

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 11, 2020

Методы двухкристальной рентгеновской дифрактометрии и топографии в анализе реальной структуры кристаллов <i>Д. А. Романов, И. А. Прохоров, А. Э. Волошин, В. Г. Косушкин, А. П. Большаков, В. Г. Ральченко</i>	3
Уточнение структуры нового интерметаллида $\text{Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ <i>А. П. Дудка, С. Н. Нестеренко, А. И. Турсина</i>	12
Слоисто-волоконистый композит с матрицей на основе ниобия, армированный монокристаллическими сапфировыми волокнами <i>В. М. Кийко, В. П. Коржов, В. Н. Курлов, К. А. Хвостунков</i>	17
Исследование методом XAFS-спектроскопии термически окисленного сапфира, имплантированного ионами цинка <i>Е. В. Храмов, В. В. Привезенцев, А. Н. Палагушкин</i>	24
Рентгеноэлектронное исследование образования химической связи и атомного магнитного момента в никель-углеродных нанокompозитах, модифицированных оксидами d -металлов <i>И. Н. Шабанова, В. И. Кодолов, Н. С. Терехова</i>	30
Изменения формы спектров ИК поглощения в интервале $2000\text{--}2300\text{ см}^{-1}$ при старении химически карбонизированной пленки поливинилиденфторида <i>В. Е. Живулин, Р. Х. Хайранов, Н. А. Злобина, Л. А. Песин</i>	36
Изменение поверхности эластомеров на основе эпихлоргидринового каучука, модифицированного функционализированными углеродными нанотрубками <i>Т. И. Муравьева, О. О. Щербакова, Д. Л. Загорский, И. В. Шкалей</i>	45
Влияние разупорядоченных областей на оптоэлектронные свойства облученных быстрыми нейтронами гетероструктур с наноструктурами Ge/Si <i>А. В. Скупов, С. В. Оболенский</i>	53
Высококочувствительный термодатчик на основе монокристалла Si(111), имплантированного с разных сторон ионами P^+ и B^+ <i>А. С. Рыбаев, М. Т. Нормурадов, А. М. Рахимов, З. А. Турсунметова, А. К. Ташатов</i>	61
Модификация поверхности пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ при плазменной обработке вблизи порога распыления <i>С. П. Зимин, И. И. Амиров, В. В. Наумов, К. Е. Гусева</i>	68
Получение и изучение электронной структуры нанопленок MoO_3/Mo <i>Г. Х. Аллаярова</i>	74
Исследование влияния магнитного поля на поверхностный фазовый переход в антиферромагнетиках методом компьютерного моделирования <i>С. В. Белим</i>	79
Моделирование диффузии вакансии в кристалле методом гипердинамики <i>Е. В. Дуда, Г. В. Корнич</i>	84
Вычисление поверхностной энергии кристалла и ее зависимости от температуры и давления <i>М. Н. Магомедов</i>	88
Особенности деформации поверхности стенок разрядной камеры при длительной работе стационарного плазменного двигателя <i>В. П. Ким, Р. Ю. Гниздор, В. С. Захарченко, В. Г. Калязин, Д. В. Меркурьев, С. Ю. Приданников</i>	101
Особенности прохождения квантовых частиц через пористые структуры <i>Г. М. Филиппов, А. С. Сабиров, В. А. Александров, А. В. Степанов</i>	109

Contents

No. 11, 2020

Methods of Double-Crystal X-Ray Diffractometry and Topography in Analysis of the Real Structure of Crystals <i>D. A. Romanov, I. A. Prokhorov, A. E. Voloshin, V. G. Kosushkin, A. P. Bolshakov, V. G. Ralchenko</i>	3
Refinement of the Crystal Structure of a New Intermetallic Ce ₂ Rh ₂ Ga <i>A. P. Dudka, S. N. Nesterenko, A. I. Tursina</i>	12
Layered-Fibrous Composite with a Matrix Based on Niobium Reinforced by Single-Crystalline Sapphire Fibres <i>V. M. Kiiko, V. P. Korzhov, V. N. Kurlov, K. A. Khvostunkov</i>	17
XAFS Study of Thermally Oxidated Sapphire Implanted with Zinc Ions <i>E. V. Khramov, V. V. Privezentsev, A. N. Palagushkin</i>	24
X-Ray Photoelectron Study of the Formation of Chemical Bond and Atomic Magnetic Moment in Nickel–Carbon Nanocomposites Modified by <i>d</i> -Metal Oxides <i>I. N. Shabanova, V. I. Kodolov, N. S. Terebova</i>	30
IR Spectra Shape Modification in 2000–2300 cm ⁻¹ Absorption Band at Aging of Chemically Dehydrofluorinated Poly (Vinylidene Fluoride) Film <i>V. E. Zhivulin, R. Kh. Khairanov, N. A. Zlobina, L. A. Pesin</i>	36
Change in the Surface of Elastomers Based on Epichlorhydrine Rubber Modified by Functionalized Carbon Nanotubes <i>T. I. Muravyeva, O. O. Shcherbakova, D. L. Zagorskiy, I. V. Shkalei</i>	45
Disordered Regions Influence on Optoelectronic Properties of Heterostructures with Ge/Si Nanoislands Irradiated by Fast Neutrons <i>A. V. Skupov, S. V. Obolenskiy</i>	53
High-Sensitive Thermal Sensor Based on Si(111) Single Crystal Implanted by P ⁺ and B ⁺ Ions in Different Sides <i>A. S. Rysbaev, M. T. Normuradov, A. M. Rakhimov, Z. A. Tursunmetova, A. K. Tashatov</i>	61
Surface Modification of Pb _{1-x} Sn _x Se Films during Plasma Treatment near the Sputtering Threshold <i>S. P. Zimin, I. I. Amirov, V. V. Naumov, K. E. Guseva</i>	68
Fabrication and Study of the Electronic Structure of MoO ₃ /Mo Nanofilms <i>G. Kh. Allayarova</i>	74
Investigation of Magnetic Field Influence on Surface Phase Transition in Antiferromagnetics by Computer Simulation <i>S. V. Belim</i>	79
Hyperdynamics Simulation of Diffusion of Vacancy in a Crystal <i>E. V. Duda, G. V. Kornich</i>	84
Calculation of the Crystal Surface Energy and Its Dependencies on Temperature and Pressure <i>M. N. Magomedov</i>	88
Peculiarities of the Discharge Chamber Wall Surface Deformation During Long Stationary Plasma Thruster Operation <i>V. P. Kim, R. Yu. Gnizdor, V. S. Zakharchenko, V. G. Kalyazin, D. V. Merkurev, S. Yu. Pridannikov</i>	101
Features of the Quantum Particle Passage through Porous Structures <i>G. M. Filippov, A. S. Sabirov, V. A. Aleksandrov, A. V. Stepanov</i>	109

УДК 548.734

МЕТОДЫ ДВУХКРИСТАЛЬНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ И ТОПОГРАФИИ В АНАЛИЗЕ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

© 2020 г. Д. А. Романов^{a, b, *}, И. А. Прохоров^a, А. Э. Волошин^a,
В. Г. Косушкин^b, А. П. Большаков^c, В. Г. Ральченко^c

^aИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова

ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

^bМосковский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана,
Калужский филиал, Калуга, 248000 Россия

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

*e-mail: oxly13@mail.ru

Поступила в редакцию 19.03.2020 г.

После доработки 07.04.2020 г.

Принята к публикации 10.04.2020 г.

На примере исследования объемных кристаллов и пленок алмаза, полученных методами высокой температуры, высокого давления и осаждения из газовой фазы соответственно, продемонстрирована высокая эффективность применения методов двухкристалльной рентгеновской дифрактометрии и топографии для характеристики кристаллов при совершенствовании технологии их выращивания. Описаны методики и приведены схемы изучения реальной структуры кристаллов, определения состава, периода кристаллической решетки, особенностей деформации и толщины тонких пленок. Выявлены основные дефекты структуры (дислокации, дефекты упаковки, включения второй фазы и другие) возникающие в синтетических кристаллах алмаза в процессе их получения.

Ключевые слова: двухкристалльная рентгеновская дифрактометрия, рентгеновская топография, дефекты кристаллической структуры, эпитаксиальные пленки, кривая качания, изотопически модифицированные пленки.

DOI: 10.31857/S1028096020110138

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы — основа многочисленных приборов и устройств современной техники. Все реальные кристаллы содержат разнообразные несовершенства структуры, приводящие к нарушению трехмерной периодичности их строения. Поскольку многие параметры кристаллов являются “структурно-чувствительными”, дефекты сильно, иногда кардинально, изменяют свойства кристаллов и оказывают непосредственное, как правило, негативное влияние на эксплуатационные характеристики приборов, изготовленных на их основе. Поэтому знание реальной структуры необходимо как для объяснения поведения кристаллов, так и для контроля качества и модификации технологии их выращивания.

Среди методов, используемых для изучения и контроля реальной структуры кристаллов, особое место занимают рентгеноструктурные методы, в которых информацию о строении кристаллов получают из анализа интенсивности и пространственного распределения рассеянного излучения. Благодаря достаточно большой глубине про-

никновения рентгеновских лучей и чрезвычайно высокой чувствительности к малым (до 10^{-8} и менее) деформациям кристаллической решетки, рентгенодифракционные методы позволяют проводить неразрушающий контроль структурного состояния материала, что особенно важно при производстве дорогостоящих кристаллов и различных структур. Детальный анализ современного состояния рентгенодифракционных методов исследования — рентгеновской топографии и дифрактометрии высокого разрешения, их аппаратного оформления, теории рассеяния рентгеновского излучения и различных подходов к математическому моделированию кривых дифракционного отражения и контраста топографического изображения дефектов — можно найти в ряде оригинальных работ и обзоров [1–5].

В настоящей работе обсуждаются вопросы, связанные с применением методов двухкристалльной рентгеновской дифрактометрии и топографии, для получения информации о реальной структуре кристаллов и эпитаксиальных структур при совершенствовании технологии их производ-

ства. Они нашли широкое распространение в лабораторной практике как наиболее доступные и относительно простые в аппаратном оформлении. Возможности этих методов анализируются на примере исследования, главным образом, монокристаллов и эпитаксиальных пленок синтетического алмаза.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Монокристаллы синтетического алмаза благодаря уникальным свойствам – высокой твердости, химической и радиационной стойкости, малому коэффициенту теплового расширения и высокой теплопроводности (особенно изотопически модифицированных кристаллов) [6] – находят все более широкое применение в различных областях науки и техники. Технологические применения алмаза расширяются не только в традиционных областях, связанных с изготовлением обрабатывающих инструментов, но и в высокотехнологичных приложениях, таких как создание электронных приборов, детекторов излучений, рентгенооптических элементов для синхротронных источников с исключительно высокими потоками излучения [7, 8]. Особенно многообещающими являются кристаллы, получаемые методом осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition – CVD) [9, 10], так как этот ростовой процесс позволяет получать не только наиболее чистые кристаллы, но и прецизионно управлять содержанием примеси, что особенно важно в электронных и некоторых оптических применениях. Алмаз, как и любой углерод природного состава (^{nat}C), имеет два стабильных изотопа – 98.93% ^{12}C и 1.07% ^{13}C . Целенаправленное изменение изотопного состава позволяет улучшать уникальные свойства этого материала, включая твердость и теплопроводность [11, 12].

Для иллюстрации возможностей методов двухкристалльной рентгеновской дифрактометрии и топографии при совершенствовании технологии роста кристаллов в работе использованы монокристаллические подложки и пленки алмаза, выращенные методом осаждения из газовой фазы (CVD-пленки) в специализированном реакторе ARDIS-100 в плазме СВЧ-разряда (частота 2.45 ГГц) в смесях метан–водород при температуре $T \sim 950^\circ C$ [10]. В качестве подложек для осаждения CVD-слоев использовали пластины ориентации $\{001\}$ размером $\sim 5 \times 5$ мм, изготовленные из монокристаллов алмаза типа Ib, выращиваемых в аппаратах высокого давления (метод НРНТ – high pressure, high temperature). Использованы также подложки размером 3×3 мм, изготовленные из монокристалла алмаза типа IIb, легированного бором до концентрации $C_B \sim 1.8 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, выращенного по методике [13]. Синтез изотопи-

чески модифицированных пленок алмаза ^{13}C был проведен с использованием обогащенного изотопом ^{13}C до 99.96% метана ($^{13}CH_4$).

Некоторые аспекты применения двухкристалльной рентгеновской дифрактометрии и топографии проиллюстрированы на примере исследования эпитаксиальных структур $Y_3Fe_5O_{12}/Gd_3Ga_5O_{12}(111)$, полученных методом жидкофазной эпитаксии из оксидного раствора-расплава, и гомоэпитаксиальных структур Ge(V)/Ge, полученных газотранспортным методом в хлоридной системе при температуре $T \sim 930^\circ C$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Двухкристалльная рентгеновская дифрактометрия

Угловая ширина брэгговских отражений в однокристалльных дифракционных экспериментах лимитируется, главным образом, угловой расходимостью падающего пучка. Для уменьшения расходимости пучка используют двухкристалльную схему, которая является базовой при проведении дифракционных исследований высокого разрешения. На рис. 1 представлена рентгенооптическая схема одного из вариантов двухкристалльного дифрактометра в параллельной (относительно отражающих плоскостей) бездисперсионной ($n, -n$) установке кристаллов. При дифрактометрических и топографических исследованиях использовали $CuK_{\alpha 1}$ -излучение (широкий пучок) и одинарную щель шириной ~ 0.5 см. Измерения с двойной щелью [14] позволяют определять радиус кривизны пластин с чувствительностью до $R \sim 500$ м. Изображение фиксировали на фотопленках для ядерных исследований типа МР-10. Однокристалльные рентгено-топографические исследования в геометрии Лауэ

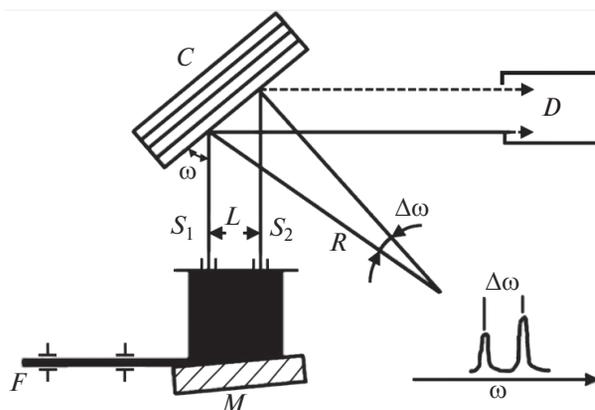


Рис. 1. Рентгенооптическая схема двухкристалльного рентгеновского дифрактометра в режиме определения радиуса кривизны пластин: F – источник излучения; M – кристалл-монокроматор; S – щель; C – исследуемый кристалл; D – детектор излучения.

(на просвет) для выявления особенностей распределения дефектов в объеме кристаллов проводили методом Ланга с использованием $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -излучения.

При условии изготовления кристаллов монохроматора и образца из одного и того же материала, строгой параллельности кристаллов, использования идентичных отражений все лучи, удовлетворяющие условию Брэгга $2d\sin\theta = n\lambda$ для первого кристалла, будут удовлетворять брэгговским условиям и для образца (здесь d – межплоскостное расстояние, θ – угол Брэгга, λ – длина волны излучения, n – порядок отражения). Так как угловая область брэгговского отражения очень узкая (порядка одной угловой секунды), незначительное угловое смещение образца выводит его из отражающего положения. Деформации кристаллической решетки, вызывающие ее эффективную разориентацию, приведут к уширению кривой качания, которая служит своего рода паспортом исследуемого кристалла, а степень отклонения параметров экспериментальных кривых (высоты и полуширины пика) от расчетных теоретических значений характеризует уровень его структурного совершенства.

Высокая твердость алмаза затрудняет изготовление из этого материала прецизионно ориентированных сильно асимметричных кристалломонокроматоров. В этой связи в настоящей работе для расширения пучка и формирования почти плоской волны использовали сильно асимметричное отражение 511 от монохроматора из высокосовершенного бездислокационного германия (угол Брэгга $\theta \sim 45.07^\circ$, фактор асимметрии отражения $b \sim 0.01$, расходимость пучка после монохроматора составляет $\sim 0.5''$). Для исследования кристаллов алмаза было выбрано отражение 113, хорошо согласующееся по брэгговскому углу $\theta \sim 45.75^\circ$ с отражением от монохроматора.

Анализ кривых качания позволяет определить структурное совершенство подложки и пленки по полуширине кривых качания, несоответствие $\Delta d/d$ межплоскостных расстояний в кристаллических решетках подложки и пленки, а также их взаимную разориентацию $\Delta\varphi$ по угловым расстояниям $\Delta\omega_A$ и $\Delta\omega_B$ между пиками, полученными с использованием двух геометрических схем дифракции, отличающихся поворотом образца на 180° вокруг нормали к поверхности [3, 15]:

$$\Delta d/d = -(\Delta\omega_A + \Delta\omega_B)/2\text{tg}\theta, \quad (1)$$

$$\Delta\varphi = (\Delta\omega_A - \Delta\omega_B)/2. \quad (2)$$

Также можно определить толщину эпитаксиальной пленки t из соотношения интегральных интенсивностей отражений от подложки и пленки или по периоду δ осцилляции интенсивности (Pendellösung) [3, 15], когерентность сопряжения решеток из данных об эффективном несоответ-

ствии при исследовании различных асимметричных отражений [15], кривизну пластины и, соответственно, уровень упругих напряжений в системе по разделению дифракционных пиков при использовании специальных двулучевых схем [14], толщину пленки, изменение состава по толщине и структуру межфазной границы при обработке кривой качания с использованием методов математического моделирования [3].

На рис. 2 представлены кривые качания, полученные в двух геометрических схемах дифракции от изотопически модифицированной эпитаксиальной пленки ^{13}C , выращенной на подложке природного изотопического состава группы Ib: $\text{CVD}^{13}\text{C}/\text{HPHT}^{\text{nat}}\text{C}$ Ib, толщина пленки ~ 2 мкм. Обработка полученных кривых с использованием уравнений (1), (2) и известных соотношений [15]

$$\Delta d/d = (\Delta d/d)_\perp \cos^2\varphi, \quad (3)$$

где $(\Delta d/d)_\perp$ – изменение межплоскостных расстояний перпендикулярно поверхности пленки, φ – угол выхода отражающих плоскостей к поверхности образца, и

$$(\Delta a/a)_{\text{relax}} = \gamma(\Delta d/d)_\perp, \quad (4)$$

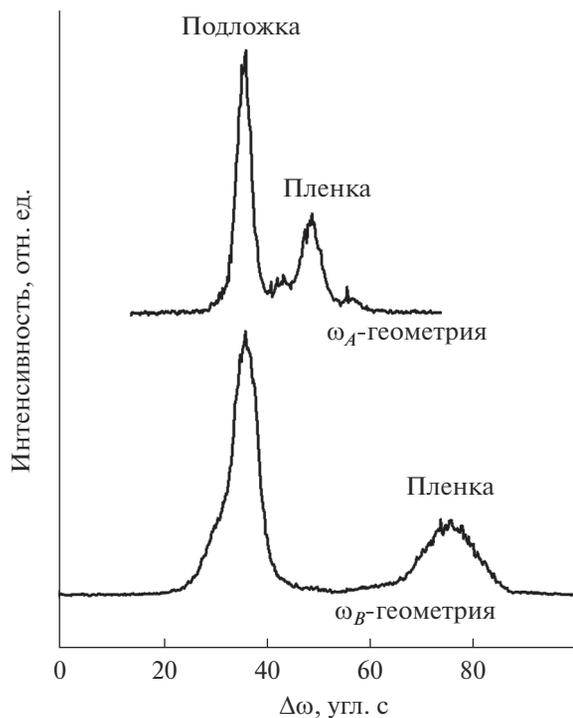


Рис. 2. Кривые качания, полученные в двух геометрических схемах дифракции от изотопически модифицированной эпитаксиальной пленки ^{13}C , выращенной на подложке алмаза природного изотопического состава группы Ib: $\text{CVD}^{13}\text{C}/\text{HPHT}^{\text{nat}}\text{C}$; толщина пленки ~ 2 мкм, ориентация подложки (001). $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, отражение 113.

где γ – корректировочный фактор, учитывающий деформацию пленки, дала величину несоответствия периодов кристаллических решеток подложки и пленки $(\Delta a/a)_{\text{relax}} \sim -1.2 \times 10^{-4}$ [16]. Она характеризует в данном случае относительное изменение периода кристаллической решетки алмаза естественного изотопического состава 98.93% ^{12}C и 1.07% ^{13}C (подложка) при изменении концентрации изотопа ^{13}C до уровня 99.96% (пленка). Эта величина удовлетворительно согласуется с результатами прецизионного измерения периода кристаллической решетки, полученными при исследовании изотопически модифицированных НРНТ-кристаллов алмаза группы Па с низким содержанием азота, $(\Delta a/a) \sim -1.5 \times 10^{-4}$ во всем диапазоне изменения изотопического состава от ^{12}C до ^{13}C [17].

Отметим, что задача определения несоответствия периодов кристаллических решеток подложки и пленки (и, соответственно, состава пленки [15]) может быть решена с использованием лишь одной геометрической схемы дифракции: либо ω_A с углом падения излучения на образец $\omega_A = \theta + \varphi$, либо ω_B с углом падения $\omega_B = \theta - \varphi$. Из уравнений (1)–(4) следует, что:

$$\Delta\omega_A = -(\Delta d/d)_{\perp} (\text{tg}\theta \cos^2\varphi - \sin\varphi \cos\varphi), \quad (5)$$

$$\Delta\omega_B = -(\Delta d/d)_{\perp} (\text{tg}\theta \cos^2\varphi + \sin\varphi \cos\varphi). \quad (6)$$

Выражения (5) и (6) позволяют рассчитать $(\Delta d/d)_{\perp}$ и, соответственно, величину несоответствия $(\Delta a/a)_{\text{relax}}$, используя лишь одну из схем дифракции, что упрощает решение задачи. При $\Delta\omega_A = 12.3''$ и $\gamma = 0.81$ [16] получаем $(\Delta a/a)_{\text{relax}} \sim -1.1 \times 10^{-4}$. Для $\Delta\omega_B = 38.4''$ имеем $(\Delta a/a)_{\text{relax}} \sim -1.2 \times 10^{-4}$. Разброс лежит в пределах ошибки измерения [16].

Использование рентгеноструктурных методов исследования позволяет в отдельных случаях получать детальную информацию о таких важнейших параметрах, как величина несоответствия, уровень упругой деформации и скачки пластической деформации на границах раздела фаз даже в многослойных гетероструктурах [18]. Релаксационные процессы могут оказывать существенное влияние на дополнительную генерацию дислокаций и ухудшение структурных параметров CVD-пленок алмаза, особенно при выращивании толстых пленок [16]. Поэтому определение толщины эпитаксиальных пленок является одной из важных задач дифракционного анализа. Очень эффективный способ определения толщины пленок основан на анализе осцилляций интенсивности на кривых качания. В геометрии на отражение толщина пленки связана с периодом осцилляции интенсивности δ соотношением [3]:

$$t = \lambda \sin(\theta \pm \varphi) / \delta \sin 2\theta, \quad (7)$$

где λ – длина волны; θ – угол Брэгга; φ – угол между отражающей плоскостью и поверхностью пленки; δ – период осцилляции интенсивности. Знак “+” относится к скользящему падению (геометрическая схема дифракции ω_B), знак “–” к скользящему отражению (схема ω_A). Преимуществом этого метода является отсутствие в уравнении (7) характеристик материала, кроме угла Брэгга и геометрии дифракции.

Согласно уравнению (7) периоды осцилляции интенсивности на кривых качания эпитаксиальных структур алмаза с пленкой толщиной $t = 2$ мкм (рис. 2) должны составить $\delta \sim 5.6''$ для геометрической схемы дифракции ω_A , и $\delta \sim 15''$ для ω_B -схемы. Однако явно выраженных осцилляций толщины с такими периодами на кривых качания не наблюдается. По-видимому, это связано со структурной неоднородностью исследуемых эпитаксиальных структур [16] и, возможно, с размытостью межфазной границы из-за повышенной шероховатости поверхности подложки, обусловленной трудностью обработки алмаза. Поэтому в качестве примера на рис. 3 приведена кривая качания для отражения 880 в ω_B -схеме дифракции ($\theta \sim 44.8^\circ$, $\varphi = 35.27^\circ$) для эпитаксиальной феррит-гранатовой пленки $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, выращенной на ориентированной подложке $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(111)$ методом жидкофазной эпитаксии из оксидного раствора-расплава. Асимметрия пика отражения от подложки обусловлена проявлением эффекта грани [19]. Период осцилляции интенсивности составил

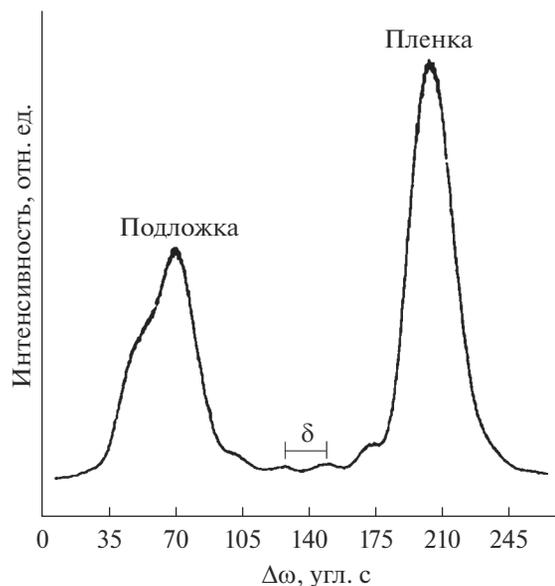


Рис. 3. Типичная двухкристалльная кривая качания для эпитаксиальной структуры $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(111)$ с интерференционными максимумами. Отражение 880, геометрическая схема дифракции ω_B .

$\delta \sim 20.7''$, что соответствует толщине пленки $t \sim \sim 1.5$ мкм.

Проведенные рентгенодифракционные исследования CVD-пленок алмаза высокого оптического качества (прозрачных, бесцветных), отделенных от подложек лазерной резкой с последующей механической полировкой, выявили ряд структурных особенностей образцов, сформировавшихся в процессе их получения. Прежде всего, следует отметить значительный изгиб ряда исследованных пластин с радиусом кривизны $R \sim 4.6$ м [20], зарегистрированный при измерениях с помощью двойной щели. Суть данного метода заключается в использовании сильно асимметричного монохроматора и формировании пучка с широким фронтом, из которого с помощью щелей вырезают два параллельных монохроматических луча, разнесенных на расстояние L (рис. 1). В случае неизогнутого кристалла оба луча выйдут в отражающее положение одновременно. Если кристалл изогнут, то при его вращении в брэгговском направлении регистрируются два дифракционных пика (рис. 4), угловое расстояние между которыми связано с радиусом кривизны простым соотношением:

$$R = L/\Delta\omega \sin \omega, \quad (8)$$

где ω – угол падения рентгеновского излучения на поверхность образца.

Остаточный изгиб эпитаксиальных CVD-пленок алмаза, отделенных от подложки лазерной резкой, с радиусом кривизны до $R \sim 1.5$ м наблюдался экспериментально в ряде работ [21, 22]. Его регистрировали по изменению углового положения образца при его линейном перемещении относительно падающего пучка. Поскольку следов эффективной пластической деформации эпитаксиальных структур алмаза не наблюдается из-за низкой температуры получения CVD-пленок по сравнению с температурой плавления алмаза, на данном этапе возможны лишь гипотетические объяснения наблюдаемого изгиба пленок, отделенных от подложки. Остаточный изгиб может быть обусловлен перераспределением точечных дефектов (легирующей и/или фоновой примеси) в знакопеременном поле упругих напряжений при выращивании толстых пленок [23], изменением дислокационной структуры пленок в процессе их роста [22], а также несимметричной (с различной шероховатостью) обработкой поверхности пленки после лазерного отделения от подложки. При механической полировке алмаза возникает нарушенный слой, толщина которого по оценкам [24] составляет порядка 1 мкм. Однако для окончательного ответа на эти вопросы требуется проведение более детальных исследований.

