизации определяет структуру и многие физико-химические свойства углеродсодержащих объектов [42], очень важно с точки зрения и теории, и практики разрабатывать методы и методики идентификации и мониторинга состояния валентной оболочки атома углерода. Некоторые перспективы в этом плане имеет анализ спектров электронной эмиссии [32].

Надежная идентификация возможна при сравнении со спектрами, форма которых характерна для определенного типа гибридизации. Такими, например, являются C1s- и оже-спектры сильно ориентированного пиролитического графита (СОПГ) — чистого углерода с sp^2 -типом гибридизации валентных электронов. В общем случае необходим комплексный анализ формы спектров эмиссии всех групп электронов углерода, в том числе и менее интенсивной валентной полосы.

На рис. 15 представлены оригинальные C1s-спектры СОПГ, полиэтилена и пленки ПВДФ,

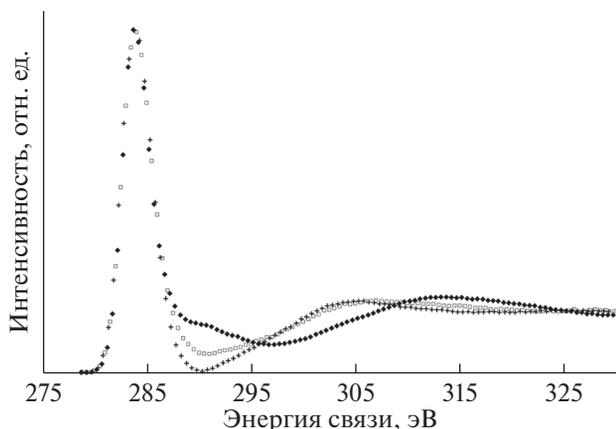


Рис. 15. $C1s$ -спектры СОПГ (◆), полиэтилена (+) и карбонизированной AlK_{α} -излучением в течение 9000 мин пленки ПВДФ (карбиноида – □).

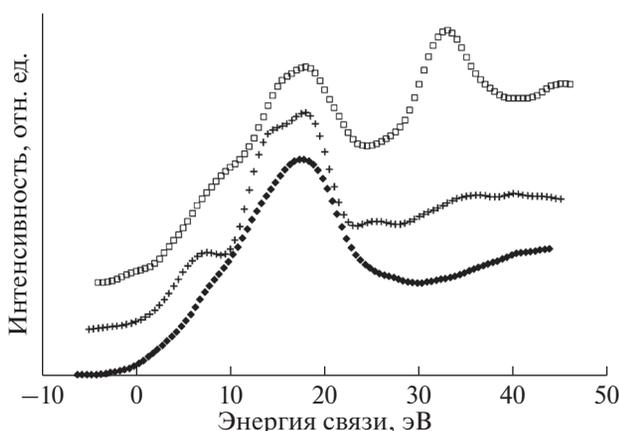


Рис. 16. Спектры валентных электронов СОПГ (◆), полиэтилена (+) и карбонизированной в течение 9000 мин AlK_{α} -излучением пленки ПВДФ (карбиноида – □).

карбонизированной AlK_{α} -излучением в течение 9000 мин (серия 5) в спектрометре ЭС ИФМ-4. Для краткости этот материал условно назовем карбиноидом. Относительную атомную концентрацию остаточного фтора F/C на поверхности этого вещества измеряли из отношения площадей под пиками $F1s/C1s$ и $F2s/C1s$. Она составила, соответственно, 0.039 и 0.070. Это означает, что в пределах анализируемого приповерхностного слоя пленки не более 7% атомов углерода могут быть связаны с одним атомом фтора и не более 3.5% – с двумя. Так как углеродный скелет полимера не претерпевает разрывов [16], межцепочечные сшивки с формированием тетраэдрической конфигурации вряд ли возможны. Иными словами, оказывается, что гибридизация валентных электронов не менее 96% атомов углерода отлична от sp^3 .

Для удобства сравнения спектры выравнены по положению главного максимума и нормированы на его высоту. Ширина на половине высоты главного пика во всех трех спектрах одинакова, что свидетельствует об однородности электростатического заряда поверхностей полиэтилена и карбиноида. Из рисунка видно, что наибольшие отличия спектра СОПГ наблюдаются в области сателлита неупругих энергетических потерь. Они связаны с наличием в графите подвижных π -электронов, характерных для sp^2 -гибридизованного состояния. В то же время $C1s$ -спектры карбиноида и полиэтилена очень схожи, а наблюдаемые между ними отличия определенно могут быть связаны с вкладом остаточных дифторметиленовых и фторметиновых групп вследствие неполноты дегидрофторирования ПВДФ.

Таким образом, если бы интерпретировали данные, имея только $C1s$ -спектры, то пришлось бы предположить, что гибридное состояние валентных электронов атомов карбонизированного образца и полиэтилена одно и то же – sp^3 . Однако такое предположение противоречит вкладу CF-групп в тонкую структуру $C1s$ -спектров. Отличие доминирующего типа гибридизации карбиноида от sp^3 выявляется при анализе формы спектров валентных электронов этих же трех углеродистых объектов, представленных на рис. 16. На этом рисунке спектр карбиноида радикально отличается по форме от спектра полиэтилена, но весьма напоминает спектр графита. Небольшие отличия спектров карбиноида и графита можно вполне объяснить вкладом в первый из них фотоэлектронов $F2p$ и $F2s$ [43], но это, как следует из последующего рассмотрения, отнюдь не означает, что валентные электроны атомов карбиноида находятся в sp^2 -гибридизованном состоянии.

Форма спектра валентных электронов исходного ПВДФ, к сожалению, не позволяет судить о типе гибридизации $2s$ - и $2p$ -электронов углерода вследствие существенного вклада эмиссии из $F2p$ -состояний, а также $F2s$ -фотоэлектронов, возбужденных фотонами $AlK_{\alpha,3,4}$. При радиационной карбонизации этот вклад постепенно убывает, как показано на рис. 17.

Перейдем к рассмотрению результатов оже-спектроскопии. Оже-спектр углерода является самосверткой валентных состояний p -симметрии, форма которой осложнена многоэлектронными эффектами [44, 45]. Данные экспериментов по оже-спектроскопии обычно принято представлять в виде первой производной интенсивности эмиссии по кинетической энергии, чтобы лучше выявлять нюансы довольно бесструктурного профиля спектра. В литературе существует и другой подход, основанный на сопоставлении интегрального экспериментального спектра с самосвертками парциальных валентных состояний

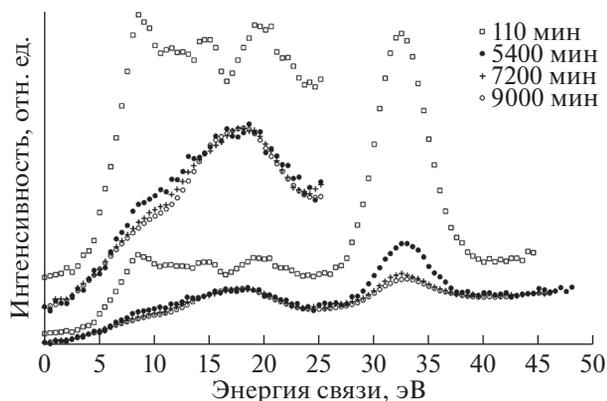


Рис. 17. Модификация формы спектров валентных электронов пленки ПВДФ Купаг под воздействием AlK_{α} -излучения различной продолжительности. В интервале значений энергии связи 0–25 эВ для лучшей визуализации различий спектры представлены также и в масштабе, увеличенном по вертикали.

симметрии s и p . К сожалению, в большом количестве таких исследований (например, [46, 47]) игнорируется физическая невозможность самосвертки $\pi^*\pi$ -состояний в случае графита, совершенно очевидная вследствие локальной природы оже-эффекта и наличия единственного π -электрона на атом [48]. Тем не менее достоверно показано, что спектры оже-эмиссии атомов углерода ($SKVV$) имеют специфические особенности, позволяющие различать sp^2 - и sp^3 -гибридизированные состояния [46, 47, 49].

На рис. 18 к первым производным оже-спектров углерода СОПГ, полиэтилена и карбиноида добавлена производная $SKVV$ -спектра исходного ПВДФ Купаг. Для удобства сравнения спектры совмещены по энергетическому положению положительного экстремума, а нормированы на величину амплитуды отрицательного экстремума. На рис. 18 хорошо заметны два радикально различающихся параметра формы первых производных $SKVV$ -спектров СОПГ и остальных углеродистых материалов: энергетический зазор между положительным и отрицательным экстремумами и ширина отрицательной особенности, доминирующей в дифференциальном оже-спектре. Оба параметра явно больше в случае графита. Первый из них предложен в качестве характеристики типа гибридизации в [49]: он оказался для алмаза, полиэтилена [49] и исходного ПВДФ равен ~ 13.5 , а для СОПГ – ~ 20 эВ [17, 49]. Для характеристики ширины доминирующей отрицательной особенности авторы [17, 21] предложили использовать длину горизонтального отрезка, заключенного между ее ветвями на половине амплитуды интенсивности спектра. На рис. 19 представлена схема

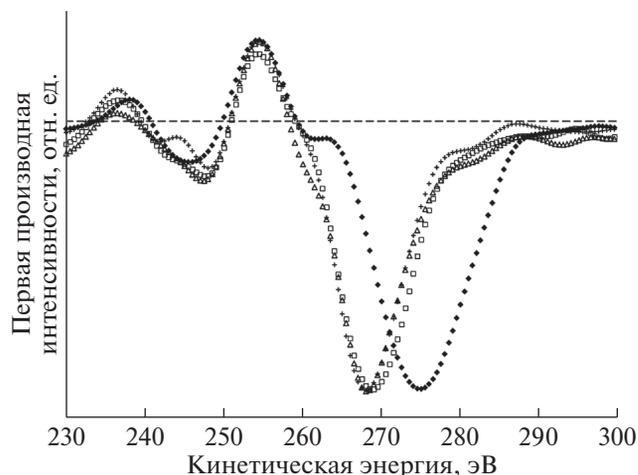


Рис. 18. Первые производные оже-спектров СОПГ (\blacklozenge), полиэтилена (+), исходной пленки ПВДФ (\triangle) и карбонизированной пленки ПВДФ, облученной в течение 9000 мин AlK_{α} -фотонами (карбиноида – \bullet). Штриховой линией обозначена нулевая линия.

измерения обоих параметров (соответственно, Δ и H).

Все приведенные на рис. 15–18 данные получены при энергии пропускания 320 эВ. Их комплексный анализ свидетельствует о возможности идентификации графитоподобного (спектры $C1s$ и $SKIV$) и алмазоподобного (спектр валентной полосы) характера упорядочения углерода, однако не позволяет сделать однозначный вывод о гибридном состоянии валентных электронов в атомах материала, который предварительно назван карбиноидом. Спектры электронной эмиссии этого вещества не имеют явных особенностей, характерных для sp^2 - и sp^3 -гибридизированных со-

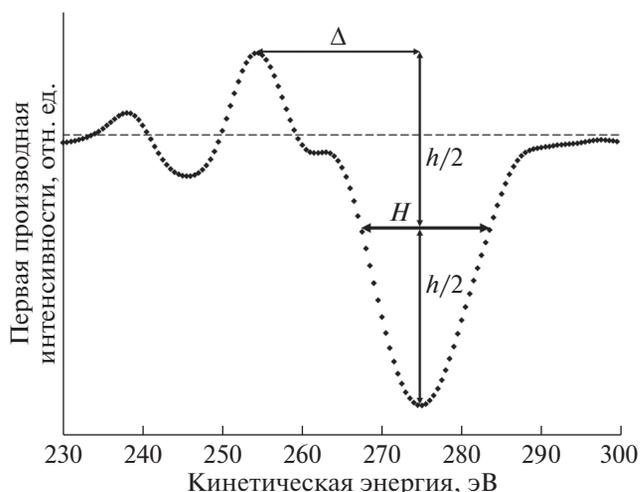


Рис. 19. Схема измерения параметров Δ и H дифференциальных оже-спектров на примере спектра СОПГ. Штриховой линией обозначена нулевая линия.

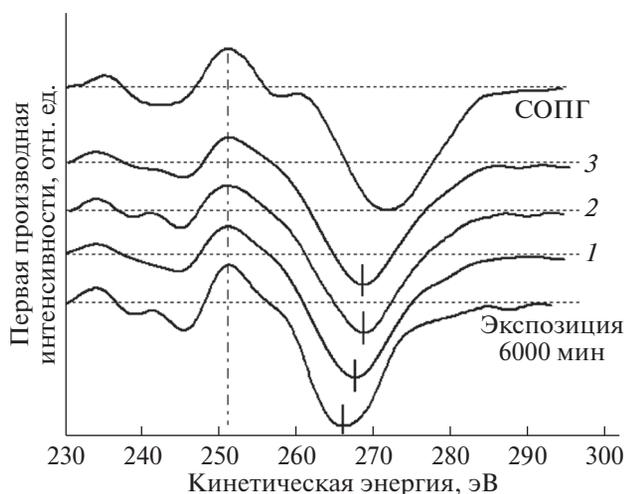


Рис. 20. Первые производные SKVV-спектров карбонизированного образца, облученного фотонами в течение 6000 мин, подвергнутого последующей ионной бомбардировке до доз 1.1 (1), 3.9 (2) и $9.6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (3). Для сравнения также приведен спектр СОПГ. Адаптировано из [17, 21, 22].

стояний углерода. Поэтому можно с некоторой долей осторожности предположить существование в нем атомов углерода, упорядоченных в цепочки. В этой связи название “карбиноид” вполне уместно.

Для решения проблемы идентификации строения вещества, синтезированного на поверхности пленки ПВДФ Кунаг при длительном облучении фотонами мягкого рентгеновского облучения, авторы [17, 21] предложили интересную идею, основанную на общепризнанном представлении о более высокой термодинамической устойчивости при обычных условиях форм углерода sp^2 -типа [42]: если новый синтезированный углеродистый материал с заранее неизвестными типами гибридизации электронов подвергнуть бомбардировке ионами, то, вероятнее всего, некоторая часть атомов перейдет в более устойчивое и легче идентифицируемое sp^2 -состояние.

При проведении экспериментов серии 4 пленки ПВДФ Кунаг карбонизировали AlK_{α} -излучением в течение 7200 мин в спектрометре ЭС ИФМ-4 [17, 21, 22]. Относительную атомную концентрацию остаточного фтора F/C на поверхности пленки определяли с использованием отношения площадей под пиками F1s/C1s и F2s/C1s. Она составляла, соответственно, 0.043 и 0.078 после завершения облучения фотонами.

Переход валентных оболочек атомов углерода в новое гибридное состояние приводит к изменению параметров Δ и H дифференциальных оже-спектров. При экспозиции пленки в течение 1000–1200 мин оба параметра монотонно возрастают, соответственно, от 13.7 до 15.1 и от 11 до

12.6 эВ, а при дальнейшем облучении практически не меняются. Данные изменения параметров, по-видимому, отражают уменьшение количества атомов углерода в sp^3 -состоянии.

Затем облученная фотонами поверхность образца подвергалась дополнительному облучению расфокусированным пучком ионов Ar^+ энергией ~ 1 кэВ и плотностью тока 6 мА/м^2 . Четыре последовательные дозы бомбардировки составляли 0.2, 1.1, 3.9 и $9.6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Относительная атомная концентрация остаточного фтора на поверхности пленки после максимальной дозы бомбардировки, измеренная из отношений F1s/C1s и F2s/C1s, стала еще меньше (соответственно, 0.025 и 0.05).

Ионная бомбардировка приводит к изменению формы спектров электронной эмиссии. На рис. 20 представлены первые производные SKVV-спектров карбонизированного образца, облученного фотонами в течение 6000 мин, а затем после дальнейшего облучения до 7200 мин, подвергнутого ионной бомбардировке дозами 1.1, 3.9 и $9.6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Для сравнения также приведен спектр СОПГ. При увеличении дозы до $3.9 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ параметры Δ и H возрастают сходным образом до 17.6 и 14.8 эВ соответственно и остаются приблизительно такими же при дозе $9.6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, не достигая значений ~ 20 и ~ 16 эВ, характерных для СОПГ.

Непосредственное сравнение C1s-спектров этого образца до и после ионной бомбардировки оказалось затруднительным. Вследствие изменения конструкции держателя образца для обеспечения доступа ионов к исследуемой поверхности пленка стала заряжаться неоднородно, что приводило к уширению спектральных линий. Тем не менее, поскольку данное уширение осталось постоянным и не зависело от дозы, оказалось возможным проанализировать модификацию формы спутников C1s-линии при увеличении дозы. Результаты такого анализа графически представлены на рис. 21. Как и в случае оже-спектров, заметны небольшие, но явные признаки увеличения концентрации атомов углерода с sp^2 -типом гибридизации валентных состояний: увеличение интенсивности спектра в области так называемого π -плазмона и сдвиг максимума широкого $\pi + \sigma$ -плазмона в сторону больших значений энергии связи. Отметим, что первый из них проявляется даже несмотря на уменьшающуюся при бомбардировке концентрацию остаточных диформетиленовых и фформетиленовых групп, C1s-электроны которых дают вклад в эмиссию при тех же значениях энергии связи. Поскольку, как отмечалось выше, признаки sp^3 -гибридизации отсутствуют в спектрах валентных электронов карбонизированного фотонами вещества, увеличение числа атомов углерода в sp^2 -состоянии при бомбардировке ионами, вероятнее всего, проис-

ходит за счет атомов в состоянии sp , т.е. характерных для одномерного характера упорядочения.

Очевидные свидетельства различного гибридного состояния атомов углерода после радиационной карбонизации AlK_{α} -фотонами (серия 3) и ионами аргона (серии 7, 8, табл. 2) также получены в [33]. Две независимые серии бомбардировок ионами проведены со ступенчатым нарастанием дозы в одинаковом дозовом интервале, но с разным количеством ступеней, соответственно, восемь и десять, и различной общей продолжительностью экспериментов. Максимальная кумулятивная доза $4.5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ была одинакова в обеих сериях. РФЭС и СКВИ-спектры измеряли в промежутках между бомбардировками так же, как в серии 3. Проведение независимых измерений в сериях 7 и 8 было связано с необходимостью надежного выявления принципиальных отличий результатов двух воздействий разных типов на полимерную пленку. Измерения показали, что дефторирование поверхности исследуемых пленок вызывают оба воздействия, но валентные состояния атомов углерода в карбонизированных слоях различны.

На рис. 22 представлены спектры валентных электронов, полученных почти в самом конце экспериментов серий 3 (экспозиция 5276 мин), а также 7 и 8 (максимальная доза). Относительные атомные концентрации фтора F/C, измеренные из отношений площадей F1s/C1s и F2s/C1s равны, соответственно, 0.135 и 0.164 (серия 3), 0.068 и 0.105 (серия 7), 0.071 и 0.105 (серия 8). Визуальное сравнение интенсивностей F2s-пигов (~33 эВ, рис. 22) показывает, что содержание остаточного фтора действительно больше в случае воздействия фотонов, а в двух сериях ионной бомбардировки практически одинаково.

Спектры, снятые при завершении серий 7 и 8, очень похожи по форме, и это характерно не только для валентных полос. Несмотря на различия условий проведения экспериментов этих серий, формы спектров эмиссии одинаковых групп электронов при максимальной дозе бомбардировки практически идентичны. Поэтому, чтобы не усложнять рис. 22 и 23, на них приведены спектры эмиссии, соответственно, электронов C1s и СКВИ, полученных при завершении серий 3 и 8. Кроме того, на рис. 24 добавлена первая производная по кинетической энергии СКВИ-спектра исходного ПВДФ Кунаг. Все спектры (рис. 22–24) получены при энергии пропускания анализатора 320 эВ. На рис. 23 лучше, чем на рис. 21, проявляются спектральные особенности, характерные для sp^2 -состояния атомов углерода: в случае ионной бомбардировки наблюдается как увеличение интенсивности C1s-спектра в области π -плазмена несмотря на меньшую концентрацию остаточных групп CF_2 и CF , так и сдвиг максимума сател-

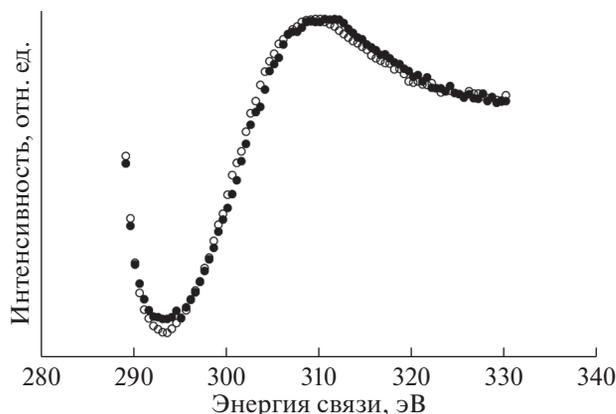


Рис. 21. Спектры сателлитов C1s-линий образца пленки ПВДФ Кунаг, карбонизированной фотонами в течение 7200 мин, после ионной бомбардировки до доз 1.1 (○) и $9.6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (●). Для удобства визуального сравнения спектры предварительно выравнены по энергетическому положению главных максимумов C1s-линий (не показаны).

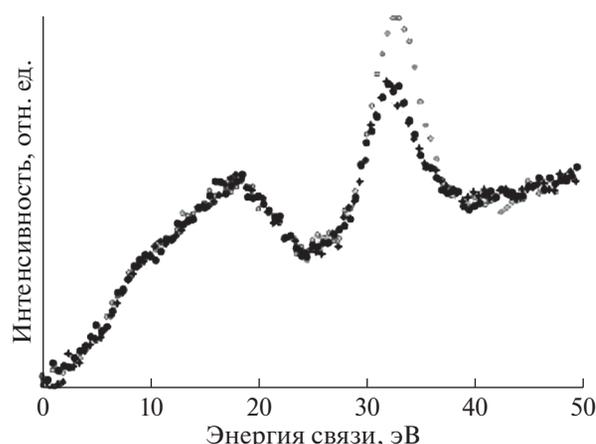


Рис. 22. Спектры валентных электронов, полученных при завершении измерений серий 3 (○), 7 (+) и 8 (●).

лита C1s-линии в сторону больших значений энергии связи. Спектральные данные об оже-эмиссии углерода (рис. 24) также свидетельствуют об увеличении содержания sp^2 -гибридизированных атомов после ионной бомбардировки и хорошо согласуются с результатами [17, 21, 22], детально описанными выше. Действительно, карбонизация пленки AlK_{α} -фотонами приводит к некоторому росту параметров Δ и H первых производных спектров, а воздействие ионной бомбардировки на их увеличение оказывается еще более существенным [33].

Таким образом, анализ всей совокупности результатов, полученных в [17, 21, 22, 33], приводит к выводу о формировании на поверхности ПВДФ при воздействии фотонов мягкого рентгеновско-

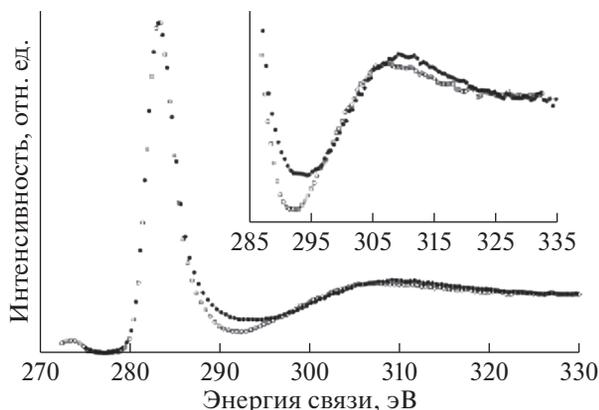


Рис. 23. Спектры $C1s$ -электронов, полученные при завершении измерений серий 3 (○) и 8 (●). На вставке области сателлитов представлены в увеличенном виде для наглядности.

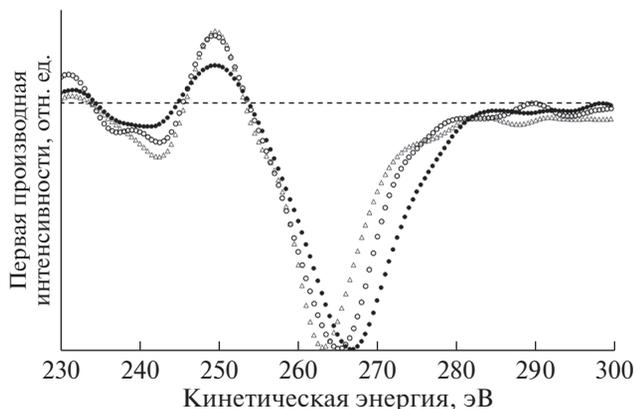


Рис. 24. Первые производные $SKIV$ -спектров, полученные при завершении измерений серий 3 (○) и 8 (●), а также исходного ПВДФ Кунар (Δ). Штриховой линией обозначена нулевая линия.

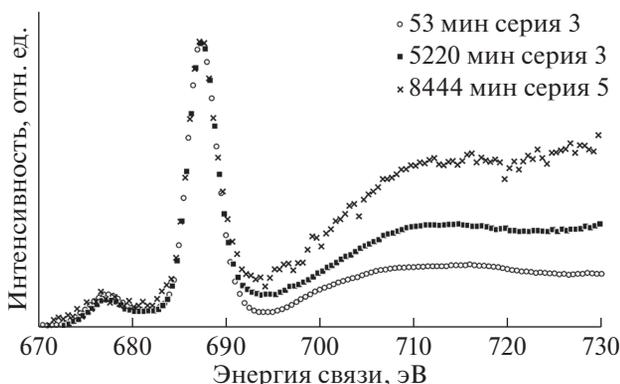


Рис. 25. Спектры $F1s$ -электронов пленки ПВДФ Кунар на различных стадиях радиационной карбонизации при облучении AlK_{α} -фотонами.

го излучения одномерных углеродных структур. В настоящее время возможна лишь косвенная и весьма приблизительная количественная оценка их содержания в доступном для анализа приповерхностном слое, основанная на измерении концентрации остаточного фтора. Тем не менее само существование таких цепочек, состоящих только из углерода, можно считать принципиально доказанным, поскольку ионная бомбардировка приводит к частичному переходу атомов в термодинамически более устойчивое sp^2 -гибридизованное состояние. Наиболее вероятным механизмом такого перехода представляются межцепочечные сшивки, инициируемые ударным воздействием ионов.

4. МОДЕЛИ РАДИАЦИОННОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ПВДФ

4.1. Неоднородность распределения остаточного фтора по глубине

Как уже отмечалось выше, концентрации фтора, измеренные с использованием отношений площадей под спектрами $F1s/C1s$ и $F2s/C1s$, при воздействии на пленку ПВДФ фотонов мягкого рентгеновского излучения при малых экспозициях близки. По мере увеличения экспозиции они монотонно убывают с различной скоростью. Это свидетельствует о возникновении и увеличении неоднородности распределения остаточного фтора по глубине анализируемого слоя, что может быть связано с поглощением фотонов веществом полимера.

В ряде исследований [33, 50–52] было обнаружено еще одно свидетельство данного явления: изменение соотношения между интенсивностями $F1s$ -линии и ее сателлита неупругих потерь. На рис. 25 представлены спектры $F1s$ -электронов пленки ПВДФ Кунар на различных стадиях радиационной карбонизации. Для удобства визуального сравнения спектры выравнены по энергетическому положению и высоте главных максимумов. Из рисунка видно, что интенсивность сателлита по отношению к интенсивности $F1s$ -линии возрастает с увеличением экспозиции, т.е. с уменьшением содержания остаточного фтора.

Этот эффект, как показывает анализ данных многочисленных серий экспериментов, носит монотонный характер и обусловлен тем, что чем глубже от поверхности находится эмитирующий атом, тем больше вероятность неупругого взаимодействия фотоэлектронов с электронами твердого тела в процессе транспорта к поверхности. Равномерное уменьшение концентрации фтора, например, в два раза, в доступном для анализа слое глубиной L приведет к уменьшению вдвое интегральной интенсивности как $F1s$ -пика, так и сателлита. Теперь предположим, что верхняя

часть этого поверхностного слоя глубиной $L/2$ не содержит атомов фтора, а в более глубокой оставшейся части (также $L/2$) концентрация фтора не изменилась по сравнению с исходной пленкой. В этом случае интегральная интенсивность всего F1s-спектра уменьшится также в два раза, но интенсивность самого F1s-пика уменьшится больше, чем в два раза, а интенсивность сателлита — меньше, чем вдвое, вследствие увеличения вероятности неупругих потерь. Поэтому отношение интенсивности сателлита к интенсивности линии будет возрастать.

Раздельное измерение интегральных интенсивностей (площадей под пиками) F1s-линии и ее сателлита вряд ли может дать надежные результаты, что связано с неоднозначностью процедуры выделения этих составляющих из спектров, форма которых, как видно из рис. 25, постоянно меняется. Более определенную качественную информацию об эволюции распределения атомов фтора по глубине в процессе поверхностной карбонизации полимера дает зависимость отношения интенсивности сателлита в точке на фиксированном энергетическом расстоянии (25 эВ от положения максимума F1s к величине этого максимума ($I_{\text{sat}}/I_{\text{F1s}}$)) от концентрации F/C. Эта зависимость представлена на рис. 26. Чтобы не перегружать рисунок, взяты данные, полученные при измерениях лишь 3, 5, 7 и 8 серий. Однако полученная зависимость оказалась универсальной не только для кинетики радиационной карбонизации ПВДФ Кунаг, но и множества других многократно исследованных пленок ПВДФ. Относительная атомная концентрация F/C измерена с использованием отношения площадей под пиками F1s/C1s. Хотя уменьшение содержания остаточного фтора по мере карбонизации имеет очевидную тенденцию к насыщению (рис. 7, 8, 10, 13, 14), оно приводит, как видно из рис. 26, к все более резкому увеличению относительной интенсивности сателлита F1s-линии.