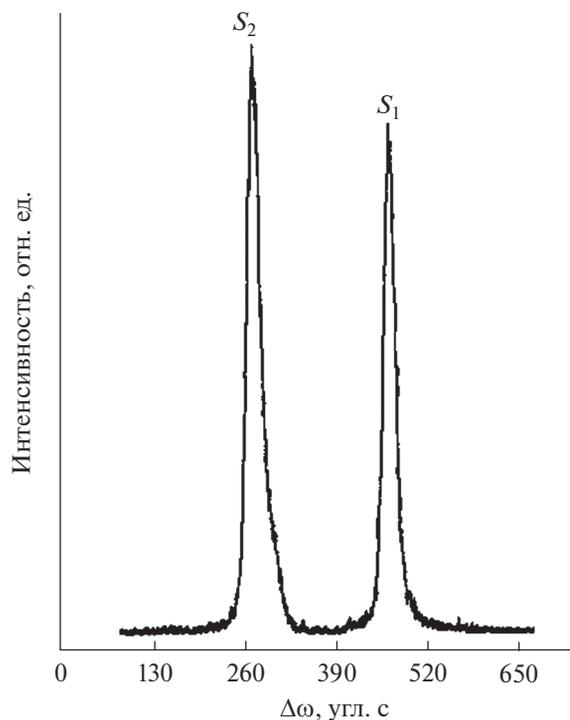


Рис. 4. Кривая качания пластины CVD-алмаза, отделенной от подложки лазерной резкой, полученная с использованием двойной щели, база $L = 2$ мм. Угловое расстояние между пиками соответствует радиусу кривизны 4.6 м, последовательность выхода пучков S_1 и S_2 в отражающее положение соответствует выпуклости со стороны исследуемой поверхности.

Рентгеновская топография

Наиболее обширную информацию о различных несовершенствах кристаллической решетки дают рентгеновские топографические методы. Сущность метода рентгеновской топографии (рентгеновской дифракционной микроскопии) состоит в получении изображения кристалла в результате фиксации на фотопластинке или двухкоординатном CCD-детекторе отдельного рефлекса и в возможности сопоставления отдельных деталей изображения с конкретными точками объекта. Детали изображения становятся доступными для наблюдения благодаря появлению при определенных условиях контраста на дефектах, который создается вследствие различной отражательной способности нарушенных и совершенных участков кристалла [3, 25].

На рис. 5 приведен пример двухкристалльной рентгеновской топограммы пластины синтетического алмаза типа Ib с высоким содержанием азота [20]. Полуширина кривой качания асимметричного отражения 113 в топографическом режиме при полном “омывании” образца пучком составила $\Delta\omega_{1/2} = 4.9''$, пиковый коэффициент отражения ~ 0.73 . На топограмме ярко выражена

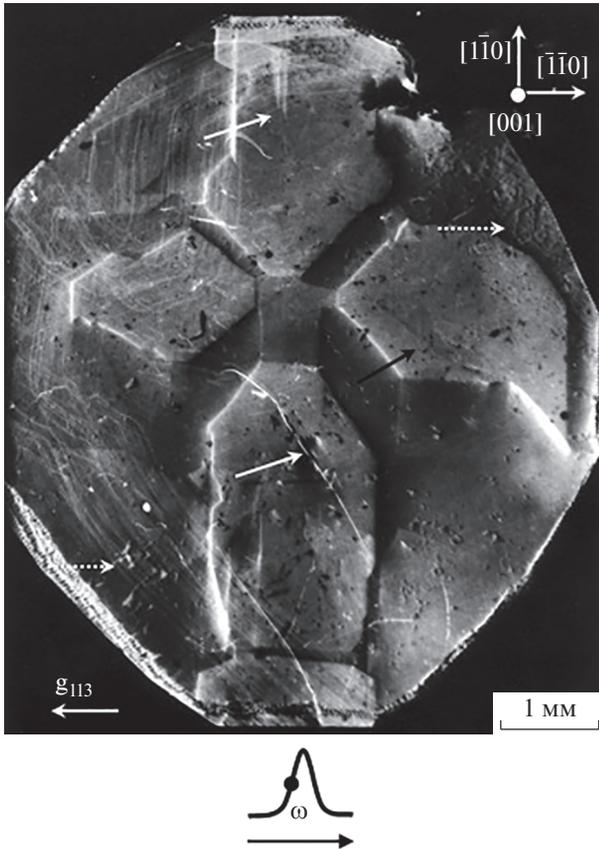


Рис. 5. Особенности реальной структуры сильно дефектного НРНТ-кристалла алмаза типа Ib: двухкристалльная рентгеновая топограмма алмазной пластины ориентации (001), $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение, отражение 113, геометрическая схема дифракции ω_B , точкой отмечено угловое положение образца в процессе экспозиции.

макронеоднородность распределения периода кристаллической решетки по площади пластины, обусловленная неоднородностью распределения примесей (преимущественно азота) в различных секторах роста кристалла. Контраст изображения (с учетом обращения контраста при фотопечати) соответствует увеличению периода кристаллической решетки в этих областях кристалла (крестообразная фигура) и, соответственно, увеличению содержания азота [26–28]. Кроме того, выявляются дислокации (показаны белой стрелкой), дефекты упаковки (черная стрелка), границы между секторами роста, следы механических повреждений (пунктирная стрелка) и ряд других дефектов, возможно, некогерентных (без полей деформации) включений второй фазы.

Наиболее универсальный топографический метод прямого наблюдения дефектов в объеме достаточно тонких кристаллов ($\mu t \leq 1$, где μ – линейный коэффициент поглощения) – метод Ланга [29]. Особенностью метода является строгое

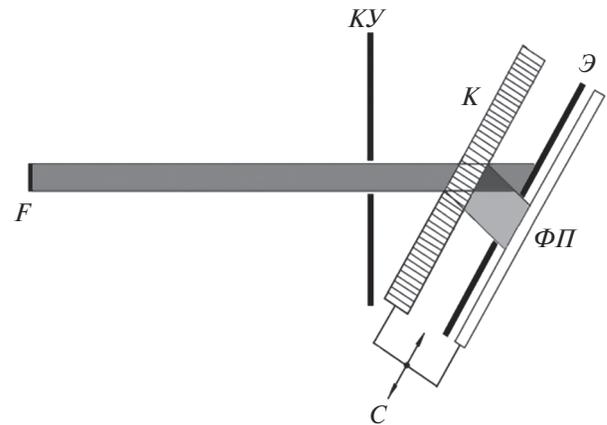


Рис. 6. Рентгенооптическая схема топографического метода Ланга: F – источник излучения; KU – коллимирующее устройство; K – исследуемый кристалл; \mathcal{E} – экран; $\Phi\Pi$ – фотопластинка; C – механизм сканирования.

коллимирование падающего пучка жесткого (обычно Mo или Ag) излучения, при котором только компонента $K\alpha_1$ отражается кристаллом. Ширина пучка в методе Ланга составляет обычно ~ 200 мкм, но благодаря синхронному перемещению (сканированию) кристалла и пластинки при неподвижном экране (рис. 6) можно получить “проекционную топограмму” большого по площади участка кристалла.

Деформации кристаллической решетки в окрестности дефектов приводят к локальному уменьшению первичной экстинкции и появлению экстинкционного контраста за счет увеличения интенсивности рассеяния, который проявляется на топограмме в виде более темного относительно фона изображения дефектов. Обсуждение вопросов, связанных с механизмами формирования дифракционного изображения дефектов кристаллической решетки, получением количественной информации о параметрах дефектов и с практическим применением топографических методов для совершенствования технологии роста кристаллов и тонких пленок, можно найти в [3, 19, 30, 31].

На рис. 7 представлена рентгеновая топограмма по Лангу гомоэпитаксиальной структуры алмаза, состоящей из пленки природного изотопического состава ^{nat}C , выращенной на подложке алмаза группы IIb, легированной бором: $\text{CVD}^{nat}\text{C}/\text{НРНТ-C(В)} \text{ IIb}$, толщина пленки ~ 0.5 мкм, ориентация подложки $\{001\}$. Наблюдаются сектора роста со значительными нарушениями и полями деформации на границах сопряжения, индивидуальные дислокации (1) и их скопления (2), полосы роста, обусловленные микронеоднородным распределением легирующей примеси в объеме кристалла из-за изменения условий роста на

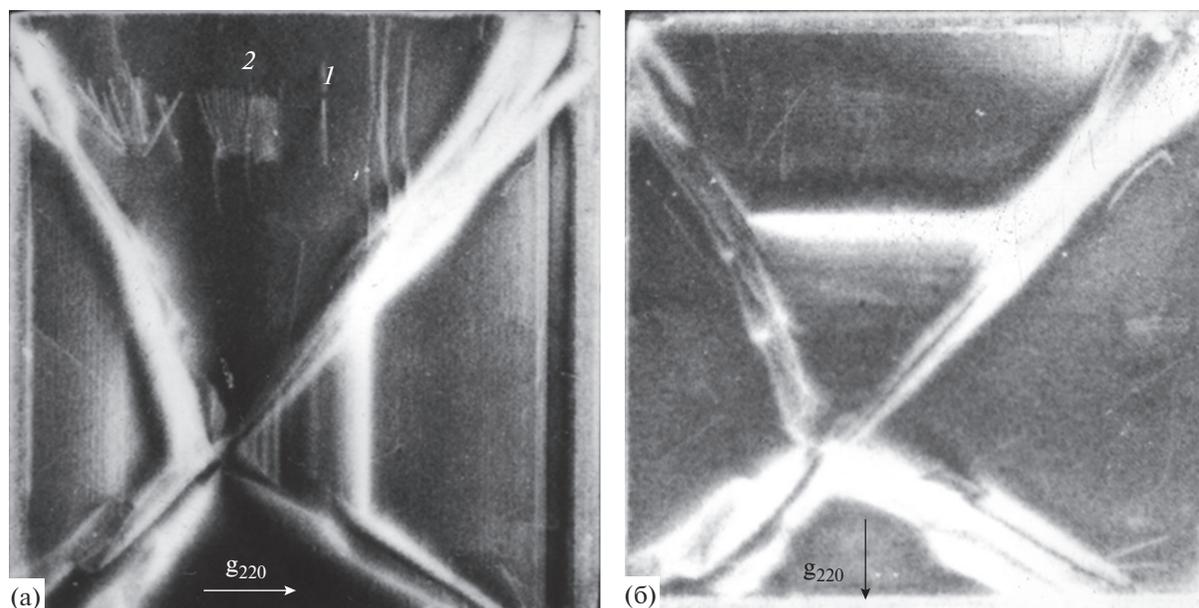


Рис. 7. Рентгеновские топограммы эпитаксиальной структуры $C^{\text{nat}}/\text{HPHT-C(B)}$ Pb, полученные при различных направлениях вектора дифракции (показаны стрелкой): а – горизонтально; б – вертикально; 1 – индивидуальные дислокации; 2 – скопление дислокаций. Метод Ланга, $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -излучение, отражение 220, контраст обратный.

фронте кристаллизации. Полосы роста выявляются в виде вертикальных (рис. 7а) и горизонтальных (рис. 7б) линий. При изменении направления вектора дифракции в тех секторах, где полосы были видны, они исчезают, а в одном из двух других секторов появляются. В таких полосах все смещения лежат в плоскости, перпендикулярной к ним (например, [32, 33]), поэтому если вектор дифракции направлен вдоль полос, то их изображение исчезает.

Скопление дислокаций (2) аналогично изображению декорированных оксидными включениями “необычных конусообразных дефектов”, выявленных в кристаллах алмаза в [34]. Следует отметить погасание изображений дислокаций 1 и 2 при изменении направления вектора дифракции (рис. 7б). Такая зависимость используется для определения векторов Бюргера дислокаций, однако для этого необходимо добиться погасания изображения дислокаций при двух различных отражениях. Образование дислокаций несоответствия из-за низкой температуры эпитаксии и малой толщины пленки не наблюдается.

Релаксация упругих напряжений в эпитаксиальных структурах посредством пластической деформации начинается при толщинах пленок, превышающих критические [35, 36], и сопровождается образованием вблизи межфазной границы (в нейтральных системах) дислокаций несоответствия. Это приводит к значительному повышению плотности дислокаций в пленках. В изучении процессов релаксации напряженных пленок рентгеновская топография имеет определенные

преимущества перед электронной микроскопией, поскольку позволяет исследовать наиболее ранние стадии процесса релаксации, когда плотность генерируемых дислокаций еще достаточно мала. На рис. 8 представлены рентгеновские топограммы гомоэпитаксиальной структуры $\text{Ge(B)}/\text{Ge}$, полученные методом аномального прохождения рентгеновских лучей на различных этапах роста пленки. При толщине пленки меньше критической t_c^I [35, 36] ее дислокационная структура формируется в процессе прорастания дислокаций из подложки (рис. 8а). При превышении критической толщины активируется процесс скольжения дислокаций в пленке с образованием дислокаций несоответствия на межфазной границе (рис. 8б). При превышении второй критической толщины t_c^{II} [37] начинается скольжение дислокаций в подложке, сопровождающееся формированием протяженных полупетель (рис. 8в) с прямолинейными сегментами на межфазной границе и в нейтральной системы. В результате в объеме эпитаксиальной структуры формируется достаточно сложное распределение дислокаций [38]. В эпитаксиальных структурах алмаза образование дислокаций несоответствия не наблюдается даже при толщинах пленок, почти на два порядка превышающих критическое значение [38], что, по-видимому, обусловлено низкой температурой получения CVD-пленок по сравнению с температурой плавления алмаза.

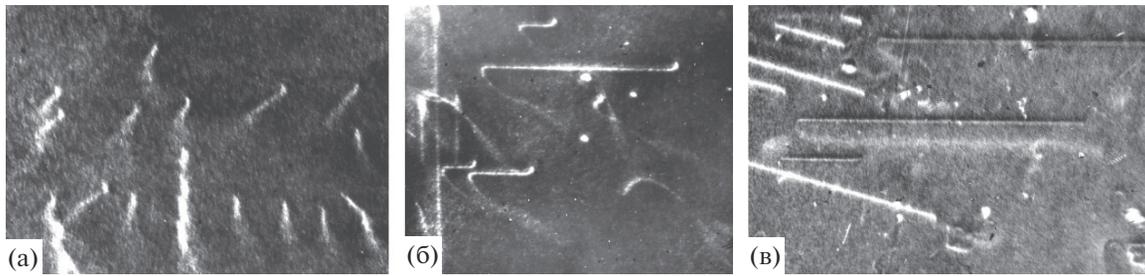


Рис. 8. Рентгеновские топограммы эпитаксиальной структуры Ge(B)/Ge при толщине пленки $t < t_c^I$ (а), $t > t_c^I$ (б) и $t > t_c^{II}$ (в). Метод аномального прохождения рентгеновских лучей, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, отражение 220.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты свидетельствуют о широких возможностях использования дифракционных методов для характеристики реальной структуры объемных кристаллов и эпитаксиальных структур: определения структурного совершенства кристаллов, несоответствия межплоскостных расстояний кристаллических решеток подложки и пленки, а также их взаимной разориентации, определения толщины и состава эпитаксиальных пленок, кривизны монокристаллических пластин и так далее. Новые возможности проведения исследований открываются при использовании синхротронного излучения (СИ), характеризующегося чрезвычайно высокой интенсивностью. Это позволяет существенно сократить время эксперимента, проводить исследования сильно поглощающих кристаллов, исследовать быстропротекающие процессы (стробоскопическая топография), визуализировать объемное распределение дефектов и обеспечивает ряд других преимуществ [3]. Сочетание высокой яркости СИ с возможностями современных цифровых CCD-детекторов существенно расширило информативность экспериментов, объединив преимущества рентгеновской топографии (визуализация дефектов кристаллической решетки) и рентгеновской дифрактометрии. В частности, использование двухкристальной топографии с угловой разверткой на базе СИ [5] позволяет наряду с топографическими изображениями регистрировать кривые качания, определять угловое положение рефлексов, строить карты распределения полуширины, интегральной и пиковой интенсивности отражений и некоторых других параметров [39, 40] в промышленных пластинах с микронным разрешением. Это позволяет установить прямую взаимно-однозначную корреляцию между дефектами и макроскопическими эффектами в кристаллах.

Развитие этих методов позволяет целенаправленно подходить к вопросам формирования требуемых структурных характеристик кристаллов и эпитаксиальных структур. Без их использования

практически невозможно решать задачи фундаментального и прикладного характера, связанные с получением кристаллов и их практическим применением в микроэлектронике и других областях новой техники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Authier A.* Dynamical Theory of X-ray Diffraction. Oxford: Oxford University Press, 2001. 661 p.
2. *Пинскер З.Г.* Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука, 1982. 390 с.
3. *Bowen D.K., Tanner B.K.* High Resolution X-ray Diffractometry and Topography. London: Taylor and Francis Publ, 1998. 256 p.
4. *Шульпина И.Л.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2000. № 4. С. 3.
5. *Lübbert D., Baumbach T., Härtwig J. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2000. V. 160. P. 521.
6. *Sussmann R.S.* CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors. John Wiley & Sons, 2009. 571 p.
7. *Shvyd'ko Yu., Stoupin S., Blank V., Terentyev S.* // Nature Photonics. 2011. V. 5. P. 539.
8. *Balmer R.S., Brandon J.R., Clewes S.L. et al.* // J. Phys.: Condens. Matt. 2009. V. 21. P. 364211.
9. *Tallaire A., Achar J., Silva F. et al.* // Compt. Rendus Phys. 2013. V. 14. P. 169.
10. *Ральченко В.Г., Большаков А.П.* // Углеродная фотоника / Ред. Конов В.И. М.: Наука, 2017. С. 9.
11. *Anthony T.R., Banholzer W.F.* // Diamond Relat. Mater. 1992. V. 1. P. 717.
12. *Wei L., Kuo P.K., Thomas R.L. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. № 24. P. 3764.
13. *Polyakov S.N., Denisov V.N., Mavrin B.N. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2016. V. 11. P. 11. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1215-6>
14. *Прохоров И.А., Захаров Б.Г.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 1999. № 2. С. 106.
15. *Bartlett W.J., Nijman W.* // J. Cryst. Growth. 1978. V. 44. P. 518.
16. *Прохоров И.А., Волошин А.Э., Ральченко В.Г. и др.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 6. С. 945.
17. *Holloway H.A., Hess R.A., Tamor M.K. et al.* // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. P. 7123.

18. Хапачев Ю.П., Чуховский Ф.Н. // Кристаллография. 1989. Т. 34. Вып. 3. С. 776.
19. Шульпина И.Л., Прохоров И.А. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 5. С. 745.
20. Prokhorov I.A., Ralchenko V.G., Bolshakov A.P., et al. // Crystallogr. Rep. 2013. V. 58. № 7. P. 1010.
21. Bauer T., Schreck M., Härtwig J. et al. // Phys. Stat. Sol. A. 2006. V. 203. № 12. P. 3056.
22. Bauer Th., Schreck M., Stritzker B. // Diamond Relat. Mater. 2006. V. 15. P. 472.
23. Гегузин А.Е. // УФН. 1986. Т. 149. Вып. 1. С. 149.
24. Yurov V., Bushuev E., Bolshakov A. et al. // Phys. Stat. Sol. A. 2017. V. 214. № 11. P. 1700177. <https://doi.org/10.1002/pssa.201700177>
25. Шульпина И.Л. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 2. С. 270.
26. Lang A.R., Moore M., Makepeace A.P. et al. // Philos. Trans. R. Cos. London Ser. A. 1991. V. 337. P. 497.
27. Voronov O.A., Rakhmanina A.V., Khlybov E.P. // Inorg. Mater. 1995. V. 31. P. 851.
28. Brunet F., Deneuville A., Germi P. et al. // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. № 3. P. 1120.
29. Lang A.R. // Acta Crystallogr. 1959. V. 12. 249.
30. Суворов Э.В., Смирнова И.А. // УФН. 2015. Т. 185. № 9. С. 897.
31. Волошин А.Э., Смольский И.Л. // Кристаллография. 1993. Т. 38. С. 12.
32. Prokhorov I.A., Serebryakov Yu.A., Zakharov B.G. et al. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. № 24. P. 5477.
33. Прохоров И.А., Безбах И.Ж., Захаров Б.Г., Шульпина И.Л. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2007. № 5. С. 42.
34. Shiryayev A.A., Zolotov D.A., Suprun O.M. et al. // CrystEngComm. 2018. V. 20. P. 7700. <https://doi.org/10.1039/C8CE01499J>
35. Matthews J.W., Mader S., Light T.B. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 3800.
36. Matthews J.W. // J. Vac. Sci. Technol. 1975. V. 12. № 1. P. 126.
37. Prokhorov I.A., Zakharov B.G., Man'shin V.S., Shul'pina I.L. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1993. V. 26. P. A76.
38. Прохоров И.А., Волошин А.Э., Романов Д.А. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 3. С. 369.
39. Stoupin S., Krawczyk T., Liu Z., Franck C. // Crystals. 2019. V. 9. P. 396. <https://doi.org/10.3390/cryst9080396>
40. Kaloyan A.A., Podurets K.M., Prokhorov I.A. et al. // Cryst. Res. Technol. 2018. V. 53. P. 1800154. <https://doi.org/10.1002/crat.201800154>

Methods of Double-Crystal X-Ray Diffractometry and Topography in Analysis of the Real Structure of Crystals

D. A. Romanov^{1, 2, *}, I. A. Prokhorov^{1, †}, A. E. Voloshin¹, V. G. Kosushkin²,
A. P. Bolshakov³, V. G. Ralchenko³

¹Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics", RAS, Moscow, 119333 Russia

²Bauman Moscow State Technical University, Kaluga Branch, Kaluga, 248000 Russia

³Prokhorov General Physics Institute, RAS, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: oxly13@mail.ru

The high efficiency of using double-crystal X-ray diffractometry and topography to characterize crystals while improving their growth technology is demonstrated by the example of studying bulk crystals and diamond films obtained by high temperature, high pressure, and vapor deposition methods, respectively. The methods are described and schemes are given for studying the real structure of crystals, determining the composition, the period of the crystal lattice, the deformation features and the thickness of thin films. The basic structural defects (dislocations, stacking faults, second-phase inclusions, and others) arising in synthetic diamond crystals during their growth are revealed.

Keywords: double-crystal X-ray diffractometry, X-ray topography, defects in the crystal structure, epitaxial films, rocking curve, isotopically modified films.

УДК 548.736

УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ НОВОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДА $\text{Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$

© 2020 г. А. П. Дудка^{а, *}, С. Н. Нестеренко^б, А. И. Турзина^б

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

^бМосковский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

*e-mail: dudka@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 28.12.2019 г.

После доработки 23.01.2020 г.

Принята к публикации 25.01.2020 г.

Методом высокотемпературной обработки сплавов стехиометрического состава, полученных в электродуговой печи, выращены кристаллы нового интерметаллида $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$. Соединение кристаллизуется в довольно редком для интерметаллидов структурном типе La_2Ni_3 . По двум наборам рентгенодифракционных данных ультравысокого разрешения ($\sin\theta/\lambda \leq 1.356 \text{ \AA}^{-1}$), полученным при 293 К, уточнена кристаллическая структура $\text{Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$: пр. гр. $Cmce$, $Z = 4$, $a = 5.8646(7)$, $b = 9.6388(7)$, $c = 7.4958(2) \text{ \AA}$. Обнаружено разупорядочение атомов вокруг их равновесных позиций. Уточнение модели структуры проведено в ангармоническом приближении атомных смещений всех трех атомов в независимой части элементарной ячейки до значений $R_1/wR_2 = 1.36/1.17\%$, $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -0.56/0.41 \text{ э/\AA}^3$ для 1649 рефлексов, составляющих кросс-набор, полученный в результате усреднения двух независимых наборов данных.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, интерметаллиды, кристаллическая структура, церий, родий, электродуговая плавка, метод межэкспериментальной минимизации, галлиды, высокотемпературная обработка.

DOI: 10.31857/S1028096020070043

ВВЕДЕНИЕ

Многочисленное семейство интерметаллических соединений R_2T_2X (R – редкоземельный элемент, T – переходной металл, X – p -элемент) включает представителей, обладающих различными полезными физическими свойствами. Наиболее известны системы с магнитным упорядочением, переменной валентностью, что, как правило, регистрируется вблизи температуры жидкого гелия [1]. Представители семейства R_2T_2X кристаллизуются в четырех основных структурных типах: Mo_2FeV_2 (пр. гр. $P4/mbm$) и $\text{Er}_2\text{Au}_2\text{Sn}$ (пр. гр. $P4_2/mnm$) (тетрагональная сингония), W_2CoV_2 (пр. гр. $Immm$) и $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{Al}$ (пр. гр. $Cmmm$) (ромбическая сингония).

Новый интерметаллид $\text{Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ получен в двух полиморфных модификациях: низкотемпературной, устойчивой до 1137 К ($\text{LT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$), и высокотемпературной, устойчивой в интервале температур 1137–1243 К ($\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$). Обе модификации относятся к довольно редким структурным типам: $\text{LT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ принадлежит структурному типу $\text{Pr}_2\text{Co}_2\text{Al}$, а $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ представляет упорядоченный вариант структуры La_2Ni_3 .

Он является вторым (первым стало соединение $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Al}$ [2]) представителем семейства R_2T_2X , кристаллизующимся в этом структурном типе. Детали определения структур могут быть получены в Базе данных неорганических структур: CSD № 434386 ($\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$) и CSD № 434348 ($\text{LT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$) [3]. Измерения магнитной восприимчивости и удельной теплоемкости $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ в широком интервале температур позволили установить магнитный фазовый переход при необычно высокой температуре $T^* = 128 \text{ К}$ [4]. Первые попытки определить структурные изменения при переходе через точку $T^* = 128 \text{ К}$ показали, что структура меняется незначительно и точность исследования следует повысить.

Целью работы было уточнение атомного строения кристаллов $\text{Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ -HT при комнатной температуре. Второй задачей являлось определение условий проведения экспериментов и набора используемых методов, при которых структурные результаты имеют повышенную точность при одновременном увеличении числа измерений, участвующих в расчетах. Такая информация необходима для планирования поиска слабых

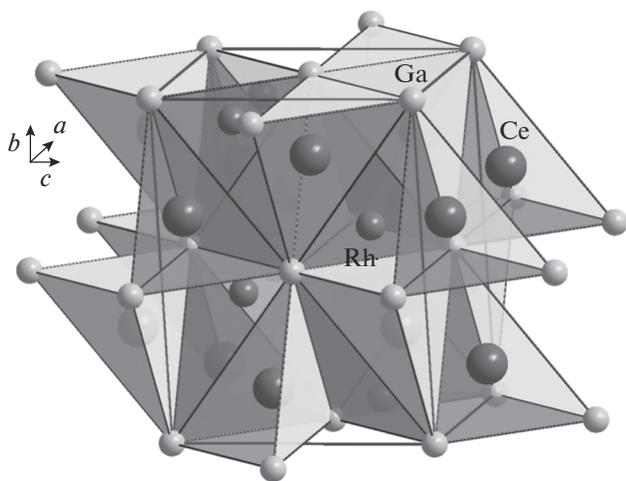


Рис. 1. Структура $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$. Атомы церия изображены крупными темными сферами, атомы родия – мелкими темными, а атомы галлия – светлыми сферами. Выделено окружение церия и родия из атомов галлия.

раженного структурного фазового перехода при $T^* = 128$ К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллический образец $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ получали путем сплавления в электрической дуге металлов высокой чистоты (церий: 99.8 мас. % Се, родий: 99.99 мас. % Rh, галлий: 99.999 мас. % Ga) в стехиометрических соотношениях. Дуговую печь предварительно откачивали до остаточного давления 10^{-2} Па, плавку осуществляли в атмосфере очищенного аргона под давлением 10^5 Па с использованием циркония в качестве геттера. Потери при синтезе были ниже 0.5 мас. %. Гомогенизирующий отжиг в вакуумированной кварцевой ампуле в течение месяца при температуре 1173 К (температуру регулировали автоматически с точностью до ± 5 К) и последующая закалка в ледяной воде позволили получить монокристаллы $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$, пригодные для рентгенографических исследований.

Для дифракционного исследования кристалла $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ был использован образец неправильной скругленной формы, несколько приближенной к эллипсоиду с осями 0.10–0.14 мм. На дифрактометре Xcalibur (Rigaku Oxford Diffraction) с двумерным CCD-детектором EOS S2 были проведены два дифракционных эксперимента при комнатной температуре, в которых ориентация образца различалась поворотом на $\sim 90^\circ$ вокруг оси φ -головки. Таким путем были получены повторно измеренные данные, необходимые для последующей компенсации систематических ошибок.

Расчет интегральных интенсивностей на основе дифракционных картин проведен по программе CrysAlisPro [5]. Использованы следующие методы обработки данных (программа ASTRA [6]): коррекция интенсивностей на поглощение излучения для эллипсоидальных образцов [7]; калибровка дифрактометра [8, 9]; учет эффекта экстинкции [10]; уточнение вклада половинной длины волны [11]; эксперт ангармонических смещений (тест Гамильтона–Фишера) [12, 13]; тест Абрахамса–Кива [14] для сравнения моделей (график нормальной вероятности). Конечная структурная модель уточнена по кросс-набору, полученному путем усреднения двух наборов данных (метод межэкспериментальной минимизации, или экспериментального сравнения) [15]. Модель структуры кристалла $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ уточнена с использованием квадратов модулей структурных факторов $|F|^2$, факторы атомного рассеяния взяты из [16].

Детали сбора данных и уточнения структуры $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ приведены в табл. 1. Общие показатели для всех экспериментов: излучение $\text{MoK}\alpha$; длина волны $\lambda = 0.71073$ Å; пределы h, k, l : $-15 \leq h \leq 15$, $-24 \leq k \leq 25$, $-18 \leq l \leq 17$; разрешение по межплоскостному расстоянию $\sin\theta/\lambda \leq 1.356$ Å $^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интерметаллид $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ образуется при плавлении компонентов в электрической дуге, а его монокристаллы получают при высокотемпературной термообработке (1173 К). Установлено, что кристалл $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ описывается центросимметричной пр. гр. $Cmce$, $Z = 4$ (№ 64). Атомы Се, Rh, и Ga занимают позиции $8f$, $8e$, $4a$ соответственно (рис. 1).

Известно, что предвестником фазовых переходов и структурных перестроек может быть разупорядочение атомов вокруг их равновесных позиций. Для описания разупорядочения атомных позиций в структуре $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ недостаточно использовать только гармонические анизотропные параметры атомных смещений (ADP – atomic displacement parameters). Затруднительно определить природу разупорядочения (статическое или динамическое), имея экспериментальные данные, полученные только при одной температуре, поэтому разупорядочение атомов было описано наиболее простым способом – в ангармоническом приближении ADP. Поиск оптимальной ангармонической модели проходил с использованием Эксперта ангармонических смещений [13] и графика нормальной вероятности [14]. Все модели, отметки которых находятся ниже кривой Гамильтона–Фишера, являются статистически значимыми на уровне доверия 0.9999 (рис. 2). Наиболее достоверны модели, которые наилучшим

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения модели структуры кристалла $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$

Эксперимент	1	2
T, K	293	293
$a, b, c, \text{Å}$	5.86512(4), 9.6392 (1), 7.4957(1)	5.86410(5), 9.6383(1), 7.4958(2)
$V, \text{Å}^3$	423.771(9)	423.664(10)
$\mu, \text{мм}^{-1}$	34.72	34.72
$\theta_{\text{max}}, \text{град}$	74.5	74.3
Число измеренных рефлексов	20331	20409
Избыточность*	9.37	9.37
$\langle \sigma(F^2)/F^2 \rangle$	0.0767	0.0732
$R_{\text{int}}(F^2)/wR_{2\text{int}}(F^2), \%$	3.14/2.75	3.03/2.57
Число рефлексов и параметров в уточнении	1595/54	1612/54
$R1(F)/wR2(F)**, \%$	1.74/1.54	1.68/1.38
S	1.06	1.01
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}, \text{э/Å}^3$	-0.57/0.51	-0.65/0.51
Кросс-набор (объединенный набор данных для экспериментов 1 и 2)		
$a, b, c, \text{Å}$	5.8646(7), 9.6388(7), 7.4958(2)	
Число рефлексов и параметров в уточнении	1649/52	
$R1(F)/wR2(F), \%$	1.36/1.17	
S	1.01	
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}, \text{э/Å}^3$	-0.56/0.41	

Примечание. *Избыточность – отношение числа измеренных рефлексов к числу независимых рефлексов, используемых в уточнении. ** $R1(|F|) = \sum |F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}| / \sum |F_{\text{obs}}|$; $wR2(|F|) = \sqrt{\{\sum w(|F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|)^2 / \sum w(F_{\text{obs}})^2\}}$.

образом объясняют экспериментальные данные при минимальном числе дополнительных уточняемых параметров. Такие модели обычно имеют

отметки в левом нижнем углу графика. В результате была выбрана модель 444 (маркировка из [17]), в которой смещения атомов $\text{Ce}(8f)$, $\text{Rh}(8e)$ и

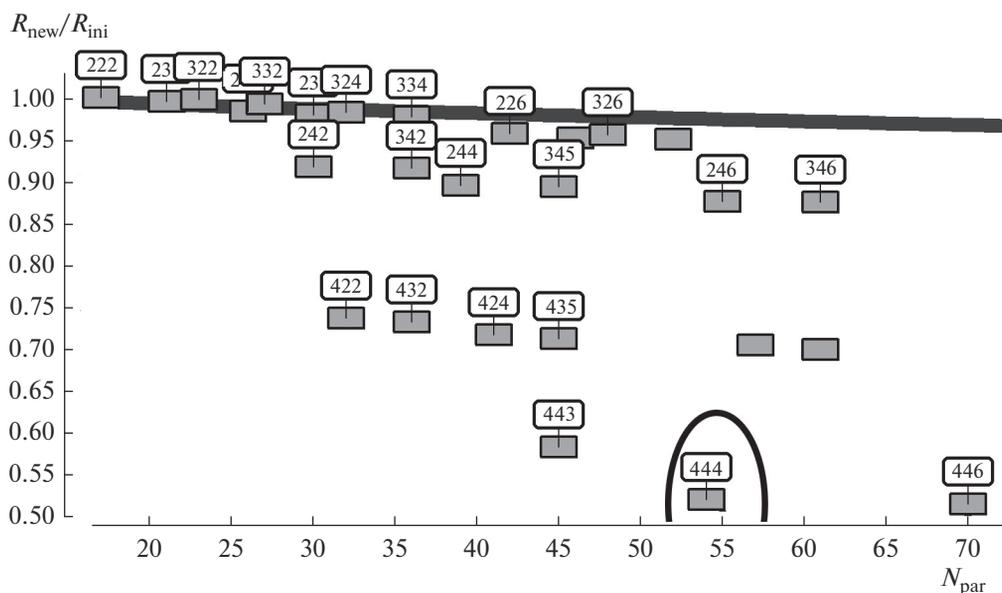


Рис. 2. Оценка значимости расширения ангармонической модели смещения атомов: N_{par} – число параметров модели; $R_{\text{new}}/R_{\text{ini}}$ – отношение R -факторов расширенной модели к R -фактору начальной модели. При переходе от гармонической к ангармонической модели 444 R -фактор снижается в два раза (модель выделена маркером).

Таблица 2. Координаты, эквивалентные тепловые параметры U_{eq} , заселенность Q и эллипсоидальность ϵ [18] смещений атомов в кристалле $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ в ангармонической модели при 293 К

Атом	x/a	y/b	z/c	Q	$U_{eq}, \text{\AA}^2$	ϵ
Ce(8f)	0	0.33890(2)	0.09877(3)	1.0	0.01692(5)	0.004299
Rh(8e)	1/4	0.09745(3)	1/4	1.0	0.01870(6)	0.016078
Ga(4a)	0	0	0	1.0	0.0166(1)	0.016123

Таблица 3. Характеристики смещений атомов U_{ij} (\AA^2) в кристалле $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$ в ангармонической модели при 293 К

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ce(8f)	0.01604(7)	0.01657(7)	0.01814(9)	0.0	0.0	-0.00028(5)
Rh(8e)	0.01517(9)	0.0210(1)	0.0199(1)	0.0	-0.00286(8)	0.0
Ga(4a)	0.0146(2)	0.0206(2)	0.0147(2)	0.0	0.0	-0.0026(1)

Ga(4a) описаны ангармоническими тензорами до четвертого ранга. На рис. 2 модели 444 соответствует маркер. Переход к ангармонической модели имеет высокую статистическую значимость. Например, в случае первого эксперимента критерии уточнения (примечание к табл. 1) гармонической модели, составлявшие $R_1/wR_2 = 2.81/2.76\%$, $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -1.78/2.55 \text{ \AA}^{-3}$ для 1570 независимых рефлексов, понизились до $R_1/wR_2 = 1.71/1.53\%$, $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -1.18/1.02 \text{ \AA}^{-3}$ для 1584 рефлексов после учета ангармонической составляющей.

Конечные структурные модели, приведенные в табл. 2, 3, уточнены по кросс-наборам, полученным в результате усреднения измерений методом межэкспериментальной минимизации двух наборов данных [15]. Максимальное различие между параметрами ангармонических моделей, полученными при уточнении моделей для первого и второго экспериментов, составляет 4.20 σ . R -факторы усреднения равны $R_{1int}(|F|)/wR_{2int}(|F|) = 1.75/1.05\%$; взаимный шкальный фактор (интерфактор) $K = 1.0026$. По кросс-набору достигнуты значения R -факторов уточнения $R_1/wR_2 = 1.36/1.17\%$ при величинах остаточных пиков разностной электронной плотности $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -0.56/0.41 \text{ \AA}^{-3}$ для 1649 независимых рефлексов. Степень вытянутости эллипсоидов атомных смещений (эллипсоидальность) охарактеризована величиной $\epsilon = \sqrt{[(a - R)^2 + (b - R)^2 + (c - R)^2]/2}$, где a, b, c – главные полуоси эллипсоида смещений, R – радиус равнообъемной сферы [18] (табл. 2). Большое значение эллипсоидальности служит указателем возможного статического разупорядочения атомов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате высокотемпературной обработки сплавов стехиометрического состава выращены кристаллы $\text{HT-Ce}_2\text{Rh}_2\text{Ga}$. Изучена их структура при 293 К. Относительная точность результатов близка к прецизионному уровню. Это достигнуто за счет совместной обработки двух наборов экспериментальных данных. Соответствующие структурные факторы из независимых экспериментов были усреднены, таким образом был получен кросс-набор. Обнаружено разупорядочение атомов вокруг их равновесных позиций (асимметричная электронная плотность). В использованной модели атомные смещения были описаны путем разложения плотности вероятности нахождения трех независимых атомов в данной точке пространства в ряд Грама–Шарлье с точностью до четвертого ранга. Такая обработка привела к достижению значений R -факторов уточнения $R_1/wR_2 = 1.36/1.17\%$ при величинах остаточных пиков разностной электронной плотности $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -0.56/0.41 \text{ \AA}^{-3}$ для 1649 независимых рефлексов. Полученная информация создает благоприятные предпосылки для планирования поиска слабовыраженного фазового перехода при $T^* = 128$ К. Для этого необходимы структурные исследования со значительно меньшим шагом по температуре.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования России (проект RFMEFI62119X0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Y. // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 787. P. 1173.
2. Marushina E.V., Kaczorowski D., Murashova E.V., Kurenbaeva Z.M., Griбанov A.V. // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 650. P. 654.
3. http://www.fiz-karlsruhe.de/request_for_deposited_data.html
4. Strydom A.M., Tursina A. Unusual order in the new compound Ce₂Rh₂Ga // *Book of Abstracts SCTE-18, 18th Int. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements.* Vienna, 2018. P. 83.
5. *Rigaku Oxford Diffraction*, 2015, CrysAlisPro Software system, version 1.171.38.41, Rigaku Corporation, Oxford, UK.
6. Dudka A. // *J. Appl. Crystallogr.* 2007. V. 40. P. 602.
7. Дудка А.П. // *Кристаллография.* 2005. Т. 50. № 6. С. 1148.
8. Dudka A. // *J. Appl. Crystallogr.* 2010. V. 43. № 6. P. 1440.
9. Дудка А.П. // *Кристаллография.* 2015. Т. 60. № 4. С. 659.
10. Becker P.J., Coppens P. // *Acta Crystallogr. A.* 1974. V. 30. P. 129.
11. Dudka A. // *J. Appl. Crystallogr.* 2010. V. 43. P. 27.
12. Hamilton W. C. // *Acta Crystallogr.* 1965. V. 18. P. 502.
13. Дудка А.П. // *Кристаллография.* 2008. Т. 53. № 2. С. 372.
14. Abrahams S.C., Keve E.T. // *Acta Crystallogr. A.* 1971. V. 27. P. 157.
15. Дудка А.П. // *Кристаллография.* 2002. Т. 47. № 1. С. 156.
16. Su Z., Coppens P. // *Acta Crystallogr. A.* 1998. V. 54. P. 646.
17. Дудка А.П., Милль Б.В. // *Кристаллография.* 2011. Т. 56. № 3. С. 478.
18. Дудка А.П., Милль Б.В. // *Кристаллография.* 2014. Т. 59. № 5. С. 759.

Refinement of the Crystal Structure of a New Intermetallic Ce₂Rh₂GaA. P. Dudka^{1,*}, S. N. Nesterenko², A. I. Tursina²¹*Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia*²*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: dudka@ns.crys.ras.ru

Single crystals of a new intermetallic HT-Ce₂Rh₂Ga have been obtained by high-temperature treatment of arc-melted alloys of stoichiometric composition. The compound crystallizes in the La₂Ni₃-type structure which is rather rare for intermetallic compounds. Using two ultra-high resolution ($\sin\theta/\lambda \leq 1.356 \text{ \AA}^{-1}$) X-ray diffraction data sets measured at 293 K the crystal structure of a new intermetallic has been refined: space group *Cmce*, $Z = 4$, $a = 5.8646(7)$, $b = 9.6388(7)$, $c = 7.4958(2) \text{ \AA}$. The disordering of atoms near their averaged positions has been found. The structure model has been refined in the anharmonic approximation for atomic displacements of all three atoms in asymmetric part of the unit cell to the values of $R_1/wR_2 = 1.36/1.17\%$, $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -0.56/0.41 \text{ e/\AA}^3$ for 1649 reflections forming cross data set obtained by averaging two independent data sets.

Keywords: X-ray analysis, intermetallic, crystal structure, cerium, rhodium, arc melting, interexperimental minimization method, gallides, high-temperature treatment.

УДК 669:539

СЛОИСТО-ВОЛОКНИСТЫЙ КОМПОЗИТ С МАТРИЦЕЙ НА ОСНОВЕ НИОБИЯ, АРМИРОВАННЫЙ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ САПФИРОВЫМИ ВОЛОКНАМИ

© 2020 г. В. М. Кийко^{а, *}, В. П. Коржов^{а, *}, В. Н. Курлов^{а, *}, К. А. Хвостунков^{б, **}

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

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

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

**e-mail: khvostunkov@gmail.com

Поступила в редакцию 28.01.2020 г.

После доработки 30.03.2020 г.

Принята к публикации 08.04.2020 г.

Твердофазным методом диффузионной сварки получены образцы композитных материалов со слоистой матрицей на основе ниобия, однонаправленно армированные монокристаллическими волокнами сапфира. Волокна сапфира получены методом Степанова (EFG). В результате испытаний впервые получены зависимости прочности таких волокон от длины. Величины прочности отвечают мировому уровню. Проведен рентгеноспектральный микроанализ полученных материалов. Установлено образование твердых растворов и интерметаллидов системы Nb–Al в процессе формирования композитной структуры. Проведены испытания на прочность (500–700 МПа) и определена эффективная поверхностная энергия разрушения композитов ($(9–49) \times 10^3$ Дж/м²), установлена их корреляция с режимами изготовления. Изучены особенности структуры разрушения таких материалов и процессы, тормозящие ее разрушение под нагрузкой.

Ключевые слова: композит, волокна, матрица, слои, фольга, порошок, интерметаллиды, твердые растворы, диффузионная сварка, структура, разрушение, прочность, эффективная поверхностная энергия.

DOI: 10.31857/S1028096020110072

ВВЕДЕНИЕ

Разработка высокотемпературных конструкционных материалов является одной из основных проблем современного материаловедения. Повышение рабочих температур элементов конструкций ведет к расширению диапазона их применения, в особенности в летательных аппаратах в атмосфере и космосе, повышению их эксплуатационных характеристик, увеличению коэффициента полезного действия разного рода тепловых машин, что приводит к более эффективному использованию топлива и уменьшению экологических нагрузок. Особенно остро эта проблема стоит при разработке материалов для элементов конструкций газотурбинных двигателей. Возможности традиционных сплавов сегодня практически исчерпаны, что определяется или ограниченностью потолка рабочих температур в связи с близостью температур плавления сплавов, например, на основе никеля, приводящей к низкому сопротивлению ползучести [1, 2], или низкой трещиностойкостью сильно легированных сплавов, например, на основе ниобия [3], или слож-

ностями получения и использования тугоплавких конструкционных материалов на основе, например, молибдена из-за высокой плотности [4], а также проблем, связанных с газовой коррозией [5]. Последние два фактора особенно важны при применении материалов для роторных лопаток газотурбинных двигателей. Продвижение разработок конструкционных материалов в область все более высоких температур требует использования новых, обычно ранее не применяемых соединений и организации новых структур. Примером такой новой структуры является представленная в работе слоисто-волоконистая структура композита с матрицей на основе ниобия и его интерметаллидов системы Nb–Al, армированной монокристаллическими волокнами сапфира, полученными методом Степанова. Результаты, представленные в этой работе, открывают новое направление разработок и исследований композитных материалов такого рода, соединяющих в иерархически организованной структуре высокопрочные оксидные волокна и трещиностойкую, потенциально крипостойкую слоистую композитную матри-

цу, содержащую высокотемпературные сплавы, твердые растворы и интерметаллидные соединения. Представленный композитный материал на основе ниобия является частью результатов проводящихся авторами работ по разработке и исследованию высокотемпературных слоистых и слоисто-волоконистых композитов [6–12]. Твердофазный метод позволяет не только сохранить достоинства исходных компонентов (высокопрочных армирующих оксидных волокон и композитных матриц), но и образовать новые фазы в виде интерметаллидов и твердых растворов. Интерметаллиды повышают прочность и модуль упругости композита, а твердые растворы совместно с границами раздела между компонентами – трещиностойкость [13, 14]. При этом оптимально организованные неоднородные композитные структуры за счет синергетического эффекта позволяют достигнуть еще более высоких характеристик в сравнении с оцененными по “правилу смеси” [15]. Кроме того, наличие относительно легких оксидных волокон и интерметаллидных слоев в этих структурах снижают общую плотность материалов (что существенно для многих применений) в сравнении с базовыми металлами, на основе которых они изготовлены. Это снижение дополнительно повышает удельные механические характеристики композитов в целом [16]. Представляемые результаты можно считать начальными с дальнейшей перспективой получения слоисто-волоконистых композитов на базе ниобиевых сплавов различного состава с рабочими температурами не менее 1350°C, более чем на 200°C превышающих соответствующую температуру используемых в настоящее время монокристаллов никелевых сплавов [17, 18].

Целью настоящей работы является разработка структуры слоисто-волоконистого композита, получение и испытания монокристаллических волокон сапфира, выбор исходных компонентов композита, определение базовых режимов их изготовления, исследование структуры и испытания композитов и установление корреляции механических характеристик с режимами изготовления.

ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА КОМПОЗИТОВ

Композиты изготавливались твердофазным методом диффузионной сварки исходных компонентов под нагрузкой. Монокристаллические волокна сапфира выращивались методом Степанова из расплава оксида алюминия [19], а фольги алюминия, ниобиевого сплава Nb–0.1С и порошок ниобия использовались в готовом виде промышленного изготовления. Температуры, при которых использовался метод, позволяют сохранить, (в основном) структуру и механические свойства исходных материалов. А соответствующий

подбор этих материалов при определенных температурах предоставляет возможность получить и новые соединения, в частности, интерметаллиды, повышающие механические свойства композита [6, 9, 20]. Кроме того, твердые растворы, образующиеся в процессах диффузии, обеспечивают определенную пластичность, тормозящую развитие трещин. При технологических процедурах формируются также границы разделов между компонентами композитной структуры, представляющие особый вид неоднородности, играющей важную роль в процессах диссипации энергии при нагружении материала, определяющей сопротивление разрушению [21].

Многослойная структура заготовки представляла собой плоский пакет, набранный из повторяющихся отдельных элементов. Элемент собирался последовательной укладкой исходных компонентов следующим образом. На плоскую поверхность помещали лист фольги из ниобиевого сплава (основы материала матрицы). Затем – лист фольги из алюминия, относительно низкая температура плавления, которого при нагреве приводит к его пластической деформации и первоначального связывания компонентов структуры, имеющих более высокую температуру плавления. Основная же задача этой пары фольг состояла в образовании твердого раствора алюминия в ниобии и интерметаллидов системы Nb–Al, существенно определяющих свойства матрицы (трещиностойкость, модуль упругости, сопротивление ползучести). Далее на алюминиевую фольгу однонаправленно с заданным шагом укладывались волокна Al_2O_3 , в значительной мере определяющие прочность, жесткость, сопротивление ползучести композита. Промежутки между волокнами заполнялись суспензией порошка технически чистого ниобия в полиэтиленгликоле. Затем сверху снова укладывался лист фольги из алюминия, завершающий сборку единичного элемента. Необходимое количество элементов собиралось в полную заготовку многослойного композитного материала. Далее собранный пакет помещался в вакуумную камеру (вакуум не ниже 10^{-4} мм рт. ст.) установки для горячего прессования, и осуществлялась диффузионная сварка в режиме первого этапа. Подобные процедуры и высокотемпературная вакуумная технологическая установка подробно описаны в работах [16, 22]. С целью приближения к общему оптимальному технологическому режиму получения композитного материала диффузионная сварка проводилась в три этапа. Причем по техническим причинам второй и третий этап выполнялись в другой технологической установке в атмосфере аргона. После каждого этапа от полученной плитки из композитного материала отрезались образцы вдоль волокон примерно квадратного поперечного сечения, проводились механические испыта-

ния (на этой начальной стадии работы испытания проводились при комнатной температуре), и исследовалась их структура, далее по результатам определялись дальнейшие шаги. Оставшаяся часть композитного материала от предыдущего этапа могла быть подвергнута диффузионной сварке в режиме следующего этапа. Режимы изготовления композита характеризуются тремя основными параметрами: температурой, временем, удельной нагрузкой на исходную заготовку. На первом этапе температура составляла 1400°C , время – 0.5 ч, удельная нагрузка – 12 МПа, на втором – дополнительно к первому – 1750°C – 2 ч – 0.16 МПа, на третьем – дополнительно ко второму – 1950°C – 2 ч – 0.28 МПа. Примером результата такой технологической процедуры может служить поперечное сечение композита, полученного после первого этапа, показанное на рис. 1а.

На поперечном сечении (шлифе) композитного материала (рис. 1б) можно выделить сапфировое волокно черного цвета (I) с четкими границами между волокном и матрицей, а также области матрицы серого цвета различных оттенков, представляющих разный состав, не имеющими столь резко выраженных границ между собою (II, III, IV). Результаты проведенного рентгеноспектрального микроанализа в областях с характерными размерами около 5–7 мкм вдоль осей X и Y (рис. 1б и рис. 2) позволяют полуколичественно определить состав композитного материала. Область I – волокно сапфира Al_2O_3 . Область II – наследие фольги из исходного сплава $\text{Nb}-0.1\text{C}$, представляющего вблизи горизонтальных границ (рис. 1) с областями – прослойками IV твердые растворы алюминия в ниобии. Анализ по углероду по техническим причинам не проводился. Области IV являются слоями, занимающими положение между областями I и II или II и III, которые образовались на месте прокладок из исходных алюминиевых фольг. Они представляют собой твердые растворы алюминия в ниобии и интерметаллидные соединения, идентифицированные по диаграмме состояния системы $\text{Nb}-\text{Al}$ как Nb_2Al и Nb_3Al . Мелкие черные “точки” областей IV (рис. 1б), микроанализ которых из-за их размера, меньшего размера электронного зонда, не проводился, вероятно, состоят из Al_2O_3 , образовавшегося на поверхности исходной алюминиевой фольги. Слой III изначально представлял порошок технически чистого ниобия, а незначительное количество алюминия, обнаруженное в некоторых участках этого слоя, по-видимому, является материалом, содержащим соединения алюминия, занесенного в поры при шлифовании.

Таким образом, в результате горячего прессования из исходных компонентов сформировалась структура волокнистого композитного материала, обладающего достаточной сплошностью. При

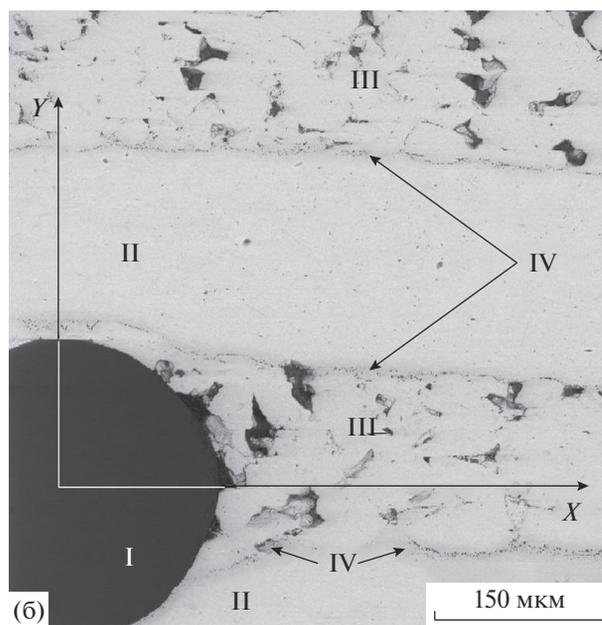
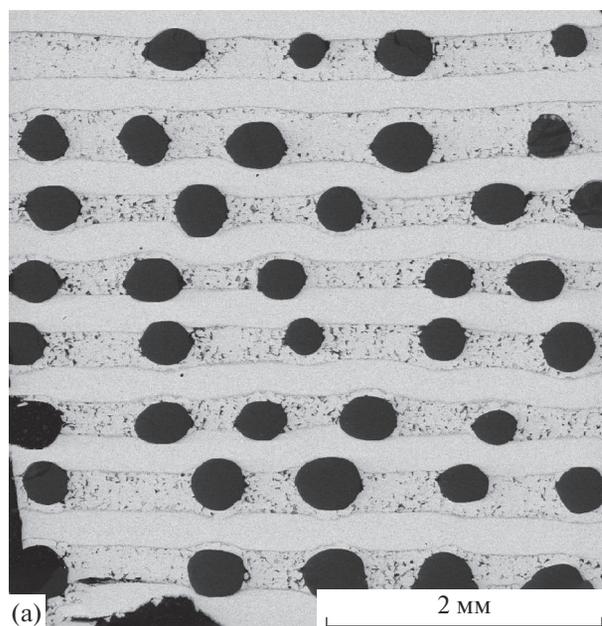


Рис. 1. Структура поперечного сечения композита: крупные круглые объекты черного цвета – волокна сапфира, серого – ниобий и его соединения с углеродом и алюминием, а также твердый раствор алюминия в ниобии (а); участок поперечного сечения композита с волокном и примыкающими областями матрицы различного состава, обозначенными I, II, III, IV (б). Оси координат – линии, вдоль которых был проведен рентгеноспектральный микроанализ, результаты которого показаны на рис. 2.

этом в матрице образовались интерметаллиды и твердые растворы.