Штриховая линия на рис. 26 демонстрирует результаты полуколичественного моделирования обсуждаемой зависимости. Учитывая экспоненциальный характер поглощения излучения веществом, можно предположить, что относительная атомная концентрация остаточного фтора $n_F(x)$ в слое вещества бесконечно малой толщины на глубине x выражается следующим соотношением [51, 52]:

$$n_F(x) = c + (n_0 - c) \exp(-\chi x),$$

где c — концентрация фтора в исходном ПВДФ, равная единице в случае идеальной структуры, n_0 — она же на поверхности исследуемой пленки ($x = 0$), χ — коэффициент поглощения пленкой дегидрофторирующего излучения. Из данного уравнения следует, что в исходной пленке содер-

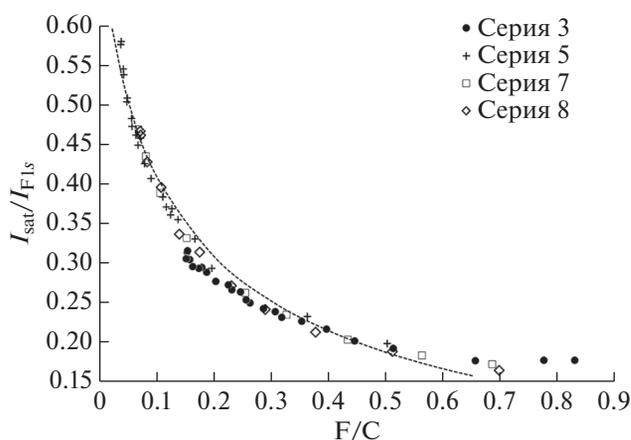


Рис. 26. Зависимость отношения $I_{\text{sat}}/I_{\text{F1s}}$ интенсивности F1s-спектра в точке сателлита (25 эВ выше положения главного максимума) к величине главного максимума от концентрации остаточного фтора F/C. Точки — эксперимент, штриховая линия — результат модельного расчета.

жится постоянное количество атомов фтора и углерода на любом расстоянии x от поверхности, т.е. $n_F(x) = n_0 = c$. Величина n_0 равна c лишь в случае необлученного ПВДФ и монотонно уменьшается с увеличением экспозиции. При $n_0 < c$ на любой глубине $n_F(x) > n_0$ и стремится к единице при увеличении x .

Средняя относительная атомная концентрация остаточного фтора в анализируемом слое толщиной L

$$\frac{F}{C} = c - \frac{c - n_0}{\chi L} [1 - \exp(-\chi L)]$$

соответствует относительной атомной концентрации фтора, экспериментально измеренной с учетом отношений интегральной интенсивностей спектров F1s/C1s или F2s/C1s. Прямое использование этого соответствия затруднено вследствие неопределенности характера изменения плотности модифицируемой излучением пленки и, соответственно, зависимости параметров L и χ от n_0 . Тем не менее в качестве первого приближения допустим, что длина свободного пробега фотоэлектронов в веществе и, следовательно, величина L ограничена их неупругими взаимодействиями с валентными электронами атомов, оказавшихся в непосредственной близости от траектории их переноса к поверхности. Поэтому разумно предположить, что величина L обратно пропорциональна концентрации валентных электронов углерода и оставшихся в равных количествах [14] водорода и фтора:

$$L = K / (4 + 8n_F).$$

Коэффициент поглощения AlK_α -излучения веществом ПВДФ можно приближенно оценить, усреднив известные данные для политетрафторэтилена и полиэтилена ($2.2 \times 10^5 \text{ м}^{-1}$ [51]). Однако такая величина оказывается слишком малой для объяснения разницы значений F/C, измеряемых с использованием отношений интенсивностей F1s/C1s и F2s/C1s. В частности, для объяснения данных, полученных при завершении измерений серии 3, необходима величина $\chi = 6 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$. Предположение о решающей роли вторичных электронов фильтрующей фольги в формировании концентрационного профиля остаточного фтора по глубине, высказанное в [51], опровергается результатами специально проведенного более позднего эксперимента [33]. Вполне возможно, что величина χ определяется поглощением характеристических FK_α -фотонов, энергии которых достаточно для фотоионизации атомов углерода, либо иными вторичными процессами, также инициирующими элиминирование HF. В модельном полуколичественном расчете зависимости отношения $I_{\text{sat}}/I_{\text{F1s}}$ от содержания остаточного фтора, результат которого представлен штриховой линией на рис. 26, для упрощения вычислений параметр χ предполагали равным $6 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$ и постоянным, поскольку вариации параметра χ в достаточно широких пределах не оказывают воздействия на общий характер зависимости.

Если выделить слой вещества бесконечно малой толщины dx , находящийся на расстоянии x от поверхности, то число фотоэлектронов $dN(x)$, вылетевших из данного слоя в направлении входной апертуры анализатора, пропорционально $An_F(x)Sdx$, где A – безразмерный коэффициент, зависящий от интенсивности фотонов, их энергии и, соответственно, вероятности фотоионизации F1s-оболочки, а S – площадь поверхности образца, с которой происходит эмиссия регистрируемых спектрометром электронов.

Интегрируя данное выражение, получаем, что общее число F1s-электронов N , вылетевших из приповерхностного слоя толщиной L , пропорционально $ALS(c + n_0)(\exp(-\chi L) - 1)/\chi$, или после сокращения на площадь анализируемого слоя и постоянную A :

$$N \sim cL + (c - n_0)(\exp(-\chi L) - 1)/\chi.$$

Число фотоэлектронов $N'(x)$, вылетевших из того же слоя dx и потерявших при этом энергию, пропорционально $\alpha x An_F(x)Sdx$, где α – коэффициент, равный вероятности потери фотоэлектронном энергии при прохождении слоя вещества единичной толщины. Интегрируя данное выражение по толщине слоя L , из которого могут вылететь основные электроны фтора, получаем после аналогичного сокращения:

$$N' \sim \alpha \left\{ \frac{cL^2}{2} - (c - n_0)[1 - \exp(-\chi L)(1 + \chi L)]/\chi^2 \right\}.$$

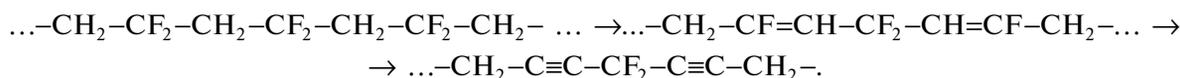
Экспериментальные значения отношения $I_{\text{sat}}/I_{\text{F1s}}$ сравнивали с расчетными величинами $N'/(N - N')$. При определенных постоянных значениях $\alpha = 2.5 \times 10^8 \text{ м}^{-1}$, $\chi = 6 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$ и $K = 1.5 \times 10^{-8}$ м данная простейшая математическая модель неплохо согласуется с экспериментальной зависимостью (рис. 26). Расчетные значения L увеличиваются от 0.83 до 3.6 нм при уменьшении параметра n_0 от 1 до 0.02. Таким образом, простая математическая модель, предполагающая монотонный экспоненциальный характер убывания содержания остаточного фтора с глубиной при радиационном дегидрофторировании, дает достаточно разумное согласие с экспериментальными данными. Тем не менее вопрос об аномально большой величине поглощения дегидрофторированного излучения веществом пленки остается открытым.

Также вызывает удивление и требует дополнительного изучения факт, что характер распределения фтора по глубине не зависит от того, фотоны (серии 3, 5) или ионы (серии 7, 8) используются для радиационной карбонизации. Из рис. 26 видно, что все экспериментальные точки с большой точностью укладываются на одну кривую, отражающую усиление неоднородности распределения атомов фтора по глубине в процессе дефторирования приповерхностного слоя пленки ПВДФ. Само по себе более высокое содержание остаточного фтора в более удаленных от облучаемой или бомбардируемой поверхности слоях вещества вполне предсказуемо. Однако данные, представленные и обсужденные в предыдущих разделах, убедительно свидетельствуют о различном электронном строении и, следовательно, различной структурной организации углерода в слоях пленок, карбонизируемых фотонами и ионами. Из общих соображений ясно, что должна быть различна даже плотность вещества, из которого происходит фотоэмиссия, а значит и эффективная длина свободного пробега фотоэлектронов, т.е. толщина слоя, доступного для анализа методами РФЭС и оже-спектроскопии.

4.2. Кинетика распада групп CF₂ и CF при воздействии излучения

Как следует из предыдущей части данного обзора, с середины 1980-х годов были проведены многочисленные исследования карбонизации ПВДФ в результате облучения фотонами. Тем не менее микроскопический механизм элиминирования фтора до сих пор полностью не изучен. Кинетические исследования могут дать ценную информацию по этой проблеме. Например, в [38] на

основе данных РФЭС была впервые предложена простая математическая модель кинетики одновременного удаления фтора и водорода с поверхности ПВДФ. Она основана на предположении, что удаление фтора из группы CF_2 (CF) возможно лишь в том случае, если она соседствует с группой CH_2 (CH). Именно поэтому уменьшение числа групп CF_2 (CF) за бесконечно малый промежуток



Таким образом, несмотря на хорошее согласие с экспериментальными данными, модель [38] нуждалась в дальнейшем уточнении, поскольку она не учитывала практической невозможности полного удаления фтора. Кроме того, общая продолжительность воздействия AlK_α -фотонов в [38] составляла около 1000 мин, а относительное содержание F/C остаточных атомов фтора по окончании эксперимента – около 0.4. Последующие измерения серии 3 [14] позволили провести более глубокую деградацию ПВДФ и проверить применимость предложенной в [38] модели при меньших значениях F/C. Кроме того, лучшее спектральное разрешение позволило авторам [14] провести деконволюцию пиков C1s на отдельные компоненты, отличающиеся различными химическими сдвигами. Такая обработка, детально описанная выше, дала экспериментальную возможность выявить эволюцию не только групп CF_2 , но и CF (рис. 10).

Изолированные группы CF_2 и CF останутся в пленке при продолжительном облучении, поскольку в ближайшем окружении нет атомов водорода. Содержание этих групп N_∞ вряд ли может существенно меняться в различных экспериментах, проведенных в одинаковых условиях, из-за очень большого количества атомов на поверхности облученного образца, а также из-за статистического усреднения. На этот параметр может влиять различная мощность источников излучения за счет изменения скорости образования изолированных фторсодержащих групп. Таким образом, основное уравнение исходной модели [38] должно быть переписано в таком виде, чтобы включить этот новый параметр (индексы 1 и 2 будут далее использоваться для обозначения параметров, относящихся, соответственно, к группам CF_2 и CF):

$$\frac{\text{CF}_2}{\text{C}} = N_1 + N_{1\infty} = \frac{N_{1(0)}}{1 + k_1 N_{1(0)} t} + N_{1\infty}, \quad (1)$$

где CF_2/C – измеренное экспериментально текущее относительное содержание CF_2 -групп в мо-

времени пропорционально квадрату их текущего общего содержания.

Это предположение, однако, может быть не совсем точным. Даже для идеальной структуры ПВДФ из-за случайного характера взаимодействия фотонов с полимерным остовом на любой стадии карбонизации существует возможность образования изолированных групп CF_2 , CF, CH_2 и CH, например,

мент времени t , N_1 и $N_{1(0)}$ – соответственно, текущее и начальное ($t=0$) содержание тех групп CF_2 , которые смогут когда-либо деградировать, k_1 – постоянная скорости. Хотя уравнение (1) содержит три независимых параметра, их варьирование для достижения соответствия расчетных и экспериментальных данных может происходить в достаточно узких пределах, что делает их оценку достаточно надежной.

На рис. 27 приведены результаты, демонстрирующие кинетику деградации CF_2 -групп. Они получены из компонентного анализа спектров C1s, измеренных в экспериментальных сериях 1, 2 и 3 (маркеры), и расчета по уравнению (1) (штриховые и пунктирные линии). Из рисунка видно, что при подборе для каждой серии определенной совокупности параметров $N_{1\infty}$, $N_{1(0)}$ и k_1 (табл. 4) можно добиться хорошего согласия экспериментальных и расчетных данных.

Проведем краткий анализ результатов, представленных в табл. 4. Отличия параметров $N_{1(0)}$ в разных экспериментах друг от друга и значения 0.5, ожидаемого из структурной формулы ПВДФ,

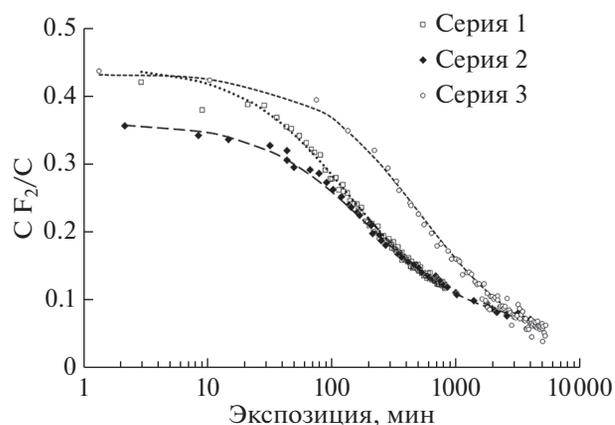


Рис. 27. Сравнение экспериментальных (точки) и расчетных зависимостей (линии) относительной концентрации CF_2 -групп от продолжительности экспозиции в сериях 1, 2 и 3.

Таблица 4. Параметры уравнения (1), при которых достигается наилучшее соответствие экспериментальным результатам серий 1, 2 и 3

№ серии	$N_{1(0)}$	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$N_{1\infty}$
1	0.380	0.019	0.063
2	0.300	0.017	0.060
3	0.412	0.0047	0.024

скорее всего, связаны с неодинаковой продолжительностью времени между включением рентгеновского источника (фактическим началом облучения образца) и регистрацией первого в каждой серии C1s-спектра. Это тем более вероятно, если учесть, что в начале измерений при высокой концентрации фтора дефторирование происходит с максимальной скоростью (рис. 7, 8, 10, 13, 14). В сериях 1 и 2 условия экспериментов были одинаковы, поэтому значения параметров k_1 и $N_{1\infty}$ близки. Меньшая мощность источника в экспериментах серии 3 обусловила существенно меньшие скорости как собственно дефторирования, так и образования изолированных CF₂-групп. Последний фактор демонстрирует принципиальную возможность за счет уменьшения мощности источника глубокого, хотя и более длительного дефторирования полимера. В [38] параметр k_1 равен 0.0043, а существование изолированных групп не учитывали, и, следовательно, параметр $N_{1\infty}$ не вводили. Отметим, что в [38] и при измерениях серии 3 [14] эксперимент проводился в одинаковых условиях, что и обусловило близкие значения k_1 .

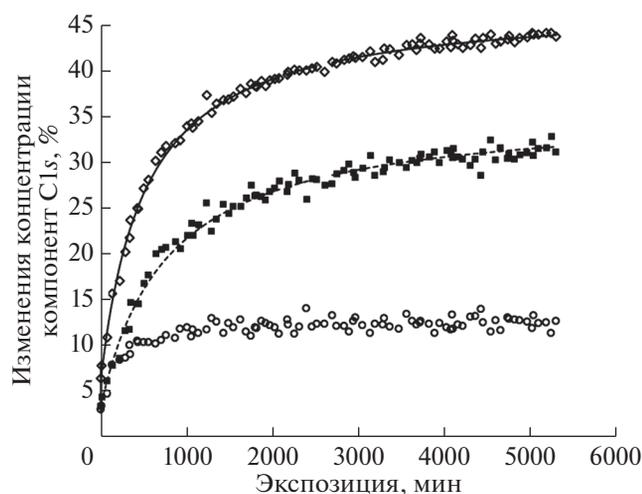


Рис. 28. Зависимости текущего содержания деградированных групп CF₂ (◇), CF (■) и остаточных групп CF (○) от продолжительности облучения AlK_α-фотонами в серии 3. Адаптировано из [14].

Тем не менее, очевидно, что чем меньше в расчетном уравнении варьируемых параметров, тем надежнее окажутся результаты сопоставления с экспериментом. Двухпараметрическое уравнение можно получить, если учесть простым вычитанием текущее содержание не остаточных CF₂-групп, а тех, которые уже деградировали в промежуток времени от нуля (начало сканирования первого в серии спектра C1s) до t :

$$N_1' = N_{1(0)} - N_1 = N_{1(0)} - \frac{N_{1(0)}}{1 + k_1 N_{1(0)} t} = N_{1(0)} \left(\frac{k_1 N_{1(0)} t}{1 + k_1 N_{1(0)} t} \right). \quad (2)$$

Наконец, следует добавить к уравнению (2) небольшое количество CF₂-групп $N_1'(t=0)$, распавшихся перед сканированием первого спектра C1s, но с самого начала рентгеновской экспозиции. Это значение можно легко найти путем вычитания содержания CF₂-групп, полученного из компонентного анализа первого спектра, из величины 0.5, ожидаемой в случае исходной необлученной пленки. Поэтому кинетическое уравнение деградации CF₂-групп следует, наконец, записать в виде:

$$N_1'(t) = N_1'(t=0) + N_{1(0)} \left(\frac{k_1 N_{1(0)} t}{1 + k_1 N_{1(0)} t} \right). \quad (3)$$

На рис. 28 показаны для сравнения экспериментальные данные и рассчитанные с использованием уравнения (3) для $N_1'(t=0) = 6.4 \times 10^{-2}$, $N_{1(0)} = 0.412$ и $k_1 = 4.7 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, (сплошная кривая). Экспериментальные данные были получены путем вычитания измеренного текущего содержания CF₂-групп из постоянного значения 50% (ряд пустых ромбов). Из рисунка видно очень хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных.

Приведенные выше соображения и принятые в [38] допущения применимы и к эволюции CF-групп. Таким образом, соответствующее уравнение должно иметь форму, очень похожую на уравнение (3):

$$N_2'(t) = N_2'(t=0) + N_{2(0)} \left(\frac{k_2 N_{2(0)} t}{1 + k_2 N_{2(0)} t} \right). \quad (4)$$

Сравнение уравнения (4) с экспериментальными результатами не является проблемой, хотя образование и деградация CF-групп происходят одновременно. Если единственным результатом деградации каждой CF₂-группы является образование одной CF-группы, то можно легко получить экспериментальную кинетическую кривую деградации CF-групп (рис. 28, черные квадраты) путем вычитания измеренного текущего содер-

жания остаточных CF-групп (пустые кружки) из содержания деградированных CF₂-групп (пустые ромбы). Наилучшее согласие между уравнением (4) (штриховая кривая) и разностными данными достигается при $N_2'(t=0) = 3.4 \times 10^{-2}$, $N_{2(0)} = 0.325$ и $k_2 = 4 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Напомним, что и $N_1'(t=0)$, и $N_2'(t=0)$ измеряются экспериментально, а не являются подгоночными параметрами.

Хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных подтверждает справедливость основных допущений, сделанных ранее [38]: деградация групп CF₂ (CH₂) и CF (CH) при воздействии мягкого рентгеновского излучения подчиняется дифференциальным уравнениям второго порядка, что позволяет предположить двухступенчатый процесс с равными текущими количествами метиленовых и дифторметиленовых, а также метиновых и фторметиновых групп. Длительная экспозиция пленки ПВДФ и повышение разрешения спектров позволили уточнить модель деградации [14]. Даже очень продолжительное облучение фотонами не может обеспечить полного дегидрофторирования поверхности ПВДФ вследствие образования изолированных групп CF₂ (CF) и CH₂ (CH), которые никогда не смогут деградировать в условиях, применяемых в конкретном исследовании. Сравнительный анализ экспериментальных данных серии 3 и модельного расчета дает значения относительной концентрации изолированных групп CF₂ (CH₂) и CF (CH), соответственно, 2.4 и 14.1%. Константы скорости деградации k_1 и k_2 групп CF₂ и CF различны, но одного и того же порядка величины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из представленного обзора, изучение явления радиационной карбонизации ПВДФ имеет довольно продолжительную историю. Накопленные экспериментальные данные позволили исследовать кинетику изменения не только общего количества фтора в модифицируемой излучением пленке, но и вариации содержания дифторэтиленовых и фторметиновых групп, а также разработать математическую модель процесса. Анализ тонкой структуры спектров электронной эмиссии выявил различия состояний атомов углерода в производных ПВДФ, карбонизированных в результате различных радиационных воздействий. Оказалось, что бомбардировка ионами аргона и облучение фотонами мягкого рентгеновского излучения формируют на поверхности полимерной пленки углеродные структуры, отличающиеся типом гибридизации валентных электронов. В последнем случае весьма вероятным представляется формирование цепочечных (карбиноидных) фрагментов. Обнаружение этих раз-

личий, как и усиливающейся по мере карбонизации неоднородности распределения остаточного фтора по глубине, может иметь практическое применение в плане создания слоевых углеродистых гетероструктур.

Следует признать, что математическая модель радиационной карбонизации ПВДФ может описывать процесс дегидрофторирования лишь схематически, в довольно общем виде, в то время как детальный механизм все еще остается неясным. В обсуждаемой модели вероятности k_1 и k_2 можно рассматривать как произведения индивидуальных вероятностей независимых событий, отражающих взаимодействие фотона с группами CF₂ и CH₂ или с CF и CH. Знание этих четырех индивидуальных вероятностей важно для более детального понимания радиационной карбонизации поверхности ПВДФ. Можно сформулировать еще целый ряд вопросов, представляющих несомненный научный интерес. Как выглядит детальный механизм единичного акта элиминирования, и какова при этом принципиальная роль фото- или ударной ионизации? Происходит ли элиминирование атомов фтора и водорода одновременно или ступенчато с очень короткой задержкой в фемтосекундной области? Существуют ли какие-либо различия в характере диссипации энергии и, следовательно, в механизме элиминирования, если фотон поглощается атомом углерода метиленовой (CH₂) или дифторметиленовой (CF₂) группы, а в последнем случае атомом углерода или фтора?

Сформулированные проблемы показывают, что изучение явления радиационной карбонизации ПВДФ далеко от завершения и требует дальнейших экспериментальных и теоретических исследований.

БЛАГОДАРНОСТИ

Моделирование распределения остаточного фтора по глубине проведено при частичной поддержке РФФИ и Правительства Челябинской области (грант № 20-43-740023 p_a_Челябинск "Модификация молекулярной структуры и свойств частично дегидрофторированных пленок поливинилиденфторида при долговременном хранении").

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. Т. 1. Гл. ред. Каргин В.А. М.: Советская энциклопедия, 1972. 1224 с.
2. Русаков В.П. Производство полимеров. М.: Высшая школа, 1988. 280 с.
3. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 10. С. 936.
4. Ferroelectric Polymers – Chemistry, Physics and Applications. Ed. Nalva H.S. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1995. 912 p.

5. *Kawai H.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1969. V. 8. № 7. P. 975. <https://doi.org/10.1143/JJAP.8.975>
6. *Борисенко В.А., Симаков В.Г., Куропаткин В.Г., Брагунец В.А., Волгин В.А., Ромаев В.Н., Тукмаков В.В., Кручинин В.А., Лебедева А.А., Гончарова Д.Р., Жерноклетов М.В.* // Приборы и техника эксперимента. 2008. № 4. С. 113.
7. *Okudaira K.K., Yamane H., Ito K., Imamura M., Hasegawa S., Ueno N.* // Surf. Rev. Lett. 2002. V. 9. № 1. P. 335. <https://doi.org/10.1142/S0218625X02002294>
8. *McNeill C.R., Asadi K., Watts B., Blom P.W.M., de Leeuw D.M.* // Small. 2010. V. 6. № 4. P. 508. <https://doi.org/10.1002/sml.200901719>
9. *Верховская К.А., Плаксеев А.А., Гаврилова Н.Д., Гайнутдинов Р.В., Лотонов А.М., Лысова О.А., Юдин С.Г.* // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. Вып. 10. С. 2055.
10. *Zuo X., Yu S., Xu X., Bao R., Xu J., Qu W.* // J. Membr. Sci. 2009. V. 328. № 1–2. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.08.012>
11. *Mariappan V.K., Krishnamoorthy K., Pazhamalai P., Kim S.-J.* // Mater. Adv. 2020. V. 1. № 6. P. 1644. <https://doi.org/10.1039/D0MA00324G>
12. *Buntov E.A., Zatsopin A.F., Guseva M.B., Ponosov Yu.S.* // Carbon. 2017. V. 117. P. 271. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.010>
13. *Duca M.D., Plosceanu C.L., Pop T.* // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 67. № 13. P. 2125. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980328\)67:13<2125::AID-APP2>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980328)67:13<2125::AID-APP2>3.0.CO;2-G)
14. *Sidelnikova A.L., Andreichuk V.P., Pesin L.A., Evsyukov S., Gribov I.V., Moskvina N.A., Kuznetsov V.L.* // Polym. Degrad. Stab. 2014. V. 110. P. 308. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.09.009>
15. *Евсюков С.Е., Кудрявцев Ю.П., Коршак Ю.В.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 4. С. 764.
16. *Morikawa E., Choi J., Manohara H.M., Ishii H., Seki K., Okudaira K.K., Ueno N.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. № 8. P. 4010. <https://doi.org/10.1063/1.372447>
17. *Чеботарев С.С., Песин Л.А., Грибов И.В., Москвина Н.А., Кузнецов В.Л., Евсюков С.Е.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2008. № 7. С. 49.
18. *Le Moel A., Duraud J.P., Balanzat E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1986. V. 18. № 1–6. P. 59. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(86\)80012-X](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(86)80012-X)
19. *Adem E.H., Bean S.J., Demanet C.M., Le Moel A., Duraud J.P.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1988. V. 32. № 1–4. P. 182. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(88\)90206-6](https://doi.org/10.1016/0168-583X(88)90206-6)
20. *Brzhezinskaya M.M., Morilova V.M., Baitinger E.M., Pesin L.A., Evsyukov S.E.* // Polym. Degrad. Stab. 2014. V. 99. P. 176. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.11.009>
21. *Chebotaryov S.S., Volegov A.A., Pesin L.A., Evsyukov S.E., Moskvina N.A., Gribov I.V., Kuznetsov V.L.* // Physica E. 2007. V. 36. № 2. P. 184. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2006.10.011>
22. *Chebotaryov S.S., Baitinger E.M., Volegov A.A., Margatov I.G., Gribov I.V., Moskvina N.A., Kuznetsov V.L., Evsyukov S.E., Pesin L.A.* // Rad. Phys. Chem. 2006. V. 75. № 11. P. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2005.12.051>
23. *Pesin L.A., Morilova V.M., Zherebtsov D.A., Evsyukov S.E.* // Polym. Degrad. Stab. 2013. V. 98. № 2. P. 666. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.11.007>
24. *Le Moel A., Duraud J.P., Lecomte C., Valin M.T., Henriot M., Le Gressus C., Darnez C., Balanzat E., Demanet C.M.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1988. V. 32. № 1–4. P. 115. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(88\)90192-926](https://doi.org/10.1016/0168-583X(88)90192-926)
25. *Ross G.J., Watts J.F., Hill M.P., Morrissey P.* // Polymer. 2000. V. 41. P. 1685. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00343-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00343-2)
26. *Ross G.J., Watts J.F., Hill M.P., Morrissey P.* // Polymer. 2001. V. 42. P. 403. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00328-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00328-1)
27. *Кудрявцев Ю.П., Евсюков С.Е., Бабаев В.Г.* // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 1992. № 5. С. 1223.
28. *Margatov I.G., Pesin L.A., Kudryavtsev Yu.P., Evsyukov S.E.* // Appl. Surf. Sci. 1999. V. 148. № 3–4. P. 183. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00154-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00154-3)
29. *Mavrinskaya N.A., Pesin L.A., Baumgarten M., Mavrinskiy A.V., Baitinger E.M., Evsyukov S.E.* // Magnetic Resonance in Solids EJ. 2008. V. 10. № 1. P. 31.
30. *Живулин В.Е., Москвина Н.А., Грибов И.В., Андрейчук В.П., Морилова В.М., Хабибуллина Р.В., Песин Л.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 9. С. 38. <https://doi.org/10.7868/S0207352817090062>
31. *Живулин В.Е., Чернов В.М., Осипов А.А., Штенберг М.В., Евсюков С.Е., Песин Л.А.* // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. Вып. 7. С. 1387.
32. *Carbyne and Carbynoid Structures.* Ed. Heimann R.B., Kavan L., Evsyukov S. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. 446 p.
33. *Песин Л.А., Чеботарев С.С., Кувшинов А.М., Беспаль И.И., Грибов И.В., Москвина Н.А., Кузнецов В.Л., Евсюков С.Е., Вязовцев А.В., Кравец Н.С.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 3. С. 37.
34. *Beamson G., Briggs D.* High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA 300 Database. N.Y.: Wiley, 1992. 295 p.
35. *Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.* Ред. Бриггс Д., Сих М.П. М.: Мир, 1987. 600 с.
36. *Kuvshinov A.M., Pesin L.A., Chebotaryov S.S., Kuznetsov M.V., Evsyukov S.E., Sapozhnikova T., Mirzoev A.A.* // Polymer Degradation and Stability. 2008. V. 93. № 10. P. 1952. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.015>
37. *Кувшинов А.М., Песин Л.А., Кузнецов М.В., Грибов И.В., Москвина Н.А., Кузнецов В.Л., Евсюков С.Е.* // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Математика. Механика. Физика. 2009. Вып. 1. № 22(155). С. 72.
38. *Voinkova I.V., Ginchitskii N.N., Gribov I.V., Klebanov I.I., Kuznetsov V.L., Moskvina N.A., Pesin L.A., Evsyukov S.E.* // Polymer Degradation and Stability. 2005. V. 89. № 3.

- Р. 471.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.027>
39. Соколов О.Б., Кузнецов В.Л. Развитие экспериментальных возможностей метода электронной спектроскопии с использованием магнитного энергоанализатора. Учебное пособие. Челябинск: ЧПИ, 1990. 56 с.
40. Elliott I., Doyle C., Andrade F.D. // *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.* 1983. V. 28. P. 303.
[https://doi.org/10.1016/0368-2048\(83\)80010-3](https://doi.org/10.1016/0368-2048(83)80010-3)
41. Pesin L.A., Gribov I.V., Kuznetsov V.L., Evsyukov S.E., Moskvina N.A., Margamov I.G. // *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 372. № 5–6. P. 825.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00522-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00522-0)
42. Шулепов С.В. Физика углеродных материалов. Челябинск: Металлургия, 1990. 336 с.
43. Сарайкин А.Г., Чеботарев С.С., Евсюков С.Е., Москвина Н.А., Грибов И.В., Кузнецов В.Л., Песин Л.А. // *Изв. Челяб. науч. центра.* 2003. Вып. 1(18). С. 27.
44. Houston J.E., Rogers J.W., Rye R.R., Hatson J.E., Rattaker D.E. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 34. № 2. P. 1215.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.1215>
45. Песин Л.А., Байтингер Е.М., Ковалев И.Н., Евсюков С.Е., Кудрявцев Ю.П. // *Журн. структ. химии.* 1999. Т. 40. № 3. С. 493.
46. Speranza G., Laidani N., Galliari L., Anderle M. // *Diamond and Related Mater.* 1999. V. 8. № 2–5. P. 517.
[https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(98\)00287-8](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(98)00287-8)
47. Дементьев А.П., Маслаков К.И. // *Физика твердого тела.* 2004. Т. 46. Вып. 4. С. 662.
48. Pesin L.A., Baitinger E.M. // *Carbon.* 2002. V. 40. № 3. P. 295.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00130-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00130-0)
49. Galuska A.A., Madden H.H., Allred R.E. // *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* 1988. V. 12. P. 293.
[https://doi.org/10.1016/0169-4332\(88\)90012-8](https://doi.org/10.1016/0169-4332(88)90012-8)
50. Грибов И.В., Песин Л.А., Евсюков С.Е., Курбанова А.В., Маргамов И.Г., Воинкова И.В., Кузнецов В.Л., Москвина Н.А. // *Химическая физика.* 2005. Т. 24. № 3. С. 38.
51. Воинкова И.В., Песин Л.А., Волегов А.А., Евсюков С.Е., Грибов И.В., Кузнецов В.Л., Москвина Н.А. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2007. № 8. С. 20.
52. Песин Л.А., Андрейчук В.П., Морилова В.М., Грибов И.В., Москвина Н.А., Кузнецов В.Л., Евсюков С.Е., Корякова О.В., Мокрушин А.Д., Егоров Е.В. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2013. № 5. С. 51.
<https://doi.org/10.7868/S0207352813050119>

Radiative Carbonization of Poly(Vinylidene Fluoride): Part I (Overview)

L. A. Pesin*

South Urals State Humanitarian Pedagogical University, Chelyabinsk, 454080 Russia

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

Both known from the literature and previously unpublished results of studies devoted to the modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) under the action of inert gas ions and soft X-rays from laboratory sources with magnesium and aluminum anodes are discussed. Along with the experimental data, model calculations of the kinetics of polymer dehydrofluorination and the concentration gradient for residual fluorine in the analyzed near-surface layer are presented. The features of PVDF degradation during electron bombardment and irradiation with photons of synchrotron radiation will be discussed in the following review material, which is currently under preparation.