Структура и состав композитов и их компонентов изучалась с применением растровых элек-

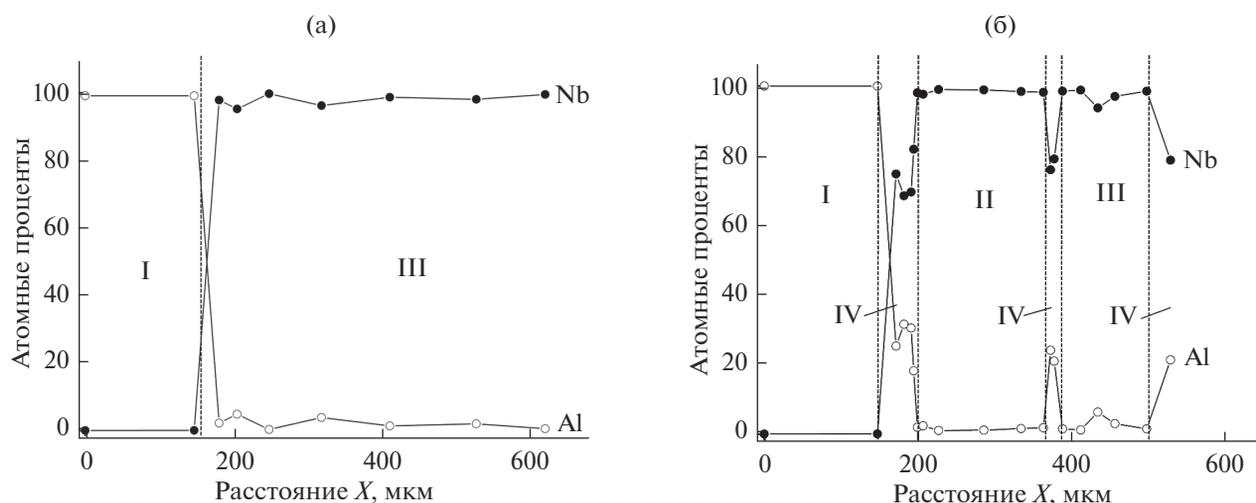


Рис. 2. Концентрационные зависимости ниобия и алюминия по данным рентгеноспектрального микроанализа в отдельных областях вдоль осей X (а) и Y (б), показанных на рис. 1б. Области различных составов композита, обозначенные I, II, III, IV, разделены вертикальными пунктирными линиями.

тронных микроскопов Tescan VEGA-II XMU и CamScan MV230 (VEGA TS 5130MM). Микроскопы были оснащены детекторами вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионными рентгеновскими микроанализаторами.

МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИТА

Важнейшей компонентой композитного материала являются монокристаллические волокна сапфира. Волокна были испытаны на прочность по методике [23], позволяющей определить зависимость прочности волокон от длины. Методика вкратце состоит в том, что волокно наматывается последовательно на серию жестких цилиндров уменьшающихся диаметров, на каждом диаметре подсчитывается деформация в волокне и средняя длина между изломами. В результате получается зависимость деформации разрушения волокна от длины. Поскольку материал волокна является достаточно хрупким и имеет практически линейную деформационную зависимость вплоть до разрушения, то прочность волокна может быть определена умножением величины предельной деформации на модуль Юнга материала волокна, для сапфира модуль известен и принимается равным 400 ГПа. На рис. 3 представлены результаты испытаний партии волокон. На рис. 3а показаны зависимости деформаций и прочности при разрушении волокон от длины в логарифмических координатах. Практически линейные зависимости свидетельствуют о степенной зависимости прочности (деформации при разрушении) от длины. Убывающая зависимость прочности волокон характеризует распределение дефектов разного ви-

да по длине и является типичной для хрупких материалов такого рода, в частности, для волокон, изготовленных другими методами [23]. Полученные результаты важны не только для характеристики собственно волокон, но могут быть использованы в качестве исходных данных при построении моделей разрушения композита. Поверхность разрушения одного из волокон, показанная на рис. 3б, имеет развитую топологию со сколами по относительно слабым плоскостям, что увеличивает эффективную поверхность разрушения, способную внести свой вклад в общее сопротивление разрушению композита.

Учитывая исследовательский характер работы и сложность изготовления композитных образцов на растяжение, в основном для сравнительной оценки механических свойств испытания проводились в условиях трехточечного изгиба. В процессе испытаний велась запись нагрузка–прогиб образца, позволяющая качественно судить о деформационных характеристиках композита. Значения прочности определялись по известным соотношениям сопротивления материалов [24]. На рис. 4 показаны типичные примеры результатов таких испытаний с приложением нагрузки перпендикулярно плоскостям структуры, как показано на рис. 5. Сравнение кривых деформирования, представленных на рис. 4а, 4б, указывает на то, что композитный образец материала, изготовленного в режиме первого этапа (рис. 5а), под нагрузкой более пластичен (квазипластичен), чем материал, изготовленный в режиме третьего этапа (рис. 4б). В то же время прочность последнего существенно выше при очевидно более хрупком поведении. Очевидно также, что эти отличия связаны с различием в структуре, опреде-

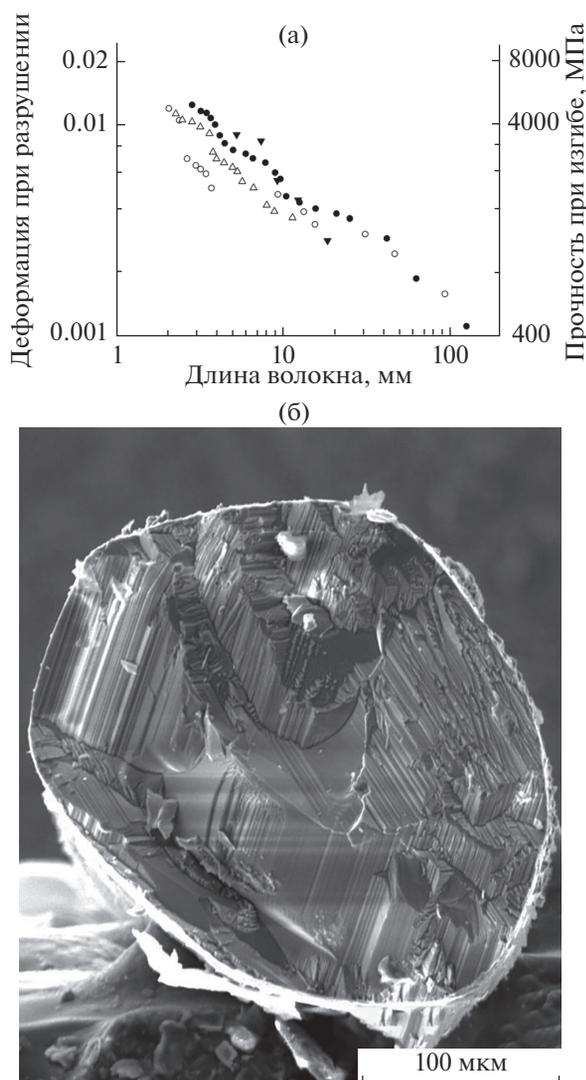


Рис. 3. Результаты испытаний группы сапфировых волокон: а – зависимости деформации разрушения и прочности волокон от длины (каждое волокно отмечено своим значком на графике), б – поверхность разрушения волокна после испытаний.

ляемой режимами термообработки. Форма кривых деформирования образцов материала, изготовленного в режиме второго промежуточного этапа, занимает промежуточное положение в сравнении с приведенными кривыми. Прочность же типичного образца, изготовленного в режиме второго этапа, составляет 570 МПа. Величины эффективной поверхностной энергии разрушения образцов g определялись по формуле $g = (1/2S) \int_x P(x) dx$, где P – нагрузка на образец, x – перемещение точки приложения нагрузки к образцу (прогиб образца), S – площадь поперечного сечения образца [25]. Для образца, кривая деформирования которого показана на рис. 4а, изготовленного в режиме первого этапа, величина g составила 49×10^3 Дж/м², для образца (рис. 4б) – 8.8×10^3 Дж/м², а для типичного образца, изготовленного в промежуточном режиме второго этапа, 32×10^3 Дж/м². Следует отметить, что указанные величины вполне удовлетворяют требованиям к конструкционным материалам такого назначения.

Разрабатываемый композитный материал планируется применять в широком диапазоне температур. И проблема трещиностойкости (в особенности при низких температурах) для него является одной из наиболее важных. Макроскопические характеристики нехрупкого поведения материала под нагрузкой (деформационные кривые и величины эффективной поверхностной энергии разрушения) дополняются топологией поверхностей разрушения, показанной на рис. 5. На продольном сечении образца (рис. 5а) после разрушения наблюдаются множественные микроразрушения: дробление волокон (1) с расслоениями и сдвигами по границам волокно–матрица; пластическая деформация с “шейкообразованием” слоя достаточно пластичного твердого раствора ниобия (2); разрушение неоднородной структуры ниобия по

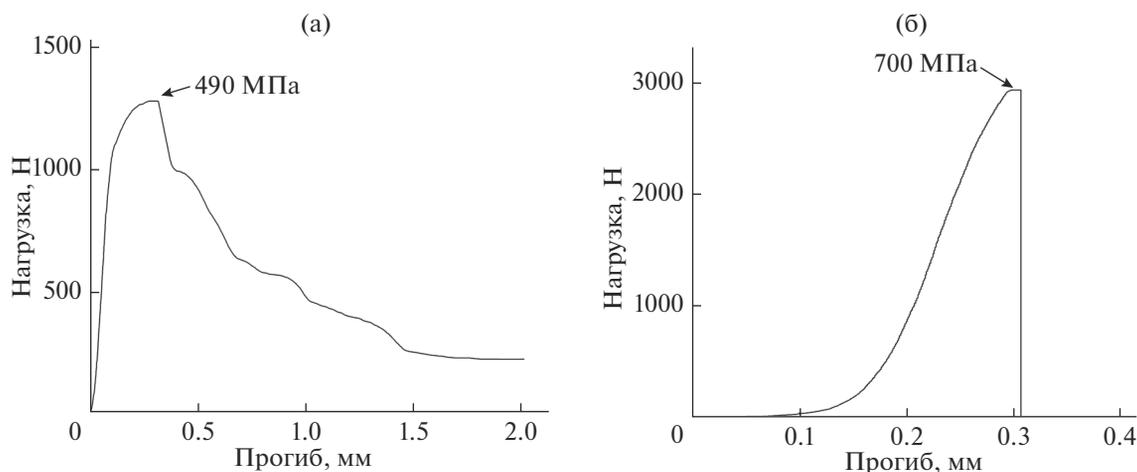


Рис. 4. Примеры зависимостей прогибов композитных образцов от нагрузки: а – изготовленных в режиме первого этапа, б – изготовленных в режиме третьего этапа.

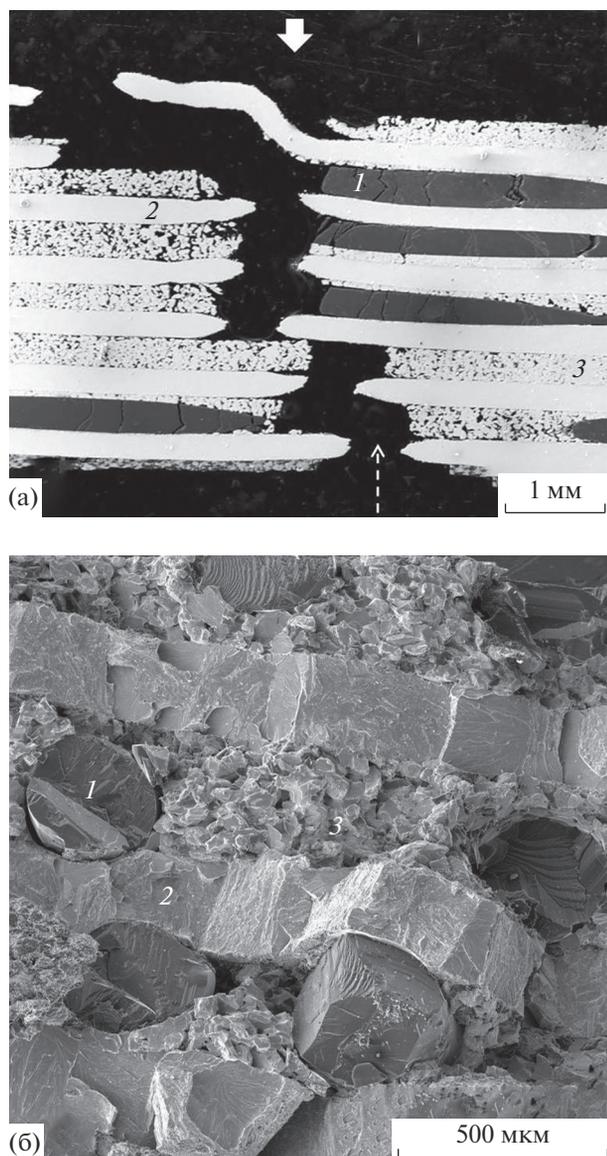


Рис. 5. Образцы после испытаний на трехточечный изгиб: а – продольное сечение образца, полученного в режиме второго этапа (сплошной стрелкой показано направление приложения нагрузки, а пунктирной – направление распространения макротрещины); б – поверхность разрушения; 1 – волокно, 2 – слой II исходного сплава ниобия, 3 – слой III исходного порошка ниобия.

границам зерен в слое с образованием микротрещин вблизи зоны продвижения макротрещины (3), причем микротрещины тормозятся на границах раздела слоев. Поверхность разрушения (рис. 5б), образовавшаяся после прохождения макротрещины, подтверждает описанный характер микро-разрушений. Эти виды микро-разрушений, не лежащих в плоскости распространения макротрещины, приводят к увеличению энергии неупругого рассеяния в процессе разрушения композита, то есть к увеличению его трещиностойкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана иерархически организованная слоисто-волоконистая композитная структура. Твердофазным методом диффузионной сварки впервые получены образцы слоисто-волоконистого композита с матрицей из высокотемпературного материала на основе ниобия, однонаправленно армированного волокнами монокристаллического сапфира.

Методом Степанова из расплава оксида алюминия изготовлены армирующие волокна. В результате испытаний волокон впервые получены зависимости их прочности от длины. Прочность полученных волокон отвечает мировому уровню.

Установлено образование твердых растворов и возникновение интерметаллидов системы Nb–Al в процессе формирования структуры композитов, повышающих их механические свойства.

Проведены испытания на прочность, определена эффективная поверхностная энергия разрушения композитов, установлена их корреляция с режимами изготовления. Полученные значения прочности и поверхностной энергии удовлетворяют требованиям для материалов такого рода.

Методом растровой электронной микроскопии исследована структура композитов, методом рентгеноспектрального микроанализа определен элементный состав данной структуры. Получены фрактограммы поверхностей разрушения, проведен топографический анализ различных видов множественных микро-разрушений, обеспечивающих повышение сопротивления разрушению.

Полученные результаты характеризуют не только представленный композитный материал, но носят и достаточно общий характер. Данные могут быть применены в качестве экспериментальной основы для механико-математического моделирования поведения подобных структур в процессе их формирования и под нагрузкой, а также дальнейших исследований с целью улучшения характеристик полученного композита и разработки новых слоисто-волоконистых композитных материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Госзадания ИФТТ РАН с соответствующим финансированием и частичным финансированием из проекта РФФИ 20-03-00296. Авторы выражают также благодарность Стрюкову Д.О., Пиженину Д.Г., Шихунову С.Л., Желтяковой И.С. и Некрасову А.Н. за помощь в экспериментальной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Келли А. // Наука – производству. 2007. № 2. С. 8.

2. Милейко С.Т. // Наука – производству. 2007. № 2. С. 12.
3. Карпов М.И., Внуков В.И., Строганова Т.С., Прохоров Д.В., Желтякова И.С., Гнесин Б.А., Кийко В.М., Светлов И.Л. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 9. С. 1353.
<https://doi.org/10.1134/S0367676519100156>
4. Алексеев А.Г., Бовкун А.Г., Болгар А.С. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / Ред. Косолапова Т.Я. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
5. Mileiko S.T., Novokhatskaya N.I. // J. Mater. Eng. and Perform. 2015. V. 24. № 7. P. 2836.
<https://doi.org/10.1007/s11665-014-1305-0>
6. Кийко В.М., Коржов В.П. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 5. С. 62.
<https://doi.org/10.1134/S0207352819050081>
7. Korzhov V.P., Kiiko V.M. // J. Int. Sci. Publ.: Mater. Methods Technol. 2018. V. 12. P. 343.
8. Kiiko V.M., Korzhov V.P. // J. Int. Sci. Publ.: Mater. Methods Technol. 2017. V. 11. P. 28.
9. Кийко В.М., Коржов В.П. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 11. С. 42.
<https://doi.org/107868/S0207352817110051>
10. Коржов В.П., Кийко В.М. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 11. С. 1513.
<https://doi.org/107868/S036767651711014X>
11. Korzhov V.P., Kiiko V.M. // Sci. Proc. Sci. Tech. Union Mech. Eng. 2016. V. 3. Iss. 189. P. 14.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-62870-7_14
12. Korzhov V.P., Kiiko V.M. // J. Int. Sci. Publ.: Mater. Methods Technol. 2016. V. 10. P. 83.
13. Cook J., Gordon J.E. // Proc. Royal Society. 1964. V. 282. Iss. 8. P. 508.
14. Милейко С.Т. // Изв. РАН. Сер. физ. 1999. Т. 63. № 9. С. 1866.
15. Милейко С.Т. // Композиты и наноструктуры. 2015. Т. 7. № 7. С. 191.
16. Коржов В.П., Кийко В.М. // Актуальные проблемы прочности. Т. 1. Витебск: Издательство Витебского государственного технологического университета, 2018. С. 359.
17. Светлов И.Л. // Материаловедение. 2010. № 9. С. 29.
18. Светлов И.Л. // Материаловедение. 2010. № 10. С. 18.
19. Kurlov V.N., Stryukov D.O., Shikunova I.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 673. P. 012017.
20. Коржов В.П., Кийко В.М. // Деформация и разрушение материалов. 2015. № 6. С. 11.
21. Kelly A. // Proc. Royal Society. 1970. V. 319. P. 95.
22. Коржов В.П., Кийко В.М., Прохоров Д.В. // Перспективные материалы и технологии. Т. 1. Витебск: Издательство Витебского государственного технологического университета, 2017. С. 360.
23. Kiiko V.M., Mileiko S.T. // Composites Science and Technology. 1999. V. 59. Iss. 13. P. 1977.
24. Рудицин М.Н., Артемов П.Я., Любошиц М.И. Справочное пособие по сопротивлению материалов. Минск: Высшая школа, 1970. 632 с.
25. Кийко В.М. // LVIII Международная конференция Актуальные проблемы прочности. Пермь. 2017. С. 194.
26. Кийко В.М., Коржов В.П. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 5. С. 62.
<https://doi.org/10.1134/S0207352819050081>

Layered-Fibrous Composite with a Matrix Based on Niobium Reinforced by Single-Crystalline Sapphire Fibres

V. M. Kiiko^{1,*}, V. P. Korzhov^{1,*}, V. N. Kurlov^{1,*}, K. A. Khvostunkov^{2,**}

¹*Institute of Solid State Physics of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, 142431 Russia*

²*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

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

**e-mail: khvostunkov@gmail.com

A structure was developed and specimens of composite materials with a niobium-based layered matrix, unidirectionally reinforced with single-crystal sapphire fibers, were obtained by the solid-phase method of diffusion welding. Sapphire fibers are obtained by the Stepanov method (EFG). As a result of tests, the dependences of the strength of such fibers on length were first obtained. Strength values correspond to the world level. An X-ray microanalysis of the obtained materials was carried out. The occurrence of solid solutions and intermetallic compounds of the Nb–Al system during the formation of a composite structure has been established. Strength tests (500–700 MPa) were carried out and the effective surface energy of the destruction of composites ($(9-49) \times 10^3 \text{ J/m}^2$) was determined, their correlation with the manufacturing regimes was established. The structural features of the fracture of such materials and the processes inhibiting their fracture under load are studied.

Keywords: composite, fibers, matrix, layers, foil, powder, intermetallic compounds, solid solutions, diffusion welding, structure, fracture, strength, effective surface energy.

УДК 539.1.06

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ XAFS-СПЕКТРОСКОПИИ ТЕРМИЧЕСКИ ОКИСЛЕННОГО САПФИРА, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ ЦИНКА

© 2020 г. Е. В. Храмов^а, В. В. Привезенцев^{б, в, *}, А. Н. Палагушкин^б

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

^бФНЦ “НИИ системных исследований” РАН, Москва, 117218 Россия

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

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

Поступила в редакцию 26.01.2020 г.

После доработки 25.02.2020 г.

Принята к публикации 27.02.2020 г.

Приводятся результаты исследования локальной структуры Zn в Al₂O₃ методом XAFS-спектроскопии после имплантации ионов Zn и термического окисления, в результате которого в сапфире формируются наночастицы. На основании данных XANES можно заключить, что атомы Zn взаимодействуют с кислородом и подложкой Al₂O₃. Образец сапфира, имплантированный ионами Zn и отожженный в кислороде при 600°C, содержит цинк в трех различных состояниях: ZnO, цинковую шпинель (ганит) ZnAl₂O₄ и металлический Zn в форме наночастиц. Поскольку доля нуль-валентного цинка близка к 50%, предполагается формирование очень мелких кластеров металлического Zn, состоящих из минимально возможного количества химически связанных атомов. Среднее число связей Zn–Zn для каждого атома цинка в них незначительно превышает единицу, т.е. в матрице сапфира в основном преобладают цинковые димеры.

Ключевые слова: ионная имплантация, Zn, сапфир, EXAFS, XANES.

DOI: 10.31857/S1028096020110060

ВВЕДЕНИЕ

Свойства оксида цинка в форме наночастиц в прозрачных диэлектрических матрицах широко исследуются из-за их возможного применения в современных устройствах оптоэлектроники, таких как фотогальванические элементы, светоизлучающие устройства, УФ-лазеры, электролюминесцентные дисплеи [1]. ZnO является прямозонным материалом с шириной запрещенной зоны 3.37 эВ и имеет большую энергию выхода экситона 60 мэВ [2]. В литературе описаны несколько попыток формирования наночастиц оксида цинка в сапфире путем имплантации ионов Zn и последующего термического окисления при повышенных температурах [3–6]. С увеличением времени окисления имплантированной подложки фаза Zn последовательно превращается в фазу ZnO, а затем в фазу цинковой шпинели (ганита) ZnAl₂O₄. Эти фазы формируются в приповерхностном слое подложки в виде наночастиц или в виде тонкой пленки. Прозрачная матрица Al₂O₃, имплантированная ионами Zn, может быть использована в таких областях, как фотовольтаика, светоизлучающие устройства, УФ-лазеры [7]. Внедрение ионов Zn в подложку является важным этапом процесса синтеза материалов, опре-

деляющим основные электрические свойства матрицы. Для того чтобы контролировать электрические свойства материалов на основе Al₂O₃, имплантированного ионами Zn, необходимо знание об изменениях структуры цинковых металлических центров в процессе отжига, исследованию которой и посвящена настоящая работа.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование структуры сапфира, имплантированного ионами цинка, является непростой задачей. Вследствие условий ионной имплантации Zn распределен тонким слоем шириной 20–30 нм на глубине десятки нанометров под поверхностью пластины Al₂O₃ в виде отдельных атомов или нанокластеров, что делает его недоступным как для поверхностных методов исследования (ИК-спектроскопии), так и для рентгеновской дифракции (ввиду возможной некристаллической фазы, содержащих Zn). Тем не менее, локальную структуру цинковых металлических центров можно охарактеризовать методом спектроскопии тонкой структуры рентгеновского поглощения – XAFS (X-ray Absorption Fine Structure).

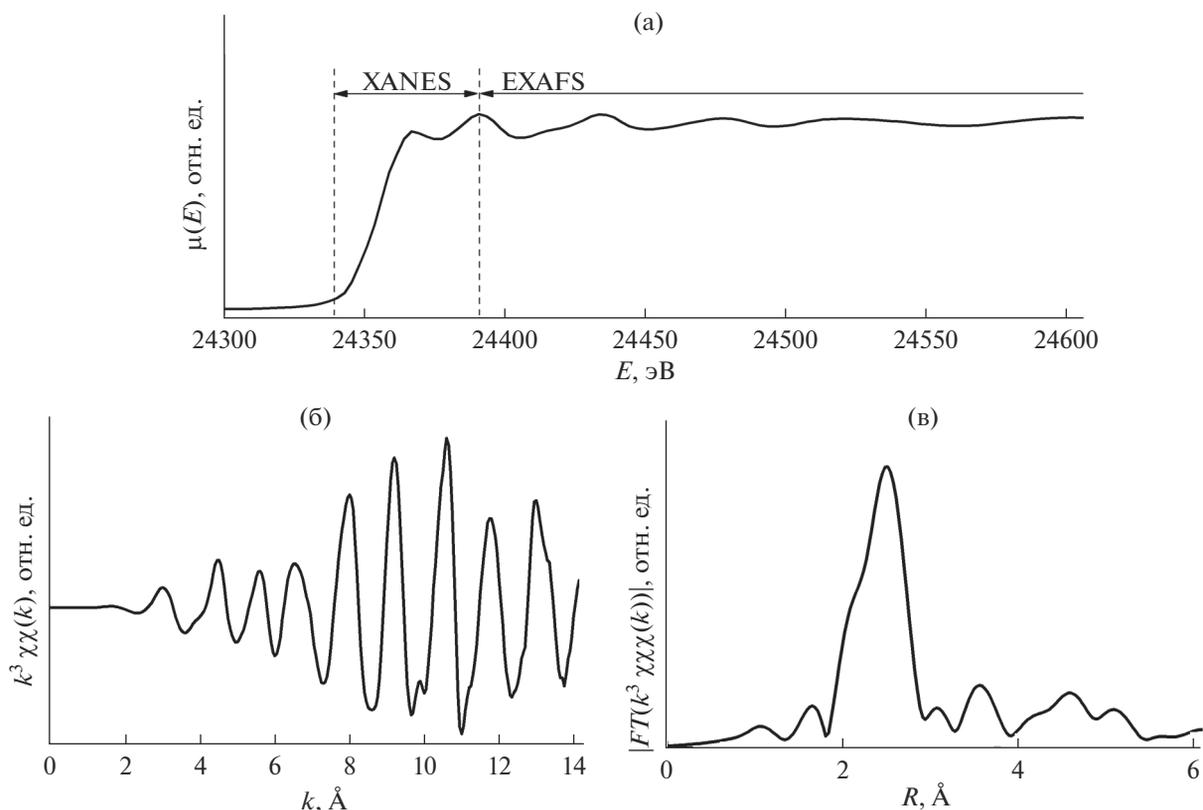


Рис. 1. Данные спектроскопии тонкой структуры рентгеновского поглощения и формы их представления: а – спектр XAFS; б – EXAFS-функция $\chi(k)$, выделенная из спектра и помноженная на k^3 ; в – модуль фурье-трансформанты $k\chi(k)$. Обозначения в тексте.

XAFS-спектроскопия – метод, позволяющий получить информацию о локальном окружении и электронной структуре атомов какого-либо химического элемента (далее будем называть его “целевым”), содержащегося в образце. Сущность XAFS – анализ спектра рентгеновского поглощения (либо флуоресценции) образца, т.е. зависимости коэффициента поглощения монохроматического излучения $\mu(E)$ в образце от энергии кванта излучения, измеренной вблизи края поглощения одного из содержащихся в образце химических элементов (рис. 1а). При энергии края поглощения содержащегося в образце целевого элемента в спектре наблюдается скачок. В диапазоне нескольких сотен эВ, превышающем энергию скачка, в спектре наблюдаются осцилляции, которые и называются тонкой структурой рентгеновского поглощения. Эти осцилляции вызваны взаимодействием фотоэлектрона, испускаемого целевым атомом при ионизации, с электронами соседних атомов и, следовательно, они несут информацию о локальной структуре.

Выделяют две области XAFS-спектра, в которых физическая природа осцилляций несколько различается. Околокраевая часть поглощения рентгеновского излучения XANES (X-ray Absorp-

tion Near Edge Structure), включающая в себя край поглощения и диапазон значений энергии ~ 30 эВ относительно порога возбуждения, связана с переходами в электронной оболочке целевого атома и содержит информацию, которая позволяет определить валентность целевого атома и распределение электронной плотности вокруг него. Количественная интерпретация данных XANES сравнительно сложна, поскольку из-за большой длины свободного пробега низкоэнергетических фотоэлектронов их многократное рассеяние оказывает значительное влияние на форму осцилляций [8]. Осцилляции в дальней от края поглощения области спектра (диапазон ~ 30 – 1500 эВ относительно порога возбуждения) носят название EXAFS-осцилляций (Extended Absorption Fine Structure). Рассматривая процессы упругого рассеяния фотоэлектронной волны в потенциальном рельефе ближнего окружения поглощающего атома в молекуле или твердом теле в так называемом muffin-tin-приближении, когда небольшие сферические области с сильным потенциалом, соответствующие атомам, погружены в среду со слабо меняющимся потенциалом, который можно считать постоянным, из хорошо известного “золотого правила Ферми” для сечения фотоионизации можно

получить нормализованную функцию EXAFS, а именно $\chi(k)$ – зависимость относительного изменения сечения взаимодействия целевого атома с рентгеновскими квантами от длины волнового вектора k испускаемых атомом фотоэлектронов. Она имеет вид [9]:

$$\chi(k) = -\frac{1}{k} \sum_j \frac{N_j S_0^2}{R_j^2} |f_j(k, \pi)| \times \\ \times \exp(-2\sigma_j^2 k^2 - 2R_j/\lambda(k)) \sin(2kR_j + \phi_i(k)).$$

Здесь N_j – число атомов в j -й координационной сфере, R_j – ее радиус, f_j – амплитуда обратного рассеяния фотоэлектронов на атоме j -й сферы, λ – эффективная длина свободного пробега, а σ_j^2 – фактор Дебая–Уоллера, который характеризует среднеквадратичную амплитуду отклонения расстояния до атомов j -й сферы от среднего положения из-за структурного беспорядка и тепловых колебаний.