Keywords: poly(vinylidene fluoride), radiative carbonization, X-ray photoelectron spectroscopy, near-surface layer, kinetics of dehydrofluorination, concentration, gradient, component analysis.

УДК 536.331

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАДИАЦИОННОГО НАГРЕВА РАЗЛИЧНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР

© 2021 г. Г. Ф. Сивых^{а, *}, Н. Ю. Петров^{а, **}

^аНовосибирский государственный технический университет,
Новосибирск, 630073 Россия

*e-mail: genfes@ngs.ru

**e-mail: n.petrov@corp.nstu.ru

Поступила в редакцию 20.03.2021 г.

После доработки 25.05.2021 г.

Принята к публикации 30.05.2021 г.

Исследовано влияние толщины эпитаксиального слоя на температуру различных образцов гетероструктур с существенно отличающимися коэффициентами поглощения в результате их лучистого нагрева. Показано, что началу роста эпитаксиального слоя сопутствует скачкообразное увеличение температуры, которое обусловлено увеличением коэффициента отражения на границе образца вследствие появления слоя с оптическими свойствами, отличными от свойств подложки.

Ключевые слова: молекулярно-лучевая эпитаксия, радиационный нагрев, гетероструктура, расчет температуры.

DOI: 10.31857/S1028096021120220

ВВЕДЕНИЕ

Последние годы отмечены интенсивным развитием технологий изготовления полупроводниковых структур. Одним из наиболее перспективных является метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), позволяющий выращивать гетероструктуры с точностью до атомного монослоя [1]. Наиболее распространенным способом нагрева подложек в установках МЛЭ является использование теплового излучения от резистивного нагревателя.

Температура полупроводникового образца существенно зависит от наличия на его поверхности других покрытий или полупроводниковых слоев. Например, при выращивании полупроводниковых эпитаксиальных слоев, ширина запрещенной зоны которых меньше, чем у подложки, в них будет дополнительно поглощаться тепловое излучение в длинноволновой области спектра. К подобным гетероструктурам относятся Ge/Si, InAs/GaAs, PbTe/Si и другие.

Рост в режиме неконтролируемого повышения температуры приводит к ухудшению качества структуры [2–7]. Поэтому необходим контроль температуры образца в процессе его роста и, при необходимости, ее корректировка путем изменения температуры нагревателя [8]. Однако прямой контроль температуры растущего эпитаксиального слоя сопряжен с существенными техническими трудностями при его реализации. Например, при использовании термопары невозможен

непосредственный тепловой контакт с подложкой вследствие ее вращения.

В настоящей работе предлагается численный метод прогнозирования нагрева образца для существенно различных по физическим свойствам гетероструктур Ge/Si (образец 1) и PbTe/InSb (образец 2) в процессе МЛЭ.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И АЛГОРИТМ РАСЧЕТА

Схема установки МЛЭ, использованная в работе для анализа нагрева образцов, представлена на рис. 1. Нагреватель располагается вплотную к подложке, причем спектр его излучения совпадает со спектром абсолютно черного тела.

Уравнение теплового баланса образца в рамках модели серого тела имеет вид:

$$a_1 S I_H = (a_1 + a_3) \sigma S T^4 + S(I_f + I_b). \quad (1)$$

Здесь $I_H = \sigma T_H^4$ – плотность потока лучистой энергии, падающей на образец от нагревателя; T_H – радиационная температура нагревателя; $(a_1 + a_3) S \sigma T^4$ – поток энергии, излучаемой образцом; T – температура образца; a_1, a_3 – коэффициенты поглощения лицевой (обращенной к нагревателю) и тыльной сторон образца соответственно; I_f, I_b – плотность потока лучистой

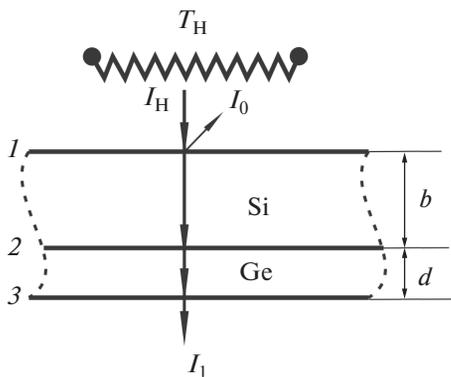


Рис. 1. Схема 1 без учета отражения лучей от внутренних границ образца.

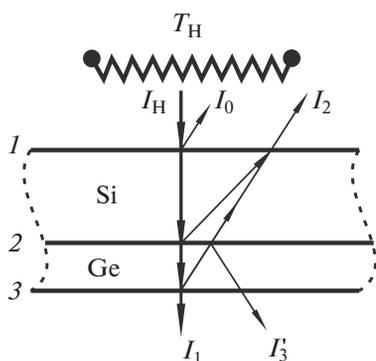


Рис. 2. Схема 2 с учетом однократного отражения лучей от внутренних границ образца.

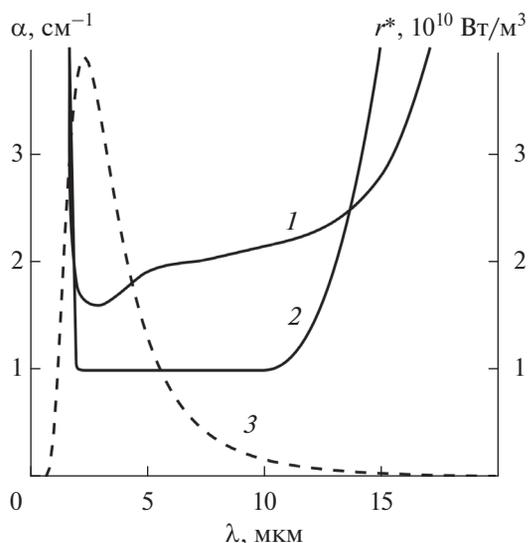


Рис. 3. Зависимость коэффициентов поглощения Ge (1), Si (2) и спектральной светимости r^* (3) от длины волны.

энергии нагревателя, не поглощенной образцом и вышедшей через лицевую и тыльную стороны образца соответственно; S – площадь образца.

Коэффициенты отражения ρ и пропускания $a = 1 - \rho$ для границ раздела рассчитывали по формулам Френеля:

$$\rho = \left(\frac{n_{21} - 1}{n_{21} + 1} \right)^2, \quad a = n_{21} \left(\frac{2}{n_{21} + 1} \right)^2, \quad (2)$$

где $n_{21} = n_2/n_1$ – показатель преломления второй среды по отношению к первой.

Поскольку материалы образцов обладают высокой степенью селективности, расчет энергии, поглощенной образцом, проводился путем разбиения излучения нагревателя на узкие спектральные полосы:

$$I_H = \sum_i I_{H,i}. \quad (3)$$

Здесь $I_{H,i} = \int_{\lambda_i}^{\lambda_{i+1}} r^* d\lambda$ – плотность потока лучистой энергии нагревателя, приходящейся на диапазон длин волн $[\lambda_i, \lambda_{i+1}]$, $r^* = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \times \frac{1}{\exp(hc/kT_H\lambda) - 1}$ – спектральная светимость абсолютно черного тела; k – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка.

Для расчета температуры различных гетероструктур в [9] были использованы две схемы прохождения излучения нагревателя через образец. В случае схемы 1 (рис. 1) $I_f = I_0$, $I_b = I_1$; для схемы 2 (рис. 2) – $I_f = I_0 + I_2$, $I_b = I_1 + I_3'$. Поглощение излучения нагревателя внутри образца рассчитывали с использованием экспоненциального закона Бугера. В качестве примера приведем уравнение для расчета плотности потока I_1 , покидающего образец, для схемы 1 (рис. 1): $I_1 = \sum I_{1,i}$, где

$$I_{1,i} = a_1 a_2 a_3 \exp(-\alpha_{1,i} b) \exp(-\alpha_{2,i} d) I_{H,i}. \quad (4)$$

Зависимости коэффициентов поглощения Si-подложки $\alpha_1 = \alpha_1(\lambda)$ и эпитаксиального Ge-слоя $\alpha_2 = \alpha_2(\lambda)$ для образца 1 определяли с использованием экспериментальных данных [10, 11], представленных на рис. 3. Здесь же пунктиром показана зависимость $r^*(\lambda)$ для $T = 1250$ К. Аналогичные данные для образца 2 приведены на рис. 4. Обратим внимание на радикальное – примерно в 200 раз – отличие в значениях коэффициентов поглощения этих гетероструктур.

Следует сразу отметить, что использование схем 1 и 2 оправдано в тех случаях, когда оба слоя гетероструктурного образца обладают сильным

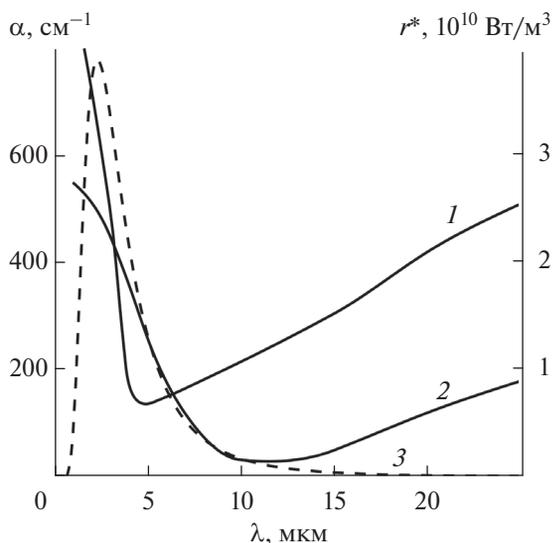


Рис. 4. Зависимость коэффициентов поглощения РbТе (1), InSb (2) и спектральной светимости r^* (3) от длины волны.

поглощением. Однако для материалов с достаточно высокой прозрачностью в диапазоне частот, на который приходится основная доля энергии, излученной нагревателем (этот диапазон будем называть энергонесущим), необходимо учитывать дополнительный унос энергии вследствие многократного отражения лучей от внутренних границ образца. Типичным примером такого материала может служить кремний, коэффициент поглощения которого в энергонесущем диапазоне длин волн $\lambda = 1-10 \mu\text{м}$ составляет $\alpha \approx 100 \text{ м}^{-1}$ (рис. 3). Поэтому для учета этой особенности была использована схема 3, представленная на рис. 5.

С целью упрощения расчетов в схеме не учитываются лучи, возникающие при отражении от нижней поверхности границы 2. Примером такого луча является луч I'_3 на схеме 2. Возникающая погрешность пренебрежимо мала. Действительно, поскольку коэффициенты преломления кремния и германия в энергонесущем диапазоне частот близки по величине, коэффициент отражения на границе между ними составляет $\rho \approx 0.005$, т.е. пренебрежимо мал. Например, расчет, проведенный для схемы 2, с учетом луча I'_3 приводит к уменьшению температуры образца лишь на $\Delta T \approx 1 \text{ К}$ по сравнению с расчетом, когда этот луч не учитывается. При таком упрощении для плотности потоков, не поглощенных образцом, будем иметь:

$$I_f = I_0 + I_2 + \dots \quad \text{и} \quad I_b = I_1 + I_3 + \dots$$

Аналогичные расчеты были проведены для образца 2 (гетероструктуры РbТе/InSb). Структуры

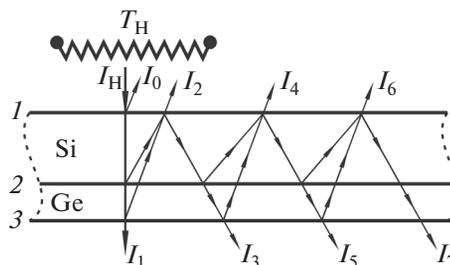


Рис. 5. Схема 3 с учетом многократного отражения лучей.

такого типа представляют определенный интерес из-за возможности их использования при создании инфракрасных детекторов [12]. В настоящей работе эта гетероструктура выбрана в качестве “предельной”, а именно для демонстрации особенностей при расчете нагрева структур с экстремально высокими значениями коэффициентов поглощения.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Расчеты были проведены для образцов с толщиной подложки $b = 500 \mu\text{м}$ при температуре нагревателя $T_H = 1250 \text{ К}$. На рис. 6 представлена зависимость температуры образцов 1 (кривая 1) и 2 (кривая 2) со слоем толщиной $d = 5 \mu\text{м}$ от числа N учтенных при расчете лучей, покинувших образец. Асимптотический характер зависимости, полученной для образца 1, свидетельствует о том, что точность, достигаемая при расчете, вполне удовлетворительна при $N = 6$. Различие в температурах $T_6 \approx 628 \text{ К}$ и $T_7 \approx 627 \text{ К}$ составляет $\Delta T \approx 1 \text{ К}$, что согласуется с величиной погрешности схемы 3, использованной в расчетах. Здесь и ниже индекс при значениях температуры совпадает с номером соответствующих лучей на рис. 5.

Для полноты картины приведем также интенсивность луча $I_0 = 4.22 \times 10^4 \text{ Вт/м}^2$, отраженного от лицевой стороны образца 1, и последних лучей, учтенных при расчете $I_6 = 201 \text{ Вт/м}^2$ и $I_7 = 52 \text{ Вт/м}^2$. Величина невязки, возникающей вследствие пренебрежения последующими лучами, не превышает 0.05% от суммарной интенсивности лучей, не поглощенных образцом. Для образца 2 удовлетворительная точность достигается уже при $N = 1$. Различие в температурах $T_1 = 1072.67 \text{ К}$ и $T_2 = 1072.47 \text{ К}$ составляет лишь $\Delta T \approx 0.2 \text{ К}$.

На рис. 7 представлены результаты расчета температуры образца 1 в зависимости от толщины d эпитаксиальной пленки Ge для трех схем. Видно, что результаты расчета с использованием схемы 3, учитывающей многократное отражение

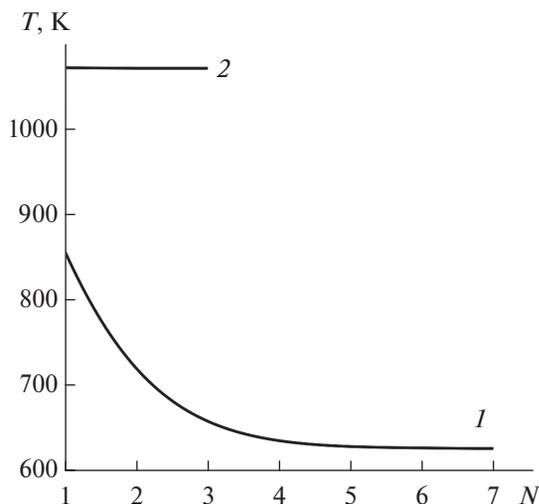


Рис. 6. Зависимость температуры образца со слоем Ge (1) и PbTe (2) толщиной 5 мкм от числа учтенных при расчете лучей.

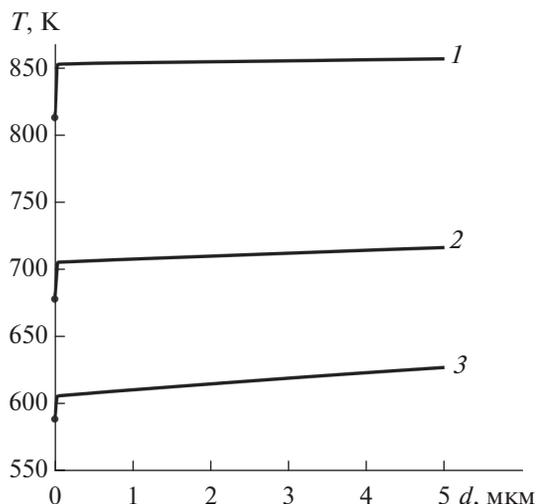


Рис. 7. Зависимость температуры образца 1 от толщины d эпитаксиальной пленки Ge для трех расчетных схем: 1 – схема 1, $N = 1$; 2 – схема 2, $N = 2$; 3 – схема 3, $N = 7$.

лучей, существенно отличаются от расчета по схемам 1 и 2. Например, при толщине пленки $d = 5$ мкм разница температур, полученная при расчете по схеме 3, составляет $\Delta T_1 \approx 230$ К для схемы 1 и $\Delta T_2 \approx 90$ К для схемы 2. Влияние толщины эпитаксиального слоя Ge менее существенное, чем учет многократного отражения. Оно составляет $\Delta T_d \approx 20$ К при $d = 5$ мкм.

На рис. 8 представлены результаты расчета температуры образца 2 в зависимости от толщины d эпитаксиальной пленки PbTe для трех схем. Видно, что результаты расчета с использованием схемы 3, учитывающей многократное отражение лучей, практически не отличаются от расчета по схемам 1 и 2. Например, при толщине пленки $d = 5$ мкм разница температур, полученная при расчете по схеме 3, составляет $\Delta T_1 \approx 0.2$ К для схемы 1 и $\Delta T_2 \approx 0.01$ К для схемы 2.

Скачкообразное увеличение температуры образца 1 на начальном этапе роста эпитаксиального слоя на $\Delta T_0 \approx 18$ К связано не с увеличением толщины слоя, а с резким увеличением коэффициента отражения образца на его границе с вакуумом вследствие образования микрослоя германия на поверхности кремниевой подложки: от $\rho_{Si} = 0.305$ до $\rho_{Ge} = 0.365$. Достоверность этого вывода подтверждена расчетами. Температура образца уменьшается монотонно при уменьшении толщины пленки вплоть до значения $d = 0.01$ мкм, при котором пленку еще можно характеризовать макроскопическими величинами – толщиной d и показателем преломления n .

Аналогичная ситуация наблюдается для образца 2. Резкое увеличение температуры образца на

начальном этапе роста эпитаксиального слоя $\Delta T_0 \approx 24$ К соответствует увеличению коэффициента отражения образца от $\rho_{InSb} = 0.365$ до $\rho_{PbTe} = 0.473$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализировано влияние расчетной схемы на температуру гетероструктурных образцов Ge/Si и PbTe/InSb в результате их лучистого нагрева. Показано, что для материалов типа Ge/Si с высокой прозрачностью в энергонесущем диапа-

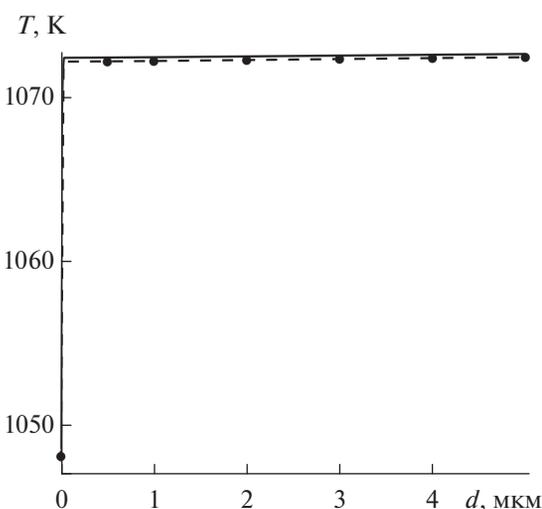


Рис. 8. Зависимость температуры образца 2 от толщины d эпитаксиальной пленки PbTe для трех расчетных схем: сплошная линия – схема 1, $N = 1$; пунктир – схема 2; $N = 2$; точки – схема 3, $N = 3$.

зоне частот, в отличие от материалов с низкой прозрачностью типа РbTe/InSb, следует учитывать дополнительный унос энергии вследствие многократного отражения лучей от внутренних границ образца.

Влияние толщины эпитаксиального слоя Ge на температуру образца 1 менее существенно, чем учет многократного отражения.

Скачкообразное увеличение температуры образцов, которое сопутствует началу роста эпитаксиального слоя, обусловлено увеличением коэффициента отражения образцов вследствие появления на их границе слоя с оптическими свойствами, отличными от свойств подложки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны проф. Д.В. Сивухину и к. х. н. Н.И. Файнер за конструктивные идеи и замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алферов Ж.И., Асеев А.Л., Гапонов С.В., Копьев П.С., Панов В.И., Полторацкий Э.А., Сибельдин Н.Н., Сурис Р.А. // Микросистемная техника. 2003. № 8. С. 3.
2. Grange J.D., Parker E.H.C., King R.M. // J. Phys. D. Appl. Phys. 1979. V. 12. P. 1601.
3. Kubiak R.A.A., Parker E.H.C., Neustead S., Harries J.J. // Appl. Phys. A. 1984. V. 35. P. 61.
4. Yano M., Nogami M., Matsushima Y., Kimata M. // Jpn. J. Appl. Phys. 1977. V. 16. № 12. P. 2131.
5. Meditt B.T., Parker E.H.C., King R.M., Grange J.D. // J. Cryst. Growth. 1980. V. 50. P. 538.
6. Foxon C.T., Joyce B. // J. Cryst. Growth. 1978. V. 44. P. 75.
7. Кантер Ю.О., Торопов А.И., Ржанов А.В., Стенин С.И., Говрилова Т.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 1986. № 9. С. 83.
8. Розозин И.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2007. № 8. С. 78.
9. Кацюба А.В., Величко А.А., Илюшин В.А., Сивых Г.Ф. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 7. С. 70.
<https://doi.org/10.7868/S0207352814070075>
10. Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров И.П. Оптические материалы для инфракрасной техники. М.: Наука, 1965. 336 с.
11. Котликов Е.Н., Кузнецов Ю.А., Лавровская Н.П., Тропин А.Н. // Научное приборостроение. 2008. Т. 18. № 3. С. 32.
12. Lee K.-K., Priyantha W., Myers T.H. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. Iss. 5. P. 052108.
<https://doi.org/10.1063/1.3681161>

Numerical Modeling of Radiation Heating of Various Semiconductor Heterostructures

G. F. Sivykh^{1,*}, N. Yu. Petrov^{1,**}

¹Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, 630073 Russia

*e-mail: genfes@ngs.ru

**e-mail: n.petrov@corp.nstu.ru

The effect of the epitaxial layer thickness on the temperature of various samples of heterostructures with significantly different absorption coefficients as a result of its radiant heating is studied. It is shown that the beginning of growth of the epitaxial layer is accompanied by an abrupt increase in temperature, which is caused by an increase in the reflection coefficient at the sample boundary due to the appearance of a layer with optical properties that differ from those of the substrate.

Keywords: molecular-beam epitaxy, radiation heating, heterostructure, temperature calculation.

УДК 621.893

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНКИ ВТОРИЧНЫХ СТРУКТУР ПРИ СКОЛЬЖЕНИИ ПАРЫ ТРЕНИЯ “АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ–СТАЛЬ”

© 2021 г. Т. И. Муравьева^а, *, И. В. Шкалей^а, **, О. О. Щербакова^а, Д. Л. Загорский^б

^аИнститут проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН,
Москва, 119526 Россия

^бРоссийский государственный университет нефти и газа
(Национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: muravyeva@list.ru

**e-mail: ioann_shiva@list.ru

Поступила в редакцию 25.05.2021 г.

После доработки 27.06.2021 г.

Принята к публикации 30.06.2021 г.

Изучены процессы, происходящие на контактной поверхности при трении многокомпонентного антифрикционного алюминиевого сплава Al–20% Sn–5% Si (колодка) по стали марки Ст45 (ролик), в частности, эффект самосмазывания. Использована комплексная методика микроскопических исследований поверхности, включающая растровую электронную и сканирующую зондовую микроскопию. Установлена корреляция между данными, полученными двумя методами микроскопии. Изучена как исходная поверхность образцов, так и поверхность после трибологических испытаний в экстремальных условиях трения (без смазки). Оценены структурные изменения поверхности при трении. Установлено, что в процессе трения происходит выделение мягкой фазовой составляющей сплава и массоперенос химических элементов с одной контактной поверхности на другую. Изучение поверхностей контактной пары позволило оценить особенности массопереноса между колодкой и роликом. Выявлено, что при минимальных условиях нагружения эффект самосмазывания проявляется незначительно и происходит интенсивный перенос железа с поверхности ролика на поверхность колодки. При увеличении нагрузки (в определенных диапазонах) выделение мягкой фазы усиливается, что изменяет характер поверхности и протекающие на ней процессы. Показано, что в результате сложных механических и физико-химических процессов на контактной поверхности формируется пленка вторичных структур. Эта пленка, в зависимости от условий трения, может играть различную роль: не только защищать поверхность от разрушения, но и способствовать задиру.

Ключевые слова: антифрикционный алюминиевый сплав, трибологические испытания, подшипники скольжения, растровая электронная микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия, рентгено-спектральный анализ, пленка вторичных структур.

DOI: 10.31857/S1028096021120128

ВВЕДЕНИЕ

Улучшение эксплуатационных свойств материалов, используемых в узлах трения, в частности в подшипниках скольжения, является актуальной задачей в машиностроении. Основным материалом для изготовления таких узлов обычно служит дорогостоящая бронза [1, 2]. Однако в последнее время в качестве альтернативы бронзе все чаще используют более дешевые алюминиевые сплавы [3–8], в которых удачно сочетаются эксплуатационные и технологические свойства. Эти сплавы обладают достаточной усталостной прочностью, коррозионной стойкостью в маслах, имеют сравнительно высокую задиристость и хорошие трибологические свойства [9, 10]. Также важным является и экологический аспект – при использовании алюминиевых сплавов заметно уменьша-

ются вредные выделения в окружающую среду [11]. Создание новых алюминиевых сплавов возможно путем оптимального подбора легирующих элементов. Научной основой оптимизации составов сплавов являются фазовые диаграммы многокомпонентных систем [12].

Основной особенностью антифрикционных сплавов является выделение на поверхности в процессе трения (при разогреве поверхности и деформации зерен в приповерхностных слоях алюминиевой матрицы) мягкой фазовой составляющей [13, 14], наличие которой обеспечивает постоянную структурную самоорганизацию, сопровождающуюся формированием пленки вторичных структур на поверхности. Изучению новых алюминиевых сплавов посвящено множество работ. Так, в [15–18] изучены антифрикционные

материалы на алюминиевой основе, используемые в подшипниках скольжения, и проведена оценка их трибологических свойств. Исследована структура, шероховатость и элементный состав контактной поверхности пар трения скольжения. Колодку изготавливали из алюминиевых антифрикционных сплавов А020-1, А010С2. В качестве контртела использовали ролик из высокопрочного чугуна марки ВЧ-70. Испытания проводили со смазкой стандартным маслом марки М14В2. На основании проведенных исследований было показано, что в активной трибологической области создается значительная гетерогенность структуры и состава, которые в значительной степени отличаются от исходных. Проведен анализ особенностей структурного механизма массопереноса (между колодкой и роликом), результатом которого было формирование пленки вторичных структур на контактной поверхности при работе узла трения в нормальных условиях (со смазкой).

Целью настоящей работы было изучение формирования пленки вторичных структур на контактной поверхности в процессе трибологических испытаний в экстремальных условиях (в режиме без смазки). Для исследования этого процесса в работе был выбран аналогичный экспериментальный сплав состава Al–20% Sn–5% Si. Предполагалось, что высокое содержание олова в сплаве будет способствовать выделению большого количества мягкой фазовой составляющей на контактной поверхности. Кремний добавляли в его состав с целью улучшения литейных свойств. При концентрации кремния 5%, как правило, достигается наилучший баланс между механическими и технологическими свойствами.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования служил экспериментальный антифрикционный сплав системы Al–20% Sn–5% Si с примесями (менее 0.05%) меди, свинца и висмута. Сплав был изготовлен методом литья в графитовые изложницы в НИТУ “МИ-СиС” в рамках проведения совместных научно-исследовательских работ.

Условия эксплуатации моделировали на трибометре Т-05 по схеме колодка–ролик. Колодка была изготовлена из исследуемого сплава, а ролик – из стали марки Ст45. Испытания проводили при различных давлениях (0.3, 0.5 МПа) и скоростях скольжения (1, 2 м/с). Изменяя эти величины, задавали различные условия эксплуатации узла трения. Во время испытаний применяли экспресс-методику – без смазки. С одной стороны, сокращалось время проведения эксперимента, а с другой – появлялась возможность моделировать экстремальные условия трения.

Для изучения исходной структуры сплава готовили шлифы. Заготовки шлифов фиксировали в самотвердеющей пластмассе SpeciFix-20 Kit, дальнейшую шлифовку и полировку проводили с

использованием комплекса TegraPol-25 и TegraForce-5 (компания Struers).

Поверхность сплава до и после трибологических испытаний изучали с использованием комплекса методов электронной и зондовой микроскопии, который дал возможность получить более полную информацию о состоянии поверхности. Помимо топографии электронная микроскопия позволила изучить элементный состав, а зондовая – пространственную геометрию поверхности.

Электронно-микроскопические исследования проводили в растровом электронном микроскопе (РЭМ) FEI Quanta-650. Специальная подготовка образцов не требовалась. Исследования проводили в высоком вакууме с использованием детектора вторичных электронов. Ускоряющее напряжение составляло 25 кВ, увеличение – от $\times 300$ до $\times 1000$. Для детальных исследований элементного состава применяли аналитическое оборудование EDAX, включающее энергодисперсионный микроанализатор.