Функция $\chi(k)$ может быть выделена из экспериментального спектра (рис. 1б). Для удобства восприятия в литературе обычно приводят не функцию $\chi(k)$, а ее фурье-трансформанту, называемую также кривой радиального распределения атомов (рис. 1в). Можно показать, что фурье-трансформанта EXAFS представляет собой радиальное распределение электронной плотности вокруг целевого атома, искаженное из-за фазовых сдвигов при рассеянии фотоэлектронов. Таким образом, пики кривой радиального распределения атомов соответствуют максимумам электронной плотности вокруг целевого атома, т.е. координационным сферам, или в терминах моделирования локальной структуры – однократному рассеянию фотоэлектронов на атомах, соседних с целевым. Моделируя рассеяние фотоэлектронов на небольшом кластере атомов, окружающих целевой, и аппроксимируя экспериментальную кривую радиального распределения атомов модельной, можно получить информацию о межатомных расстояниях, числе соседей (т.е. координационных числах (КЧ)) и амплитуде тепловых колебаний (или величине статических искажений) атомов в нескольких ближайших координационных сферах.

Преимущества метода XAFS связаны с его элементной чувствительностью и локальным характером получаемых структурных данных. XAFS можно использовать для анализа структуры в случае малых концентраций целевых атомов, например, когда образец представляет собой катализатор на носителе или белок, макромолекула которого содержит единичные атомы металла в качестве активных центров [10], и в случае разупорядоченных структур. Благодаря локальному характеру данных метод XAFS применим для образцов в любых агрегатных состояниях и является

уникальным средством для изучения структуры аморфных и нанокристаллических материалов. Широкому распространению XAFS, однако, препятствует необходимость сканирования по энергии, что требует мощного рентгеновского источника с непрерывным спектром. Как правило, установки для измерения XAFS базируются на источниках синхротронного излучения (СИ).

В настоящей работе приведены результаты исследования локальной структуры Zn методом XAFS-спектроскопии после имплантации в Al_2O_3 и термического окисления, в результате которого формируются наночастицы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллические сапфировые подложки с ориентацией $(\bar{1}012)$ были имплантированы ионами $^{64}Zn^+$ (доза $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) с энергией 100 кэВ. Чтобы избежать существенного нагрева подложки при имплантации, плотность тока ионного пучка была менее 0.5 мкА/см^2 . Затем подложки подвергались изохронному отжигу в течение 1 ч в окислительной среде в интервале температур 400–1000°C с шагом 100°C.

Спектры XAFS на K -крае Zn измеряли на станции “Структурное материаловедение” Курчатовского источника синхротронного излучения [11, 12]. Измерения проводили в режиме флуоресценции с помощью однокристалльного монохроматора “бабочки” Si(111) (энергетическое разрешение $\Delta E/E = 2 \times 10^{-4}$) и детектора Amptek X-123SDD. Обработку спектров выполнили при помощи программного пакета IFEFFIT [13, 14]. Фурье-трансформанты EXAFS извлекали в диапазоне $k = 2–11 \text{ \AA}^{-1}$ с весовым коэффициентом k^2 и моделировали в диапазоне $R = 1.0–3.8 \text{ \AA}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показан спектр XANES на K -крае Zn для образца Al_2O_3 , имплантированного ионами Zn и отожженного при 600°C (далее обозначен как ZnAl600), и спектры стандартов – ZnO, $ZnAl_2O_4$ и металлического Zn. На этом рисунке хорошо виден раздвоенный околосредний максимум, характерный для тетраэдрической координации атомов в структуре цинковой шпинели [15], который, однако, слабее выражен, чем в спектре стандарта. Тем не менее, слабая интенсивность осцилляций и дополнительный максимум производной спектра XANES на крае поглощения (рис. 2б) указывают на существование в образце значительной доли Zn в еще одном состоянии – с меньшей степенью окисления. Положения максимумов для металла и шпинели на рис. 2 показаны пунктирными линиями. Аппроксимация спектра ZnAl600 линейной комбинацией спек-

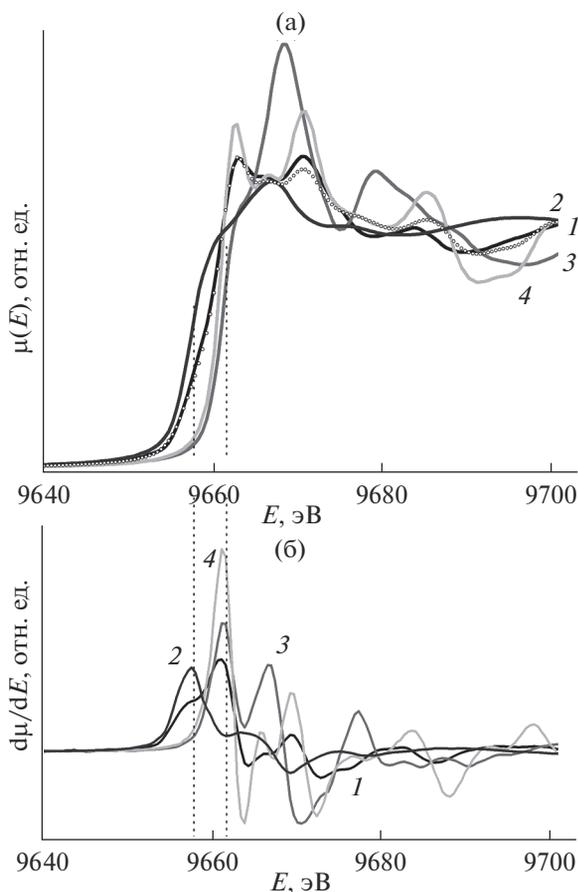


Рис. 2. Нормированные спектры XANES на K -крае Zn: а – образца $ZnAl_{600}$ (1); стандартов Zn (2); ZnO (3); $ZnAl_2O_4$ (4); аппроксимация спектра $ZnAl_{600}$ линейной комбинацией (точки); б – производные спектров.

тров стандартов Zn, ZnO и $ZnAl_2O_4$ в диапазоне 9640–9680 эВ дает оценку отношения мольных долей $Zn : ZnO : ZnAl_2O_4 = (0.44 : 0.17 : 0.39) \pm 0.02$.

Данные EXAFS (рис. 3) подтверждают предположения о природе цинковых металлических центров, сделанные на основе спектров XANES. Наблюдаются интенсивные пики, связанные с первыми координационными сферами в структуре шпинели, аналогичные данным для стандарта $ZnAl_2O_4$. Кривые EXAFS, характерные для ZnO и шпинели, сходны между собой и сильно отличаются от данных для металлического Zn. В то же время дополнительный максимум, соответствующий координации Zn–Zn в металле, отсутствует либо сдвинут по отношению к пику первой координационной сферы в металлическом стандарте в сторону больших межатомных расстояний R и сливается с пиком, характерным для структуры шпинели. Поскольку шпинели в образце значительно больше, чем ZnO, и интенсивности пиков EXAFS для образца $ZnAl_{600}$ (и, следовательно,

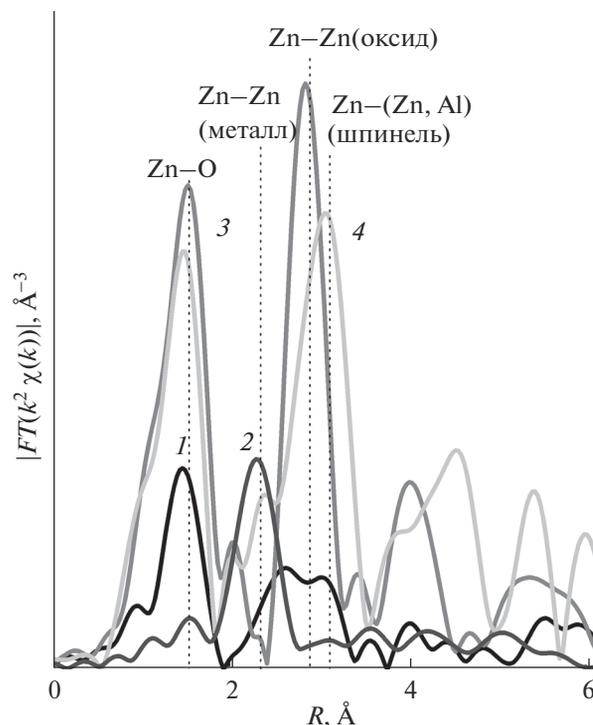


Рис. 3. Данные EXAFS на K -крае Zn для образца $ZnAl_{600}$ (1) и стандартов: Zn (2), ZnO (3) и $ZnAl_2O_4$ (4).

КЧ) малы по сравнению со стандартами, различить по данным EXAFS две фазы, содержащие окисленный цинк, не представляется возможным: для моделирования обеих фаз, содержащих Zn^{2+} , была использована только структура шпинели.

Моделирование (рис. 4) не может однозначно подтвердить присутствие связи Zn–Zn в образце ($R_{Zn-Zn} \approx 2.5 \text{ \AA}$). В случаях весовых коэффициентов $kw = 2, 3$ разумные значения параметров модели в минимальном диапазоне, содержащем наиболее интенсивные пики (1–3.8 \AA), могут быть получены с использованием только структуры шпинели и без добавления первой сферы из структуры металла. Тем не менее, это не противоречит возможности формирования наночастиц цинка. В табл. 1 и 2 представлены результаты моделирования EXAFS на K -крае Zn для образца $ZnAl_{600}$. Диапазон межатомных расстояний $R = 1.0\text{--}3.8 \text{ \AA}$ (диапазон извлечения фурье-трансформанты $2\text{--}11 \text{ \AA}^{-1}$, весовой коэффициент $kw = 2$); $R_f = 3.0\%$, $e_0 = 0.25 \text{ эВ}$. Здесь N – координационное число, σ^2 – фактор Дебая–Уоллера.

Добавление координационной сферы цинка приводит к приемлемым модельным параметрам с КЧ = 2 и высоким фактором Дебая–Уоллера (порядка 0.02 \AA^2), R_f уменьшается до 2.5%. Остальные параметры остаются неизменными, кроме КЧ Zn–Al и Zn–O для более дальней из

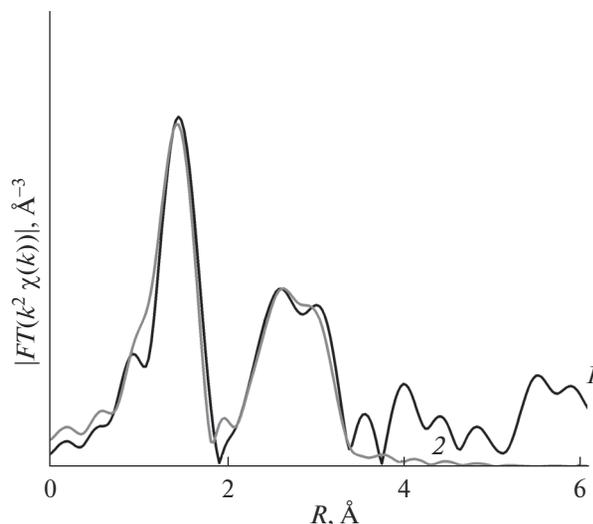


Рис. 4. Данные EXAFS на K -крае Zn для образца ZnAl600 (1) и расчетная кривая (2), полученная при моделировании с использованием структурных моделей Zn и ZnAl₂O₄.

двух рассматриваемых кислородных сфер, которые уменьшаются до единицы. Возможные причины низкой чувствительности модели к присутствию частиц Zn – малые размеры частиц обеих фаз и сложная структура второго пика трансформанты EXAFS, на форму которого оказывают

Таблица 1. Результаты моделирования EXAFS на K -крае Zn для образца ZnAl600 с использованием структурной модели ZnAl₂O₄

Путь рассеяния	КЧ	$R, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$
Zn–O	1.6	1.94	0.0039
Zn–Al	1.8	3.29	0.0039
Zn–O	1.9	3.04	0.0034
Zn–Zn (в шпинели)	1.1	3.49	0.0073

Примечание. R – межатомное расстояние, соответствующее пути рассеяния, σ^2 – фактор Дебая–Уоллера, R -фактор = 3.0%, сдвиг энергии ионизации относительно максимума производной спектра $e_0 = 0.25$ эВ.

Таблица 2. Результаты моделирования EXAFS на K -крае Zn для образца ZnAl600 с использованием структурных моделей ZnAl₂O₄ и Zn

Путь рассеяния	КЧ	$R, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$
Zn–O	1.6	1.94	0.0039
Zn–Al	1.5	3.28	0.0014
Zn–O	1.5	3.06	0.0020
Zn–Zn (в шпинели)	0.5	3.50	0.0014
Zn–Zn (в металле)	1.1	2.54	0.0247

Примечание. R – межатомное расстояние, соответствующее пути рассеяния, σ^2 – фактор Дебая–Уоллера, R -фактор = 2.4%, сдвиг энергии ионизации относительно максимума производной спектра $e_0 = 0.25$ эВ.

влияние три близких, но неэквивалентных межатомных расстояния (Zn–O, Zn–Al и Zn–Zn).

ВЫВОДЫ

На основании данных XANES можно заключить, что атомы Zn взаимодействуют с подложкой Al₂O₃. Образец ZnAl600 содержит цинк в трех различных состояниях, одно из которых характеризуется локальной структурой, подобной ZnAl₂O₄, второе – локальной структурой, подобной ZnO, а третье – металлическое (предположительно, в форме наночастиц). Поскольку по сравнению с объемными образцами интенсивности всех максимумов фурье-трансформанты EXAFS для ZnAl600 значительно снижены, металлические центры атомов цинка каждого типа не образуют объемной фазы. В первую очередь это касается металлического цинка, который оказывает заметное влияние на форму XANES-спектра, но не может быть достоверно обнаружен по данным EXAFS. Поскольку по данным XANES доля нульвалентного цинка близка к 50%, можно предположить формирование очень мелких кластеров металлического цинка, состоящих из минимально возможного количества химически связанных атомов, так что среднее число связей Zn–Zn для каждого атома Zn в них незначительно превышает единицу, т.е. в основном преобладают цинковые димеры.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания НИИСИ РАН № 0065-2019-(AAA-A19-119011590090-2) и в рамках государственного бюджета ФТИАН им. К.А. Валиева РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Litton C.W., Collins T.C., Reynolds D.S. Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Application. Chichester: Wiley, 2011. 386 p.
2. Ozgur U., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoc H. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 041301.
3. Xiang X., Zu X.T., Zhu S., Wei Q.M., Zhang C.F., Sun K., Wang L.M. // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 2636. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/10/032>
4. Xiao X.H., Ren F., Fan L.X., Cai G.X., Jiang C.Z. // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 325604. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/32/325604>
5. Xu J.X., Xiao X.H., Ren F., Jiang C.Z. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2010. V. 268. P. 2702. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.07.006>
6. Privezentsev V.V., Kulikauskas V.S., Palagushkin A.N., Steinman E.A., Tereshchenko A.N., Batrakov A.A., Ksenich S.N. // Solid State Phenomena. 2016. V. 242. P. 396. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.242.396>

7. Metal Oxide Nanostructures and their Applications / Ed. Umar A., Hahn Y.-B. Chonbuk National University, S. Korea, 2010.
8. Солдатов А.В. // Соросовский образовательный журн. 1998. Т. 12. С. 101.
9. Лебедев А.И., Случинская И.А. // Методы исследования структуры и субструктуры материалов / Ред. Иевлев В.М. Воронеж, 2001. С. 180.
10. Ascone I., Meyer-Klaucke W., Murphy L. // J. Synchr. Rad. 2003. V. 10. P. 16.
<https://doi.org/10.1107/S0909049502022598>
11. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 603. P. 95.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.167>
12. Trofimova N.N., Veligzhanin A.A., Murzin V.Y., Chernyshov A.A., Khramov E.V., Zabluda V.N., Edel'man I.S., Slovokhotov Y.L., Zubavichus Y.V. // Ross. Nanotechnol. 2013. V. 8. P. 396.
<https://doi.org/10.1134/S1995078013030191>
13. Newville M. // J. Synchr. Rad. 2001. V. 8. P. 322.
<https://doi.org/10.1107/S0909049500016964>
14. Ravel B., Newville M. // J. Synchr. Rad. 2005. V. 12. P. 537.
<https://doi.org/10.1107/S0909049505008356>
15. Neuville D.R., de Ligny D., Cormier L., Henderson G.S., Roux J., Flank A.M., Lagarde P. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. V. 73. P. 3410.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.02.033>

XAFS Study of Thermally Oxidated Sapphire Implanted with Zinc Ions

E. V. Khramov¹, V. V. Privezentsev^{2,3,*}, A. N. Palagushkin²

¹National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia

²Federal Research Center "Research Institute for System Analysis of RAS", Moscow, 117218 Russia

³Valiev Institute of Physics and Technology of RAS, Moscow, 117218 Russia

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

The results of studying the local structure of Zn in Al₂O₃ by XAFS after Zn ion implantation and thermal oxidation, resulting in the formation of nanoparticles in sapphire, are presented. Based on the XANES data, it can be concluded that Zn atoms interact with oxygen and the Al₂O₃ substrate. A sapphire sample implanted with Zn ions and annealed in oxygen at 600°C contains zinc in three different states: ZnO, zinc spinel (garnet) ZnAl₂O₄, and metallic Zn in the form of nanoparticles. Since the fraction of zero-valent zinc is close to 50%, very small Zn metal clusters consisting of the minimum possible number of chemically bonded atoms are expected to be formed. The average number of Zn–Zn bonds for each zinc atom in them slightly exceeds unity, i.e. Zn dimers predominate in the sapphire matrix.

Keywords: ion implantation, Zn, sapphire, EXAFS, XANES.

УДК 544.171.44

РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ И АТОМНОГО МАГНИТНОГО МОМЕНТА В НИКЕЛЬ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ *d*-МЕТАЛЛОВ

© 2020 г. И. Н. Шабанова^{а, *}, В. И. Кодолов^б, Н. С. Теребова^а

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

^бИжевский государственный технический университет
им. М.Т. Калашникова, Ижевск, 426069 Россия

*e-mail: xps@udman.ru

Поступила в редакцию 25.02.2020 г.

После доработки 22.03.2020 г.

Принята к публикации 25.03.2020 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучено модифицирование никель-углеродных наноконпозитов Ni/C оксидами-модификаторами (NiO, CuO, Fe₂O₃) в соотношении 0.5–1. В зависимости от вида используемого модификатора, а также его содержания магнитный момент атомов Ni в наноконпозите изменяется, т.е. в ходе окислительно-восстановительного процесса меняется структура наноконпозита и усиливается взаимодействие углеродного каркаса и металла модификатора. При наличии акцепторов электронов “спаренные” *d*-электроны металла наноконпозита распариваются и переходят на более высокие орбитали. Это свидетельствует о процессах самоорганизации наноструктур, что приводит к росту атомного магнитного момента металла.

Ключевые слова: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, модифицирование, никель-углеродные наноконпозиты, атомный магнитный момент, *sp*, *sp*², *sp*³-гибридизация валентных электронов атомов углерода.

DOI: 10.31857/S1028096020110151

ВВЕДЕНИЕ

Механические, термические, электрические, магнитные и другие свойства наноконпозитов *Me/C* (*Me* – металл) обуславливают разнообразные возможности их применения [1–3]. С целью улучшения дисперсности, растворимости наноконпозитов, предотвращения коагуляции в пучки, магнитных, электрических, прочностных свойств наноконпозиты *Me/C* модифицируют *sp*- [4] и *d*-элементами. Для изучения образования химической связи между атомами было проведено рентгеноэлектронное исследование внутренних уровней (*C1s*, *O1s*, *Me2p*, *Me3s*) модифицированных наноконпозитов. Рентгеновские фотоэлектронные *Me3s*-спектры используют для оценки спинового состояния атомов *3d*-металла в изучаемых наноконпозитах, так как они имеют мультиплетную структуру, которая обусловлена спин-спиновыми взаимодействиями [5–10].

Параметры мультиплетного расщепления в *Me3s*-спектрах коррелируют с числом неском-

пенсированных *d*-электронов атомов металла и его спиновым магнитным моментом. Доказано также, что относительная интенсивность максимумов мультиплетов *3s*-спектров коррелирует с числом неспаренных *d*-электронов атомов в системах *3d*-металлов, а расстояние между максимумами мультиплетов дает информацию об обменном взаимодействии оболочек *3s–3d* [11, 12]. По изменениям, происходящим в *3d*-оболочке (увеличению степени локализации или гибридизации *d*-электронов атомов металла), можно получить информацию об изменении расстояния между соседними атомами и ближнем окружении атомов *3d*-металлов. Увеличение числа нескомпенсированных *d*-электронов объясняется участием *d*-электронов атомов металла модификатора в гибридизированной химической связи с *p*-электронами атомов углерода в наноконпозитах.

Разработанная модель была применена для определения изменения атомного магнитного момента металла в металлоуглеродных наноконпозитах по сравнению с массивными образцами

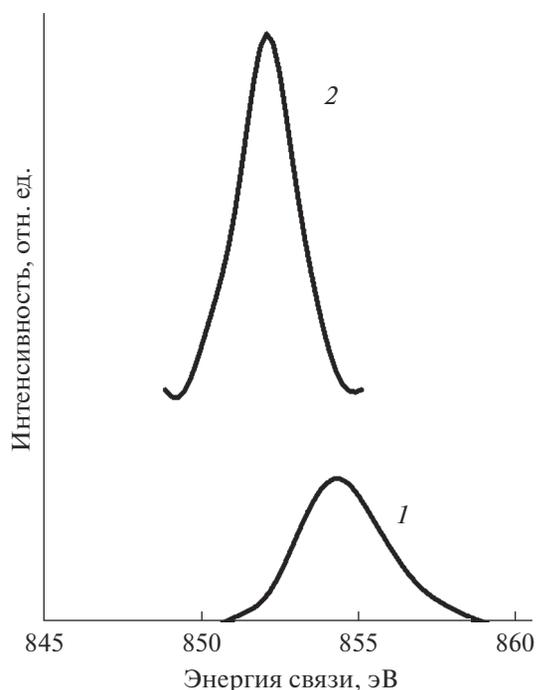


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные Ni2p-спектры для NiO (1) и Ni (2).

металлов [13]. Показано изменение относительной интенсивности максимумов мультиплетного расщепления и расстояния между ними в нанокompозитах по сравнению с массивными образцами. Полученные результаты указывают на увеличение числа нескомпенсированных *d*-электронов в атомах *d*-металлов и появление их на оболочках атомов меди в медь-углеродных нанокompозитах [13].

Цель работы – изучить влияние модифицирования нанокompозитов Ni/C оксидами металлов на изменение атомного магнитного момента металла методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Была проведена механохимическая обработка никель-углеродных нанокompозитов с модификатором. Окислительно-восстановительный процесс протекал на границе раздела фаз между веществом, содержащим окисленный элемент, и насыщенной электронами оболочкой никель-углеродных нанокompозитов. Соотношение модификаторов (NiO, CuO, Fe₂O₃) относительно нанокompозитов Ni/C варьировалось от 0.5 до 1.0. Для активации процесса реакцию смесь увлажняли. После совместного перетирания нанокompозита Ni/C и оксида в механической ступке при затрате энергии примерно 260–270 кДж/моль об-

разовавшийся нанопроduct подсушивали и выдерживали в закрытом тигле при температуре около 150°C, а затем в вакууме при 100–150°C не более 3 мин. Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили на магнитном спектрометре с разрешением 10⁻⁴, светосила прибора 0.085%, при возбуждении AlK_α-линии с энергией 1486.5 эВ в вакууме 10⁻⁸–10⁻¹⁰ Торр [14].

В настоящее время в мировой практике используют серийные электростатические электронные спектрометры. Магнитные рентгеновские фотоэлектронные спектрометры раньше создавали в Швеции под руководством Нобелевского лауреата К. Зигбана [15], но после его смерти это направление исчезло. В России оно сохранилось под руководством ученика К. Зигбана профессора В.А. Трапезникова [14]. Преимущества рентгеновских фотоэлектронных магнитных спектрометров обусловлены тем, что магнитный энергоанализатор конструктивно отделен от вакуумной камеры спектрометра. Это позволяет применять технологическое воздействие на образец, сопровождающееся агрессивным газовыделением. Кроме того, магнитные спектрометры характеризуются более высокой контрастностью спектров, чем электростатические.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нанокompозит Ni/C, модифицированный оксидом NiO

Исследован нанокompозит Ni/C, модифицированный оксидом NiO в соотношениях: Ni/C : NiO = 1 : 0.5 и 1 : 1. На рис. 1 приведен Ni2p-спектр образца нанокompозита, модифицированного оксидом никеля NiO в соотношении 1 : 1. На поверхности образца присутствуют кислородные загрязнения, и максимум Ni2p-спектра соответствует энергии 854.2 эВ (кривая 1). После очистки образца в камере спектрометра максимум спектра сдвигается в сторону меньшей энергии связи 852 эВ (кривая 2), что характерно для неокисленного никеля и свидетельствует о восстановлении металла модификатора при механохимической обработке.

На рис. 2 показаны рентгеновские фотоэлектронные Ni3s-спектры двух образцов. В табл. 1 приведены полученные из спектров Ni3s данные об атомных магнитных моментах металла для немодифицированных нанокompозитов Ni/C и двух образцов нанокompозитов, модифицированных NiO. Видно, что атомный магнитный момент Ni изменяется от 1.8μ_B в случае немодифицированного нанокompозита [13] до 3.0μ_B в модифициро-

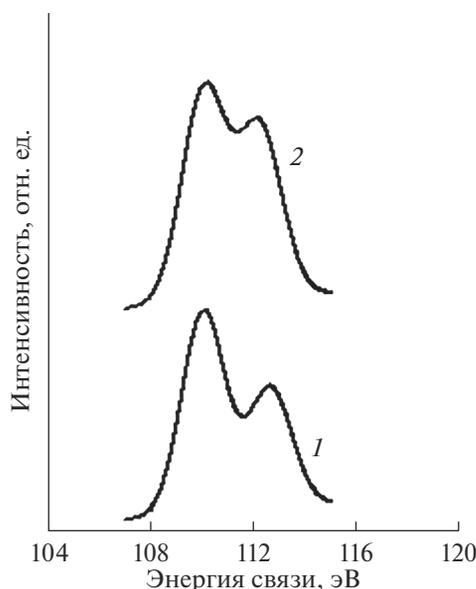


Рис. 2. Рентгеновские фотоэлектронные Ni3s-спектры для Ni/C : NiO = 1 : 0.5 (1) и 1 : 1 (2).