Поверхность с нанометровым разрешением исследовали в сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) Smart SPM™ (компания AIST-NT) в режиме тейпинга. Применяли кантилевер AIST-NT, frN10 с жесткостью балки 10–20 Н/м, резонансной частотой 200–300 кГц и радиусом кривизны острия около 20 нм. Максимальное поле сканирования составляло 100×100 мкм. Особенностью данного микроскопа является наличие встроенной оптической камеры для предварительного выбора нужного участка поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методами РЭМ и СЗМ были исследованы одни и те же области исходных поверхностей образцов. Изображения представлены на рис. 1, а соответствующий элементный состав и параметры профилей секущих линий приведены в табл. 1.

Анализ полученных результатов позволил оценить рельеф и состав поверхности. Применение метода электронной микроскопии дало возможность идентифицировать различные фазы на поверхности алюминиевой матрицы. Так, светлые включения представляют собой мягкую фазовую составляющую сплава – олово. Другая фаза – кремний. Однако на РЭМ-изображениях данный химический элемент слабо различим (это связано с близостью атомных номеров Al и Si). Использование зондовой микроскопии позволило визуализировать кремний на поверхности. Кроме того, данным методом микроскопии были определены пространственные характеристики поверхности. Было установлено, что мягкие фазы имеют высоту профилей около 300–600 нм, а кремний – около 200 нм.

Ниже приведены результаты, полученные при исследовании поверхности образцов после трибологических испытаний. На рис. 2 показаны РЭМ-изображения, а в табл. 2 дан химический состав поверхности колодки, испытанной при давлении 0.3 МПа при скоростях 1 и 2 м/с. Из ри-

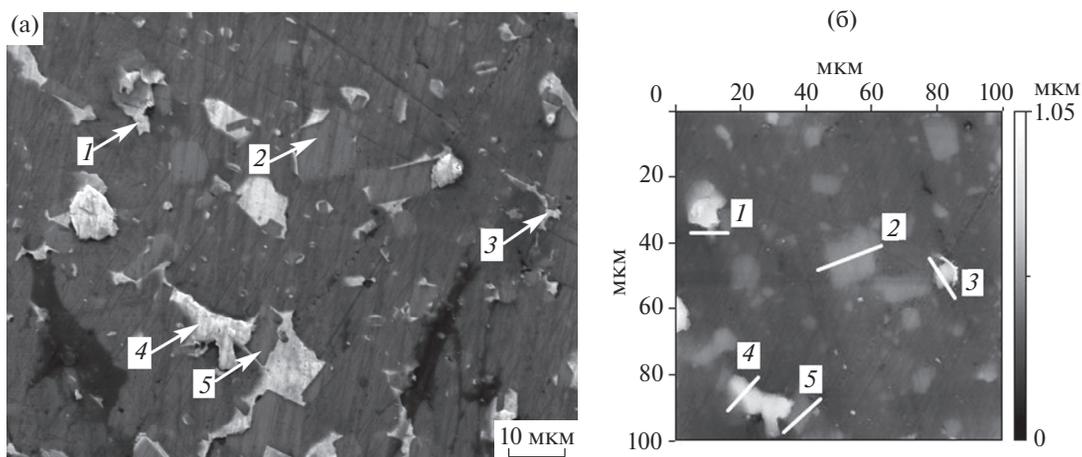


Рис. 1. Исходная поверхность образца: а – РЭМ-изображение (стрелками указаны области химического анализа); б – СЭМ-изображение (указаны секущие линии).

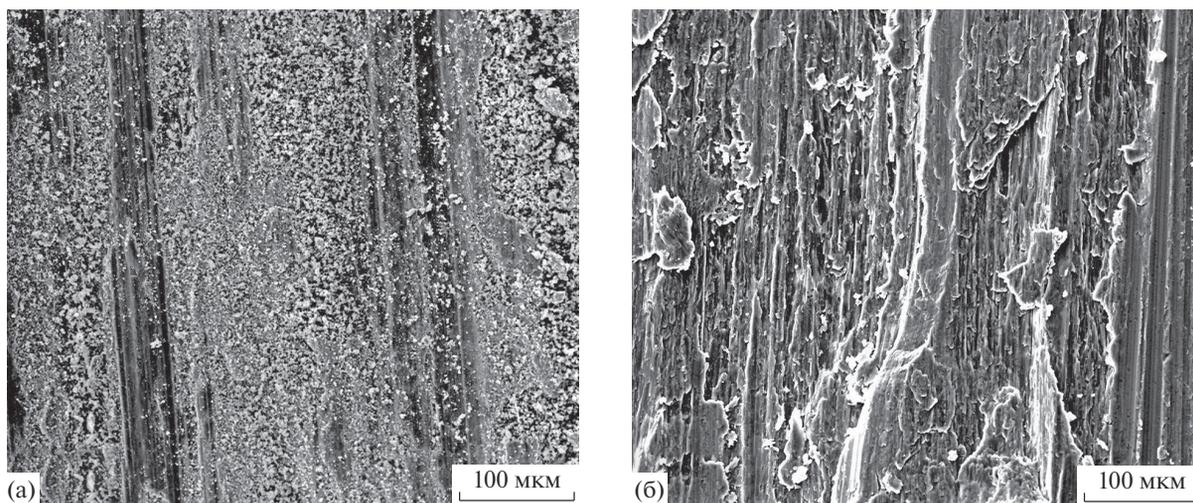


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности колодки после испытаний при давлении 0.3 МПа и скорости: а – 1; б – 2 м/с.

сунка видно, что после трибологических испытаний уже при минимальных условиях нагружения (рис. 2а) на поверхности образуется рельеф, формируются продольные полосы, появляются отдельные частицы. Из результатов рентгеноспектрального анализа следует, что при скорости 1 м/с на поверхности колодки в большом количестве присутствуют железо (28.77%) и кислород (20.59%). Это свидетельствует о том, что в процессе прира-

ботки железо с поверхности стального ролика переносится на колодку. Концентрация алюминия, олова и кремния уменьшается (табл. 2). Наличие на поверхности кислорода можно объяснить активными окислительными процессами, происходящими в контактной зоне. Эффект самосмазывания в данных условиях проявляется незначительно. Можно предположить, что разогрев контактных поверхностей в данных условиях тре-

Таблица 1. Химический состав и параметры рельефа поверхности образца

№ участков и секущих	Содержание элементов, мас. %			Максимальная высота фаз, нм
	Al	Si	Sn	
1	3.53	—	96.47	262
2	1.58	98.42	—	212
3	1.22	0.99	97.79	421
4	1.19	—	98.81	565
5	1.58	91.72	6.70	219

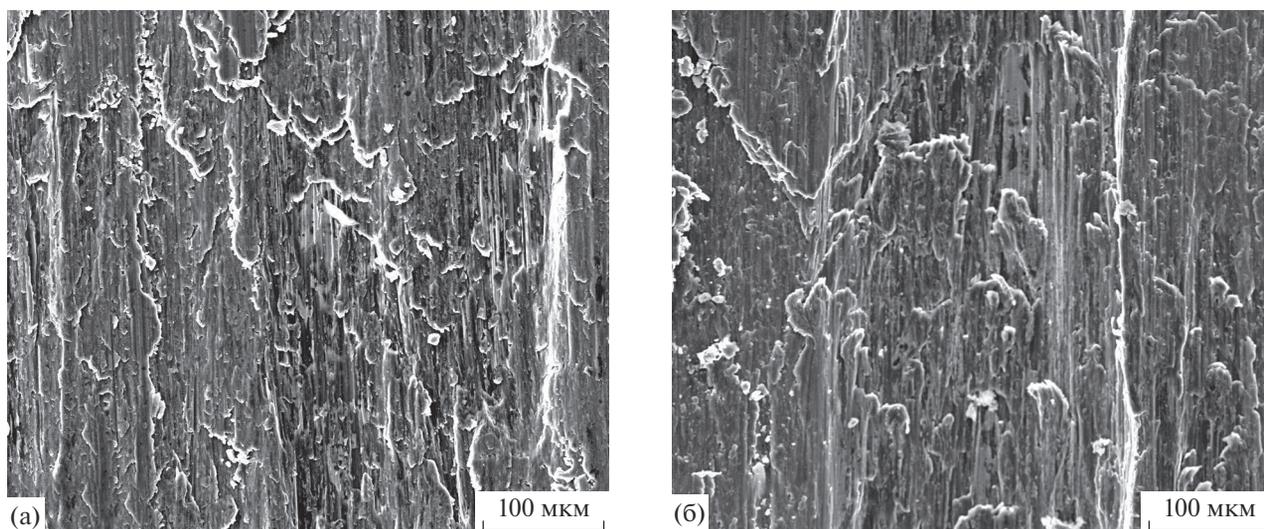


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности колодки после испытаний при давлении 0.5 МПа и скорости: а – 1; б – 2 м/с.

ния недостаточен для выделения необходимого количества мягкой фазовой составляющей сплава (олова). Дальнейшие исследования показали, что при более высокой скорости скольжения (2 м/с) железо на поверхности колодки фактически отсутствует (0.17%), а содержание олова увеличивается почти в два раза.

Последующие испытания проводили при давлении 0.5 МПа. Полученные РЭМ-изображения и химический состав поверхности колодки представлены на рис. 3 и в табл. 3 соответственно. Из рис. 3 и табл. 3 следует, что топография и химический состав при данном давлении с увеличением скорости практически не меняются.

Большой интерес представляет изучение состояния поверхности ролика. Анализ полученных данных показал, что в результате процесса микросхватывания в зоне трения происходит массоперенос химических элементов на контактных поверхностях (колодки и ролика). Кроме того, на этих поверхностях при трении протекают сложные механические и физико-химические процессы. Совокупность вышеперечисленных факторов приводит к формированию пленки вторичных структур на поверхности ролика. В случае стандартных испытаний в смазке на ролике образуется равномерно распределенная по поверхности пленка вторичных структур, защищающая поверхность от разрушения [14, 19]. В настоящей работе испытания проводили в экстремальных условиях по экспресс-методике – без смазки. Увеличение давления обусловило формирование неоднородной пленки вторичных структур и развитие макрорельефа, что могло впоследствии привести к задиру. На рис. 4 в качестве примера дано РЭМ-изображение поверхности ролика, испытанного при давлении 0.5 МПа и скорости 1 м/с. Рисунок иллюстрирует, что на светлой стальной поверхности ролика имеются темные области.

Таблица 2. Химический состав поверхности колодки после испытаний при давлении 0.3 МПа

Скорость, м/с	Химический состав, мас. %				
	O	Al	Si	Sn	Fe
1	20.59	38.43	2.85	9.36	28.77
2	1.21	76.91	6.67	15.04	0.17

Таблица 3. Химический состав поверхности колодки после испытаний при давлении 0.5 МПа

Скорость, м/с	Химический состав, мас. %				
	O	Al	Si	Sn	Fe
1	1.01	74.21	7.97	16.68	0.13
2	1.08	73.76	8.87	16.11	0.18

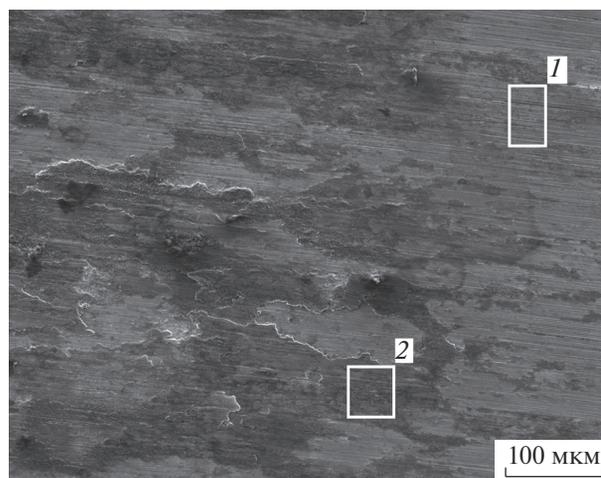


Рис. 4. РЭМ-изображение поверхности ролика после испытаний при давлении 0.5 МПа и скорости 1 м/с: 1 – поверхность ролика; 2 – пленка вторичных структур.

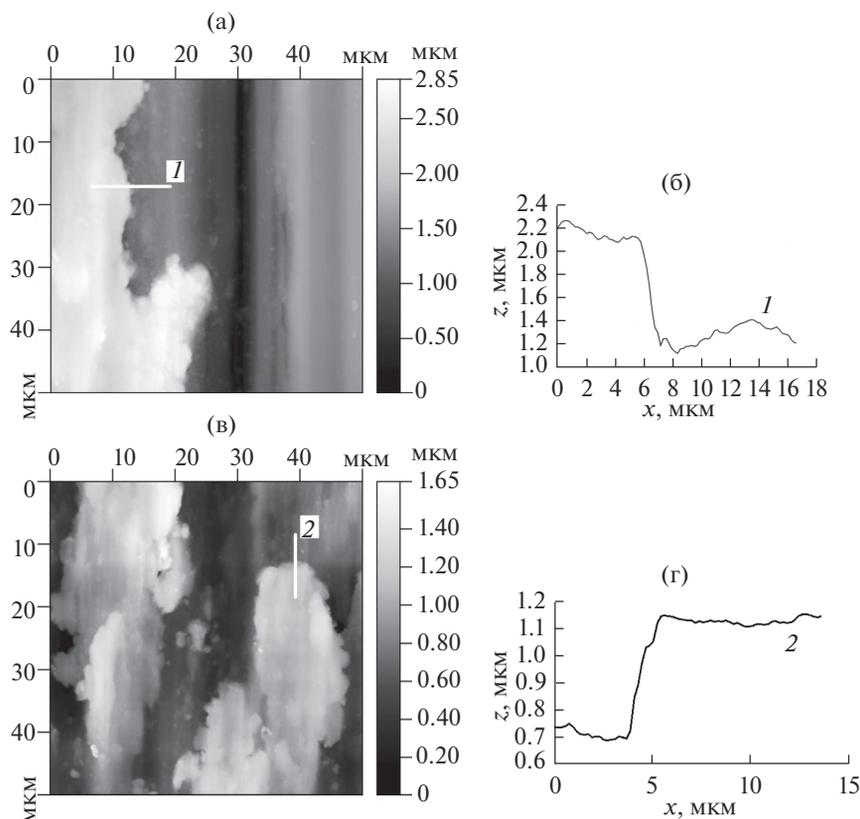


Рис. 5. Поверхности ролика после испытаний при давлении 0.5 МПа и скорости 1 м/с: а – СЗМ-изображение (слева) области 1 с профилем секущей 1 (справа); б – СЗМ-изображение (слева) области 2 с профилем секущей 2 (справа).

Рентгеноспектральный анализ показал, что данные области содержат в своем составе химические элементы исследуемого сплава (в том числе около 18% мягкой фазы – олова). Данный факт свидетельствует о неравномерно формирующейся пленке вторичных структур на поверхности ролика.

Для изучения рельефа поверхности ролика и оценки толщины этой пленки был применен метод СЗМ. Изучали области на границе “стальная поверхность ролика–пленка вторичных структур”. На рис. 5 приведено СЗМ-изображение различных областей поверхности ролика с проведенными секущими линиями и соответствующими им профилями. Толщину пленки вторичных структур оценивали по изменению профиля поверхности ролика.

Установлено, что в первой области толщина слоя составляет около 950 нм, во второй – 424 нм. Были проведены исследования нескольких различных областей на поверхности ролика, которые показали, что толщина сформированной пленки вторичных структур различна в разных областях и неравномерно распределена по поверхности ролика.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексные микроскопические исследования показали, что на контактных поверхностях

колодки из исследуемого сплава Al–20% Sn–5% Si и ролика из стали марки Ст45 в процессе трения происходят существенные изменения. При повышении давления и температуры в зоне контакта имеет место массоперенос химических элементов с одной поверхности на другую. В результате массопереноса и других сложных механических и физико-химических процессов, протекающих в зоне контакта при трении, на поверхности стального ролика формируется пленка вторичных структур. Данная пленка в стандартных условиях испытаний (со смазкой) равномерным тонким слоем покрывает поверхность и, играя роль твердой смазки, защищает поверхность ролика от разрушения. Примененная в настоящей работе экспресс-методика (экстремальный режим – без смазки) способствовала формированию пленки неравномерной толщины и развитию макрорельефа, что в свою очередь может приводить к образованию задира (при давлении более 0.5 МПа). Также было выявлено, что на начальной стадии трибологических испытаний при скорости скольжения 1 м/с и давлении 0.3 МПа имеет место процесс “обратного переноса” железа с ролика на колодку.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и БРФИ (проект № 20-58-00007) в ча-

сти отработки методики определения параметров пленки вторичных структур и по теме Государственно-го задания № АААА-А20-120011690132-4.

Авторы выражают благодарность Н.А. Белову за предоставление образцов и А.М. Мезрину за проведение трибологических испытаний.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арзамасов Б.Н., Соловьёва Т.В., Герасимов С.А. и др. Справочник по конструкционным материалам: Справочник. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. 640 с.
2. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. М.: Интермет Инжиниринг, 2005. 360 с.
3. Dong B., Wu Zh., Wang P., Ke Ch., Liu Sh., Jie J. // *J. Alloys Compds.* 2021. V. 874. P. 159756.
4. Lucchetta M.C., Saporiti F., Audebert F. // *J. Alloys Compds.* 2019. V. 805. P. 709.
5. Guo Zh., Liu X., Xue J. // *J. Alloys Compds.* 2019. V. 797. P. 883.
6. Liu X., Zeng M.Q., Ma Y., Zhu M. // *Wear.* 2008. V. 265. P. 1857.
7. Prasad B.K. // *Wear.* 2004. V. 257. P. 110.
8. Миронов А.Е., Гершман И.С., Овечкин А.В., Гершман Е.И. // *Трение и износ.* 2015. Т. 15. № 5. С. 334.
9. Буше Н.А. Подшипники из алюминиевых сплавов. М.: Транспорт, 1974. 225 с.
10. Mwanza M.C., Joyce M.R., Lee K.K., Syngellakis S., Reed P.A.S. // *Int. J. Fatigue.* 2003. V. 25. Iss. 9–11. P. 1135.
11. Bertelli F., Freitas E.S., Cheung N., Arenas M.A., Conde A., Damborenea J., Garcia A. // *J. Alloys Compds.* 2017. V. 695. P. 3621.
12. Белов Н.А. Фазовый состав алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2009. 392 с.
13. Schouwenaars R., Jacobo V.H., Ortiz A. // *Wear.* 2007. V. 263. Iss. 1–6. P. 727.
14. Щербакова О.О., Муравьева Т.И., Загорский Д.Л., Мезрин А.М., Сачек Б.Я. // *Физическая мезомеханика.* 2018. Т. 21. № 4. С. 97.
15. Курбаткин И.И., Буше Н.А., Горячева И.Г., Зайчиков А.В. // *Трение и износ.* 2006. Т. 27. № 4. С. 355.
16. Курбаткин И.И., Муравьева Т.И. // *Трение и смазка в машинах и механизмах.* 2012. № 1. С. 38.
17. Муравьева Т.И., Курбаткин И.И. Процессы массопереноса в условиях фрикционного взаимодействия // Сб. тез. XXIV Рос. конф. по электронной микроскопии. Черногловка, 2012. С. 111.
18. Курбаткин И.И., Муравьева Т.И. Исследование состава, структуры и трибологических свойств поверхности контакта в парах трения скольжения // Сб. докл. междунар. науч.-тех. конф. “Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России”. Москва, 2012. С. 186.
19. Щербакова О.О., Муравьева Т.И., Загорский Д.Л. Исследование морфологии и состава поверхности антифрикционных железосодержащих алюминиевых сплавов после трибологических тестов в смазочной среде // Сб. докл. “Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии”. Минск, 2018. С. 182.

Study of Formation of Film of Secondary Structures during Sliding of the Friction Pair “Aluminium Alloy–Steel”

T. I. Muravyeva^{1,*}, I. V. Shkalei^{1,**}, O. O. Shcherbakova¹, D. L. Zagorskiy²

¹*Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics RAS, Moscow, 119526 Russia*

²*National University of Oil and Gas “Gubkin University”, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: muravyeva@list.ru

**e-mail: ioann_shiva@list.ru

The processes occurring on the contact surface during friction of a multicomponent antifriction aluminium alloy Al–20% Sn–5% Si (shoe) against steel counter body (roller), in particular, the effect of self-lubrication, were studied. A complex technique for microscopic surface studies was used, including scanning electron microscopy and scanning probe microscopy. A correlation was established between the data obtained by two microscopy methods. Both the initial surface of a samples and the surface after tribological tests under extreme friction conditions (without lubrication) were studied. Structural changes of the surface during friction were evaluated. It was established that during friction, a soft phase component of the alloy was released and the mass transfer of chemical elements from one contact surface to another occurred. The study of the surfaces of the contact pair made it possible to evaluate the features of mass transfer between the shoe and the roller. It was revealed that under minimal loading conditions, the self-lubrication effect slightly appeared and there was an intensive transfer of iron from the roller surface to the shoe surface. With an increase in load (in certain ranges), the release of the soft phase increased significantly, which changed the nature of the surface and the processes occurring on it. It was shown that as a result of complex mechanical and physicochemical processes, a film of secondary structures was formed on the contact surface. This film, depending on the friction conditions, can play a different role: not only to protect the surface from destruction, but also to contribute to scoring.

Keywords: antifriction aluminium alloy, tribological tests, plain bearings, scanning electron microscopy, scanning probe microscopy, X-ray spectral analysis, film of secondary structures.

УДК 621.74:669.018.9

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ ЛИТЫХ ЭНДОГЕННО-АРМИРОВАННЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ

© 2021 г. Е. С. Прусов^а, В. Б. Деев^{б, в, с, *}, А. В. Аборкин^а, Э. Х. Ри^д, Е. М. Рахуба^е

^аВладимирский государственный университет
им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых,
Владимир, 600000 Россия

^бWuhan Textile University, 0027 Wuhan, 4300 00-4304 00 China

^вНациональный исследовательский технологический университет “МИСИС”,
Москва, 119049 Россия

^дТихоокеанский государственный университет, Хабаровск, 680035 Россия

^еИнститут легких материалов и технологий РУСАЛ, Москва, 119049 Россия

*e-mail: deev.vb@mail.ru

Поступила в редакцию 14.12.2020 г.

После доработки 22.03.2021 г.

Принята к публикации 27.03.2021 г.

Изучено влияние температурно-временной обработки расплавов Al–Mg–Si на трибологическое поведение литых эндогенно-армированных алюмоматричных композитов Al–Mg₂Si и структурно-морфологические параметры поверхностей трения. Показано, что температурно-временная обработка расплавов в рациональных режимах приводит к измельчению включений эндогенной армирующей фазы Mg₂Si и увеличению их общего количества, способствуя повышению трибологических характеристик алюмоматричных композитов Al–Mg₂Si. Методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа установлено, что на поверхности трения формируется переходный слой, армированный микро- и наночастицами дебриса. Эти частицы обеспечивают градиент механических свойств по глубине, снижая износ переходного слоя. Суммарный анализ закономерностей изменения морфологии и элементного состава поверхностей трения алюмоматричных композитов свидетельствует о сложном характере износа пары трения с присутствием адгезионной, окислительной и абразивной составляющих.

Ключевые слова: алюмоматричные композиты, эндогенное армирование, структура, трибологическое поведение, электронная микроскопия, дебрис, поверхностное изнашивание.

DOI: 10.31857/S1028096021120177

ВВЕДЕНИЕ

Алюмоматричные композиционные материалы, армированные дисперсными частицами тугоплавких неорганических соединений, привлекают внимание исследователей в связи с широким спектром возможных сочетаний механических и трибологических свойств [1]. Однако промышленное использование этих перспективных материалов ограничивается несовершенством технологических процессов их получения, основанных на вводе экзогенных армирующих частиц в матричные расплавы путем механического замешивания. Такие процессы, как правило, сопровождаются окислением и газонасыщением расплавов, коагуляцией и отторжением армирующих частиц вследствие их плохой смачиваемости [2]. Одним из решений обозначенных проблем являются литейно-металлургические технологии эндогенного армирования, реализация которых возможна в системах эвтектического типа, например,

Al–Mg–Si [3]. Образующееся в таких системах соединение Mg₂Si может эффективно использоваться в качестве армирующей фазы при получении литейных алюмоматричных композиционных материалов, поскольку имеет высокую температуру плавления, малую плотность, высокую твердость, низкий коэффициент термического расширения и высокий модуль упругости [4].

Значительными преимуществами алюмоматричных композитов Al–Mg₂Si являются простота их получения и низкая стоимость исходных компонентов. Композиционные материалы Al–Mg₂Si характеризуются прочной межфазной связью между матрицей и армирующими частицами, а также отличаются повышенной термодинамической стабильностью, лучшим распределением и дисперсностью армирующих компонентов в сравнении с экзогенно-армированными композитами [5–7]. Однако в результате использования традиционных литейно-металлургических про-

цессов первичные кристаллы Mg_2Si , как правило, приобретают грубую морфологию, что приводит к необходимости применения модифицирующей обработки. Для управления структурно-морфологическими параметрами литых композитов $Al-Mg_2Si$ к настоящему времени опробованы химические способы модифицирования за счет ввода в расплавы таких элементов, как неодим, висмут, стронций, церий [8–10]. Однако использование дорогостоящих модифицирующих присадок, с одной стороны, может приводить к существенному повышению себестоимости композитов, а с другой стороны, сопровождается накоплением примесей в материалах при повторных переплавах в процессах рециклинга.

В последние годы возрастает интерес исследователей к разработке новых методов получения модифицированной структуры литейных сплавов и композитов за счет наложения различных физических воздействий на их расплавы [11]. В частности, в [12, 13] было показано значительное модифицирующее воздействие ультразвуковой и вибрационной обработки расплавов на изменение дисперсности и морфологии армирующих частиц Mg_2Si . Кроме того, сообщают о положительных эффектах поверхностной электрофизической обработки на структуру и трибологическое поведение алюминиевых сплавов [14, 15]. Как было показано ранее, одним из эффективных и экономичных способов управления морфологией и размерами частиц Mg_2Si может быть температурно-временная обработка расплавов системы $Al-Mg-Si$ [16–18].

Настоящая работа посвящена изучению влияния температурно-временной обработки расплавов $Al-Mg-Si$ на трибологическое поведение алюмоматричных композитов $Al-Mg_2Si$ и структурно-морфологические параметры изношенных поверхностей.

МЕТОДИКА

Для получения алюмоматричных композитов использовали чистые компоненты: алюминий ($\geq 99.99\%$ Al), магний ($\geq 99.9\%$ Mg), кремний ($\geq 99.0\%$ Si). Компоненты дозировали согласно расчету шихты на объем плавки 500 г, исходя из номинального состава $Al + 12.5 \text{ мас. \% Mg} + 6.7 \text{ мас. \% Si}$, что соответствовало содержанию фазы Mg_2Si в синтезируемом композите 18 мас. %. Плавку проводили в алундовых тиглях в электрической печи сопротивления. Вначале расплавили алюминий и перегревали до $720^\circ C$, затем добавляли подогретые до $150^\circ C$ завернутые в алюминиевую фольгу навески магния и кремния с последующим перемешиванием расплава графитовым стержнем. После полного растворения введенных компонентов расплав перегревали до температуры $900^\circ C$ и выдерживали в течение различного времени (15, 30, 45 и 60 мин) для проведения температурно-временной обработки. Тем-

пературные режимы плавки контролировали в течение всего эксперимента погружной термопарой ХА с использованием регистратора ВиЭР-104К. После выдерживания снимали с поверхности оксидные пленки и разливали расплав при температуре $720^\circ C$ в вертикальную медную изложницу для получения слитков диаметром 20 мм и высотой 100 мм. Температура изложницы была постоянной ($25^\circ C$) для всех изготовленных образцов для обеспечения идентичных условий охлаждения. Из полученных слитков вырезали образцы на расстоянии 15 мм от нижнего торца слитка для исследования структуры и трибологических характеристик.

Микроструктуру образцов алюмоматричных композитов изучали в литом состоянии на не травленных шлифах с помощью цифрового металлографического микроскопа Raztek MRX9-D (Россия). Металлографические образцы готовили по стандартной процедуре. Фазовый состав образцов определяли на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия) в геометрии Брэгга–Брентано (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, скорость вращения гониометра 4 град/мин , шаг $2\theta 0.05^\circ$). Идентификацию фаз осуществляли с помощью программного комплекса Diffrac.Suite на основе базы данных ICDD PDF-2.