ванном образце состава Ni/C : NiO = 1 : 0.5 и до 4.0 μ_B в образце состава 1 : 1. В спектре C1s эталонного образца немодифицированного нанокompозита Ni/C (рис. 3, кривая 1) присутствуют три составляющие: 285 (C–H), 284 (C–C, sp^2 -гибридизация), 286 эВ (C–C, sp^3 -гибридизация электронов атомов углерода). В спектре C1s образца состава Ni/C : NiO = 1 : 0.5 растет составляющая 284 эВ (C–C, sp^2). Для образца Ni/C : NiO = 1 : 1 в спектре C1s (рис. 3, кривая 3) растет составляющая 286 эВ C–C-связи с sp^3 -гибридизацией валентных электронов атомов углерода. Увеличение атомного магнитного момента никеля в нанокompлексах связано с изменением их структуры, о чем свидетельствуют изменения спектров C1s. Увеличение составляющей C–C-связи с sp^3 -ги-

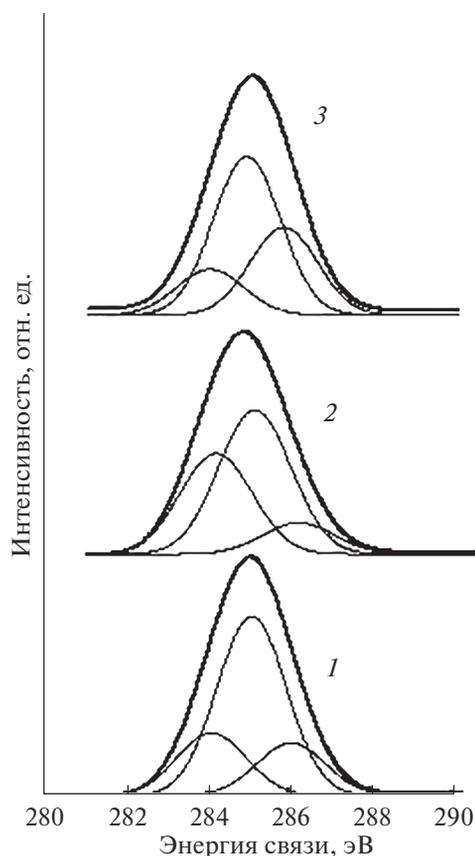


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные C1s-спектры для наноструктуры Ni/C (1), Ni/C : NiO = 1 : 0.5 (2), Ni/C : NiO = 1 : 1 (3).

бридизацией валентных электронов дополнительно к C–C-связям с sp^2 -гибридизацией приводит к значительному увеличению атомного магнитного момента металла в модифицированном нанокompозите.

Таким образом, при модифицировании никель-углеродного нанокompозита оксидом никеля

Таблица 1. Параметры $Me3s$ -спектров и атомные магнитные моменты атомов d -металла в эталонах и образцах наноструктур Ni/C : NiO = 1 : 0.5, Ni/C : NiO = 1 : 1, Ni/C : CuO = 1 : 1 и Ni/C : Fe₂O₃ = 1 : 1

Образец	I_2/I_{Ni}	Δ_{Ni} , эВ	μ_{Ni} , μ_B	I_2/I_{Cu}	Δ_{Cu} , эВ	μ_{Cu} , μ_B	I_2/I_{Fe}	Δ_{Fe} , эВ	μ_{Fe} , μ_B
Ni/C	0.32	3.0	1.8						
Cu/C				0.2	3.5	1.3			
Fe/C							0.5	4.0	2.5
Ni/C : NiO = 1 : 0.5	0.6	2.6	3.0						
Ni/C : NiO = 1 : 1	0.8	2.2	4.0						
Ni/C : CuO = 1 : 1	0.5	3.0	2.5	0.4	3.0	2.0			
Ni/C : Fe ₂ O ₃ = 1 : 1	0.5	2.4	2.5				0.6	2.0	3.0

Примечание. I_2/I_1 – отношение интенсивностей максимумов линий мультиплетного расщепления; Δ – энергетическое расстояние между максимумами мультиплетного расщепления в $3s$ -спектрах, определяющее обменный интеграл между $3s$ - и $3d$ -электронами атома металла, зависящий от перекрытия его $3s$ и $3d$ -оболочек.

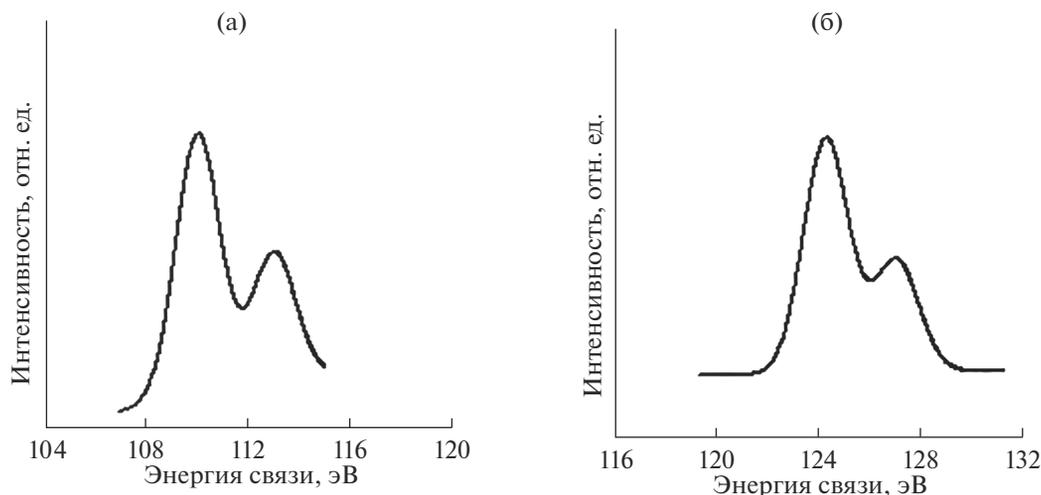


Рис. 4. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Ni3s (а) Cu3s (б) для Ni/C : CuO = 1 : 1.

атомный магнитный момент никеля увеличивается значительно. Наибольший атомный магнитный момент никеля наблюдается при модифицировании нанокompозита оксидом никеля (NiO) в соотношении 1 : 1. По спектрам Ni2p отмечено восстановление никеля из оксида. Освобожденный кислород связывается с атомами водорода из фрагментов С–Н нанокompозита. Одновременно увеличивается в спектре C1s составляющая, характерная для С–С-связи с sp^3 -гибридизацией валентных электронов. Расход электронов с поверхности фрагментов С–С нанокompозита увеличивается за счет связи с атомами восстановленного металла-модификатора.

Нанокompозит Ni/C и модификатор CuO

На рис. 4 показаны рентгеновские фотоэлектронные Ni3s- и Cu3s-спектры образца. В табл. 1 приведены данные об атомных магнитных моментах металла для нанокompозита Ni/C, модифицированного CuO. Видно, что атомный магнитный момент Ni изменяется от $1.8\mu_B$ в случае немодифицированного нанокompозита до $2.5\mu_B$ в модифицированном, а также появляется атомный магнитный момент меди $2.0\mu_B$ в модифицированном образце состава Ni/C : CuO = 1 : 1, что заметно больше, чем в ранее изученных наноструктурах Cu/C ($1.3\mu_B$) [13].

Спектр C1s образца Ni/C : CuO состоит из трех составляющих: 284 (С–С, sp^2), 286 (С–С, sp^3) и 285 эВ, которая соответствует С–Н. Таким образом, модифицирование нанокompозита Ni/C оксидом меди по сравнению с модифицированием этого образца оксидом никеля приводит к меньшему росту атомного магнитного момента нике-

ля, но одновременно растет магнитный момент восстановленных атомов меди.

Нанокompозит Ni/C и модификатор Fe₂O₃ (1 : 1)

В этом образце при нагреве до 150°C сохраняется оксид железа на поверхности, который разрушается в камере спектрометра при нагреве до 500°C, и атомы железа внедряются в нанокompозит Ni/C, взаимодействуя с атомами углерода, имеющего свободные связи. Результаты мультиплетного расщепления Ni3s и Fe3s-спектров приведены в табл. 1 и на рис. 5. Наблюдается изменение атомного магнитного момента Ni от $1.8\mu_B$ в случае немодифицированного нанокompозита Ni/C до $2.5\mu_B$ в модифицированном, а также изменение атомного магнитного момента железа от $2.5\mu_B$ в нанокompозите Fe/C [13] до $3.0\mu_B$ в изученном образце.

Таким образом, в случае модификации никель-углеродных нанокompозитов оксидом меди или железа атомный магнитный момент никеля увеличивается незначительно. Это можно объяснить тем, что оксиды меди или железа восстанавливаются ступенчато. В случае оксида меди сначала должен образоваться оксид одновалентной меди. При этом может возникнуть равновесный процесс перехода этого оксида в медь и первоначальный оксид. Достаточно активный кислород оксида одновалентной меди взаимодействует с углеводородными связями С–Н полиацетиленового фрагмента, “выталкивая” его на поверхность, а часть связей С–С “тонет”. Если это происходит, то сдвиг электронов из металла наноструктуры на углеродную оболочку будет незначительным, и

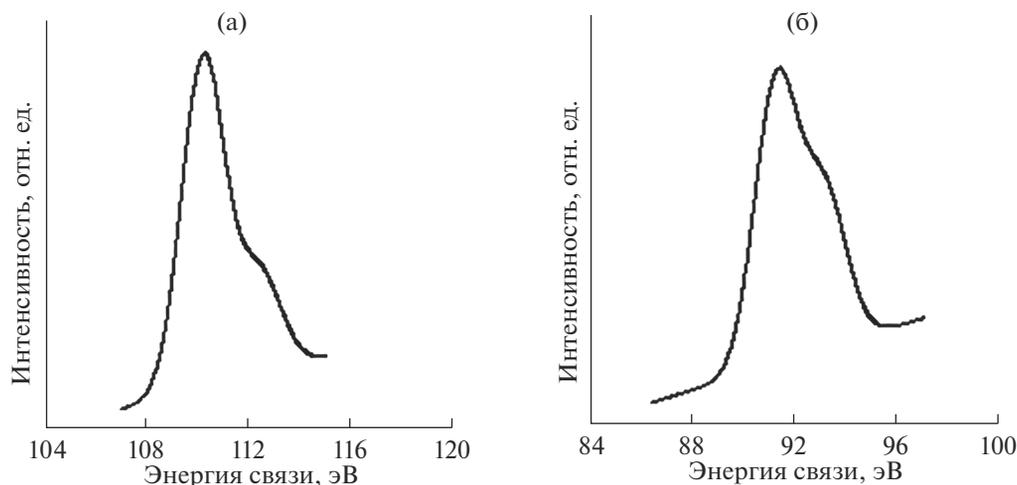


Рис. 5. Рентгеновские фотоэлектронные Ni3s (а) Fe3s (б) для Ni/C : Fe₂O₃ = 1 : 1.

ожидать роста атомного магнитного момента никеля не следует.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе окислительно-восстановительного процесса доля никель-углеродных наноструктур растет и изменяется их форма, т.е. положительно заряженные атомы металлов восстанавливаются, происходит дегидрирование углеводородных групп, взаимодействие углеродного каркаса и металла усиливается. Модификатор вступает во взаимодействие с атомами углерода нанокompозита в местах, где имеются свободные связи. При наличии акцепторов электронов “спаренные” *d*-электроны металла нанокompозита распариваются и переходят на более высокие орбитали [16]. Это свидетельствует о процессах самоорганизации наноструктур, что приводит к росту атомного магнитного момента металла.

Окислительно-восстановительный процесс на поверхности металлоуглеродного нанокompозита способствует существенному изменению химической связи атомов металла. Изменяя состав и структуру наночастиц, можно управлять физическими характеристиками наноматериалов. То есть открывается возможность регулирования магнитных свойств и получения наноматериалов со сверхвысоким атомным магнитным моментом при механохимической модификации оксидами металлов металлоуглеродных нанокompозитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губин С.П., Кошкаров Ю.А., Хомутов Г.Б. и др. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 489.
2. Елецкий А.В. // УФН. 2007. Т. 177. № 3. С. 233.
3. Бочаров Г.С., Елецкий А.В., Захаренков А.В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротрон, и нейтрон. исслед. 2018. № 1. С. 33.
4. Шабанова И.Н., Теребова Н.С., Сапожников Г.В. и др. // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 1. С. 167. <https://doi.org/10.21883/FTT.2017.01.43969.225>
5. Van Vleck J.H. // Phys. Rev. 1934. V. 45. P. 405.
6. Vasudevan S., Vasan H.N., Rao C.N.R. // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 65. № 3. P. 444.
7. Fadley C.S., Shirley D.A., Freeman A.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 23. P. 1397.
8. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Ред. Бриггс Д. и др. М.: Мир, 1987. С. 148.
9. Van Acker F., Stadnik Z.M., Fuggle J.C. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 6827.
10. Селюд П. // Магнетохимия. М.: Иностран. лит-ра, 1958. С. 174.
11. Fadley C.S., Shirley D.A. // Phys. Rev. A. 1970. V. 2. P. 1109.
12. Lomova N.V., Shabanova I.N. // J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 2004. V. 137–140. P. 511.
13. Shabanova I.N., Terebova N.S. // Surf. Interface Analysis. 2010. V. 42. № 6–7. P. 846.
14. Трапезников В.А., Шабанова И.Н., Добышева Л.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. № 9. С. 1677.
15. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др. Электронная спектроскопия / Ред. Боровский И.Б. М.: Мир, 1971. 493 с.
16. Al Ma’Mari F., Moorsom T., Teobaldi G. et al. // Nature. 2015. V. 524. P. 69. <https://doi.org/10.1038/nature14621>

X-Ray Photoelectron Study of the Formation of Chemical Bond and Atomic Magnetic Moment in Nickel–Carbon Nanocomposites Modified by *d*-Metal Oxides

I. N. Shabanova^{1,*}, V. I. Kodolov², N. S. Terebova¹

¹*Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of RAS, Izhevsk, 426067 Russia*

²*M.T. Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Izhevsk, 426069 Russia*

**e-mail: xps@udman.ru*

The method of X-ray photoelectron spectroscopy was used for studying the modification of nickel–carbon nanocomposites Ni/C with oxides (NiO, CuO and Fe₂O₃) in a ratio of 0.5–1. Depending on the type of modifier used and its content, the magnetic moment of the Ni atoms in the nanocomposite changes, i.e. during the redox process, the structure of the nanocomposite changes and the interaction between the carbon skeleton and the modifier metal is enhanced. In the presence of electron acceptors, the “paired” *d*-electrons of the nanocomposite metal become unpaired and move to higher orbitals. This indicates the processes of self-organization of nanostructures, which leads to an increase in the atomic magnetic moment of the metal.

Keywords: X-ray photoelectron spectroscopy, modification, nickel–carbon nanocomposites, atomic magnetic moment, *sp*, *sp*², and *sp*³ hybridization of valence electrons of carbon atoms.

УДК 544.16:544.174.3:539.232

ИЗМЕНЕНИЯ ФОРМЫ СПЕКТРОВ ИК ПОГЛОЩЕНИЯ В ИНТЕРВАЛЕ 2000–2300 см^{-1} ПРИ СТАРЕНИИ ХИМИЧЕСКИ КАРБОНИЗИРОВАННОЙ ПЛЕНКИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

© 2020 г. В. Е. Живулин^{a, b}, Р. Х. Хайранов^a, Н. А. Злобина^a, Л. А. Песин^{a, *}

^aЮжно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет,
Челябинск, 454080 Россия

^bЮжно-Уральский государственный университет
(Национальный исследовательский университет), Челябинск, 454080 Россия

*e-mail: pesinla@mail.ru

Поступила в редакцию 30.03.2020 г.

После доработки 28.04.2020 г.

Принята к публикации 30.04.2020 г.

Для практического использования новых материалов ключевое значение имеет стабильность их атомной структуры и физико-химических свойств. Методом ИК-спектроскопии проведен долго-временный (около 120000 мин) и регулярный мониторинг состояния молекулярной структуры двух образцов пленки поливинилиденфторида после ее пятичасового химического дегидрофторирования и промывки этанолом. Образцы отличались продолжительностью выдержки при пониженном давлении перед началом измерений. Анализируются изменения спектров поглощения валентных колебаний тройных углерод-углеродных связей в интервале волновых чисел 2000–2300 см^{-1} . Исходная пленка поливинилиденфторида в этой области прозрачна, но после дегидрофторирования в ней наблюдается поглощение в виде полосы сложной формы. Визуально полоса состоит из трех широких особенностей с центрами около 2050, 2100 и 2160 см^{-1} . Первая и вторая сразу после синтеза отсутствуют, но при старении образцов появляются и растут пропорционально друг другу, причем наблюдаются временные интервалы быстрого и медленного роста, а также стабилизации.

Ключевые слова: поливинилиденфторид (ПВДФ), химическое дегидрофторирование, старение, ИК-спектроскопия, тройные углерод-углеродные связи, форма спектров.

DOI: 10.31857/S1028096020110175

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия появляется все большее количество работ, посвященных синтезу и изучению новых материалов на основе углерода (графен, углеродные нанотрубки, фуллерены). Интерес к углеродным материалам обусловлен их уникальными физико-химическими свойствами, перспективными для практического применения. Синтез и исследование низкоразмерных углеродных структур, содержащих цепочечные фрагменты [1–10], до сих пор остаются актуальной научной проблемой. В этом плане привлекает внимание гипотеза о возможности существования одномерной модификации химически чистого углерода (карбина) [1]. Предполагается, что идеальный карбин состоит из линейных углеродных цепей, в которых соседние атомы соединены либо двойными, либо чередующимися тройными и одиночными связями (соответственно кумуленовые или полииновые типы упорядочения).

В ряде работ рассчитана ширина запрещенной зоны карбина, причем различные методы расчета приводят к большому разнообразию значений в диапазоне от 0.2 до 8.5 эВ [11]. В то же время большинство экспериментальных исследований показывают, что карбиноподобные структуры обладают полупроводниковыми свойствами [1, 12, 13]. Существуют различные и часто противоречивые структурные модели карбиновых цепей и их взаимного упорядочения [1, 2, 4]. Открытие кристаллического карбина в природных минералах [3] показывает принципиальную возможность его лабораторного синтеза и (как следствие) перспективу практического применения.

Тем не менее, до сих пор идеальные кристаллы карбина не синтезированы. В продуктах синтеза, получивших название “карбиноиды”, присутствуют не только наноразмерные фрагменты линейно полимеризованного углерода, но и большое количество дефектов (неуглеродные включения, межцепочечные сшивки и др.) [1, 2, 4]. Этот

тип углерода впервые был синтезирован в СССР в 60-х годах прошлого века [1].

Одним из путей синтеза карбиноподобных углеродных наноструктур является карбонизация цепных полимеров, имеющих углеродную основу, например поливинилиденфторида (ПВДФ). Сам ПВДФ обладает рядом полезных свойств, благодаря которым он широко используется в мембранных технологиях [14], электронике, медицине, акустике и др. [15, 16]. Его молекулы представляют собой углеродные цепи, к каждому атому которых попеременно присоединены два атома фтора и водорода. Существует три основных типа конформации цепей: α , β и γ [17]. В зависимости от преобладающего конформационного типа полимерный материал может обладать различными свойствами. Например, когда преобладают цепи β -типа (плоский зигзаг), полимер обладает пьезоэлектрическими свойствами. Как правило, в ПВДФ сосуществуют кристаллические и аморфные области.

Известны два основных пути карбонизации ПВДФ: радиационный (облучение фотонами и бомбардировка микрочастицами различной массы и энергии) [18–27] и химический [1, 28–34]. ПВДФ содержит одинаковое количество атомов фтора и водорода, которые в результате радиационного или химического воздействия удаляются из полимера в виде фтористого водорода. Это позволяет глубоко, хотя и не исчерпывающим образом [26], карбонизировать ПВДФ без разрушения углеродной цепочечной структуры. Соседние атомы углерода, освободившиеся от фтора и водорода, могут соединяться друг с другом одинарными и кратными связями, образуя кумуленовые или полииновые структуры [1]. При этом становятся возможными также межцепочечные сшивки. Однако 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 в структуры более высокой размерности.

Наиболее простым и продуктивным методом глубокой карбонизации ПВДФ, позволяющим модифицировать достаточно большое количество полимера, является химическая обработка. Согласно известной модели химической карбонизации, под воздействием жидкой дегидрофторированной смеси фтор и водород в равных количествах отделяются от углеродного скелета [1]. К настоящему времени выявлены некоторые характерные особенности химически синтезированных произ-

водных ПВДФ [34]. Сделаны оценки глубины проникновения дегидрофторированной смеси в частично кристаллическую пленку ПВДФ при различной продолжительности дегидрофторирования. Проводимость карбонизированного слоя оказалась выше, чем у его полимерного предшественника [35], что имеет перспективу синтеза проводящих и/или полупроводниковых нанопленок на упругой и прозрачной диэлектрической подложке для опто- и акустоэлектронных наноприборов.

Изучение продуктов химической карбонизации ПВДФ методом ЯМР и ИК-спектроскопии показало, что увеличение продолжительности обработки в дегидрофторированной смеси повышает отношение числа протонов к числу ядер фтора, несмотря на синхронное и монотонное уменьшение числа CH_2 - и CF_2 -групп [34]. Это связано с интенсивной реакцией нуклеофильного замещения атомов фтора гидроксильными группами, содержащимися в компонентах смеси и атмосферном воздухе. Этот эффект препятствует образованию кратных углерод-углеродных связей, присущих карбиноидным структурам.

В работе [36] нам удалось уменьшить присоединение ОН-групп к углеродной основе за счет замены дистиллированной воды этанолом при финальной промывке образца, химически карбонизированного в течение 30 минут. Мониторинг эволюции его молекулярной структуры при старении регулярно проводился в течение почти целого календарного года методом ИК-спектроскопии. Обнаружено долговременное немонотонное изменение формы ИК-спектров в области частот, соответствующих полосе поглощения тройных углерод-углеродных связей. Именно эта полоса поглощения представляет особый интерес, так как существование тройных углерод-углеродных связей возможно только в цепочечной (карбиноидной) форме углерода.

В настоящей статье описаны результаты модификации этой полосы ИК-поглощения при старении карбиноидной пленки, синтезированной химическим дегидрофторированием ПВДФ в течение пяти часов. Десятикратное по сравнению с [36] увеличение продолжительности реакции преследовало две цели: увеличить концентрацию тройных углерод-углеродных связей за счет большего количества прореагировавшего полимерного вещества и (возможно) уменьшить время, прошедшее после синтеза образца, по истечении которого его молекулярная структура перестанет изменяться. Очевидно, что стабильность атомной структуры и физико-химических свойств новых материалов, а также выявление необходимых условий их хранения и эксплуатации имеют ключевое значение.

ческое значение для их практического использования. В работе [37] показано, что на кинетику дезактивации парамагнитных центров в химически карбонизированных образцах ПВДФ значительное влияние оказывает взаимодействие с воздухом. В этой связи мы дополнительно провели изучение влияния атмосферного воздуха на характер и кинетику модификации молекулярной структуры химически карбонизированного материала и получили совершенно неожиданный результат.

ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемый материал получен пятичасовым дегидрофторированием при комнатной температуре пленки ПВДФ Ф-2м толщиной 20 мкм производства фирмы “Пластполимер” (Санкт-Петербург). Дегидрофторизирующая смесь состояла из 1 объемной части насыщенного раствора едкого кали в этаноле и девяти объемных частей химически чистого ацетона. Процедура синтеза практически аналогична подробно описанной в работе [34], за исключением того, что после предварительной промывки ацетоном финальную промывку образца проводили не водой, а этанолом [36]. В результате химического воздействия первоначально прозрачная полимерная пленка стала полностью матово-черной. Для изучения влияния атмосферного воздуха дегидрофторированная пленка сразу после окончания синтеза и промывки была разделена на две части. Обе части прочно закреплялись в отдельные держатели с прямоугольными отверстиями. Это позволяло обеспечивать при последующих измерениях единообразное прохождение ИК-излучения через одни и те же участки образцов. Перед измерениями оба образца выдерживались в форвакуумной камере при комнатной температуре и давлении остаточных газов около 5×10^{-2} мм рт. ст. в течение 1 и 13 суток (соответственно, образцы 1 и 2). Мы полагали, что пониженное давление сможет ингибировать на начальном этапе процессы старения образца 2, и предполагали наблюдать соответствующее отставание хода ожидаемой модификации его молекулярной структуры по сравнению с образцом 1. В этой же камере образцы хранились в промежутках времени между измерениями, в частности, в ночное время.

Как правило, применение лишь одного экспериментального метода не может дать исчерпывающей информации об исследуемом объекте. Тем не менее, метод ИК-спектроскопии обладает высокой чувствительностью к самой незначительной модификации молекулярной структуры вещества [38]. Поэтому именно этот метод был вы-

бран нами для мониторинга процесса старения синтезированного материала. ИК-спектры измерялись в интервале частот $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с помощью Фурье-спектрометра Shimadzu IRAffinity-1 в геометрии на пропускание. Измерения начались с 1500 и 18406 минуты, а закончились на 116528 и 116530 минутах (соответственно, образцы 1 и 2) после окончания химической обработки и промывки. Получено всего 230 и 171 спектров образцов 1 и 2. Это позволило достаточно подробно наблюдать изменение формы ИК-спектров при старении. Экспериментальные данные по пропусканию пересчитывались на величину оптической плотности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее существенная необратимая модификация формы ИК-спектров при увеличении продолжительности старения обоих образцов наблюдается в частотном интервале $1800\text{--}2300\text{ см}^{-1}$. Исходная пленка ПВДФ в этой области прозрачна, но после дегидрофторирования в ней наблюдается поглощение в виде полосы сложной формы. Известно [36, 38], что полоса поглощения $2000\text{--}2300\text{ см}^{-1}$ возникает в результате валентных колебаний тройных углерод-углеродных связей. На рис. 1 и 2 представлены соответствующие фрагменты ИК-спектров образцов 1 и 2, измеренных в различные моменты времени, прошедшего после окончания синтеза. Форма спектров при старении образцов изменяется исключительно закономерным образом. В основном модификация происходит вследствие появления и роста довольно широких пиков поглощения вблизи 2050 и 2100 см^{-1} по мере увеличения продолжительности старения.

Из сравнения рис. 1 и 2 хорошо видно качественное подобие модификации формы спектров обоих образцов. При внимательном рассмотрении рисунков можно заметить и отличия. Видно, что поглощение вблизи 2050 и 2100 см^{-1} в спектрах образца 2 меньше по сравнению с образцом 1, если спектры обоих образцов регистрируются в близкие моменты времени. Для этого достаточно сравнить на обоих рисунках, например, третьи спектры снизу, которые регистрировались практически одновременно (34646 и 34645 минут), или первые сверху (116725 и 116727 минут).

Для параметризации формы спектров из них сначала единообразно вычиталась фоновая составляющая, которая аппроксимировалась отрезком прямой в интервале волновых чисел $1830\text{--}2240\text{ см}^{-1}$, а затем измерялись величины оптической плотности в точках 2050 , 2102 и 2162 см^{-1} .

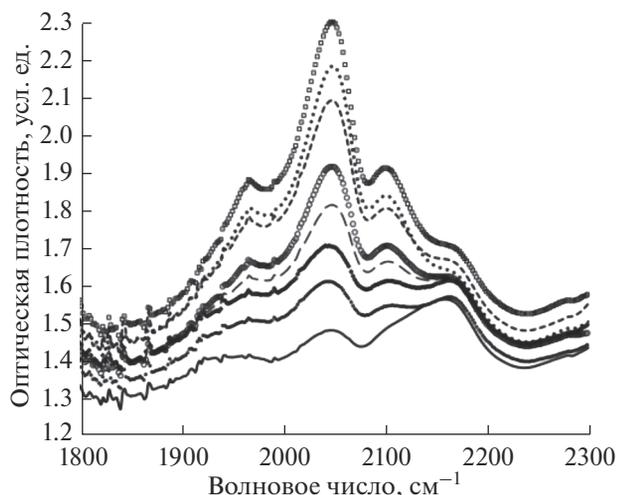


Рис. 1. Модификация формы полосы поглощения тройных углерод-углеродных связей при старении образца 1. Регистрация представленных в качестве примера спектров проведена спустя 2942, 22893, 34646, 50342, 50488, 61892, 114997 и 116725 минут после окончания синтеза. Рост пиков поглощения вблизи 2050 и 2100 см^{-1} происходит по мере увеличения продолжительности старения, поэтому кривые на рисунке легко идентифицируются.

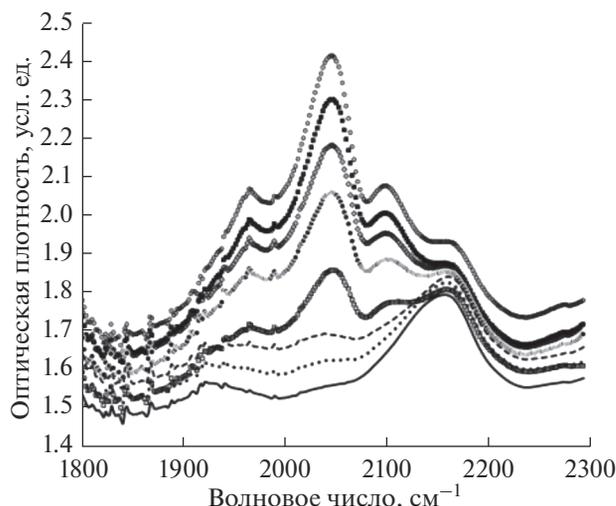


Рис. 2. Модификация формы полосы поглощения тройных углерод-углеродных связей при старении образца 2. Регистрация представленных в качестве примера спектров проведена спустя 24520, 30009, 34645, 50489, 61856, 83466, 102221 и 116727 минут после окончания синтеза. Рост пиков поглощения вблизи 2050 и 2100 см^{-1} происходит по мере увеличения продолжительности старения, поэтому кривые на рисунке легко идентифицируются.