Для оценки потенциала использования разработанных композитов в реальных узлах трения проводили сопоставительные трибологические испытания с фрактографическим картированием поверхностей трения с применением растрового электронного микроскопа (РЭМ) TESCAN VEGA3 (Tescan Orsay Holding) с энергодисперсионной приставкой-микроанализатором INCA Energy 15013 X-act производства Oxford Instruments. Испытания опытных образцов на трение и износ проводили по схеме “неподвижный шарик (ШХ15)–вращающийся диск (образец)” на автоматизированной машине трения Tribometer (CSM Instruments, Швейцария) в соответствии с международными стандартами ASTM G99-959 и DIN 50324. Образцы для испытаний готовили в форме дисков диаметром 20 и высотой 5 мм. Трибологические испытания проводили при нагрузке на индентор 5 Н и линейной скорости вращения образцов 40 см/с в условиях сухого трения. Путь трения во всех опытах составил 500 м.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура композитов $Al-Mg_2Si$ в литом состоянии при различном времени выдерживания расплава в процессах его температурно-временной обработки приведена на рис. 1. Характерная микроструктура композитов $Al-Mg_2Si$ представлена литой матрицей (алюминиевый α -твердый раствор) и частицами первичной фазы Mg_2Si . Увеличение продолжительности выдерживания расплава при температурно-временной обработ-

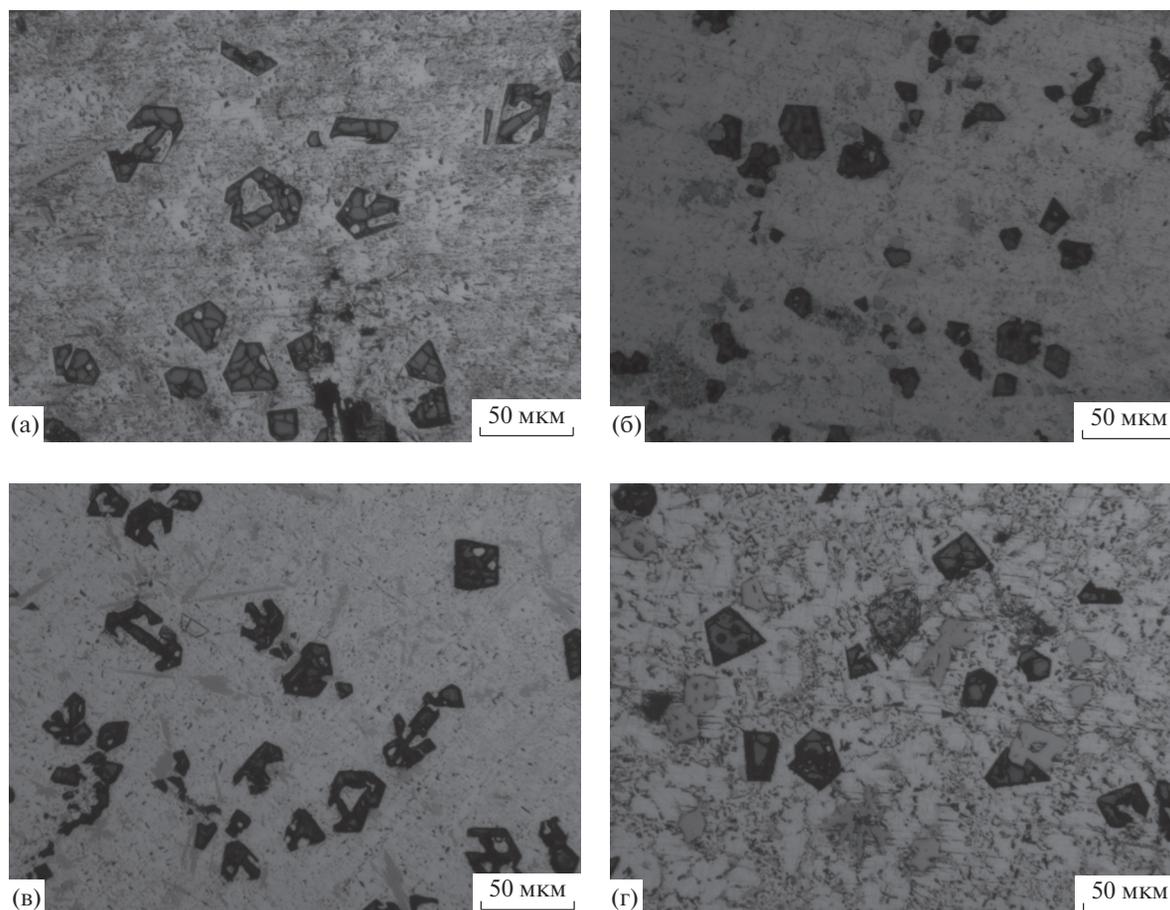


Рис. 1. Структура алюмоматричных композитов Al–Mg₂Si в литом состоянии при выдерживании расплава при 900°С в течение 15 (а), 30 (б), 45 (в) и 60 (г) мин.

ке от 15 до 30 мин приводит к значительному уменьшению средних размеров частиц Mg₂Si и увеличению их количества. При дальнейшем увеличении длительности выдерживания до 45 мин происходит огрубление морфологии кристаллов Mg₂Si и рост их размеров с образованием сложных дендритоподобных комплексов, а выдерживание в течение 60 мин приводит к резкому снижению общего количества частиц в структуре материала, по-видимому, вследствие образования эвтектических колоний в междендритных областях.

Дифрактограммы литых образцов, полученных при выдерживании в течение 15 и 60 мин, приведены на рис. 2. Рентгеноструктурный анализ выявил в образцах, полученных при выдерживании расплава в течение 15 мин, только две фазы, а именно α-Al и Mg₂Si (рис. 2а), в то время как выдерживание при 900°С в течение 60 мин приводит к появлению оксида магния MgO в структуре образцов в заметных количествах (рис. 2б).

После трибологических испытаний были изучены треки износа на поверхности образцов композитов, полученных в различных условиях температурно-временной обработки расплава. Фрактографические изображения поверхностей

трения приведены на рис. 3. Сравнительный анализ РЭМ-изображений показывает, что топография треков износа образцов с различным временем изотермического выдерживания качественно одна и та же. Во всех случаях наблюдается характерная морфология с “гребнями”, формирование которых происходит в условиях пластической деформации мягкой матрицы перед движущимся более твердым стальным контртелом и пластифицирующей сварки локальных участков контактирующих поверхностей, образовавшихся вследствие молекулярного взаимодействия. Износ в данном случае характеризовался локальным адгезионным схватыванием контактирующих поверхностей с последующим когезионным разрушением зон контакта. Образцы, полученные при выдерживании расплава в течение 30 и 45 мин, демонстрируют более высокие показатели задиристости в условиях сухого трения, что обуславливается более благоприятными структурно-морфологическими характеристиками синтезированных композитов. Также характерным является наличие микроарапин на поверхности трения, ориентированных в направлении скольжения, что свидетельствует о протекании процессов микрорезания в

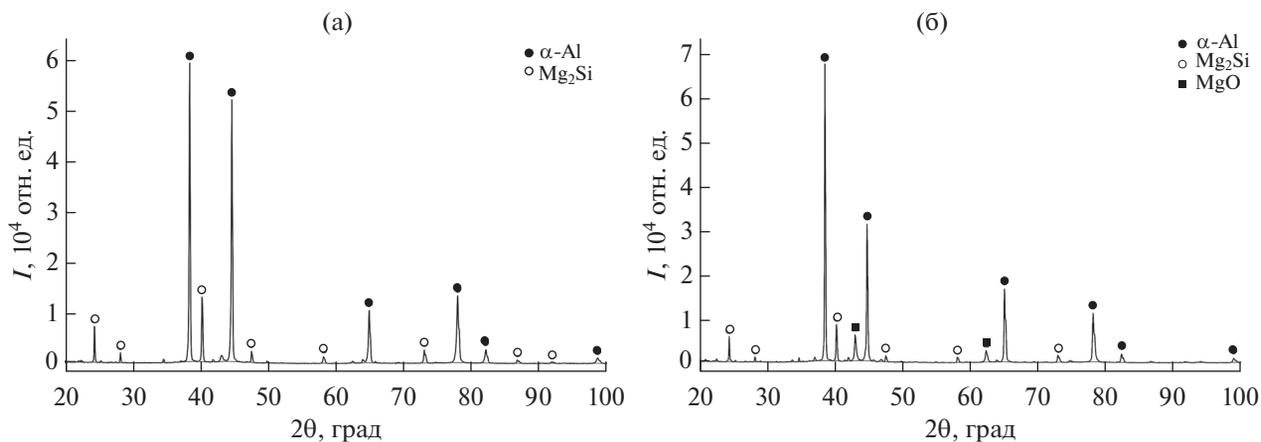


Рис. 2. Дифрактограммы образцов композитов Al–Mg₂Si, полученных при температурно-временной обработке расплава в течение 15 (а) и 60 мин (б).

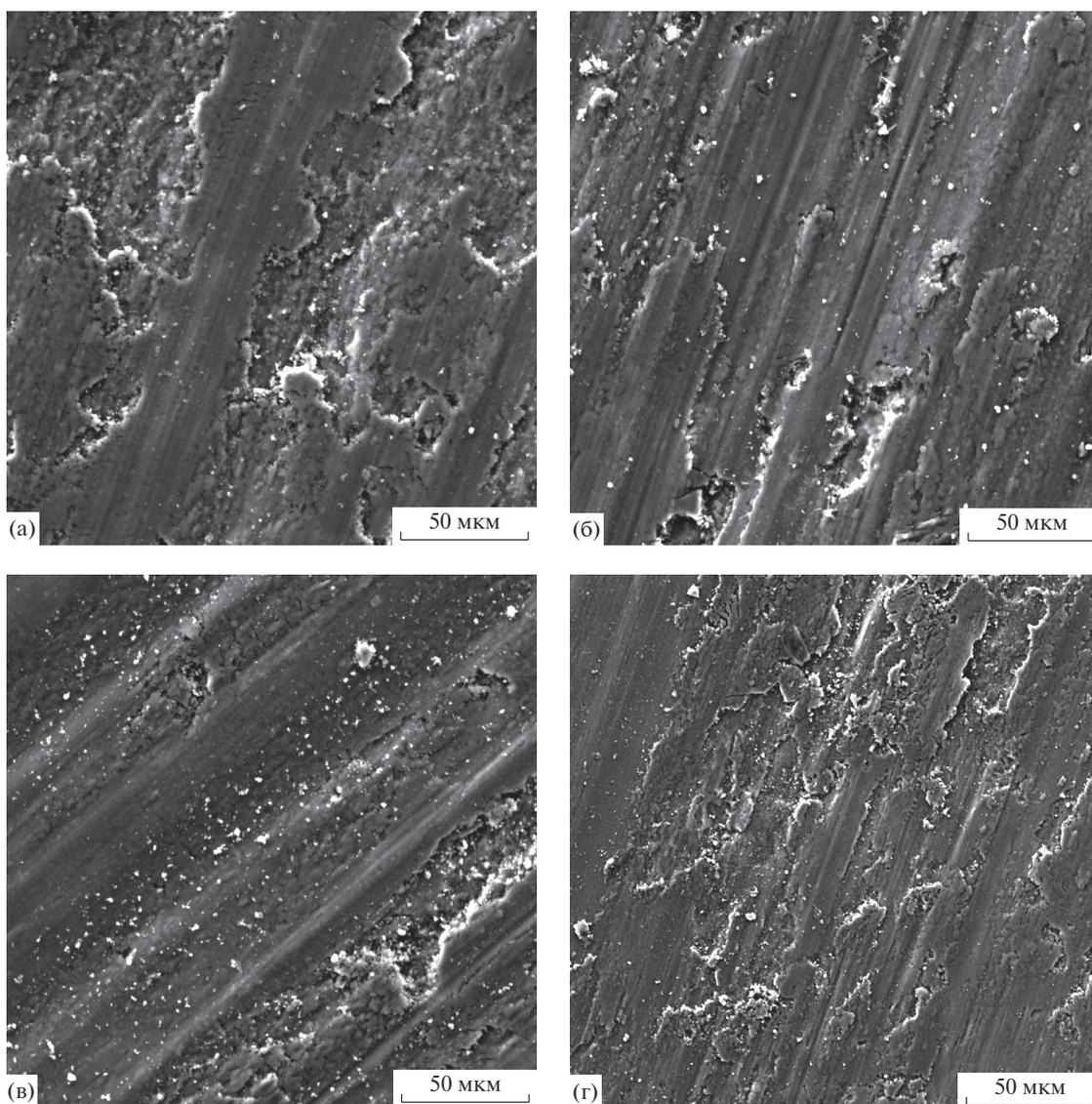


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхностей изнашивания после трибологических испытаний литых образцов алюминоматричных композитов, полученных при выдерживании расплава при температуре 900°C в течение 15 (а), 30 (б), 45 (в) и 60 мин (г).

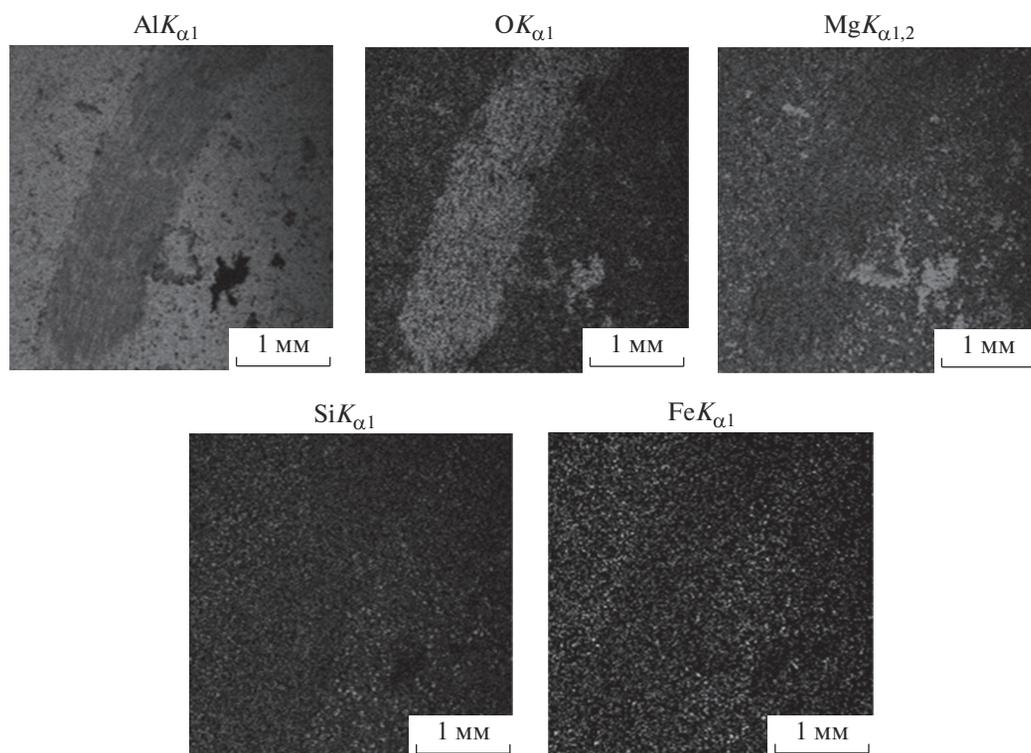


Рис. 4. Съемка поверхности трения литого образца алюмоматричного композита Al–Mg₂Si, полученного при выдерживании расплава при температуре 900°С в течение 15 мин, с использованием характеристического излучения.

зоне контакта. В роли абразива, по-видимому, выступают окисленные частицы матричного алюминиевого сплава. На РЭМ-изображениях отчетливо фиксировали микро- и наноразмерные частицы дебриса.

Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ, результаты которого представлены в виде картирования поверхности трения, а также в отдельных точках, выявляет во всех образцах как элементы алюмоматричного композита, так и элементы, входящие в состав стального контртела. Для примера на рис. 4 приведены результаты съемки поверхности трения литого образца алюмоматричного композита Al–Mg₂Si, полученного при выдерживании расплава при температуре 900°С в течение 15 мин, с использованием характеристического излучения. Во всех случаях поверхности треков трения богаты кислородом. Это обусловлено окислением ювенильных поверхностей, образующихся при деформации за счет фрикционного нагрева при сухом скольжении. Образование слоев оксидов обеспечивает градиент механических свойств по глубине, снижая износ переходного слоя. Микроэлементный анализ частиц дебриса показывает, что в основном они состоят из оксидов алюминия, магния и железа.

Таким образом, температурно-временная обработка расплавов является эффективным способом управления структурно-морфологическими параметрами литых алюмоматричных компози-

тов системы Al–Mg₂Si, открывающим возможности для вариации свойств материала как в объеме, так и на поверхности. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения предложенных решений с позиций формирования заданных эксплуатационных характеристик поверхности (износостойкости, задиристости, прирабатываемости и других характеристик), что практически значимо для изготовления изделий трибоузлов из алюмоматричных композитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение температурно-временной обработки расплавов системы Al–Mg–Si в рациональных режимах (30 мин при $T = 900^{\circ}\text{C}$) приводит к измельчению включений эндогенной армирующей фазы Mg₂Si и увеличению их общего количества, способствуя повышению трибологических характеристик алюмоматричных композитов Al–Mg₂Si. Показано, что увеличение продолжительности изотермического выдерживания расплава до 45 мин сопровождается огрублением морфологии кристаллов Mg₂Si и формированием сложных дендритоподобных комплексов, а выдерживание в течение 60 мин приводит к резкому снижению доли армирующих частиц и значительному окислению матрицы. При изучении поверхностей трения методами РЭМ и энергодисперсионного анализа установлено, что на поверхности трения

формируется переходный слой, армированный микро- и наноразмерными частицами дебриса. Наличие данных частиц обеспечивает градиент механических свойств по глубине, снижая износ переходного слоя. Суммарный анализ закономерностей изменения морфологии и элементного состава поверхностей трения алюмоматричных композитов свидетельствует о сложном характере износа пары трения с присутствием адгезионной, окислительной и абразивной составляющих.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-19-00687).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumar V.M., Venkatesh C.V. // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. № 7. P. 072001. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0ee3>
2. Wu J., Wang D., Gui M., Cui Y., Yuan G. // Jinshu Xuebao/Acta Metallurgica Sinica. 1999. V. 35. № 1. P. 103.
3. Chen X., Liu H., Zhan Y., Tang H. // Int. J. Mater. Res. 2016. V. 107. № 9. P. 842. <https://doi.org/10.3139/146.111405>
4. Biswas P., Mondal M.K., Roy H., Mandal D. // Canad. Metal. Quarterly. 2017. V. 56. P. 340. <https://doi.org/10.1080/00084433.2017.1345058>
5. Qin Q.D., Zhao Y.G., Zhou W. // Wear. 2008. V. 264. P. 654. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.05.008>
6. Barenji R.V. // China Foundry. 2018. V. 15. P. 66. <https://doi.org/10.1007/s41230-018-7095-5>
7. Gao Q., Wu S., Lu S., Duan X., Zhong Z. // J. Alloys Compd. 2015. V. 651. P. 521. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.162>
8. Wu X.-F., Zhang G.-G., Wu F.-F. // Rare Metals. 2013. V. 32. № 3. P. 284. <https://doi.org/10.1007/s12598-013-0030-4>
9. Wu X., Zhang G., Wu F. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2013. V. 23. № 6. P. 1532. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62627-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62627-8)
10. Qin Q., Li W. // Mater. Trans. 2016. V. 57. № 5. P. 618. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2015334>
11. Deev V.B., Prusov E.S., Kutsenko A.I. // Metall. Ital. 2018. V. 110. № 2. P. 16.
12. Ivanov Y.F., Alsarayeva K.V., Gromov V.E., Popova N.A., Konovalov S.V. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2015. V. 9. № 5. P. 1056. <https://doi.org/10.1134/S1027451015050328>
13. Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Konovalov S.V., Zagulyaev D.V., Petrikova E.A., Semin A.P. // Prog. Phys. Met. 2018. V. 19. № 2. P. 195. <https://doi.org/10.15407/ufm.19.02.195>
14. Zhang J., Zhao Y., Xu X., Liu X. // Trans. Nonferr. Met. Soc. China. 2013. V. 23. № 10. P. 2852. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62806-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62806-X)
15. Saffari S., Akhlaghi F. // Solid State Phenom. 2014. V. 217–218. P. 389. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.217-218.389>
16. Nordin N.A., Abubakar T., Hamzah E., Farahany S., Ourdjini A. // Procedia Eng. 2017. V. 184. P. 595. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.144>
17. Prusov E., Deev V., Rakhuba E. Effect of Superheat Melt Treatment on Structure and Mechanical Properties of In-Situ Aluminum Matrix Composites. // Proc. 27th Int. Conf. on Metallurgy and Materials METAL-2018. Brno, 2018. P. 1358.
18. Deev V., Prusov E., Rakhuba E. // Mater. Sci. Forum. 2019. V. 946. P. 655. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.655>

Structural and Morphological Characteristics of Friction Surfaces of Cast In Situ Aluminum Matrix Composites

E. S. Prusov¹, V. B. Deev^{2, 3, *}, A. V. Aborkin¹, E. Kh. Ri⁴, E. M. Rakhuba⁵

¹Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs, Vladimir, 600000 Russia

²Wuhan Textile University, 0027 Wuhan, 4300 00-4304 00 China

³National University of Science and Technology "MISiS", Moscow, 119049 Russia

⁴Pacific State University, Khabarovsk, 680035 Russia

⁵Institute of Light Materials and Technologies, Moscow, 119049 Russia

*e-mail: deev.vb@mail.ru

The effect of superheat treatment of Al–Mg–Si melts on the tribological behavior of cast in situ aluminum matrix composites Al–Mg₂Si and the structural and morphological parameters of friction surfaces has been studied. It is shown that the superheat treatment of melts in rational modes leads to the refinement of inclusions of the endogenous reinforcing phase of Mg₂Si and an increase in their total amount, contributing to an increase in the tribological characteristics of Al–Mg₂Si aluminum matrix composites. It has been established using scanning electron microscopy and energy dispersive analysis that a transition layer reinforced with micro- and nanoparticles of debris forms on the friction surface. These particles ensure a gradient of mechanical properties with depth, reducing wear of the transition layer. A summary analysis of the regularities of changes in the morphology and elemental composition of the friction surfaces of aluminum matrix composites indicates the complex nature of wear of the friction pair with the presence of adhesive, oxidative and abrasive components.

Keywords: aluminum matrix composites, endogenous reinforcement, structure, tribological behavior, electron microscopy, debris, surface wear.

УДК (539.25+548.74+539.533):669

СТРУКТУРА И МИКРОТВЕРДОСТЬ СПЛАВОВ $(\text{Sn}_4\text{In})_{100-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0-8$ ат. %), ПОЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ ОХЛАЖДЕНИЕМ

© 2021 г. В. Г. Шепелевич^{a, *}, С. В. Гусакова^a, О. В. Гусакова^{b, **}

^aБелорусский государственный университет,
Минск, 220030 Беларусь

^bМеждународный государственный экологический институт
им. А.Д. Сахарова БГУ, Минск, 220070 Беларусь

*e-mail: Shepelevich@bsu.by

**e-mail: Ol.gusakova@gmail.com

Поступила в редакцию 22.01.2020 г.

После доработки 24.04.2021 г.

Принята к публикации 30.04.2021 г.

Исследованы фазовый состав, микроструктура, механические свойства и стабильность фольг сплавов $(\text{Sn}_4\text{In})_{100-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0-8$ ат. %), синтезированных методом сверхбыстрой закалки из расплава при скорости его охлаждения до 10^5 К/с. Быстрозатвердевшие фольги сплавов $(\text{In}_4\text{Sn})_{100-x}\text{Bi}_x$ при концентрации висмута меньше 4 ат. % состоят из твердых растворов висмута в γ -фазе (Sn_4In) и олове, а фольги сплава $(\text{In}_4\text{Sn})_{92}\text{Bi}_8$ – из твердого раствора висмута в γ -фазе и олове, а также ϵ -фазы (BiIn) . В процессе выдержки фольг при комнатной температуре размеры включений ϵ -фазы увеличиваются за счет распада пересыщенных твердых растворов висмута в γ -фазе (Sn_4In) и олове. Фольги сплавов имеют микрокристаллическую структуру. Выявлено различие формы и размера зерен на стороне фольги, прилегающей к кристаллизатору и свободно затвердевающей стороне. Текстура γ -фазы в фольгах зависит от концентрации висмута. Легирование γ -фазы висмутом приводит к увеличению микротвердости. Выдержка фольг $(\text{InSn})_{100-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0, 2$ и 4 ат. %) при комнатной температуре в течение 30 ч вызывает монотонное увеличение микротвердости.

Ключевые слова: высокоскоростное затвердевание, легкоплавкие сплавы, фаза, микрокристаллическая структура, текстура, микротвердость.

DOI: 10.31857/S1028096021120207

ВВЕДЕНИЕ

На основе олова и индия разрабатываются сплавы, применяемые в различных отраслях промышленности. Например, эвтектический сплав $\text{In}-47$ ат. % Sn , а также сплавы близкие к нему по составу, используются в качестве легкоплавкого припоя. Эвтектика $\text{In}-\text{Sn}$ состоит из β -фазы (In_3Sn) и γ -фазы (Sn_4In) . Соединение Sn_4In , в отличие от олова и индия, имеет простую гексагональную решетку [1]. Однако, влияние легирующих элементов на структуру и физические свойства γ -фазы изучены крайне недостаточно. В последнее время активизировались исследования по изучению диаграмм состояния систем $\text{Sn}-\text{In}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{Bi}, \text{Zn}$ и др.) [2–4]. Для получения вышеуказанных сплавов используются различные методы, в том числе и высокоскоростное затвердевание из жидкости, относящееся к энерго- и ресурсосберегающим технологиям [5–7]. В связи с этим имеет важное научное и практическое зна-

чение исследование структуры и свойств быстрозатвердевших сплавов олово–индий, легированных третьим компонентом.

Целью данного исследования является изучение влияния висмута на структуру и физические свойства сплавов $(\text{Sn}_4\text{In})_{100-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0-8$ ат. %), полученных высокоскоростным затвердеванием.

МЕТОДИКА

Сплавы $(\text{Sn}-11$ ат. % $\text{In})-x$ ат. % Bi (в дальнейшем $(\text{SnIn})\text{Bi}_x$, $x = 0, 2, 4$ и 8) получены сплавлением компонентов в кварцевой ампуле и последующей кристаллизацией в графитовой изложнице, позволяющей получить стержень длиной 12 см и площадью поперечного сечения 10 мм². Затем образец сплава массой ~0.2 г расплавливали (температура перегрева 50–80°C) и инжигировали на внутреннюю полированную поверхность быстровращающегося медного цилиндра. Капля

Таблица 1. Концентрация компонентов в участках, представленных на рис. 4

Компоненты	Концентрация, ат. %		
	спектр 14	спектр 15	спектр 16
Олово	1.7	80.0	80.7
Индий	48.2	12.0	10.9
Висмут	50.1	8.0	8.4

расплава растекалась по поверхности цилиндра и затвердевала в виде фольги длиной до 15 см, шириной до 10 мм и толщиной от 30 до 100 мкм. Рассчитанная средняя скорость охлаждения расплава составляла не менее 10^5 К/с [5].

Исследование структуры быстрозатвердевших фольг осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455VP фирмы “Карл Цейс” (Германия) в режиме отраженных электронов. Рентгеноспектральный микроанализ выполняли с использованием энергодисперсионного спектрометра Aztec Energy Advanced X-Max 80. Глубина области генерации рентгеновского излучения составляла около 3 мкм. Зернистую структуру фольг исследовали методом дифракции обратно отраженных электронов с помощью дифракционной приставки фазового анализа “HKL CHANNEL 5” (Oxford Instruments, Великобритания) к растровому электронному микроскопу. Рентгеноструктурный анализ фольг и их текстуру изучали на дифрактометре Rigaku Ultima IV. Исследование текстуры фаз осуществлялось с помощью обратных полюсных фигур, используя метод Харриса для определения полюсных плотностей дифракционных линий [8]. Металлографическая обработка микроструктуры фольг выполнена методом случайных секущих [9]. Погрешность определения параметров микроструктуры составила около 10%. Измерение микротвердости H_{μ} фольг проводили на ПМТ-3 при нагрузке 2 г и с погрешностью 5%. Изохронный отжиг фольг выполняли через 20°C от комнатной температуры до 120–160°C с выдержкой по 10 мин при каждой температуре отжига.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограмма быстрозатвердевшей фольги Sn–11 ат. % In содержит только дифракционные линии γ -фазы (Sn_4In): (0001, $10\bar{1}0$, $10\bar{1}1$, $11\bar{2}0$, 0002, $11\bar{2}1$ и др.) Легирование γ -фазы висмутом вызывает появление на рентгенограмме дополнительных дифракционных отражений, соответствующих олову (101, 211, 301, 420 и др.). При этом дифракционные отражения олова наблюдались при падении рентгеновского излучения на поверхность

фольги А, контактирующую с кристаллизатором, и противоположную поверхность В фольги.

Изображения микроструктуры поверхностей А и В быстрозатвердевших фольг сплавов $(\text{SnIn})\text{Bi}_8$, полученные методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) через 3 часа после изготовления, не содержат контрастных участков (рис. 1а, 1б). Однако, согласно данным рентгеноспектрального микроанализа, на распределении элементов вдоль линий сканирования $L-L^1$ выявляются участки с различной концентрацией олова и индия (рис. 1в, 1г). В участках с пониженным содержанием индия его концентрация составляет 9–10 ат. %, тогда как остальном объеме содержится 15–16 ат. % In. Отсутствие контраста на РЭМ-изображениях между этими участками обусловлено незначительным различием атомных масс олова и индия. Таким образом, слои фольги $(\text{SnIn})\text{Bi}_x$, прилегающие к поверхностям А и В, состоят из твердого раствора на основе γ -фазы, пересыщенного висмутом, и твердого раствора на основе олова, пересыщенного висмутом и индием.

Легирование γ -фазы висмутом приводит к увеличению параметров ее кристаллической решетки a и c (рис. 2). Радиус атома висмута больше радиуса атомов олова и индия [9], что и обуславливает увеличение расстояния между узлами кристаллической решетки при образовании твердого раствора замещения висмута в γ -фазе. Замещение атомов олова висмутом приводит к выделению олова, что приводит к появлению дополнительных рефлексов олова.

Изображения поперечного сечения фольги сплава $(\text{SnIn})\text{Bi}_8$, полученные после ее выдержки в течение 30 и 150 ч при комнатной температуре, представлены на рис. 3. В средней части поперечного сечения фольги сплава $(\text{SnIn})\text{Bi}_8$ присутствуют четко выраженные белые выделения (рис. 3а, 3б). Такие выделения не наблюдались в сечении фольг сплавов с содержанием висмута 2 и 4 ат. %.

С помощью метода рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) определен химический состав крупных белых выделений (рис. 4а, табл. 1, спектр 14) фольг сплава $(\text{SnIn})\text{Bi}_8$. Отношение концентраций индия и висмута (в ат. %) составляет 0.96, что соответствует ϵ -фазе (BiIn). Химический состав областей, не имеющих белых выделений, также определен методом РСМА и представлен в табл. 1 (спектры 15 и 16). Различие концентраций компонентов в этих областях не превышает 10%. В фольгах сплавов $(\text{SnIn})\text{Bi}_x$, содержащих 2 и 4 ат. % Bi, выделения ϵ -фазы не наблюдались.