Эти точки соответствуют частотным положениям максимумов трех явно наблюдаемых пиков, которые, как мы полагаем, связаны с валентными колебаниями $\text{C}\equiv\text{C}$ -связей. В результате изменения формы спектров некоторые пики превращаются в наплывы и наоборот, поэтому максимумы всех трех пиков могут не наблюдаться в явном виде в одни и те же моменты времени. В дальнейшем условимся называть эти три пика или наплыва спектральными особенностями 1–3 с центрами вблизи 2050, 2102 и 2162 см^{-1} . Другая широкая спектральная особенность в области 1850–2000 см^{-1} (скорее всего) возникает вследствие валентных колебаний, кумулированных $\text{C}=\text{C}$ -связей различной протяженности [36], а изменение ее формы происходит в результате частичного наложения на низкочастотное плечо особенности 1.

На рис. 3 показаны зависимости величин оптической плотности в центрах особенностей 1–3 от продолжительности старения образца 1. Для образца 2 эта зависимость качественно очень похожа, поэтому мы не стали ее приводить на отдельном рисунке. В спектрах обоих образцов особенность 3 изменяется слабо. Наиболее заметны немонотонные синхронные изменения особенностей 1 и 2. Эта связь явно прослеживается при рассмотрении рис. 1–3. Мы построили в оболочке Excel соответствующие линии тренда и убедились, что зависимости между величинами оптической плотности D_1 и D_2 в центрах особенно-

стей 1 и 2 для обоих образцов очень хорошо описываются линейными уравнениями с достаточно близкими коэффициентами:

$$D_1 = 2.34D_2 - 0.15 \text{ (коэффициент корреляции } R^2 = 0.997, \text{ образец 1) и}$$

$$D_1 = 2.37D_2 - 0.17 \text{ (коэффициент корреляции } R^2 = 0.997, \text{ образец 2).}$$

Такая очевидная связь свидетельствует о влиянии на рост обеих особенностей одного и того же молекулярного процесса, происходящего при старении образцов.

Скорость увеличения ИК-поглощения в интервале 2000–2250 см^{-1} существенно отличается на различных этапах старения. Обе обсуждаемые особенности демонстрируют слабый рост приблизительно до 49000 минут, прошедших после окончания синтеза, затем очень быстро растут до 56200 минут. В интервале 56200–74000 мин снова наблюдается медленный рост, сменяющийся стабилизацией оптической плотности до нового увеличения после 100000 мин. Описанный немонотонный рост поглощения хорошо иллюстрируется рис. 4, на котором представлены вариации величины оптической плотности D_1 в центре доминирующей в спектрах особенности 1 в зависимости от продолжительности старения обоих образцов. На рис. 4 также хорошо видно, что (как отмечалось выше) в близкие моменты времени поглощение около 2050 см^{-1} в спектрах образца 2

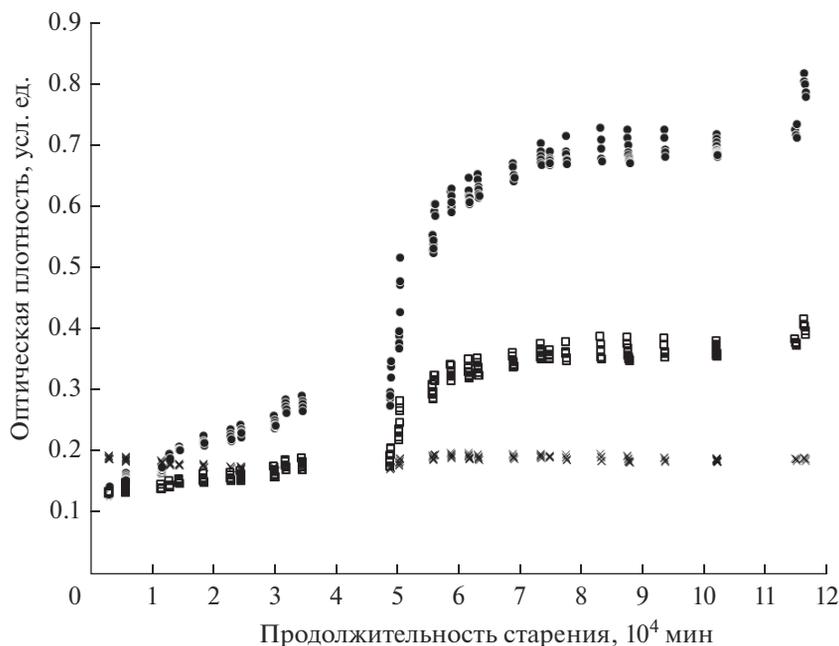


Рис. 3. Зависимость оптической плотности особенностей 1 (●), 2 (□) и 3 (×) от продолжительности старения образца 1.

меньше по сравнению с образцом 1. Неожиданными и пока необъяснимыми нам представляются синхронные изменения параметра D_1 (как и D_2 , который на рис. 4 не показан) в спектрах обоих образцов до 100 000 мин, в том числе, во временной области бурного роста этих параметров. Выше 100 000 мин эта синхронность нарушается: новый скачок параметров D_1 и D_2 в спектрах образца 2 происходит на 21758 мин раньше, по сравнению с образцом 1.

Отметим еще один постоянно возникающий обратимый эффект, причина которого пока неясна. На рис. 3 и 4 видны серии почти вертикально расположенных экспериментальных точек. Это величины параметров D_1 и D_2 в спектрах, полученных в близкие моменты времени (через 20–30 минут) в одной серии измерений. Как отмечалось выше, между измерениями образцы хранились при пониженном давлении. При регистрации первого спектра только что извлеченного из вакуумной камеры образца величины параметров D_1 и D_2 , как правило, имеют наибольшее значение в данной серии измерений, а затем постепенно уменьшаются.

На рис. 5, 6 этот эффект продемонстрирован на примере двух ИК-спектров образца 1, зарегистрированных на 87637 и 87957 минутах старения в начале и в завершение одной серии измерений. Первый получен сразу после извлечения из вакуумной камеры, второй — спустя 320 мин находде-

ния на воздухе. Предположительно наблюдаемое явление может быть связано с постепенным накоплением влаги на поверхности образцов на протяжении серии измерений. На это указывает увеличение поглощения в спектральной области 2700–3700 см^{-1} , характерной для валентных колебаний ОН-групп (рис. 6). Это означает, что в результате дегидрофторирования поверхность образцов становится гигроскопичной. Вполне вероятно, что увеличение толщины водяной пленки при последовательных измерениях на воздухе приводит к постепенному уменьшению интенсивности проходящего через образец излучения. Не исключено также, что наблюдаемые нами во всех спектрах небольшие пики при 653, 680 и 850 см^{-1} являются следствием либрационных колебаний кластеров воды различных размеров [39, 40]. Некоторые комбинационные моды либрационных и деформационных колебаний таких кластеров могут давать вклад в полосу поглощения, характерную для валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{C}$ -связей [40].

Во всех полученных в данном исследовании спектрах на фоне ОН-полосы наблюдается СН-полоса ИК-поглощения. Она представляет собой суперпозицию линий поглощения, которые по своим частотным положениям очень близки к характерным для четырех типов валентных колебаний молекулярных комплексов в этаноле: симметричных и асимметричных колебаний СН-групп, соответственно, при частотах 2870 (νCH_2),

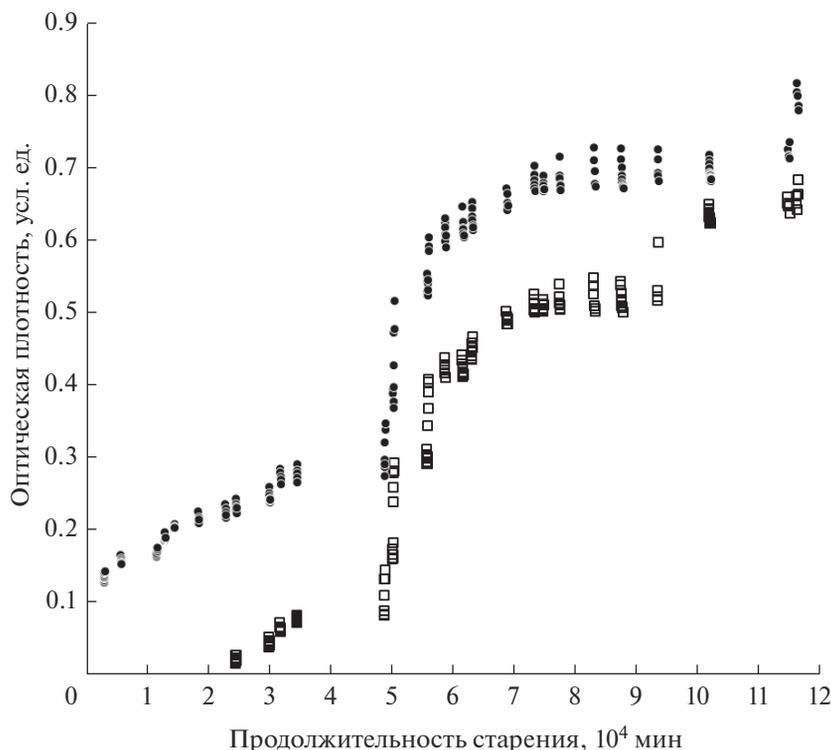


Рис. 4. Немонотонные изменения величины оптической плотности D_1 при старении образцов 1 (●) и 2 (□).

2894 (νCH_3), 2927 (αCH_2) и 2975 (αCH_3) cm^{-1} [41, 42]. Однако в целом форма СН- и ОН-полос отличается от формы этанола. По аналогии с работой [36], можно предположить наличие в карбонизированном материале этокси групп, присоединенных к освобожденным от фтора участкам углеродных цепей. Однако, в отличие от результатов [36],

в данном исследовании и форма, и интенсивность СН-полосы оказались исключительно стабильны. В частности, для обоих образцов максимальная скорость роста параметров D_1 и D_2 наблюдается между 48920 и 56200 минутами старения. За это время площадь полосы поглощения в интервале 1830–2240 cm^{-1} увеличивается в

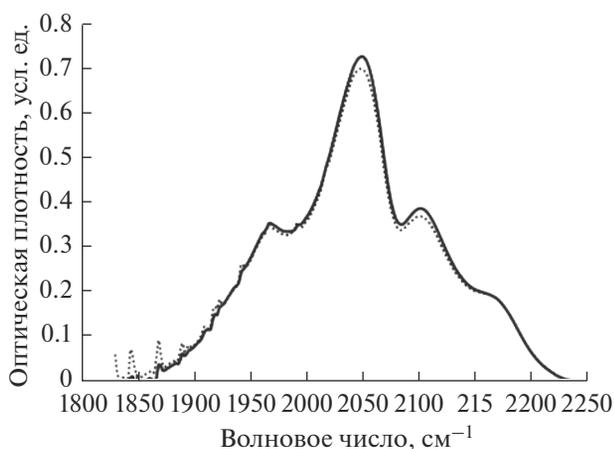


Рис. 5. Фрагменты ИК-спектров образца 1 в интервале 1800–2250 cm^{-1} , измеренных сразу после извлечения из вакуумной камеры на 87637 минуте старения (сплошная линия) и спустя 320 мин пребывания на воздухе (пунктир). Предварительно из спектров вычиталась линейная составляющая фона.

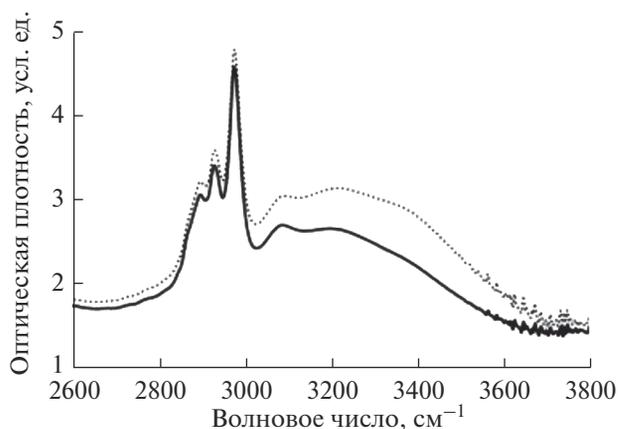


Рис. 6. Фрагменты ИК-спектров образца 1 в интервале 2600–3800 cm^{-1} , измеренных сразу после извлечения из вакуумной камеры на 87637 минуте старения (сплошная линия) и спустя 320 мин пребывания на воздухе (пунктир).

1.7 и 2.1 раза, а площадь СН-полосы уменьшается лишь на 1.6 и 7%, соответственно, для образцов 1 и 2. Это может косвенно свидетельствовать о том, что уменьшение количества этокси групп не является причиной роста поглощения за счет вклада колебаний С≡С-связей. Наблюдаемые изменения могут быть следствием либо действительного увеличения в образце концентрации тройных связей, либо изменения симметрии их окружения различными функциональными группами, в частности, кластерами воды.

В отличие от спектра этанола, наблюдается также особенность с центром вблизи 3090–3100 см⁻¹ (рис. 6), которая присутствует в спектрах на любой стадии старения образца. Ее возникновение при дегидрофторировании пленки ПВДФ марки Кунаг наблюдалась нами и ранее [34]. Однозначная идентификация происхождения этой особенности в настоящее время также не представляется возможной и требует дополнительного изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный нами длительный эксперимент по старению химически дегидрофторированного ПВДФ поставил больше вопросов, чем дал ответов. К настоящему времени в результате проведенных измерений пока удалось лишь выявить некоторые особенности изучаемого явления.

1. После окончания химического синтеза молекулярная структура образца меняется в течение длительного времени. Эти изменения уместно описать термином “старение”.

2. В частотной области, характерной для проявления валентных колебаний тройных связей, происходит сильное изменение формы ИК-спектров поглощения, проявляющееся в появлении и росте двух широких особенностей с центрами около 2050 и 2100 см⁻¹. Их эволюция происходит удивительно синхронно и пропорционально, что является косвенным признаком отражения в ней одного и того же процесса при модификации молекулярной структуры образца. Альтернативное объяснение этой связи могло бы основываться на предположении, что сама по себе особенность 2 не меняется, однако рост особенности 1 вызывает ее пропорциональное увеличение относительно линии фона. Тем не менее, это объяснение противоречит экспериментальным фактам, поскольку особенность 2 не наблюдается в спектрах даже на самых ранних стадиях старения, когда особенность 1 либо отсутствует, либо весьма слаба.

3. Анализ ИК-спектров не позволил однозначно установить причину роста поглощения в ча-

стотной области, характерной для валентных колебаний С≡С-связей. Наблюдаемые изменения могут быть следствием либо действительного увеличения в образце концентрации тройных связей, либо изменения симметрии их окружения различными функциональными группами.

4. В явном виде не обнаружена зависимость эволюции молекулярной структуры при старении от продолжительности начальной выдержки дегидрофторированных образцов при пониженном давлении. В спектрах обоих образцов наблюдается синхронный мощный рост вклада валентных колебаний С≡С-связей во временной области 49 000–56 200 мин после синтеза.

5. Обнаружена значительная гигроскопичность исследуемого образца, которая проявляется в изменении спектра в области колебаний ОН-связей. Когда образец извлекается из вакуумной камеры, то в самом начале очередной серии измерений интенсивность ОН-полосы минимальна, а особенности 1 и 2, напротив, наиболее интенсивны. В каждом последующем измерении сначала наблюдается постепенное увеличение поглощения ОН-связей, а затем достижение некоторого предельного для данной серии измерений значения. При этом особенности 1 и 2 хотя и незначительно, но заметно и синхронно уменьшаются. Возможно, что увеличение толщины водяной пленки при последовательных измерениях на воздухе приводит к постепенному уменьшению интенсивности проходящего через образец излучения. Наличие воды в образцах не исключает ее влияния на форму спектров также и в интервале 2000–2200 см⁻¹.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность доктору И.Ю. Дорошенко за интерес к работе, полезное обсуждение экспериментальных результатов и ценные замечания по их интерпретации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carbyne and Carbynoid Structures / Ed. Heimann R.B. et al. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. 446 p.
2. Luo W., Windl W. // Carbon. 2009. V. 47. P. 367. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.10.017>
3. Шумилова Т.Г., Данилова Ю.В., Горбунов М.В. и др. // Докл. Акад. наук. 2011. Т. 436. С. 394.
4. Беленков Е.А., Шахова И.В. // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. В. 11. С. 2265.
5. Freitas A., Azevedo S., Kaschny J.R. // Physica E. 2016. V. 84. P. 444. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.07.018>

6. Prazdnikov Y. // Journal of Modern Physics. 2012. V. 3(9). P. 895.
<https://doi.org/10.4236/jmp.2012.39117>
7. Buntov E.A., Zatsepina A.F., Guseva M.B. et al. // Carbon. 2017. V. 117. P. 271.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.010>
8. Kang C.-S., Fujisawa K., Ko Y.-I., Muramatsu H. et al. // Carbon. 2016. V. 107. P. 217.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.05.069>
9. Andrade N.F., Vasconcelos T.L., Gouvea C.P. et al. // Carbon. 2015. V. 90. P. 172.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.04.001>
10. Ковригин Д.А., Нукутенкова С.П. // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. В 3. С. 595.
11. Ravagnan L., Siviero F., Lenardi C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. P. 285506.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.285506>
12. Shi L., Rohringer P., Wanko M. et al. // Phys. Rev. Materials. 2017. V. 1(7). P. 075601.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.075601>
13. Korshak V.V., Kudryavtsev Yu.P., Khvostov V.V. et al. // Carbon. 1987. V. 25(6). P. 735.
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(87\)90143-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(87)90143-6)
14. Kudryavtsev Yu.P., Evsyukov S.E., Babaev V.G. et al. // Carbon. 1992. V. 30(2). P. 213.
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(92\)90082-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(92)90082-8)
15. Zhang S., Shen J., Qiu X. et al. // J. Power Sources. 2006. V. 153. P. 234.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.020>
16. Kimoto A., Sugitani N. // Measure. Sci. Technol. 2010. V. 21. P. 075202 / Ed. Anand S.C. et al. Medical and Healthcare Textiles. Manchester. England. Wood Head Publishing, 2010. 558 p.
<https://doi.org/10.1088/0957-0233/21/7/16>
17. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. С. 936.
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. et al. // 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. 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)
21. Brzhezinskaya M.M., Morilova V.M., Baitinger E.M. et al. // Polym. Degrad. Stab. 2014. V. 99. P. 176.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.11>
22. Chebotaryov S.S., Volegov A.A., Pesin L.A. et al. // Physica E. 2007. V. 36(2). P. 184.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2006.10.011>
23. Chebotaryov S.S., Baitinger E.M., Volegov A.A. et al. // Rad. Phys. Chem. 2006. V. 75(11). P. 2024.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2005.12>
24. Pesin L.A., Morilova V.M., Zhrebtsov D.A. et al. // Polym. Degrad. Stab. 2013. V. 98(2). P. 666.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.11>
25. Le Moel A., Duraud J.P., Lecomte C. et al. // 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)
26. Sidelnikova A.L., Andreichuk V.P., Pesin L.A. et al. // Polym. Degrad. Stab. 2014. V. 110. P. 308–311.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.09.009>
27. Morikawa E., Choi J., Manohara H.M. et al. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87(8). P. 4010–6.
<https://doi.org/10.1063/1.372447>
28. Ross G.J., Watts J.F., Hill M.P. et al. // 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)
29. 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)
30. Кудрявцев Ю.П., Евсюков С.Е., Бабаев В.Г. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 1992. № 5. С. 1223.
31. Margamov 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](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00154)
32. Mavrinskaya N.A., Pesin L.A., Baumgarten M. et al. // Magnetic Resonance in Solids EJ. 2008. V. 10(1). P. 31.
33. Живулин В.Е., Москвина Н.А., Грибов И.В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 9. С. 38.
34. Живулин В.Е., Чернов В.М., Осипов А.А. и др. // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. В. 7. С. 1387.
35. Песин Л.А., Чеботарев С.С., Кувшинов А.М. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 3. С. 37.
36. Zhivulin V.E., Pesin L.A., Belenkov E.A., Greshnyakov V.A., Zlobina N.A., Brzhezinskaya M.M. // Polym. Degrad. Stab. 2020. V. 172. P. 109059.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109059>
37. Живулин В.Е., Злобина Н.А., Песин Л.А. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2015. Т. 326. № 10. С. 150.
38. Alpert N.L., Keiser W.E., Szymanski H.A. IR: Theory and Practice of Infrared Spectroscopy. Springer Science & Business Media, 2012. 381 p.
39. Pogorelov V., Doroshenko I., Pitsevich G. et al. // J. Mol. Liquids. 2017. V. 235. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.03>
40. Vasylieva A., Doroshenko I., Vaskivskiy Ye. et al. // J. Mol. Structure. 2018. V. 1167. P. 232.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.05.002>
41. Pitsevich G.A., Doroshenko I.Yu., Pogorelov V.E. et al. // American J. Chemistry. 2012. V. 2(4). P. 218.
<https://doi.org/10.5923/j.chemistry.20120204>
42. Пицевич Г.А., Дорошенко И.Ю., Погорелов В.Е. и др. // Физика низких температур. 2013. Т. 39. № 4. С. 499.

IR Spectra Shape Modification in 2000–2300 cm⁻¹ Absorption Band at Aging of Chemically Dehydrofluorinated Poly (Vinylidene Fluoride) Film

V. E. Zhivulin^{1,2}, R. Kh. Khairanov¹, N. A. Zlobina¹, L. A. Pesin^{1,*}

¹South Ural State Humanitarian Pedagogical University, Chelyabinsk, 454080 Russia

²South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, 454080 Russia

*e-mail: pesinla@mail.ru

Stability of atomic structure and physical and chemical properties of new materials is of crucial importance for their practical use. Long-term (about 120000 min) and regular monitoring of the molecular structure of two samples of PVDF film after its five-hour chemical dehydrofluorination and rinsing with ethanol have been performed using IR spectroscopy. The samples differed in low pressure exposure duration before the measurement. Changes in the absorption spectra of valence vibrations of triple carbon–carbon bonds in the range of wave numbers 2000–2300 cm⁻¹ are analyzed. The original PVDF film in this region is transparent, but after dehydrofluorination, an absorption band of complex shape is observed. Visually, the band consists of three wide features with centers around 2050, 2100 and 2160 cm⁻¹. The first and the second ones are absent just immediately after synthesis, but as the samples age, they grow proportionally to each other, and time intervals of rapid and slow growth, as well as stabilization are revealed.

Keywords: poly(vinylidene fluoride) (PVDF), chemical dehydrofluorination, aging, IR spectroscopy, triple carbon-carbon bonds, spectra shape.

УДК 539.621:53.086:539.5

ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЭПИХЛОРГИДРИНОВОГО КАУЧУКА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

© 2020 г. Т. И. Муравьева^а, О. О. Щербакова^{а, *}, Д. Л. Загорский^{а, b}, И. В. Шкалей^а

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

^bРоссийский государственный университет нефти и газа
им. И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

*e-mail: shcherbakovaoo@mail.ru

Поступила в редакцию 10.01.2020 г.

После доработки 14.02.2020 г.

Принята к публикации 17.02.2020 г.

Изучены возможности модификации резин на основе эпихлоргидринового каучука функционализированными углеродными нанотрубками особого типа, активированными кислородом. Целью такой модификации является улучшение трибологических свойств и повышение морозостойкости. Два типа образцов – с добавлением 1 и 10% нанотрубок – сравнивали с исходным не модифицированным каучуком. Условия эксплуатации моделировали с помощью трибологических испытаний, проводившихся в экспресс-режиме. Электронно-микроскопические исследования поверхности исходного эластомера и образцов после трибологических испытаний выявили ее изменение. Показано, что введение нанотрубок способствует образованию агломератов характерной формы, повышению однородности поверхности и ее большей стабильности при трении. Различия в топографии поверхности проявляются уже в образцах с 1% нанотрубок и заметно увеличиваются в образцах с 10% трубок. Методом сканирующей зондовой микроскопии исследованы срезы образцов (топография и упругие свойства) после трибологических испытаний. Установлено, что у кромок среза поверхности более плотная и гладкая, чем в объемных слоях образца, однако модули упругости этих областей практически одинаковы. Показано, что введение в эпихлоргидриновый каучук активированных функционализированных углеродных нанотрубок приводит к упрочнению эластомера и повышает его износостойкость.

Ключевые слова: резины, углеродные нанотрубки, интенсивность изнашивания, морфология поверхности, растровая электронная микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096020100143

ВВЕДЕНИЕ

Техника, используемая в условиях Крайнего Севера, подвергается воздействию низких температур, условия эксплуатации машин и механизмов часто близки к экстремальным. Известно, что их выход из строя бывает связан с разрушением или частичной потерей работоспособности резиновых деталей. Поэтому изделия из резин, используемых в этих условиях, должны обладать не только совокупностью высоких эксплуатационных характеристик (иметь повышенные прочностные и релаксационные свойства, выдерживать высокие импульсные нагрузки и давление, обладать стойкостью к агрессивным средам), но и обладать высокой морозостойкостью [1, 2]. Известно, что обычные каучуки, как натуральные, так и синтетические, при понижении температуры теряют эластичность и становятся твердыми.

Это связано с тем, что при низких температурах они переходят в твердое аморфное стеклообразное или кристаллическое состояние. Как показано в [3], именно процессы стеклования и кристаллизации определяют морозостойкие свойства резин. Поэтому при создании новых морозостойких резин целесообразно применять каучуки, в которых температура стеклования понижена, а кристаллизация затруднена. Важен выбор как эластомерной основы, так и соответствующих модификаторов.

Известные марки промышленных морозостойких резин, например, на основе бутадиенитрильного каучука БНКС-18, теряют свои эксплуатационные низкотемпературные свойства из-за сильного вымывания пластификатора при интенсивных внешних воздействиях (агрессивная углеводородная рабочая среда). Одним из пу-

тей решения этой проблемы является добавление в БНКС большего количества пластификаторов (как это делают наиболее часто в промышленных условиях). В настоящей работе предлагается иной подход, связанный с переходом на другую основу – каучуки, в которых низкотемпературная эластичность обусловлена высокой гибкостью и подвижностью основной цепи каучука. Наиболее перспективными видами таких морозостойких каучуков являются эпихлоргидриновые каучуки, имеющие низкую температуру стеклования ($T_c = -60^\circ\text{C}$) в сочетании с высокой устойчивостью к внешним воздействиям (масло-, нефте-, бензо-, газо- и озоностойкость) [4]. Известно, что дополнительной возможностью улучшения свойств каучуков является их модификация с помощью различных наполнителей [5]. Такими модификаторами могут являться органические и неорганические наполнители с наноразмерными структурными единицами. В настоящее время в качестве таких модификаторов все чаще применяются углеродные нанотрубки (УНТ), которые обладают уникальной структурой и свойствами [6]. Ранее уже было показано, что добавление УНТ в резиновый композит может приводить к значительному улучшению его свойств. Так, в [7], показано, что модификация эластомерной основы УНТ приводит к ее структурированию и стабилизации состава.

Однако детальные исследования влияния УНТ на структуру и основные свойства получаемого композита до настоящего времени не проводились. Кроме того, представляет интерес и модификация самих УНТ: известно, что изменение химического состава поверхности нанотрубок за счет их функционализации (активирования кислородом) способствует усилению взаимодействия УНТ с дисперсионной средой, в качестве которой могут выступать полимеры и растворители. В результате наблюдается более равномерное распределение УНТ в объеме модифицируемого материала. Как следствие, повышается положительный эффект от их введения или возможность модификации при меньших концентрациях УНТ, что значительно расширяет область практического применения [8]. В настоящей работе была изучена серия образцов на основе эпихлоргидринового каучука с добавлением различного количества функционализированных УНТ. Ранее для таких образцов были проведены трибологические испытания при различных температурах, моделирующих условия реальной эксплуатации в экстремальных условиях. Результаты представлены в [9], где показано, что введение в состав исследуемой резины углеродных нанотрубок приводит к повышению износостойкости и динамического коэффициента трения и фактически не оказывает влияния на статический (покоя) коэффициент трения. Вместе с тем, важнейший вопрос об изме-

нении структуры поверхности в условиях трибологических испытаний остался открытым. Изучение этого вопроса и посвящена настоящая работа.