Исследования распределения элементов вдоль линии сканирования $L-L^1$ в фольге сплава $(\text{SnIn})\text{Bi}_8$ позволили установить, что выделения ϵ -фазы формируются в участках, состоящих из

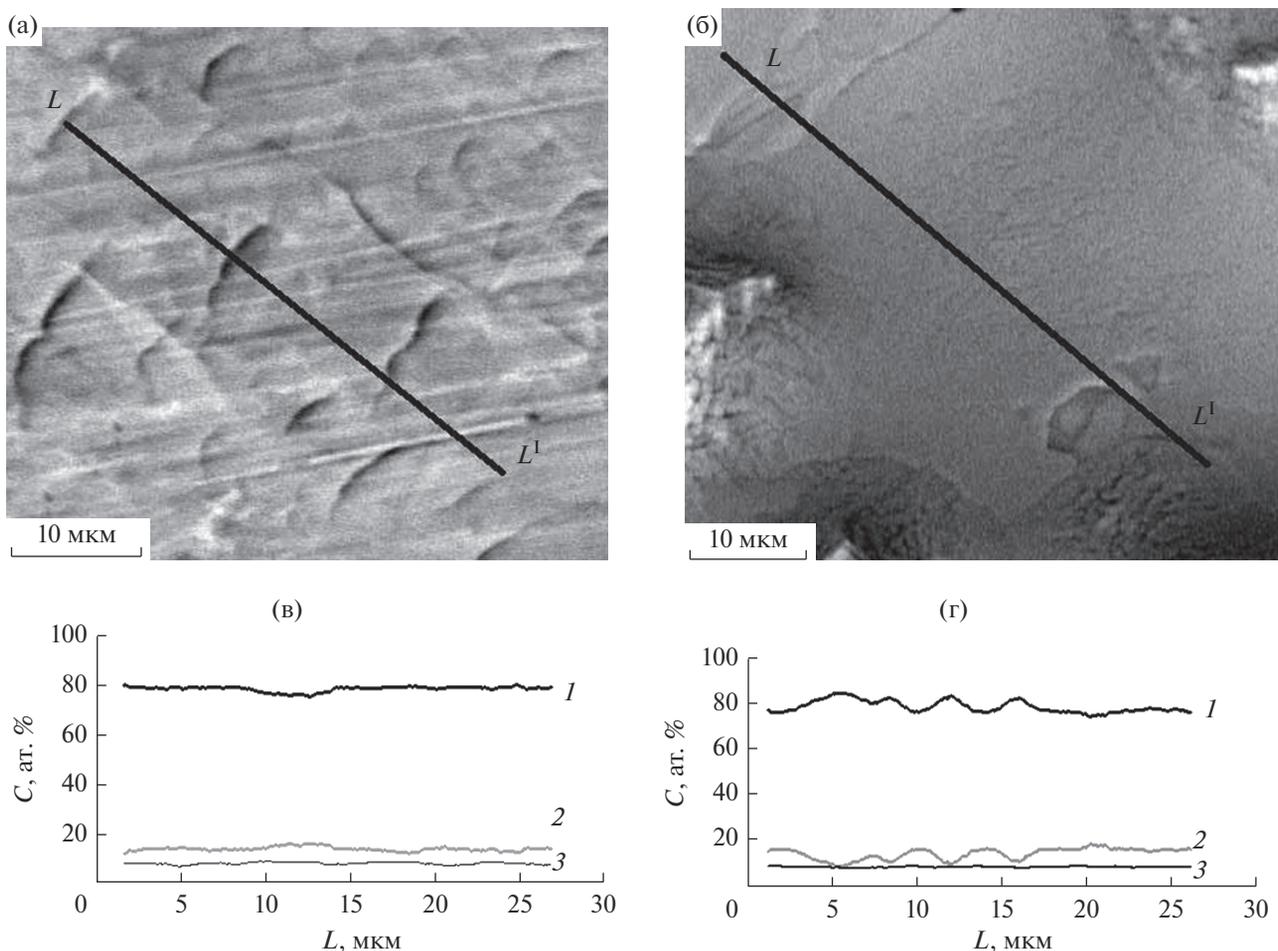


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхностей А (а) и В (б) и распределение Sn, In и Bi, (кривые 1, 2 и 3 соответственно) вдоль линий сканирования $L-L^1$ фольг сплава $(\text{SnIn})\text{Bi}_8$ по поверхностям А (в) и В (г).

олова и на границе участков олова и γ -фазы (рис. 5). Обращает на себя внимание тот факт, что концентрация висмута в обоих участках одинакова. Исследования показали, что параметры ϵ -фазы в фольгах сплава $(\text{SnIn})\text{Bi}_8$ изменяются со временем. Результаты исследования представлены в табл. 2. Через 30 ч после изготовления объемная доля выделений ϵ -фазы $V_\epsilon = 2.1\%$, удельная поверхность ее межфазной границы с другими фазами $S = 0.58 \text{ мкм}^{-1}$, средняя длина хорд $d = 0.58 \text{ мкм}^{-1}$. Выдержка фольги сплава $(\text{SnIn})\text{Bi}_8$ при комнатной температуре в течение 150 ч вызывает увеличение объемной доли выделений и средней длины хорд выделений ϵ -фазы, а также удельной поверхности межфазной границы. Плотность частиц ϵ -фазы также увеличивается. Таким образом, при комнатной температуре происходит медленный распад пересыщенных твердых растворов на основе олова и γ -фазы, приводящий к росту существующих частиц выделений ϵ -фазы.

В тройных сплавах $(\text{SnIn})\text{Bi}_x$ при высокоскоростном затвердевании из-за значительного пе-

реохлаждения расплава происходит увеличение скорости образования центров кристаллизации, что способствует формированию микрокристал-

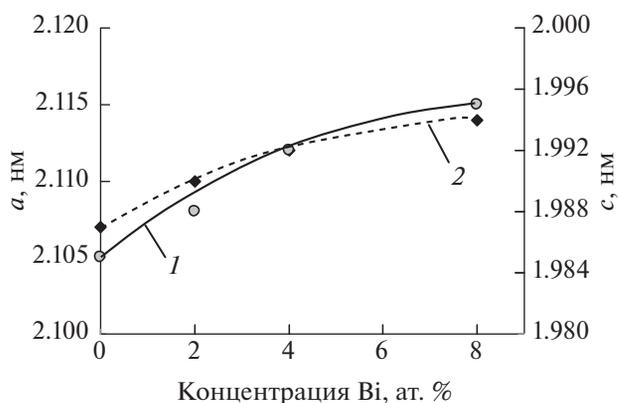


Рис. 2. Зависимость параметров кристаллической решетки a (1) и c (2) γ -фазы от концентрации висмута в фольгах сплавов $(\text{SnIn})\text{Bi}_x$.

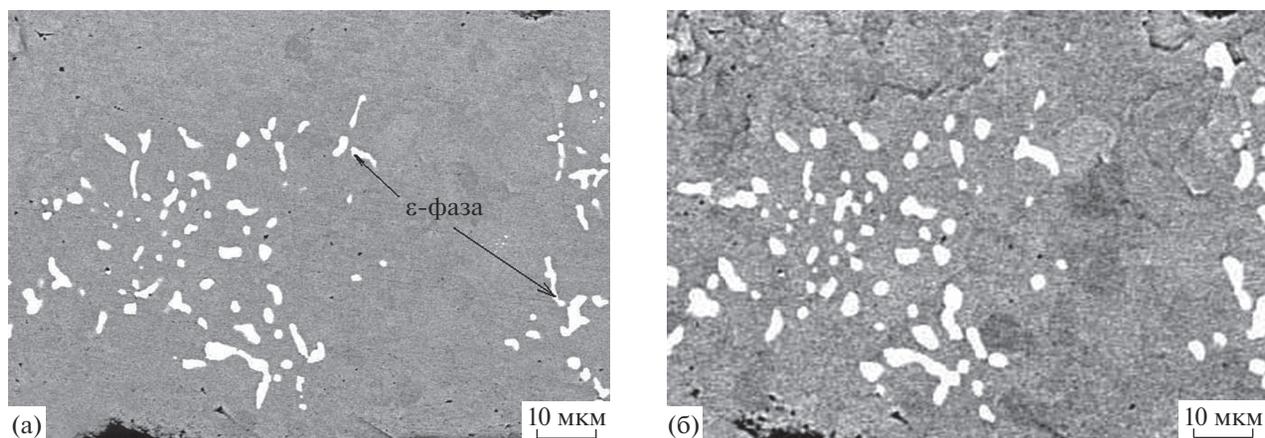


Рис. 3. Микроструктура поперечного сечения фольги сплава $(\text{SnIn})\text{Bi}_8$ после и выдержки при комнатной температуре: а – в течение 30 часов, б – 150 ч.

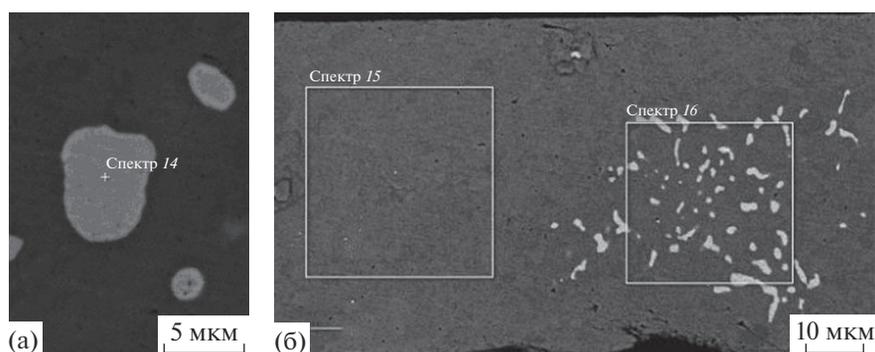


Рис. 4. Выделения фазы в поперечном сечении фольги сплава $(\text{SnIn})\text{Bi}_8$: а – крупное выделение ϵ -фазы, б – участки с различной плотностью выделений ϵ -фазы.

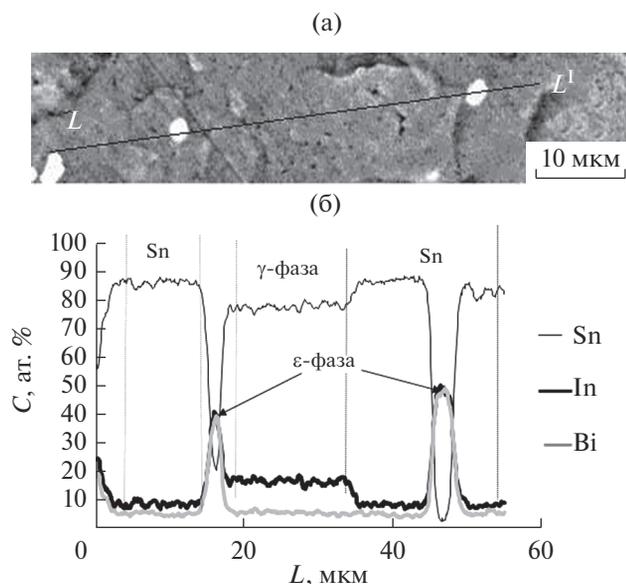


Рис. 5. Микроструктура (а) и распределение Sn, In и Bi вдоль линии сканирования $L-L^1$ (б) фольги сплава $(\text{SnIn})\text{Bi}_8$.

лической структуры. На рис. 6 представлено изображение зеренной структуры слоев, прилегающих к поверхностям А и В, фольги сплава $(\text{SnIn})\text{Bi}_4$.

Выделения γ -фазы на поверхности А имеют вытянутую форму, а на поверхности В – равноосную. Объемная доля олова и γ -фазы в слое, прилегающем к поверхности А, составляют 0.28 и 0.72, а в слое, прилегающем к поверхности В – 0.30 и 0.70 соответственно. Высокоугловые границы, изображенные темными жирными линиями, наблюдаются не в каждом сечении выделений фаз.

В табл. 3 представлены параметры зеренной структуры, определенные методом случайных сечущих. Средние величины хорд на сечениях зерен γ -фазы в слоях, прилегающих к поверхностям А и В, равны 5.4 и 5.0 мкм, а олова – 2.5 и 4.1 мкм соответственно. Т.е. в быстрозатвердевших фольгах формируется микрокристаллическая структура. Удельная поверхность высокоугловых границ зе-

Таблица 2. Параметры микроструктуры фольги сплава (SnIn)Bi₈

Параметры микроструктуры	Выдержка 30 ч при 20°C	Выдержка 150 ч при 20°C
Объемная доля ε-фазы, %	2.1	3.5
Средняя величина хорд, мкм	1.5	1.7
Удельная поверхность, мкм ⁻¹	5.8×10^{-2}	7.7×10^{-2}
Число сечений частиц ε-фазы на единицу площади, мкм ⁻²	5.3×10^{-3}	1.1×10^{-2}

рен в γ-фазе больше, чем в олове в 2–4 раза вблизи поверхностей А и В соответственно.

Полюсные плотности дифракционных линий γ-фазы представлены в табл. 4. В фольге Sn₄In наблюдается слабовыраженная текстура (0001), (10 $\bar{1}$ 0) и (10 $\bar{1}$ 1). Увеличение концентрации висмута в сплавах (SnIn)Bi_x приводит к ослаблению компоненты (10 $\bar{1}$ 0) текстуры и усилению компоненты (10 $\bar{1}$ 1) текстуры в γ-фазе. В олове также наблюдается слабовыраженная текстура (100).

Микротвердость быстрозатвердевших сплавов (SnIn)Bi_x зависит от концентрации висмута и изменяется в процессе выдержки при комнатной температуре. На рис. 7 представлены зависимости $H_{\mu}(t)$ быстрозатвердевших сплавов (SnIn)Bi_x с различной концентрацией висмута от времени выдержки при комнатной температуре. Микротвердости бинарного сплава и сплавов с концентрацией 2 и 4 ат. % Bi монотонно увеличиваются в процессе выдержки при комнатной температуре, а микротвердость сплава с концентрацией 8 ат. % Bi не изменяется.

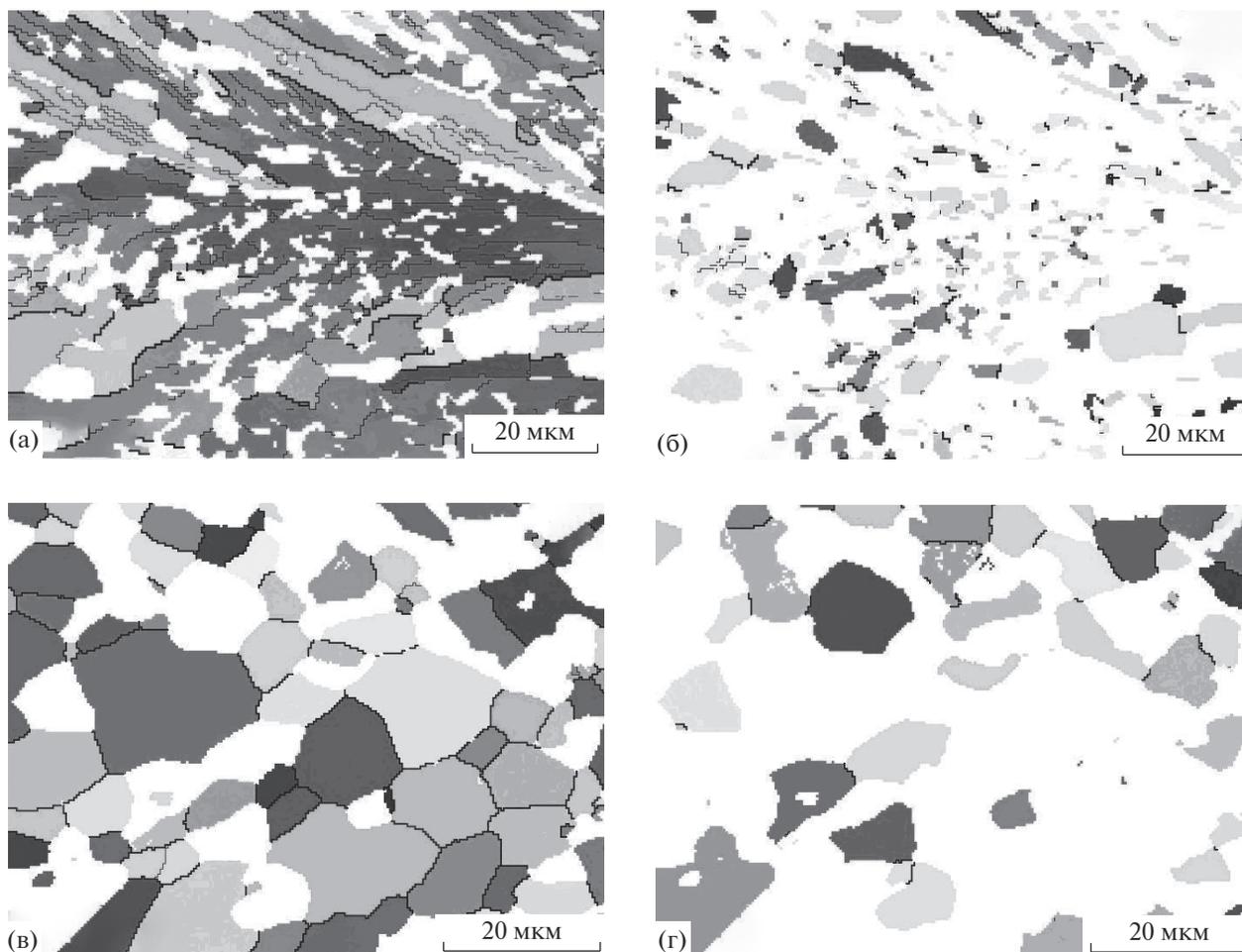
**Рис. 6.** Зеренная структура фольги сплава (SnIn)Bi₄ в слоях, прилегающих к поверхностям А (а) и (б) и В (в) и (г).

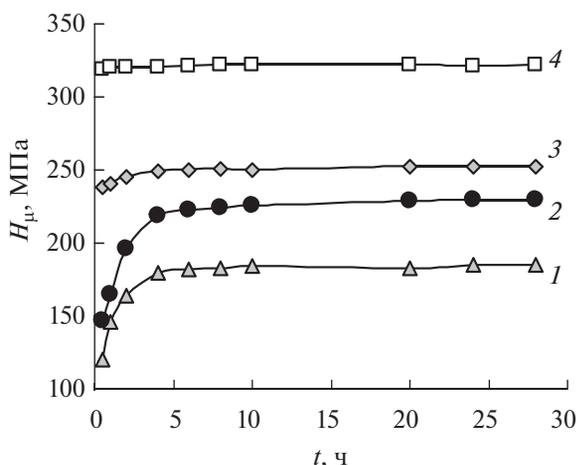
Таблица 3. Параметры зеренной структуры фольги сплава (SnIn)Bi₄

Параметры зеренной структуры	Слой вблизи поверхности А	Слой вблизи поверхности В
Объемная доля γ -фазы, V_γ	0.72	0.68
Объемная доля олова, V_{Sn}	0.28	0.32
Средняя хорда сечений зерен γ -фазы, d_γ , мкм	5.4	5.0
Средняя хорда сечений зерна олова, d_{Sn} , мкм	2.2	3.3
Удельная поверхность высокоугловых границ зерен γ -фазы, S_γ , мкм ⁻¹	0.08	0.12
Удельная поверхность высокоугловых границ зерен олова, S_{Sn} , мкм ⁻¹	0.038	0.032

Таблица 4. Полюсные плотности дифракционных линий γ -фазы фольг сплавов (SnIn)Bi_x

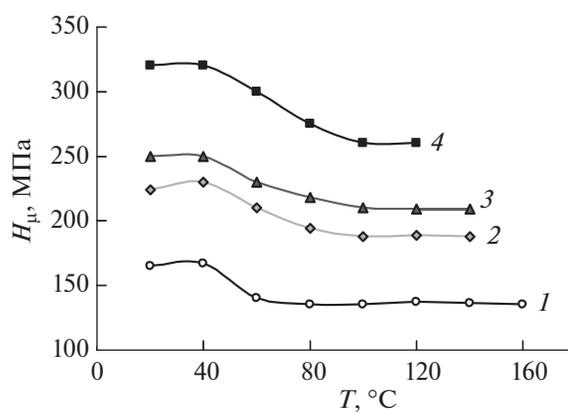
Дифракционные линии	Концентрация висмута, ат. %			
	0	2	4	8
10 $\bar{1}1$	1.4	2.5	1.8	1.7
11 $\bar{2}0$	0.4	0.3	0.3	0.5
0002	2.3	2.0	2.9	2.4
11 $\bar{2}1$	0.4	0.6	0.4	0.4
20 $\bar{2}0$	1.8	0.6	0.9	0.6
10 $\bar{1}2$	0.4	0.6	0.4	0.8
20 $\bar{2}1$	0.3	0.3	0.3	0.5

Увеличение H_μ обусловлено тем, что в исследуемых легкоплавких сплавах границы зерен являются разупрочненными зонами [10]. Кроме того, при больших скоростях роста центров кристаллизации в области контакта соседних зерен образуются различные несовершенства (ступеньки, уступы, пустоты, несопряженные участки

**Рис. 7.** Зависимость микротвердости H_μ фольг сплавов (SnIn)Bi_x от времени выдержки t при комнатной температуре для фольг с различной концентрацией Bi: 1 – $x=0$; 2 – $x=2$; 3 – $x=4$; 4 – $x=8$ ат. %

границ зерен), понижающие прочностные свойства материала фольг. Пластическая деформация сплава, возникающая под алмазным индентором при измерении микротвердости, вызвана зернограницным проскальзыванием и сдвигами внутри зерен [11, 12]. В процессе старения при комнатной температуре в исследуемых сплавах активно протекают диффузионные процессы, способствующие улучшению структуры границ зерен и фаз. Это приводит к уменьшению вклада зернограницного проскальзывания в общую величину пластической деформации и росту прочностных свойств.

Аналогичные изменения H_μ наблюдались и в эвтектических сплавах систем Bi–Sn, Sn–In и Bi–In [13–15]. В фольге сплава (SnIn)Bi₈ образуется большое количество дисперсных частиц олова и ϵ -фазы, расположенных на границах γ -фазы и препятствующих их миграции, что не вызывает увеличения микротвердости при комнатной температуре. Способность фольги увеличивать свою твердость с течением времени может оказаться полезной, например, при изготовлении изделий сложной конфигурации.

**Рис. 8.** Изменение микротвердости H_μ при изохронном отжиге фольг сплавов (SnIn)Bi_x, для фольг с различной концентрацией Bi: 1 – $x=0$; 2 – $x=2$; 3 – $x=4$; 4 – $x=8$ ат. %

Фольги исследуемых сплавов, выдержанных в течение нескольких суток при комнатной температуре, подвергались изохронному отжигу. Кривые изменения микротвердости после изохронного отжига представлены на рис. 8. При нагреве выше 40°C наблюдается уменьшение микротвердости, что может быть связано с усилением диффузионных процессов, вызывающих изменение структуры зерен γ -фазы. Зерна становятся более пластичными и микротвердость фольги снижается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные высокоскоростным охлаждением из жидкой фазы тройные сплавы $(\text{SnIn})\text{Bi}_x$, содержащие 2 и 4 ат. % Bi, состоят из твердых растворов висмута в γ -фазе и твердых растворов висмута и индия в олове. Тройной сплав $(\text{SnIn})\text{Bi}_8$ включает твердый раствор висмута в γ -фазе, твердый раствор висмута и индия в олове, а также ϵ -фазы. Фольги сплавов имеют микрокристаллическую структуру и слабо выраженные текстуры γ -фазы, состоящие в повышенных полюсных плотностях отражений от плоскостей (0001) и $(10\bar{1}0)$ для фольг, не содержащих Bi, и в повышенных полюсных плотностях отражений от (0001) и $(10\bar{1}1)$ при легировании висмутом. В твердом растворе Bi и In в олове наблюдается текстура (100). Микротвердость быстрозатвердевших фольг сплавов $(\text{SnIn})\text{Bi}_x$ с концентрацией висмута 0–4 ат. % ниже микротвердости сплавов, полученных в квазиравновесных условиях, однако она монотонно увеличивается со временем выдержки сплава при комнатной температуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смитлз К. Дж. Металлы. М.: Металлургия, 1980. 447 с.
2. Shalaby R.M. // Materials Science & Engineering. A. 2013. V. 560. P. 86.
3. Song J.-M., Chang Y.-L., Liu T.-S. et al. // Materials Transactions. 2004. V. 45. № 3. P. 666.
4. Moon K.W., Boettinger W.J., Kattner U.R. et al. // J. Electronic. Materials. 2001. V. 30. P. 45.
5. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982. 168 с.
6. Васильев В.А. Высокоскоростное затвердевание расплавов (теория, технология и материалы) / Ред. Митина Б.С. М.: “СП ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ”, 1998. 400 с.
7. Ван Цзинцзе, Шепелевич В.Г. Быстрозатвердевшие фольги индия. Минск: РИВШ, 2011. 172 с.
8. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
9. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа, 1968. 488 с.
10. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. М.: Мир, 1972. 408 с.
11. Бокштейн Б.С., Капецкий Ч.В., Швиндерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. М.: Металлургия, 1986. 224 с.
12. Грабский М.В. Структурная сверхпластичность металлов. М.: Металлургия, 1975. 272 с.
13. Шепелевич В.Г., Гусакова О.В., Шербаченко Л.П. // Материалы, технологии, инструменты. 2012. Т. 17. № 4. С. 35.
14. Шепелевич В.Г., Шербаченко Л.П. // Физика и химия обработки материалов. 2014. № 4. С. 52.
15. Shepelevich V.G., Scherbachenko L.P. // British Journal of Science. Education and Culture. 2015. V. 111. № 1(7). P. 863.

Structure and Microhardness of alloys $(\text{Sn}_4\text{In})_{100-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0-8$ at %), Produced by Rapid Cooling

V. G. Shepelevich^{1,*}, S. V. Husakova¹, O. V. Gusakova^{2,**}

¹Belarusian State University, Minsk, 220030 Belarus

²International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University, Minsk, 220070 Belarus

*e-mail: Shepelevich@bsu.by

**e-mail: Ol.gusakova@gmail.com

The phase composition, microstructure, mechanical properties and stability of $(\text{Sn}_4\text{In})_{100-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0-8$ at %) alloys synthesized by rapid quenching from a melt technique at a cooling rate of up to 10^5 K/s were studied. Rapidly quenched foils of alloys $(\text{In}_4\text{Sn})_{100-x}\text{Bi}_x$ ($x = 2$ and 4 at %) at bismuth concentration of up to 4 at % consist of solid solutions of bismuth in the γ -phase (Sn_4In) and tin, and the foil $(\text{InSn})\text{Bi}_8$ – from the solid solution of bismuth in the γ -phase and tin as well as the ϵ -phase (BiIn). During foil aging at room temperature, the sizes of ϵ phase inclusions increase due to the decomposition of supersaturated bismuth solid solutions in the γ phase (Sn_4In) and tin. The foils have a microcrystalline structure. A difference was found in the shape and size of grains on the side of the foil adjacent to the mold and the freely solidifying side. The texture of the γ -phase in foils depends on the concentration of bismuth. The alloying of the γ phase with bismuth leads to an increase in microhardness. Holding the foils $(\text{InSn})_{100-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0, 2$ and 4 at %) at room temperature causes a monotonic increase in the microhardness.

Keywords: rapid solidification, low-melting alloys, phase, microcrystalline structure, texture, microhardness.

УДК 669.018.45

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДОЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ Nb–Si–Al, ПОЛУЧЕННЫХ АЛЮМИНОТЕРМИЕЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СКОРОСТЯХ ОХЛАЖДЕНИЯ

© 2021 г. И. В. Сапегина^а, *, Б. Е. Пушкарев^а, С. А. Терешкина^а, В. И. Ладьянов^а

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, Ижевск, 426067 Россия

*e-mail: sairvl@mail.ru

Поступила в редакцию 25.04.2021 г.

После доработки 11.06.2021 г.

Принята к публикации 28.06.2021 г.

Методами растровой электронной микроскопии, рентгенофазового и энергодисперсионного анализа исследовано влияние скорости охлаждения на структуру и свойства доэвтектических сплавов Nb–Si–Al, полученных алюминотермическим методом в атмосфере аргона. Методом индентирования измерены механические свойства полученных сплавов: вязкость разрушения и твердость. Скорость охлаждения сплава регулировали путем замены материала тигля – скорости охлаждения сплава различались почти на порядок. Разница в скоростях охлаждения не повлияла на фазовый состав полученных сплавов: во всех случаях образуется твердый раствор кремния и алюминия в ниобии (Nb_{ss}) и силицид β-Nb₅Si₃. Микроструктуры полученных сплавов схожи, но различаются дисперсностью. Формирование более мелкой структуры привело к возрастанию механических свойств сплава по сравнению со сплавом с меньшей дисперсностью структуры.

Ключевые слова: ниобий-кремниевые сплавы, алюминотермия, силициды ниобия, микроструктура, твердость, вязкость разрушения.

DOI: 10.31857/S1028096021120189

ВВЕДЕНИЕ

Согласно фазовой диаграмме Nb–Si, в обогащенной ниобием части системы в зависимости от состава и условий получения сплавов возможно образование структур как Nb_{ss}–Nb₃Si, так и Nb_{ss}–Nb₅Si₃ [1]. Механические свойства сплавов Nb–Si с содержанием кремния 16–22 ат. % были экспериментально изучены в [2–6]. Эти сплавы обычно хрупкие, в основном из-за присутствия силицидных фаз. Высокая прочность подобных сплавов в сочетании с достаточной пластичностью при низких температурах достигается только в случае, когда прочная силицидная фаза с низкой пластичностью обволакивается пластичной матрицей. Имеются сообщения о попытках улучшить пластичность эвтектических сплавов системы Nb–Si при комнатной температуре [5–9, 12, 13] за счет изменения их микроструктуры, которую можно модифицировать путем изменения состава сплава, скорости охлаждения или направления кристаллизации. В [7] наблюдали, что в условиях быстрой закалки происходит кристаллизация фазы β-Nb₅Si₃ из жидкости и подавляется образование фазы Nb₃Si. При кристаллизации сплава Nb–Si–Ge в медной изложнице с водяным охла-

ждением в области наибольшего охлаждения наблюдали формирование эвтектики аномального вида [8]. В [13] сообщается о значительном улучшении механических свойств эвтектических сплавов на основе Nb–Si за счет формирования структуры с ультратонкой эвтектикой. В [9] показали, что легирование сплавов Nb–Si титаном и гафнием, как правило, стабилизирует фазу Nb₃Si, тогда как добавление Cr и Al способствуют образованию фазы β-Nb₅Si₃. Cr и Al добавляют в ниобий-кремниевые сплавы для повышения их жаростойкости, но легирование хромом понижает пластичность сплава из-за формирования фазы Лависа NbCr₂ [10]. Легирование ванадием стабилизирует α-Nb₅Si₃ в сплавах эвтектического состава [6]. Однако пластичность силицида β-Nb₅Si₃ при комнатной температуре превосходит пластичность силицида α-Nb₅Si₃ [11]. Добавление Mo и W приводит к формированию эвтектики Nb_{ss} + β-Nb₅Si₃, что улучшает пластичность сплава [5]. Подавление фазы Nb₃Si и образование Nb₅Si₃ при легировании молибденом было подтверждено в [12]. Сплавы, легированные молибденом, также показывают более высокую вязкость разрушения из-

Таблица 1. Состав, характеристики структуры и свойства полученных сплавов

Сплав	Материал тигля	Состав, ат. %	Параметр решетки Nb _{ss} , а, нм	Межламелльное расстояние, нм	Твердость эвтектики, H _v , МПа	Вязкость разрушения K _I , МПа · м ^{1/2}
С	Графит	Nb–(13.7 ± 0.3)Si–(2.6 ± 0.4)Al	0.3323 ± 0.0002	150–200	720 ± 20	15.0 ± 0.8
М	Оксид магния	Nb–(14.0 ± 0.3)Si–(2.9 ± 0.4)Al	0.3325 ± 0.0002	450–500	635 ± 20	12.6 ± 0.8

за увеличения объемной доли фазы Nb_{ss}. Таким образом, ожидается, что легирование сплавов Nb–Si алюминием должно приводить к улучшению пластичности сплава, однако свойства ниобий-кремниевых сплавов с единственной добавкой алюминия недостаточно изучены [14]. В настоящей работе исследовано влияние легирования алюминия и скорости охлаждения на структуру и свойства доэвтектических сплавов Nb–Si, полученных алюминотермией.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве реагентов при синтезе сплава Nb–Si–Al использовали следующие материалы: оксид Nb₂O₅ (99.5%), кремний марки КР-00 (99.0%) и порошок алюминиевый марки АСД-1 (99.7%). Взвешенные компоненты шихты смешивали в смесителе. Синтез проводили в реакторе закрытого типа в атмосфере аргона при давлении 8 МПа в тиглях из графита и оксида магния (диаметр 50 мм, высота 150 мм). Продуктом синтеза были металлические слитки массой 0.5 кг. После выплавки слитки разрезали электроискровым методом, для эксперимента брали среднюю часть слитка. Структуру исследовали методами рентгеновской дифракции (дифрактометр ДРОН-6, CuK_α-излучение) и растровой электронной микроскопии (микроскоп Philips SEM 515). Фазовый состав образцов определяли с применением пакета программ [15]. Механические свойства (твердость и вязкость разрушения) измеряли методом Виккерса на установках ИТВРВ-АМ и ИТВ-1-а. Измерения микротвердости эвтектики и твердости сплава проводили при нагрузке 0.98 и 294 Н соответственно, продолжительность нагрузки 10 с, вязкость разрушения измеряли при нагрузке 9.8 Н в течение 10 с. Химический состав полученных сплавов определяли методом энергодисперсионного микроанализа (EDAX Genesis 2000XMS) в нескольких областях слитков (табл. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость охлаждения

Регулировать скорость охлаждения сплава, получаемого при алюминотермии, можно путем за-

мены материала тигля. Вследствие кондуктивного способа теплопередачи через теплоотводящий слой скорость охлаждения будет зависеть от теплопроводности материала тигля [16]. Если пренебречь теплопередачей в направлении торцов отливки подобно охлаждению “бесконечного цилиндра”, то при использовании тиглей одинаковых размеров, но изготовленных из разных материалов, соотношение скоростей охлаждения отливки будет прямо пропорционально теплопроводности тигля: $V_1/V_2 \sim \lambda_1/\lambda_2$.

В настоящей работе для получения материалов на основе Nb–Si методом СВС-металлургии (СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез) использовали цилиндрические тигли из графита и оксида магния одинакового размера. Значения теплопроводности графита и оксида магния с увеличением температуры уменьшаются [17], их соотношение в диапазоне температур 700–1600 К будет равно: $\lambda_C/\lambda_{MgO} = 9.3–13.5$. Таким образом, можно оценить, что различие в скоростях охлаждения сплава при использовании тиглей из графита и оксида магния будет составлять примерно порядок.

Структура сплавов Nb–Si–Al

Разница в скоростях охлаждения не повлияла на фазовый состав полученных сплавов. Основными фазами в сплавах являются твердый раствор на основе ниобия (Nb_{ss}) и фаза β-Nb₅Si₃ (рис. 1). Параметр решетки Nb_{ss} (табл. 1) больше по сравнению с чистой фазой ниобия ($a = 0.3306$ нм). Легирование ниобиевого сплава различными элементами может сопровождаться изменением периода кристаллической решетки. Введение вольфрама, титана или алюминия приводит к уменьшению параметра решетки Nb_{ss}, а кремния и гафния, наоборот, к его увеличению [18], поэтому можно полагать, что наблюдаемое увеличение параметра решетки Nb_{ss} связано с растворением кремния в ниобии. В системе Nb–Si–Al согласно [19, 20] равновесными фазами в области малых концентраций алюминия (до 8 ат. %) будет Nb_{ss} и низкотемпературный силицид α-Nb₅Si₃. Таким образом, при кристаллизации сплава, полученно-

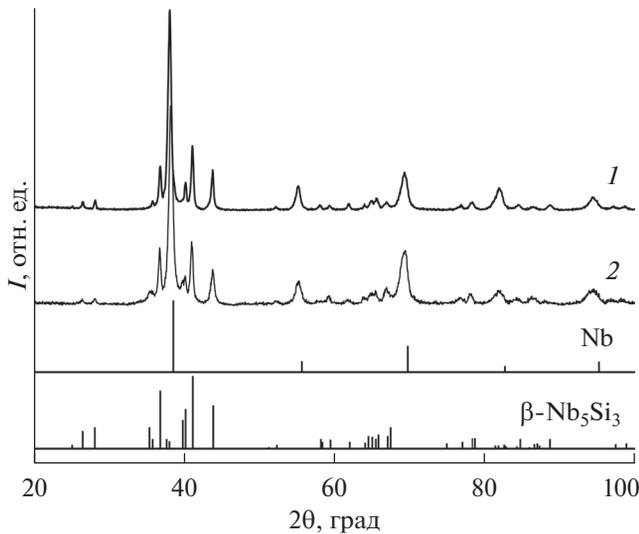


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы сплавов: М (1); С (2).

го алюминотермическим методом, происходит формирование неравновесной структуры, представляющей собой твердый раствор ниобия и высокотемпературного силицида $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$. Образование подобной структуры наблюдалось в сплавах Nb–16 ат. % Si–6 ат. % Al и Nb–12 ат. % Si–10 ат. % Al [9, 14]. Авторы пришли к заключению, что легирование сплавов системы Nb–Si алюминием стабилизирует фазу $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$, в которой часть атомов кремния замещена атомами алюминия.

Микроструктуры полученных сплавов представлены на рис. 2. Они соответствуют микроструктуре доэвтектического состава – наблюдаются дендриты первичной фазы Nb_{ss} и колонии эвтектики $\text{Nb}_{\text{ss}} + \beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$. Согласно энергодис-

персионному анализу дендриты представляют собой твердый раствор на основе ниобия с содержанием кремния 1.1–1.6 ат. % и алюминия 1.5–1.7 ат. %. Состав эвтектической области: Nb–15.5–16.8 ат. % Si–(2.6 ± 2.9) ат. % Al. Микроструктура сплава С характеризуется большей дисперсностью по сравнению со сплавом М, что связано с разной скоростью охлаждения сплавов, поскольку с ростом скорости затвердевания растет скорость образования центров зарождения кристаллов, но уменьшается время их роста. Межламельное расстояние в сплаве С, определенное по изображениям РЭМ, находится в диапазоне 150–200 нм, что почти в три раза меньше, чем в сплаве М (450–500 нм). Наблюдаемый пластинчатый характер эвтектики сплавов Nb–Si–Al отличается от стержневой эвтектики, наблюдаемой в бинарных сплавах Nb–Si [21], тогда как добавление Mo, V также способствуют формированию пластинчатой эвтектики [5, 22].

Механические свойства

Значения микротвердости эвтектики зависит как от фазового состава, так и от морфологии структуры. Легированная Ge эвтектика $\text{Nb}_{\text{ss}} + \beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ в зависимости от состава сплава дает значения микротвердости в диапазоне (520–852) ± ± 30 МПа [8]. Твердость ультрадисперсной эвтектики (межламельное расстояние 50–100 нм) состава Nb–16.7 ат. % Si–2.4 ат. % Ga равна 1048 ± ± 15 МПа, а состава Nb–12.7 ат. % Si–10 ат. % Al – 1140 ± 30 МПа [13, 14]. Результаты измерений микротвердости эвтектики представлены в табл. 1. Видно, что наблюдается обратная зависимость микротвердости от межламельного расстояния. Возрастание твердости при уменьшении морфологии структуры соответствует закону Холла–Петча и объясняет более высокое значение мик-

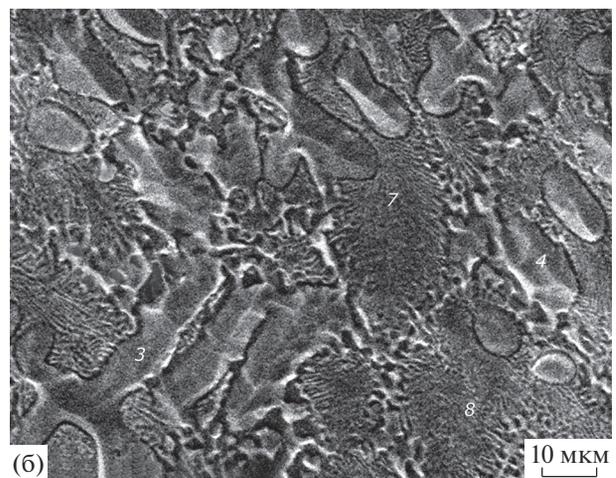
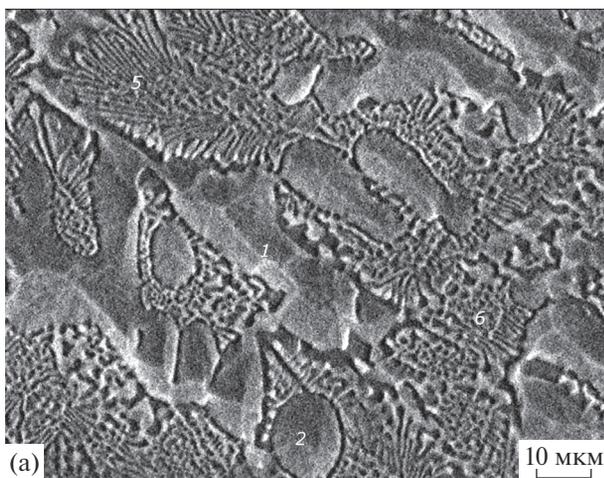


Рис. 2. Микроструктура сплавов М (а) и С (б): 1–4 – первичная фаза Nb_{ss} ; 5–8 – эвтектика $\text{Nb}_{\text{ss}} + \beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$.

ротвердости эвтектики, полученной в [14], по сравнению со значениями, полученными в настоящей работе.

Одним из важнейших показателей механических свойств, характеризующих конструкционную прочность, является вязкость разрушения. В качестве критерия вязкости разрушения используют критический коэффициент интенсивности напряжений K_I – одну из характеристик трещиностойкости материалов. Математическая модель для расчета вязкости разрушения с учетом длины радиальных трещин, получаемых при микроиндентировании поверхности материала алмазной четырехгранной пирамидой, была предложена в [23]. Критерий вязкости разрушения (с размерностью МПа · м^{1/2}) может быть рассчитан по формуле:

$$K_I = kE^{0.4}Hv^{0.1}(P/l)^{0.5}, \quad (1)$$

где k – коэффициент пропорциональности, E – модуль упругости материала [МПа], Hv – твердость материала по Виккерсу [МПа], P – нагрузка на индентор [Н], l – длина радиальной трещины [м]. Коэффициент $k = 0.0123$ для сплавов на основе ниобия, $E = 152.7$ ГПа для доэвтектических сплавов Nb_{ss}–Nb₅Si₃ [4]. Твердость сплава измеряли при нагрузке 294 Н, она составила 688 ± 20 и 629 ± 20 МПа для сплава С и М соответственно. Полученные значения вязкости разрушения представлены в табл. 1. Для литого бинарного сплава Nb–14 ат. % Si вязкость разрушения равна 9.1 ± 0.5 МПа · м^{1/2} [24], в сплаве М – 12.6 ± 0.8 МПа · м^{1/2}, т.е. легирование алюминием приводит к возрастанию трещиностойкости сплава. С увеличением дисперсности структуры вязкость разрушения возрастает до 15.0 ± 0.8 МПа · м^{1/2}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разница в скоростях охлаждения не повлияла на фазовый состав полученных сплавов. Основными фазами в сплавах являются твердый раствор на основе ниобия (Nb_{ss}) и фаза β-Nb₅Si₃. Микроструктуры полученных сплавов соответствуют доэвтектическому составу – дендритам первичной фазы Nb_{ss} и колониям эвтектики Nb_{ss} + Nb₅Si₃. Согласно энергодисперсионному анализу дендриты представляют собой твердый раствор кремния и алюминия в ниобии. Микроструктура сплава, полученного в тигле из графита, характеризуется большей дисперсностью по сравнению со сплавом, полученным в тигле из оксида магния, что привело к увеличению твердости и вязкости разрушения данного сплава. Легирование алюминием приводит к возрастанию трещиностойкости сплава.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Кареву В.А. за получение литых сплавов Nb–Si–Al. Работа выполнена по теме НИР (№ 121030100001-3) с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62119X0035).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kocherzhinsky Yu.A., Yupko L.M. Shishkin E.A. // Russ. Metall. 1980. № 1. P. 206.
2. Kim W.Y., Tanaka H., Kasama A., Hanada S. // Intermetallics. 2001. V. 9. № 9. P. 827. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00072-3](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00072-3)
3. Sha J., Hirai H., Tatsuo T., Kitahara A., Ueno H., Hanada S. // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 364. № 1–2. P. 151. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.08.014>
4. Chattopadhyay K., Balachandran G., Mitra R., Ray K.K. // Intermetallics. 2006. V. 14. № 12. P. 1452. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.01.054>
5. Ma C.L., Li J.G., Tan Y., Tanaka R., Hanada S. // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 386. № 1–2. P. 375. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.08.004>
6. Kim W.Y., Yeo I.D., Ra T.Y., Cho G.S., Kim M.S. // J. Alloys Compds. 2004. V. 364. № 1–2. P. 186. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00495-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00495-X)
7. Bendersky L., Biancianiello F., Boettinger W.J., Perepezko J.H. // Mater. Sci. Eng. 1987. V. 89. P. 151. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(87\)90258-8](https://doi.org/10.1016/0025-5416(87)90258-8)
8. Zifu L., Tsakirooulos P. // Intermetallics. 2010. V. 18. № 5. P. 1072. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.02.012>
9. Qu S., Han Y., Sang L. // Intermetallics. 2007. V. 15. № 5–6. P. 810. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.10.044>
10. Chan K.S. // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 409. № 1–2. P. 257. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.06.077>
11. Papadimitriou I., Uttonet C., Scott A., Tsakirooulos P. // Intermetallics. 2014. V. 54. P. 125. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.05.020>
12. Kim W., Tanaka H., Kasama A., Hanada S. // Intermetallics. 2002. V. 10. № 5. P. 625. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(02\)00041-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00041-9)
13. Kashyap S., Tiwary C.S., Chattopadhyay K. // Intermetallics. 2011. V. 19. № 12. P. 1943. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.05.018>
14. Kashyap S., Tiwary C.S., Chattopadhyay K. // Mater. Sci. Eng. A. 2013. V. 559. № 1. P. 74. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.08.027>
15. Shelekhov E.V., Sviridova T.A. // Metal Sci. Heat Treatment. 2000. V. 42. № 8. P. 309. <https://doi.org/10.1007/BF02471306>

16. Дорошенко В.С., Шинский О.И., Кравченко В.П. // Процессы литья. 2009. № 5. С. 74.
17. Физические величины. Справ. / Ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
18. Кузьмина Н.А., Бондаренко Ю.А. // Тр. ВИАМ. 2016. V. 41. № 5. С. 19.
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-5-3-3>
19. Zhao J.C., Peluso L.A., Jackson M.R., Tan L. // J. Alloys Compds. 2003. № 4. P. 183.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00524-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00524-3)
20. Shao G. // Intermetallics. 2004. V. 12. № 6. P. 655.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.03.011>
21. Kashyap S., Tiwary C.S., Chattopadhyay K. // Mater. Sci. Eng. A. 2013. V. 583. № 10. P. 188.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.06.045>
22. Kim W.Y., Yeo I.D., Ra T.Y., Cho G.S., Kim M.S. // J. Alloys Compds. 2004. V. 364. № 1–2. P. 186.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00495-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00495-X)
23. Niihara K., Morena R., Hasselman D.P.H. // Fracture Mechanics of Ceramics (5th vol.) / Ed. Bradt R.C. et al. N.Y.: Plenum Press, 1983. P. 97.
24. Bewlay B.P., Lipsitt H.A., Jackson M.R., Reeder W.J., Sutliff J.A. // Metall. Mater. Trans. A. 1995. V. 192–193. P. 534.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)03299-1](https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)03299-1)

Structure and Properties of Nb–Si–Al Hypoeutectic Alloys Obtained by Aluminothermy at Different Cooling Rates

I. V. Sapagina^{1,*}, B. E. Pushkarev¹, S. A. Tereshkina¹, V. I. Ladyanov¹

¹Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch RAS, Izhevsk, 426067 Russia

*e-mail: sairvl@mail.ru

The effect of the cooling rate on the structure and properties of hypoeutectic Nb–Si–Al alloys obtained by aluminothermy in an argon atmosphere has been studied by scanning electron microscopy, X-ray phase analysis and energy dispersive analysis. The indentation method was used to measure the mechanical properties of the obtained alloys: fracture toughness and hardness. The cooling rate of the alloy was regulated by replacing the crucible material – the cooling rates of the alloy differed by almost an order of magnitude. The difference in cooling rates did not affect the phase composition of the obtained alloys: in all cases, a solid solution of silicon and aluminum in niobium (Nb_{ss}) and silicide β-Nb₅Si₃ are formed. The microstructures of the obtained alloys are similar, but differ in dispersion. The formation of a finer structure led to an increase in the mechanical properties of the alloy compared to an alloy with lower structure dispersion.

Keywords: niobium–silicon alloys, aluminothermy, niobium silicides, microstructure, hardness, fracture toughness.

УДК 621.74

ПРИМЕНЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ ЛИГАТУР Ni–Si₃N₄ ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

© 2021 г. А. А. Кузина*

Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королёва, Самара, 443086 Россия

*e-mail: KuzinaAntonina@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01.2021 г.

После доработки 20.03.2021 г.

Принята к публикации 25.03.2021 г.

Приводятся результаты армирования алюминиевого сплава АК12 лигатурами, содержащими наночастицы порошка Si₃N₄, полученного по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в СамГТУ. Исследовался ввод в алюминиевый расплав порошковых лигатур, содержащих от 2.5 до 7.5 мас. % Si₃N₄. Армирование алюминиевого сплава АК12 проводили в печи типа GRAFICARBO в стальном тигле объемом до 0.2 кг. Температуру расплава изменяли в интервале от 850 до 1000°С. Исследовали влияние обработки алюминиевого расплава электромагнитными акустическими полями (ЭМАП) на растворимость вводимых порошковых лигатур Ni–Si₃N₄ и усвоение их расплавом. Представлена микроструктура образцов до и после армирования. Определено, что максимальная растворимость упрочняющей фазы Si₃N₄ наблюдается при ее вводе в сплав АК12 в составе порошковой лигатуры Ni + 5% Si₃N₄.

Ключевые слова: алюминиевый сплав, нитрид кремния, сыпучесть, микроструктура, насыпная масса, удельная поверхность, механические свойства, армирование, порошковые лигатуры.

DOI: 10.31857/S1028096021120098

ВВЕДЕНИЕ

В изделиях авиационной, ракетной и космической техники широкое применение находят алюмоматричные композиционные материалы (АМКМ), отличающиеся малой плотностью, высокими прочностными свойствами и возможностью изготовления из них сложных по форме деталей. В настоящее время активно развиваются технологичные способы получения АМКМ, упрочненных тугоплавкими соединениями. Однако предметом постоянных исследований является ввод в алюминиевый расплав порошковых частиц тугоплавких соединений с наноразмерностью, а также их усвоение и однородное распределение в алюминиевой матрице [1–12], что связано с плохой смачиваемостью жидким металлом таких частиц, большой склонностью их к конгломерации и др. [11]. Для упрощения процесса ввода наночастиц в алюминиевые расплавы применяются различные приемы, в том числе и их ввод в состав порошковых лигатур. Использование керамических наночастиц в качестве упрочняющей фазы при изготовлении АМКМ позволяет при малых объемах их ввода значительно повысить эксплуатационные свойства изделий [1–14].

Таким образом, целью данной работы было исследование возможности ввода наночастиц армирующей фазы Si₃N₄ при увеличенном ее содержании в алюминиевый расплав.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследован способ ввода наночастиц нитрида кремния в алюминиевый расплав АК12 в процессе плавки в виде брикетов (порошковых лигатур) состава Ni–(2.5–7.5%)Si₃N₄. В качестве материала (основы лигатур) был выбран никелевый порошок марки ПНЭ-1, представленный на рис. 1а, с размером частиц от 30 до 75 мкм, применяемый как основной металл для легирования с целью повышения прочности сплавов при высоких температурах. В качестве армирующей фазы использовался порошок Si₃N₄ (рис. 1б), полученный в СамГТУ по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, с размерами частиц до 100 нм.

Приготовление порошковых композиций Ni–Si₃N₄ проводили в шаровой и планетарной (“Пульверизетте-5”) мельницах. При механическом смешивании порошков изменялись время

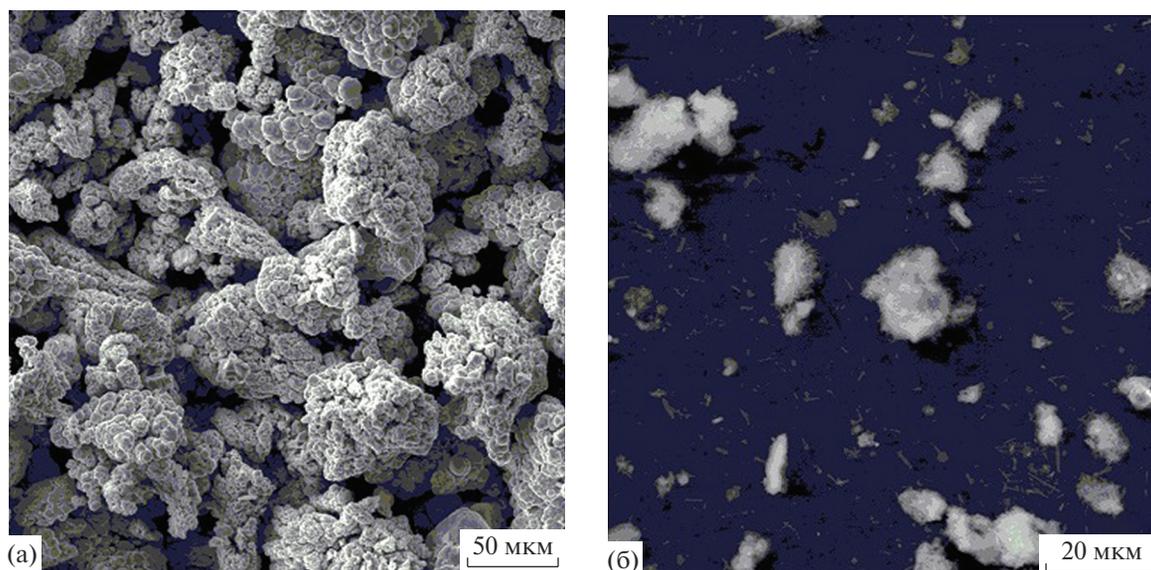


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности частиц: а – никелевый порошок марки ПНЭ-1, б – порошок Si_3N_4 марки СВС-Аз.

(от 1 до 60 мин) и скорость (от 50 до 300 об./мин) смешивания.

Грансостав порошков определяли на лазерном анализаторе размера частиц “Analysette 22 Compact”, насыпную массу порошков – с помощью волюмометра, сыпучесть порошков – методом Холла, удельную поверхность – с помощью анализатора серии СОРБОМЕТР. Однородность смешивания оценивали произвольно взятыми пробами. Шихту считали однородной, если не менее 95% произвольно взятых проб имеют почти одинаковый гранулометрический и химический составы.

Далее из полученных смесей $\text{Ni-Si}_3\text{N}_4$ холодным прессованием при давлении от 65 до 700 МПа были получены порошковые лигатуры с различной плотностью (от 68 до 92%).

В алюминиевый расплав АК12 при температурах 850–1000°C вводили полученные порошковые лигатуры $\text{Ni-Si}_3\text{N}_4$ в виде прессованных брикетов (массой 2.5 г) с относительной плотностью 85–90%, полученные прессованием при давлении 540–700 МПа. Ввод армирующей фазы Si_3N_4 в алюминиевый расплав проводился в печи типа GRAFICARBO в стальном тигле объемом до 0.2 кг. Равномерное распределение дисперсной фазы Si_3N_4 в алюминиевом расплаве обеспечивалось с помощью перемешивания. В работе исследовали влияние обработки алюминиевого расплава электромагнитными акустическими полями на растворимость вводимых порошковых лигатур $\text{Ni-Si}_3\text{N}_4$ и усвоение их расплавом АК12. Обработку осуществляли с помощью генератора “Сонар”, который создает электромагнитные волны радиочастотного диапазона. Генератор акустических ко-

лебаний размещали вблизи тигля с расплавом [15]. В качестве излучателя электромагнитных волн, погруженного в алюминиевый расплав после ввода порошковых лигатур, использовали проволоку в виде петлеобразной антенны диаметром до 3 мм. В процессе экспериментов варьировались частота электромагнитного поля (от 500 до 1000 кГц) и время (от 15 до 30 мин) его воздействия после ввода порошковых лигатур $\text{Ni-Si}_3\text{N}_4$.

Химический состав сплавов до и после ввода порошковых лигатур определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), при этом использовался энергодисперсионный детектор INCAx-act, являющийся приставкой к растровому электронному микроскопу TESCANVegaSB, на котором также исследовали микроструктуру методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Твердость образцов определяли методом Бринелля.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально определено, что однородное распределение частиц нитрида кремния в полученных порошковых композициях достигается смешиванием в планетарной мельнице в течение пяти минут со скоростью 300 об./мин. В табл. 1 представлены некоторые физические и технологические свойства полученных порошковых смесей $\text{Ni-Si}_3\text{N}_4$, не обладающих сыпучестью.

Согласно табл. 1, с увеличением содержания дисперсной фазы в полученных порошковых смесях $\text{Ni-Si}_3\text{N}_4$ отмечается уменьшение гранулометрического состава, компактной плотности,

Таблица 1. Свойства полученных порошковых смесей Ni–Si₃N₄

Порошковая смесь	Гранулометрический состав, мкм	Компактная плотность, г/см ³	Насыпная масса, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г
Ni + 2.5% Si ₃ N ₄	40–70	8.43	2.15	1.27
Ni + 5% Si ₃ N ₄	35–65	8.09	2.03	1.64
Ni + 7.5% Si ₃ N ₄	30–60	7.78	1.87	1.86

Таблица 2. Химический состав полученных образцов

Материал-основа	Вводимая лигатура	Элементный состав, мас. %						
		N	C	Al	Ni	Si	O	Ag
AK12	Ni + 2.5% Si ₃ N ₄	0.15	0.73	80.82	2.37	12.22	2.39	1.32
	Ni + 5% Si ₃ N ₄	0.27	0.86	80.11	2.44	12.36	2.48	1.48
	Ni + 7.5% Si ₃ N ₄	0.33	0.98	79.95	2.38	12.41	2.38	1.57

насыпной массы и увеличение удельной поверхности.

На рис. 2 представлена зависимость относительной плотности порошковых лигатур Ni–Si₃N₄ от давления прессования.

Согласно рис. 2, в порошковых лигатурах Ni–Si₃N₄ минимальная относительная плотность получена при давлении прессования 65 МПа и составляет 75% (для лигатуры Ni + 2.5% Si₃N₄), 73% (для лигатуры Ni + 5% Si₃N₄) и 68% (для лигатуры Ni + 7.5% Si₃N₄), а максимальная относительная плотность получена в порошковых лигатурах при давлении прессования 700 МПа и составляет 92% (для лигатуры Ni + 2.5% Si₃N₄), 91% (для лигатуры Ni + 5% Si₃N₄) и 87% (для лигатуры Ni + 7.5% Si₃N₄).

В табл. 2 представлен химический состав образцов на основе алюминиевого сплава АК12 после ввода порошковых лигатур Ni–Si₃N₄.

Согласно табл. 2, в полученных литых образцах отмечается наличие следов некоторых элементов (азота и углерода), содержание которых не превышает 1%. Присутствие кислорода в химическом составе литых образцов связано с тем, что перемешивание расплава проводилось вручную при помощи приспособления, представляющего собой стальной прутки диаметром 10 мм. Наличие никеля в составе полученных образцов подтверждает ввод порошковых лигатур Ni–Si₃N₄ в расплав АК12.

Общее время перемешивания расплава составило 6 мин (при средней скорости – 5 об./мин). В ходе экспериментов определено, что частота (500 и 1000 кГц) и время воздействия (2–45 мин) ЭМАП на растворимость вводимых порошковых лигатур Ni–Si₃N₄ и усвоение их расплавом АК12 практически не влияют.

На рис. 3 представлена микроструктура сплава АК12 и образца АК12 + 2.5% (Ni + 5% Si₃N₄), по-

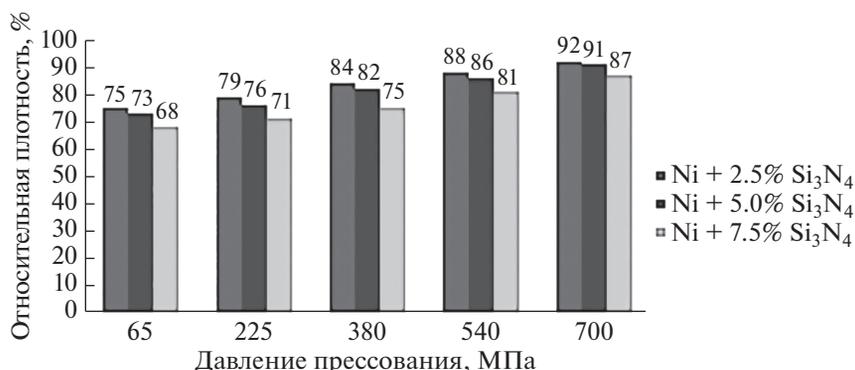


Рис. 2. Зависимость относительной плотности порошковых лигатур Ni–Si₃N₄ от давления прессования.

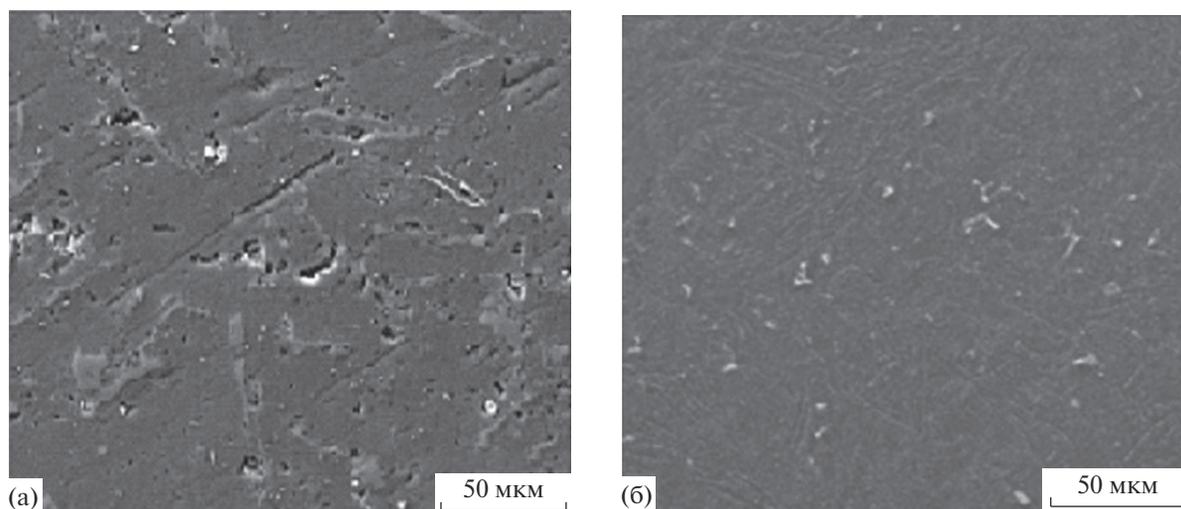


Рис. 3. РЭМ-изображение микроструктуры образцов до и после ввода порошковой лигатуры ($\text{Ni} + 5\% \text{Si}_3\text{N}_4$) при температуре 900°C : а – сплав АК12, б – АК12 + 2.5% ($\text{Ni} + 5\% \text{Si}_3\text{N}_4$).

лученного после ввода порошковой лигатуры при температуре 900°C .

Экспериментально определено, что оптимальная температура ввода порошковой лигатуры ($\text{Ni} + 5\% \text{Si}_3\text{N}_4$) – 900°C , так как при температурах от 850 до 900°C данная лигатура растворяется частично. Полное растворение применяемой лигатуры наблюдается при 900°C , поэтому дальнейшее увеличение температуры (до 1000°C) является не рациональным. Изменение температуры сплава от 850 до 1000°C при вводе порошковой лигатуры ($\text{Ni} + 7.5\% \text{Si}_3\text{N}_4$) положительного влияния на полную растворимость данной лигатуры не оказало.

Согласно рис. 3, армирующая фаза Si_3N_4 на микроструктуре не видна ввиду малого ее количества. Однако после ввода порошковой лигатуры $\text{Ni} + 5\% \text{Si}_3\text{N}_4$ в образце АК12 + 2.5% ($\text{Ni} + 5\% \text{Si}_3\text{N}_4$) отмечается измельчение структуры. Максимальная растворимость упрочняющей фазы Si_3N_4 наблюдается при вводе в алюминиевый сплав АК12 порошковых лигатур на никелевой основе, содержащих 2.5 и 5% армирующей фазы.

В полученных литых образцах на основе АК12 твердость изменялась по шкале НВ в пределах от 56 до 67 МПа (твердость сплава АК12 по ГОСТУ 1583-93 составляет НВ 50 МПа). Незначительное повышение твердости наблюдается в образце АК12 + 2.5% ($\text{Ni} + 7.5\% \text{Si}_3\text{N}_4$) и составляет НВ 56 МПа, данный результат связан с тем, что порошковая лигатура растворяется не полностью. Максимальное повышение твердости отмечается в образце АК12 + 2.5% ($\text{Ni} + 5\% \text{Si}_3\text{N}_4$) и составляет НВ 67 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение порошковых лигатур $\text{Ni}-\text{Si}_3\text{N}_4$ позволяет вводить в алюминиевый расплав наночастицы Si_3N_4 в малом количестве (не более 0.1%). Проведенные исследования показали, что доля упрочняющей фазы – нанопорошка Si_3N_4 , полученного по азидной технологии СВС в СамГТУ, в прессованной лигатуре не может быть более 5%. При содержании в порошковой лигатуре на никелевой основе наночастиц Si_3N_4 более 5% полученные лигатуры практически не растворяются в расплаве и при температурах $950-1000^\circ\text{C}$. Таким образом, оптимальное содержание упрочняющей фазы Si_3N_4 с материалом-основой (никелем) в прессованных порошковых лигатурах составляет 5%. Температура алюминиевого расплава, при которой отмечается полное растворение порошковой лигатуры $\text{Ni} + 5\% \text{Si}_3\text{N}_4$, составляет 900°C .

Определено, что заметного влияния на растворимость порошковых лигатур $\text{Ni}-\text{Si}_3\text{N}_4$ в алюминиевых расплавах электромагнитные акустические поля не оказывали.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Манолов В., Черепанов А., Лазарева Р., Константинова С. // Литейное производство. 2011. № 4. С. 17.
2. Сарасеко М.Н., Лалетин В.М., Бохан Ю.И. // Конструкции из композиционных материалов. 2014. № 3. С. 21.
3. Рязанов С.А., Амосов А.П., Никитин В.И., Марков Ю.И., Ермошкин А.А., Титова Ю.В. // Литейное производство. 2014. № 7. С. 16.
4. Анисимов О.В., Костиков В.И., Лобачева Е.В., Пузрик В.И., Штанкин Ю.В. // Известия вузов. По-

- рошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 3. С. 33.
5. Петрунин А.В., Панфилов А.В., Панфилов А.А. // Литейное производство. 2009. № 10. С. 17.
 6. Косников Г.А., Баранов В.А., Петрович С.Ю. // Литейное производство. 2012. № 2. С. 4.
 7. Крушенко Г.Г. // Металлургия машиностроения. 2011. № 1. С. 20.
 8. Крушенко Г.Г. // Нанотехника. 2011. № 3. С. 55.
 9. Панфилов А.В. // Литейщик России. 2008. № 7. С. 23.
 10. Кузина А.А., Титова Ю.В. // Вестник СамГТУ. Серия "Технические науки". 2017. № 4(56). С. 166.
 11. Амосов А.П., Никитин В.И., Никитин К.В., Рязанов С.А., Ермошкин А.А. // Научно-технические технологии в машиностроении. 2013. № 8. С. 3.
 12. Калинина Н.Е., Кавац О.А., Калинин В.Т. // Авиационно-космическая техника и технология. 2008. № 7. С. 16.
 13. Панфилов А.В., Петрунин А.В., Панфилов А.А. // Нанотехника. 2007. № 3(11). С. 76.
 14. Vorozhtsov S., Zhukov I., Vorozhtsov A., Zhukov A., Eskin D., Kvetinskaya A. // Advances in Materials Science and Engineering. 2015. V. 2015. Article ID 718207. 6 p. <https://doi.org/10.1155/2015/718207>
 15. Тимошкин И.Ю., Никитин К.В., Никитин В.И., Девев В.Б. // Известия вузов. Цветная металлургия. 2016. № 3. С. 28.

The Application of Powder Ligatures Ni–Si₃N₄ for Reinforcement of Aluminum Alloys

A. A. Kuzina*

Samara University, Samara, 443086 Russia

*e-mail: KuzinaAntonina@mail.ru

The paper presents the results of reinforcing of aluminum alloy Al + 12% Si by ligatures containing nanoparticles of powder Si₃N₄ obtained by the azide technology of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) at the Samara State Technical University. The introduction of powder ligatures containing from 2.5 to 7.5% (wt) Si₃N₄ into the aluminum melt was studied. The reinforcement of aluminum alloy Al + 12% Si was carried out in GRAFICARBO type furnace in steel crucible with volume up to 0.2 kg. The melt temperature was measured in the range from 850 to 1000°C. The effect of processing aluminum melt with electromagnetic acoustic fields (EMAF) on the solubility of the introduced powder ligatures Ni–Si₃N₄ and their assimilation by the melt was studied. The microstructures of the samples before and after reinforcement are presented. It is determined that the maximum solubility of the hardening phase Si₃N₄ is observed when it is introduced into the alloy Al + 12% Si as a part of the powder ligature Ni + 5% Si₃N₄.

Keywords: aluminum alloy, silicon nitride, flowability, microstructure, bulk density, specific surface area, mechanical properties, reinforcement, powder ligatures.

УДК 539.2

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ПОГЛОЩЕНИЕ И ОТРАЖЕНИЕ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2021 г. А. А. Бабаев^{а, *}, М. Е. Зобов^а, А. О. Саадужева^а,
А. Г. Ткачев^б, Е. И. Теруков^с

^аДагестанский федеральный исследовательский центр РАН, Институт физики
им. Х.И. Амирханова, Махачкала, 367015 Россия

^бТамбовский государственный технический университет, Тамбов, 392000 Россия

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

*e-mail: babaev-arif@mail.ru

Поступила в редакцию 26.01.2021 г.

После доработки 25.04.2021 г.

Принята к публикации 30.04.2021 г.

Приведены результаты исследования морфологии поверхности, электропроводности, поглощения и отражения СВЧ-излучения полимерного композита с концентрацией многостенных углеродных нанотрубок до 90%. Обнаружена аномалия поведения электропроводности композита при концентрации многостенных углеродных нанотрубок 43–52% в полимере бутадиен-стирольный латекс, которая коррелирует с морфологией поверхности, поглощением и отражением СВЧ-излучения композитных слоев. Предложена модель, объясняющая полученные результаты исследования. Установлено, что исследуемый композит с содержанием многостенных углеродных нанотрубок 80–90% можно использовать в качестве радиозащитных покрытий.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, электропроводность, поглощение и отражение СВЧ-излучения, морфология поверхности.

DOI: 10.31857/S1028096021120049

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что макроскопический графит характеризуется высоким коэффициентом поглощения микроволнового излучения в широком диапазоне частот. Естественно ожидать это качество и у углеродных нанотрубок (УНТ). К общим требованиям, касающимся поглощения микроволнового излучения полимера, относятся: высокая смачиваемость полимерных материалов, низкая стоимость, химическая и термическая стойкость, хорошая диспергируемость в полимере, нетоксичность. Были изучены электрофизические характеристики более 250 композитных материалов, полученных в результате добавления в полимерную матрицу в основном от 0.001 до ~10% УНТ [1]. Механизм транспорта электронов между УНТ с различной хиральностью изучен в [2]. Авторы [3–7] впервые исследовали электрофизические свойства [8–14] под давлением 9 ГПа в процессе сжатия и декомпрессии [15–19], теплофизические свойства полимерного композита с большим содержанием многостенных УНТ 95%, где в качестве полимера использовался фто-

ропластовый лак 5%. Обнаруженные при $300 \leq T < 450$ К аномалии ответственны за структурные фазовые переходы первого рода. Электрофизические, теплофизические свойства, эластичность, упругость важны при создании композитов для радиозащитных покрытий.

В большинстве композитов не наблюдается явной корреляции проводимости на постоянном токе и высокочастотной диэлектрической проницаемости при варьировании концентрации нанотрубок углеродной фазы. Поэтому можно находить оптимум согласованных требований, касающихся электропроводности, поглощения и отражения СВЧ-излучения. Это важно, с одной стороны, потому что в токопроводящих композитах с низким сопротивлением, находящихся в ближней зоне передатчика, могут индуцироваться сильные высокочастотные токи, которые способны разогревать их до температур, при которых полимеры начинают разрушаться. С другой стороны, в других применениях может потребоваться подогревать покрытия, для чего необходима ненулевая электропроводность. Для создания композитных ма-

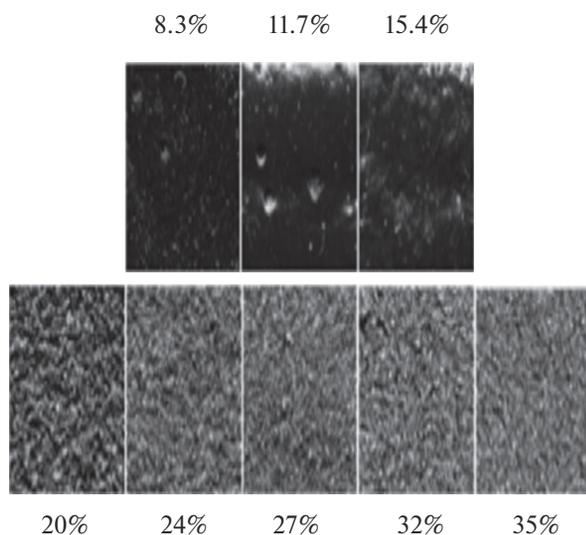


Рис. 1. Рельеф высушенных слоев композита (размер кадра 8×6 мм, указаны массовые концентрации МСУНТ в жидкой фазе).

териалов, содержащих наноразмерные углеродные образования, представляется целесообразным использование недорогих материалов, доступным и вводимых в больших количествах в полимер. К таким материалам можно отнести многостенные углеродные нанотрубки (МСУНТ) – Таунит-М.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Производство УНТ серии Таунит в ООО “НаноТехЦентр” основано на технологии химического осаждения из газовой фазы. Структура получаемых МСУНТ определяется главным образом применяемым катализатором, в качестве которого выступают сложные оксидные системы, содержащие каталитически активные металлы (железо, никель, кобальт, молибден) и оксидную матрицу с развитой поверхностью (оксиды магния и алюминия). Все катализаторы разработаны и производятся в ООО “НаноТехЦентр” [20, 21]. Для получения полимерных наноконпозиционных материалов использован Таунит-М, который представляет собой МСУНТ с диаметром от 10 до 30 нм и длиной больше 2 мкм.

Исследование поглощения и отражения СВЧ-излучения от поверхности композитных слоев проводили на установке, в которой рабочая частота генератора варьировалась в диапазоне 38–43 ГГц. Излучатель имел щелевую конфигурацию, образец устанавливали в дальней зоне электромагнитной волны на подвижной консоли с электроприводом. Фиксацию амплитуды прошедшей и отраженной волн осуществляли с помощью двух рупорных антенн. Щелевой излучатель встроен в резонатор сложной конструкции,

позволяющий обеспечить оптимальные условия формирования волны. Использовали модуляцию СВЧ-сигнала прямоугольными импульсами с частотой следования 2–5 кГц и, соответственно, были применены частотно-селективные вольтметры Упiрап, снабженные входами для синхросигнала, что обеспечивало повышенную стабильность их фазовых детекторов. Методика базируется на подходе, сформулированном и примененном в [22, 23], где также показана и степень эффективности такого способа измерений в миллиметровом диапазоне.

Для изучения электрофизических свойств образцов сформирована специализированная техническая и методическая база, ориентированная на учет всех специфических особенностей исследуемых композитов. Одним из важных моментов является разработка подложек с относительно сложным рисунком металлических контактов, на которые наносили и высушивали слой композита, после чего измеряли электрофизические параметры. Все подложки изготавливали из стеклотекстолита, фольгированного медным слоем толщиной 40 мкм. Был использован литографический процесс, позволяющий разрешать параллельные изолированные контактные полоски шириной до 130 мкм и с таким же расстоянием между ними. После вытравливания рисунка контактов все подложки тщательно промывали этанолом, ацетоном и дистиллированной водой. В случае длительного хранения перед нанесением образцов медную поверхность восстанавливали в 30%-ном растворе HCl (либо кратковременно в водном растворе FeCl₃, поскольку на первых этапах взаимодействия CuO с FeCl₃ в водной среде, как известно, образуется HCl) с последующим промыванием в дистиллированной воде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология поверхности высушенных слоев композитов с различными концентрациями МСУНТ наиболее разнообразна в масштабе 100 мкм–1 мм, куда попадают наиболее неоднородные участки формирующегося рельефа. Для исследования поверхности были созданы две серии композитов на основе МСУНТ и бутадиенстирольного латекса; в каждой из них концентрация МСУНТ менялась от 8 до 35 мас. % в жидкой фазе. На рис. 1 приведены фотографии поверхностей образцов высушенных композитов.

Четко виден сильно неоднородный рельеф вблизи концентрации 15–20 мас. % в жидкой фазе, что может быть объяснено переходом частиц МСУНТ из состояния с равномерным распределением по объему образца в сильно кластеризованную сеть отдельных островков, разделенных разветвленными “долинами”. По мере увеличения

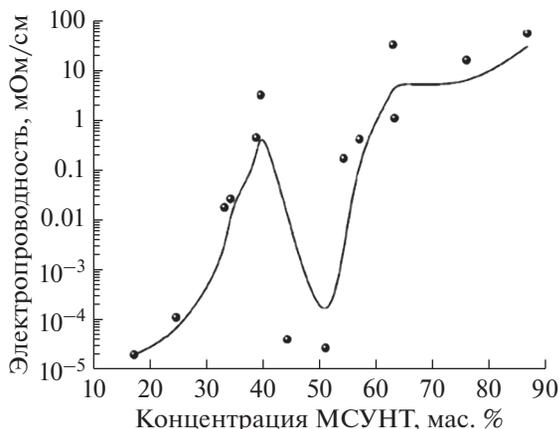


Рис. 2. Концентрационная зависимость электропроводности композита МСУНТ (твердая фаза) в бутадиен-стирольном латексе.

концентрации УНТ пространство долин постепенно начинает заполняться частицами, вероятно, не присоединившимся к “островкам”. Таким образом, средний рельеф становится более однородным. Вероятно, фрактальная размерность наноглеродной сети так же скачкообразно должна уменьшиться, соответствуя переходу от неупорядоченной трехмерной совокупности “островков” к разветвленной двумерной сети.

В интервале 15–20% поверхность из гладкой превращается в сильно шероховатую с характерным размером неоднородностей 150–500 мкм, средняя величина которых медленно уменьшается с дальнейшим ростом концентрации. На рис. 2 приведен график концентрационной зависимости электропроводности образцов, измеренной на малом постоянном токе [24]. Концентрации соответствуют твердой фазе. Отметим, что явно выбивающиеся из общей тенденции точки, соответствующие пониженной проводимости в области концентраций 43–52 мас. %, проверены неоднократно на различных образцах, равно как и прочие точки, которые могут быть артефактами.

Минимум этой зависимости соответствует концентрации, при которой происходит резкое изменение морфологии слоев, шероховатости рельефа, поглощения и отражения СВЧ-излучения. Примечательно, что если показатели рельефа меняются на десятки процентов, то электропроводность меняется на несколько порядков. Можно предположить равномерное распределение частиц МСУНТ в объеме образца при малых концентрациях и их кластеризацию в крупные “островки” при достижении критической концентрации. Если перевести на язык терминов теории перколяции, то следует говорить о трехмерной системе, переходящей в упорядоченную сеть островков в трех измерениях, сопоставимых с толщиной слоя и, следовательно, ограниченных ло-

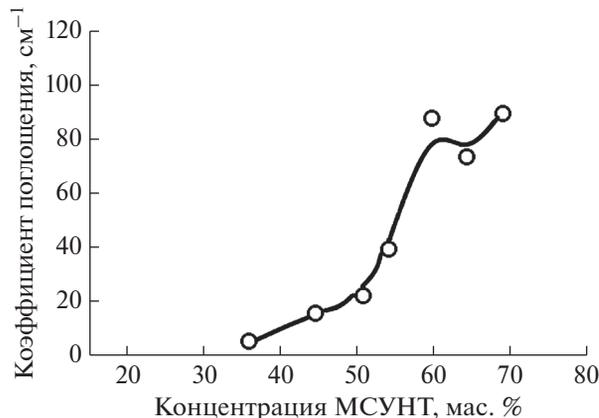


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения СВЧ-излучения от концентрации МСУНТ (твердая фаза) в полимере.

кализацией в одном направлении, а значит, двумерно организованных.

Минимум проводимости при концентрации МСУНТ 43–52 мас. % в твердой фазе может быть объяснен переходом от трехмерной организации системы к двумерной, т.е. переходом к той стадии роста кластеров МСУНТ в слое, на которой их средний размер достигает по порядку величины толщины слоя. Предлагаемая трактовка могла бы служить отправной точкой для более подробного изучения наблюдаемого эффекта. Тем не менее теория перколяции не дает ответа на вопрос о характере механизма, вызывающего настолько резкое изменение размерности системы МСУНТ–полимер.

Интерес к СВЧ-свойствам МСУНТ вполне закономерен, в первую очередь, по причине высокого поглощения СВЧ-излучения в макроскопическом графите. На рис. 3, 4 приведены коэффициенты поглощения и отражения СВЧ-излучения композита. Отметим, что шкала концентраций МСУНТ соответствует твердой фазе. Критическая концентрация МСУНТ, при которой резко изменяется рельеф поверхности, т.е. 16–18 мас. % в жидкой фазе, соответствует концентрации 43–52 мас. % в твердой фазе, что получается при пересчете массовых долей после вычета вклада воды.

На кривых поглощения и отражения СВЧ-излучения (рис. 3, 4) не сильно выражены, но все же заметны точки перегиба при концентрации, близкой к критической. Полученные данные о поглощении композитных защитных покрытий представляют интерес с точки зрения разнообразных практических приложений. В первую очередь, это средства индивидуальной и коллективной защиты от СВЧ-излучения.

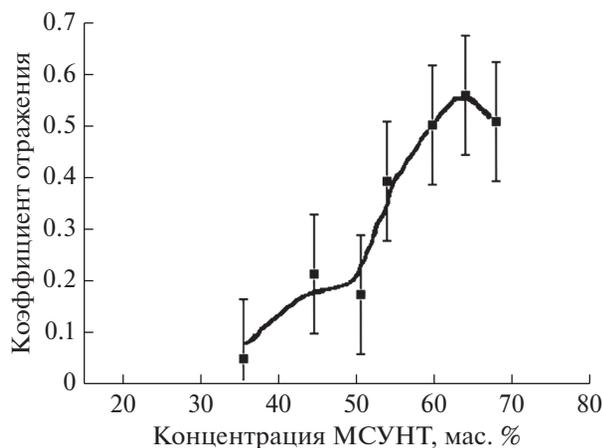


Рис. 4. Зависимость отражения СВЧ-излучения от концентрации МСУНТ (твердая фаза) в полимере.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создан жидкофазный композитный материал на основе МСУНТ и полимера бутадиен-стирольный латекс, который можно наносить лакокрасочным методом для радиозащитных покрытий. Для получения эффективных радиозащитных покрытий необходимо добиваться максимального содержания МСУНТ. Можно использовать в качестве защитного покрытия композит с содержанием 80–90% углеродных наночастиц в бутадиен-стирольном латексе. В узком диапазоне концентраций МСУНТ 43–52% обнаружен эффект стохастического “переключения”, выражающийся в скачкообразных изменениях электропроводности образцов, что может представлять интерес в сенсорных устройствах, системах защиты информации. Зависимости и корреляции электропроводности, поглощения и отражения СВЧ-излучения, морфологии композитных слоев от концентрации в них МСУНТ позволяет в широких пределах управлять их электрическими и радиопоглощающими свойствами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках проекта, реализованного в соответствии постановлением Правительства РФ № 218 (договор 02025310123) и при поддержке РФФИ (проект № 18-29-1912119).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елецкий А.В., Книжник А.А., Потапкин Б.В., Кенин Х.М. // УФН. 2015. Т. 85. № 3. С. 225. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0185.201503a.0225>
2. Bell R., Payne M.C., Mostofi A.A. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 145426.
3. Babaev A.A., Aliev A.M., Khokhlachev P.P., Nickolaev Yu.A., Terukov E.I., Freidin A.B., Filippov R.A., Filippov A.K. //

Grafene Science Handbook: Size-Dependent Properties. Boca Raton, 2016. V. 5. P. 505.

4. Babaev A.A., Хохлачев П.П., Теруков Е.И., Николаев Ю.А., Фрейдин А.Б., Филиппов Р.А., Филиппов А.К. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 2. С. 404.
5. Babaev A.A., Хохлачев П.П., Алиев К.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К. Электрофизические свойства композитных пленок на основе углеродных нанотрубок, полученных методом ориентированного спиннинга // Сб. тр. 9 Междунар. конф. “Аморфные и микрокристаллические полупроводники”. С.-Петербург, 2014. С. 43.
6. Babaev A.A., Хохлачев П.П., Алиев К.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К. Получение пленок композита на основе углеродных многослойных нанотрубок и их электрофизические свойства // Тр. 17 Междунар. междисциплинар. симп. “Порядок, беспорядок и свойства оксидов ODP0-17”. Ростов-на-Дону–Москва (пос. Южный), 2014. Вып. 17. Т. 1. С. 13.
7. Babaev A.A., Хохлачев П.П., Теруков Е.И., Николаев Ю.А., Фрейдин А.Б., Филиппов Р.А., Филиппов А.К. Особенности удельного сопротивления композита на основе углеродных многослойных нанотрубок в области высоких температур // Тр. VIII Междунар. науч.-техн. конф. “Микро- и нанотехнологии в электронике”. Нальчик, 2016. С. 262.
8. Babaev A.A., Arslanov R.K., Khokhlachev P.P., Arslanov T.R., Filippov A.K., Terukov E.I. // Int. J. Modern Phys. Appl. 2015. V. 1. № 2. P. 39. <http://files.aiscience.org/journal/article/pdf/70280007.pdf>.
9. Arslanov T.R., Babaev A.A., Arslanov R.K., Khokhlachev P.P., Terukhov E.I., Filippov A.K. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. P. 203103.
10. Babaev A.A., Хохлачев П.П., Арсланов Р.К., Арсланов Т.Р., Моллаев А.Ю., Теруков Е.И., Филиппов А.К. Сопротивление композита на основе многослойных углеродных нанотрубок, полученных модифицированным методом ориентированного спиннинга под давлением // Сб. тр. 9 Междунар. конф. “Аморфные и микрокристаллические полупроводники”. С.-Петербург, 2014. С. 46.
11. Babaev A.A., Хохлачев П.П., Арсланов Р.К., Арсланов Т.Р., Моллаев А.Ю., Теруков Е.И., Филиппов А.К. Влияние всестороннего давления на сопротивление пленок композита на основе многослойных углеродных нанотрубок, полученных модифицированным методом ориентированного спиннинга // Тр. 17 Междунар. междисциплинар. Симпозиума. “Порядок, беспорядок и свойства оксидов ODP0-17”. Ростов-на-Дону–Москва (пос. Южный), 2014. Вып. 17. № 1. С. 10.
12. Арсланов Т.Р., Бабаев А.А., Арсланов Р.К., Хохлачев П.П., Теруков Е.И., Филиппов А.К. // Изв. РАН. 2015. Т. 79. № 6. С. 841.
13. Babaev A.A., Арсланов Р.К., Хохлачев П.П., Арсланов Т.Р., Теруков Е.И., Филиппов А.К. Сопротивление полимерного композита на основе многослойных углеродных нанотрубок под давлением // Сб. матер. Междунар. конф. “Деформация и разрушение материалов и наноматериалов”. М.: ИИЕТ РАН, 2015. С. 551.
14. Babaev A.A., Арсланов Р.К., Хохлачев П.П., Арсланов Т.Р., Теруков Е.И., Филиппов А.К. Датчики дав-

- ления на основе пленок композитов полимерных углеродных многослойных нанотрубок // Тр. VIII Междунар. науч.-техн. конф. “Микро- и нанотехнологии в электронике”. Нальчик, 2016. С. 386.
15. *Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. № 2. С. 513.
<https://doi.org/10.7868/S0040364417020028>
 16. *Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 5. С. 676.
<https://doi.org/10.7868/S0367676517050076>
 17. *Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* Аномалии теплоемкости полимерного композита на основе углеродных многостенных нанотрубок // Тр. 6 Междунар. междисциплинар. симп. “Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы”. Нальчик–Ростов-на-Дону, пос. Южный, 2016. С. 36.
 18. *Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* Сопрогивление композита на основе многостенных углеродных нанотрубок, полученных модифицированным методом ориентированного спиннинга под давлением // Сб. тр. Междунар. конф. “Аморфные и микрокристаллические полупроводники”. С.-Петербург, 2016. С. 47.
 19. *Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // Изв. вузов. Физика. 2017. Т. 60. № 2. С. 27.
 20. Патент 2415706 С1 (РФ). Металлоксидные катализаторы для выращивания углеродных нанотрубок из газовой фазы / ООО “Нано Тех Центр”. *Ткачев А.Г., Мележик А.В., Дьячкова Т.П., Ткачев М.А.* // № 2009140251/04. Заявл. 30.10.2009; опубл. 10.04.2011. Бюл. № 10.
 21. Патент 2476268 С2 (РФ). Способ получения металлоксидных катализаторов для выращивания углеродных нанотрубок из газовой фазы / ООО “Нано Тех Центр”. *Ткачев А.Г., Мележик А.В., Иванова И.В.* // № 2010124595/04. Заявл. 15.06.2010; опубл. 27.02.2013. Бюл. № 6.
 22. *Tselik V., Prikhod'ko A., Ragotis A., Vengalis B.* // Tech. Phys. Lett. 1993. V. 19. № 12. P. 120.
 23. *Мастеров М.Ф., Приходько А.В., Коньков О.И., Теруков Е.И.* // ФТТ. 1997. Т. 39. № 5. С. 31.
 24. *Теруков Е.И., Бабаев А.А., Ткачев А.Г., Жилина Д.В.* // ЖТФ. 2018. Т. 99. Вып. 7. С. 1075.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2018.07.46181.2486>

Electric Conductivity, Absorption and Reflection of Microwave Radiation of a Polymer Composite Based on Multi-Walled Carbon Nanotubes

A. A. Babaev^{1,*}, M. E. Zobov¹, A. O. Saadueva¹, A. G. Tkachev², E. I. Terukov³

¹*Dagestan Federal Research Center RAS, Institute of Physics Kh.I. Amirkhanova, Makhachkala, 367015 Russia*

²*Tambov State Technical University, Tambov, 392000 Russia*

³*Physico-Technical Institute named after A.F. Ioffe RAS, St. Petersburg, 194021 Russia*

**e-mail: babaev-arif@mail.ru*

The results of studying the surface morphology, electrical conductivity, absorption and reflection of microwave radiation of a polymer composite with a concentration of multi-walled carbon nanotubes up to 90% are presented. An anomaly was found in the behavior of the electrical conductivity of the composite at a concentration of multi-walled carbon nanotubes of 42–52% in the styrene-butadiene latex polymer, which correlates with the surface morphology, absorption and reflection of microwave radiation of the composite layers. A model is proposed that explains the results of the study. It is found that the investigated composite with an 80–90% content of multi-walled carbon nanotubes can be used as radioprotective coatings.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes, electrical conductivity, absorption and reflection of microwave radiation, surface morphology.