Целью настоящей работы было изучение влияния добавления многостенных УНТ на морфологию и элементный состав морозостойких резин, оценка состояния поверхности и ее изменение в процессе трибологических испытаний методами микроскопии. Изучали изменение поверхности образцов из ЭПХГ, модифицированных УНТ, после испытаний, моделирующих экстремальные условия эксплуатации. Параметры поверхности образцов исследовали до и после трибологических испытаний (на износостойкость).

Методами растровой электронной микроскопии был изучен рельеф и элементный состав поверхности и среза. Отметим, что в большинстве опубликованных работ подобные исследования эластомеров проводят в высоком вакууме, для создания проводящего слоя на диэлектрическую поверхность образца наносят тонкий наноразмерный слой металла [10–12]. Этот подход приводит к появлению некоторой погрешности результатов. В настоящей работе были использованы как вышеупомянутый высоковакуумный метод, так и метод “низкого вакуума”, не требующий предварительной металлизации. Также в работе применен метод сканирующей зондовой микроскопии, использование которого позволило изучить пространственную геометрию поверхности образцов, а также оценить их локальные упругие свойства на наноуровне.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

Объекты исследования были предоставлены Северо-Восточным федеральным университетом им. М. К. Аммосова, г. Якутск. Они представляли собой образцы резин на основе эпихлоргидринового каучука (Hydrin T6000 (Zeon, Япония), модифицированного УНТ в различных концентрациях. Такие УНТ представляют собой функционализированные кислородом многостенные нанотрубки со средним диаметром 20–50 нм (производство Research Center for Radiation Application, Китай). Перед введением в ЭПХГ углеродные трубки активировали путем обработки ультразвуком. Были приготовлены и исследованы образцы с различным содержанием УНТ (0.1 и 10 масс. % УНТ на 100 масс. % каучука).

Трибологические исследования образцов (на износостойкость) проводили в одном режиме для всех образцов по методике, аналогичной [9]. В качестве контртела использовали наждачную бумагу зернистостью 250 мкм, с помощью которой можно провести сравнительные испытания в

Таблица 1. Химический состав исследуемых областей образца с 0% УНТ

Поверхность	Содержание элементов, масс. %							
	C	N	O	Mg	S	Cl	Zn	Остальное (Si, K, Ca, Al)
Исходная	34.70	9.65	3.55	0.50	32.63	2.09	15.95	0.93
После испытаний	54.58	21.04	16.84	0.83	1.46	1.85	2.85	0.55
Срез (край образца)	64.00	13.16	11.86	2.09	2.86	3.07	1.52	1.44

некотором идеализированном предельном режиме. Данная экспресс-методика позволяла в короткий срок изучить влияние наполнителя (УНТ) на сопротивление истиранию резины. После трибологических испытаний изучали изменения поверхности, происходящие в процессе трения.

Методы

Основным методом исследования поверхности была растровая электронная микроскопия (РЭМ). Исследования проводили на приборе FEI QUANTA 650. Во всех случаях использовали ускоряющее напряжение 25 кВ, режимы детектирования как вторичных, так и обратно отраженных электронов. Работа проводилась при различных остаточных давлениях — в низком и в высоком вакууме. Исследовали как естественную поверхность образцов, так и покрытую тонким проводящим слоем (металлизированную золотом). Проведенные эксперименты показали, что для разных образцов наилучшие результаты получены при различной комбинации применяемых методик. Так, для исследования поверхности образцов оптимальным оказалось использование детектора обратно отраженных электронов. Не металлизированную (естественную) поверхность изучали в режиме низкого вакуума. При исследовании срезов лучшие результаты были получены с использованием двух детекторов (вторичных и обратно отраженных электронов). Исследования проводили в высоком вакууме, а поверхность покрывали тонким наноразмерным слоем золота (магнетронное распыление на установке SPI). Для определения элементного состава образцов применяли энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализатор EDAX, входящий в комплектацию микроскопа. Элементный состав поверхности определяли локально (на выбранных участках). Кроме того, проводили картирование всей изучаемой области поверхности по элементам. После трибологических испытаний были изучены также и срезы образцов, которые были приготовлены с применением скальпеля при минимальном усилии резания.

Дополнительным методом исследования была сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ). Использовали сканирующий зондовый микроскоп

Smart SPM™. Особенностью данного микроскопа является наличие встроенной оптической камеры для предварительного выбора участка поверхности. Основной режим работы — режим тейпинга (резонансная частота 250 кГц), применяли кантилевер fpN10 с радиусом кривизны острия 20 нм. Исследовали топографию поверхности среза как вблизи края (кромки) среза, так и вдали от него. Методом СЗМ были также изучены упругие свойства поверхности на срезе образцов после трибологических испытаний — использовали метод силовых кривых, рассчитывали усредненный модуль упругости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронная микроскопия

На начальном этапе исследований было проведено сравнение эффективности двух режимов — высоковакуумного и низковакуумного. Показано, что при изучении поверхности лучшие результаты могут быть получены для низкого вакуума. Для этого режима не требуется запыление поверхности, и можно более точно проводить элементный анализ. Для неоднородной поверхности среза более эффективным оказался высоковакуумный режим.

Образец ЭПХГ (0% УНТ). Наиболее характерные РЭМ-изображения исходной поверхности образца, а также поверхности и среза после испытаний представлены на рис. 1 (приведены изображения, полученные с использованием детектора обратно отраженных электронов). Соответствующий элементный состав представлен в табл. 1. Из рисунка видно, что исходная поверхность образца достаточно однородная и гладкая. После испытаний она приобрела развитый рельеф, появились ярко выраженные борозды и частицы различной конфигурации и размеров. На представленном изображении среза четко выявляются глубокие трещины и “вырывы”. В целом изображения демонстрируют значительные изменения поверхностного слоя образца, обусловленные испытаниями.

Анализ результатов, полученных для этого образца, говорит о том, что после испытаний рельеф поверхности становится развитым. Данные

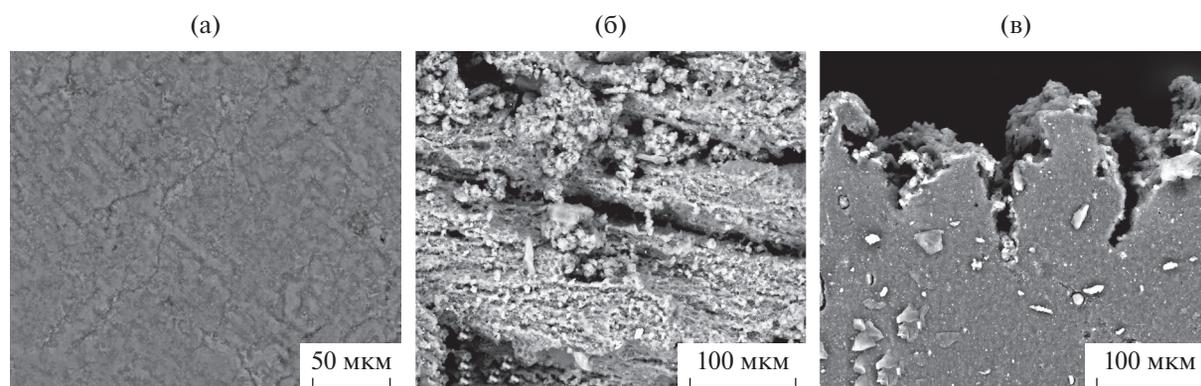


Рис. 1. РЭМ-изображение (в режиме детектирования обратно отраженных электронов) поверхности образца без УНТ: а – исходная поверхность; б – поверхность после трибологических испытаний; в – срез после испытаний (а, б – съемка в низком вакууме, в – в высоком вакууме).

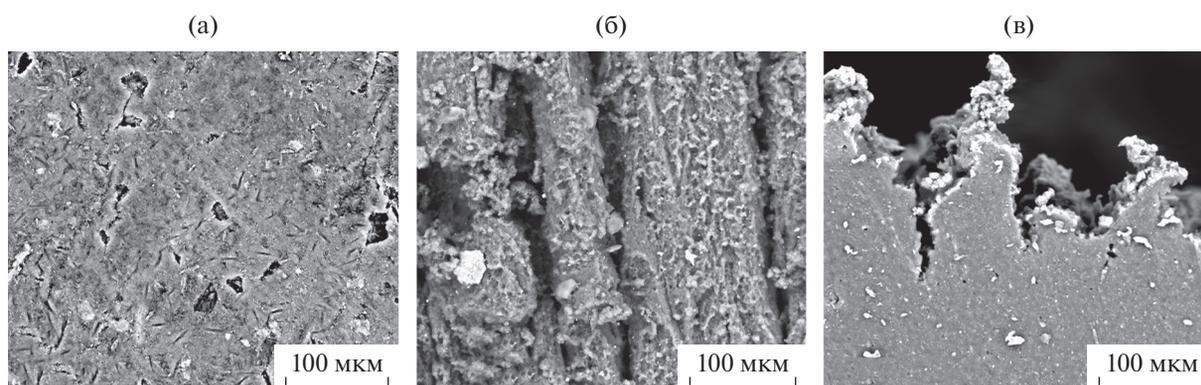


Рис. 2. РЭМ-изображение (в режиме детектирования обратно отраженных электронов) поверхности образца с 1% УНТ: а – исходная поверхность; б – поверхность после трибологических испытаний; в – срез (а, б – съемка в низком вакууме, в – в высоком вакууме).

рентгеноспектрального анализа свидетельствуют о сложном элементном составе исследуемых образцов. Известно, что углерод входит в состав каучука, и оценка его количества представляет большой интерес, однако эту оценку можно провести лишь со значительной погрешностью [13], поэтому точные выводы о его содержании сделать сложно. Остальные элементы, представленные в табл. 1, являются компонентами пластификаторов, вулканизаторов, активаторов, которые используются при изготовлении резиновых смесей. Важно отметить, что концентрации серы и цинка на поверхности и в объеме существенно различаются – на поверхности их содержание значительно выше, чем в объеме. Из литературы известно [14, 15], что сера, которая не была связана при вулканизации эластомера, а также другие ингредиенты активаторов мигрируют на поверхность при хранении и эксплуатации резин. Исходя из этого, можно предположить, что описанный в настоящей работе эффект также связан с активной диффузией серы и цинка на поверхность.

Образец ЭПХГ (1% УНТ). На рис. 2 приведены РЭМ-изображения исходной поверхности образца, а также поверхности и среза после испытаний, полученные с использованием детектора обратно отраженных электронов. Соответствующий элементный состав приведен в табл. 2. Полученные результаты свидетельствуют о том, что характер изменения поверхности образца с 1% УНТ в процессе трения незначительно отличается от образца ЭПХГ без УНТ, т.е. добавление 1% УНТ не позволило оценить изменение состояния поверхности используемым методом.

Образец ЭПХГ (10% УНТ). На рис. 3 представлены РЭМ-изображения исходной поверхности образца, а также поверхности и среза после испытаний, полученные с использованием детектора обратно отраженных электронов. В табл. 3 дан химический состав. Полученные результаты показали, что в этом случае поверхность после испытаний менее развита: на срезе нет трещин, а кромка среза более гладкая. На срезе видно, что экстремальные условия трения способствовали

Таблица 2. Химический состав исследуемых областей образца с 1% УНТ

Поверхность	Содержание элементов, масс. %							
	C	N	O	Mg	S	Cl	Zn	Остальное (Si, K, Ca, Al)
Исходная	28.48	12.49	5.42	0.47	32.43	3.28	16.63	0.80
После испытаний	57.86	21.19	13.89	0.86	1.43	1.86	2.01	0.90
Срез (край образца)	63.20	13.58	12.93	1.26	2.54	3.14	1.90	1.45

Таблица 3. Химический состав исследуемых областей образца с 10% УНТ

Поверхность	Содержание элементов, масс. %							
	C	N	O	Mg	S	Cl	Zn	Остальное (Si, K, Ca, Al)
Исходная	33.68	15.51	5.73	0.77	25.11	4.21	13.54	1.45
После испытаний	53.51	23.44	16.20	0.53	1.50	1.96	2.22	0.64
Срез (край образца)	65.87	9.91	11.10	1.12	3.73	3.68	2.99	1.60

образованию дефектов поверхности, однако трещин на ней не обнаружено. Это позволяет сделать вывод о том, что модификация 10% УНТ приводит к упрочнению резины.

Полученные результаты коррелируют с выводами [8] о том, что введение в состав исследуемой резины УНТ упрочняет ее и приводит к снижению интенсивности изнашивания. За счет чего это происходит? Анализ изображений исходных поверхностей при малых увеличениях показывает, что четкие различия морфологии заметны только между образцами без УНТ и образцами с большим количеством УНТ (10%), в то время как образцы с 1% УНТ визуально мало отличаются от образцов без УНТ. Поэтому представлял интерес

изучить эти поверхности с большим увеличением и сравнить полученные результаты.

На рис. 4 приведены РЭМ-изображения исходной поверхности образцов при увеличениях 2500 и 10000. Из рисунка видно, что при больших увеличениях четко выявляются различия между образцами без УНТ и образцами с малым количеством УНТ – 1%. Таким образом, можно сделать вывод, что добавление УНТ приводит к закономерному изменению поверхности – структурные единицы (агломераты) меняют свою конфигурацию, приобретают “огранку”. Исходя из представленных результатов, а также из результатов [8], можно предположить, что образование эластомерных агломератов такой конфигурации способствует повышению износостойкости материала.

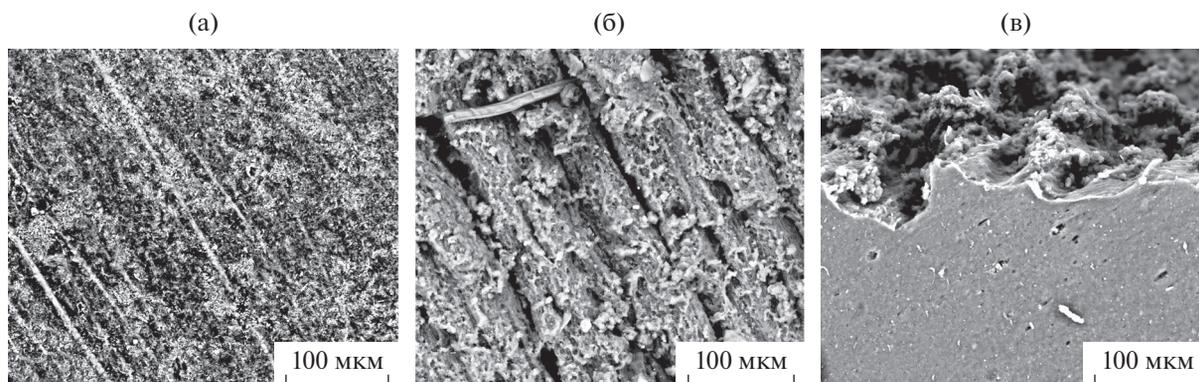


Рис. 3. РЭМ-изображение (в режиме детектирования обратно отраженных электронов) поверхности образца с 10% УНТ: а – исходная поверхность; б – поверхность после трибологических испытаний; в – срез (а, б – съемка в режиме низкого вакуума, в – в режиме высокого вакуума).

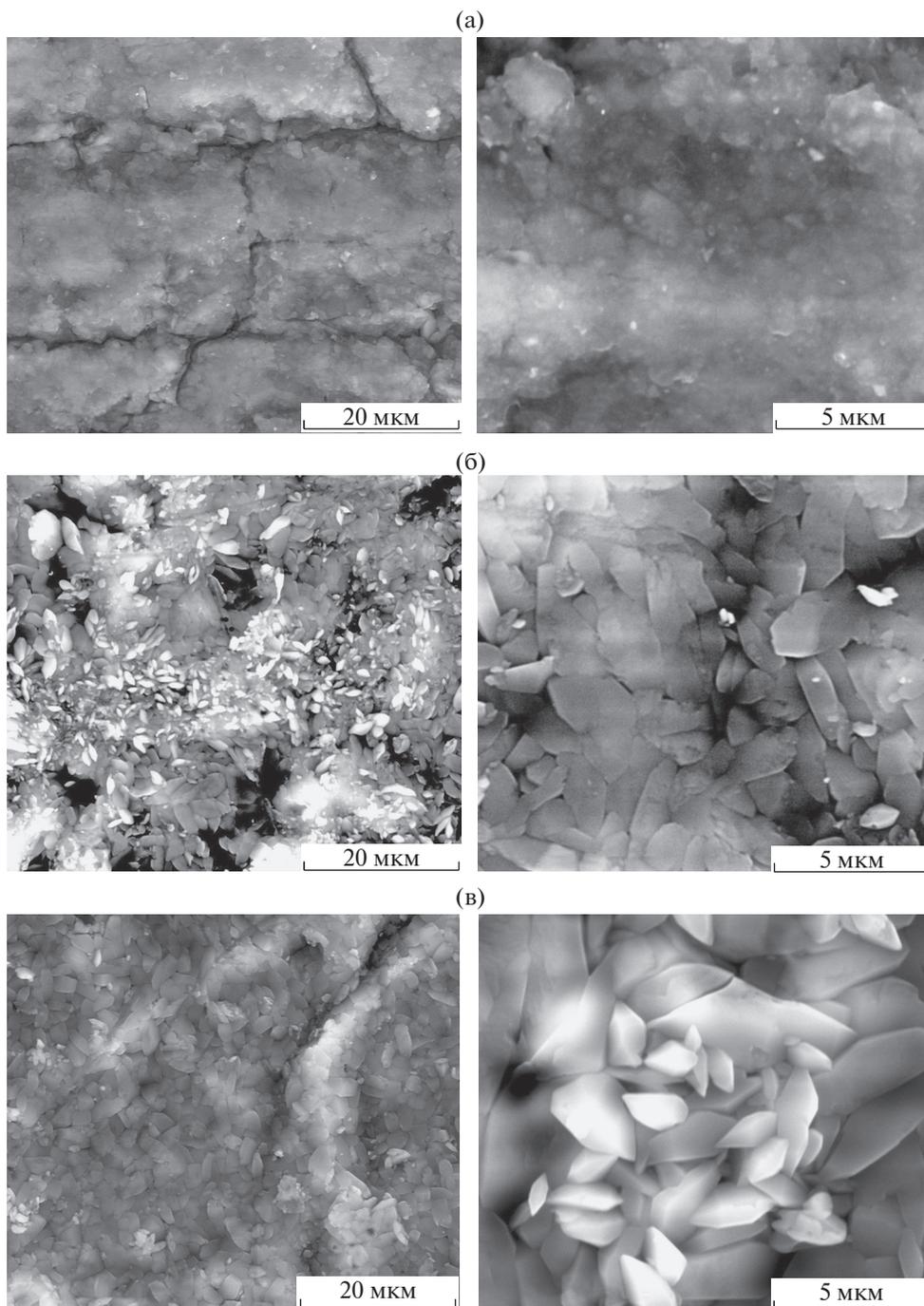


Рис. 4. РЭМ-изображения (в режиме детектирования вторичных электронов) исходной поверхности образцов с различным содержанием УНТ: а – 0; б – 1; в – 10% УНТ (увеличение: слева – 2500, справа – 10000, съемка в режиме низкого вакуума).

Зондовая микроскопия

Методом СЗМ для всех образцов были получены изображения срезов после трибологических испытаний. Отметим, что во всех случаях рельеф поверхности был сильно развит. Выводы были сделаны на основании анализа нескольких характерных областей. В качестве примера на рис. 5

(для образца с 10% УНТ) приведены наиболее типичные изображения, полученные на различных участках среза (на краю среза и в области, удаленной от края на 100–200 мкм). Видно, что морфология поверхности в этих областях заметно различается. Поверхность у края среза более сглаженная, в объеме же на развитой поверхности

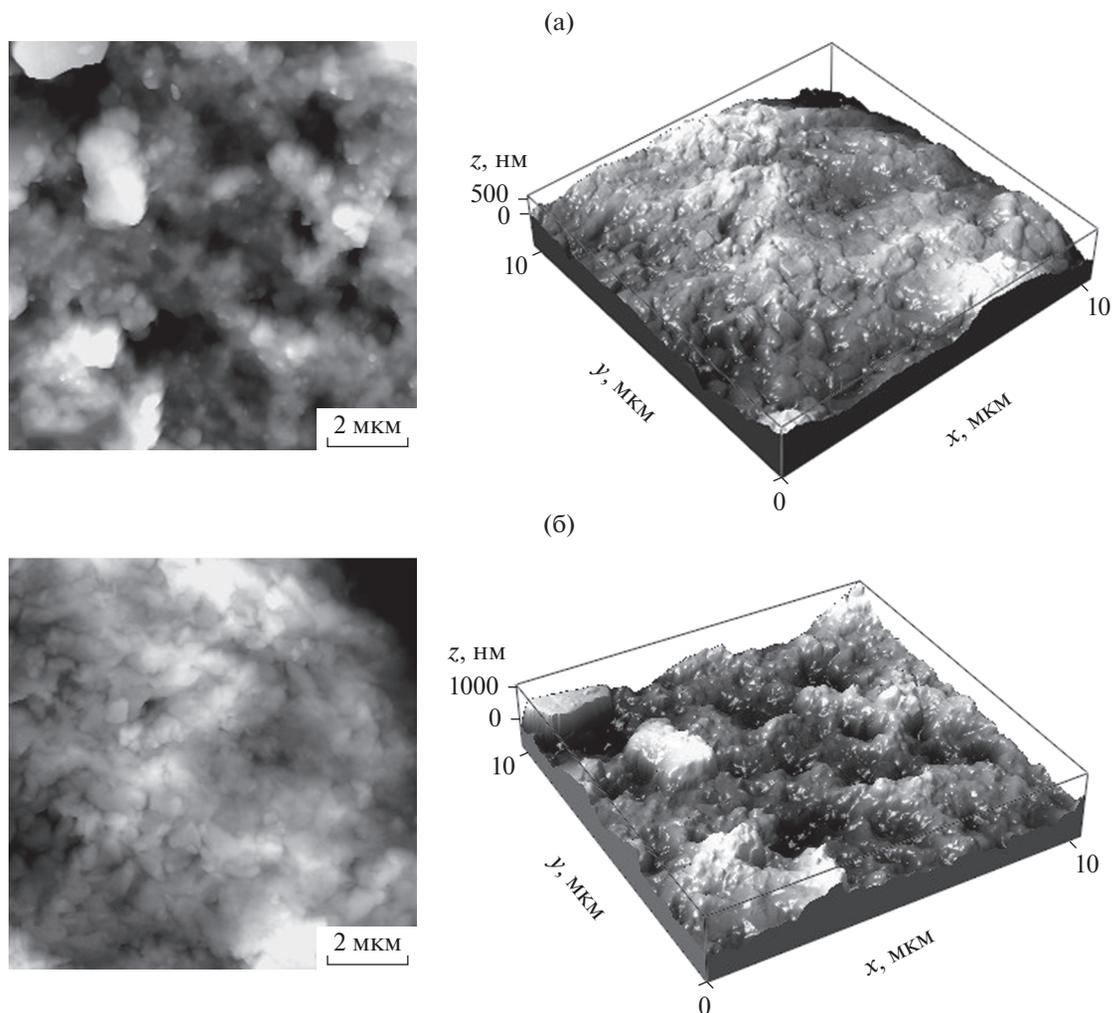


Рис. 5. 2D и 3D СЗМ-изображения поверхности среза образца с 10% УНТ: а – в объеме; б – у края.

обнаружены отдельные агломераты различных размеров. На поверхностях изучаемых срезов были измерены модули упругости – они имели достаточно большой разброс значений. Он, очевидно, связан с неоднородностью и развитым рельефом поверхности. Анализ полученных результатов не выявил сильного различия значений модуля упругости в областях у края среза и вдали от края. Например, для образца с 10% УНТ эти значения лежат в пределах 30–40 МПа. Сравнение полученных данных для объема и поверхности образца показало, что при заметном различии топографии они имеют близкие упругие характеристики. Полученные изображения поверхности всех образцов хорошо коррелируют с данными электронной микроскопии.

ВЫВОДЫ

Наличие УНТ в составе эластомеров приводит к появлению отдельных структурных единиц-аг-

ломератов, а увеличение количества УНТ – к изменению конфигурации агломератов. Это может быть одним из факторов, определяющих повышение износостойкости. Изучены особенности изменения поверхности после трибологических испытаний: во всех образцах в процессе трения (в экстремальном режиме) увеличивается неоднородность поверхности, однако в образцах с большим содержанием УНТ это изменение менее выражено. Проведенные СЗМ-исследования срезов показали, что поверхность у кромки среза более плотная и гладкая, чем в объемных слоях образца, однако упругость этих областей практически одинакова.

Таким образом, введение функционализированных УНТ в состав эластомера изменяет его структуру и приводит к большей однородности как по поверхности, так и в объеме. Изменяется морфология поверхности – повышается ее плотность, и материал становится более стабильным. Это приводит к упрочнению и улучшению трибо-

логических свойств. Однородность эластомера по объему, очевидно, связана с тем, что активирование УНТ кислородом способствует их равномерному распределению в объеме.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Н.Н. Петровой (Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова, г. Якутск) за предоставление образцов эластомеров. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-08-00615) (электронная микроскопия) и в рамках госзадания (№ госрегистрации АААА-А20-120011690132-4) (зондовая микроскопия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чайкун А.М., Елисейев О.А., Наумов И.С. и др. // Тр. ВИАМ. 2013. № 12. С. 4.
2. Новаков И.А., Демидов Д.В., Гаджимурадов Р.А. и др. // Изв. Волгоград. ГТУ. 2016. № 4 (183). С. 143.
3. Bukhina M.F., Kurlyand S.K. Low-Temperature Behaviour of Elastomers. *New Concepts in Polymer Science*. The Netherlands: Koninklijke Brill NV, Leiden, 2007. 187 p.
4. Мухин В.В., Петрова Н.Н. // Вестн. СВФУ им. М.К. Аммосова. 2017. № 6 (62). С. 59.
5. Муравьева Т.И., Гайнутдинов Р.В., Морозов А.В. и др. // Трение и износ. 2017. Т. 38. № 5. С. 399.
6. Шашок Ж.С., Прокопчук Н.Р. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях. Минск: Изд-во БГТУ, 2014. 232 с.
7. Shcherbakova O.O., Muravyeva T.I., Gainutdinov R.V. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 443. P. 012030. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/443/1/012030>
8. Горский С.Ю. Разработка процесса функционализации углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты и перекиси водорода: Дис. ... канд. тех. наук: 02.00.04. Тамбов: ТГТУ, 2014. 182 с.
9. Морозов А.В., Буковский П.О., Петрова Н.Н. и др. // Механика твердого тела. 2019. № 6. С. 148. <https://doi.org/10.1134/S0572329919060059>
10. Pandey K.N., Setua D.K., Mathur G.N. // Polymer Testing. 2003. V. 22 (3). P. 353. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(02\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00112-5)
11. Agarwal K., Setua D.K., Sekhar K. // Polymer Testing. 2005. V. 24 (6). P. 781. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.03.004>
12. Mukhopadhyay A. // Polymer Testing. 2016. V. 52. P. 167. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.04.013>
13. Галушка В.В., Биленко Д.И. // Вестн. СГТУ. 2010. Т. 4. № 3. С. 20.
14. Грачев Н.И., Корнев А.Е., Потапов Е.Э. и др. Совершенствование рецептур резиновых смесей с учетом миграции ингредиентов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1986. 51 с.
15. Закиева Э.З., Мухутдинов Э.А., Байбеков Р.Р. и др. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2011. № 2. С. 155.

Change in the Surface of Elastomers Based on Epichlorohydrine Rubber Modified by Functionalized Carbon Nanotubes

T. I. Muravyeva¹, O. O. Shcherbakova^{1,*}, D. L. Zagorskiy^{1,2}, I. V. Shkalei¹

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

²Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: shcherbakovaoo@mail.ru

The possibilities of modifying elastomers based on epichlorohydrin rubber by functionalized carbon nanotubes of a special type activated by oxygen were studied. The purpose of this modification is to improve the tribological properties and increase frost resistance. Two types of samples with addition of 1 and 10% nanotubes were compared with an original unmodified rubber. The operating conditions were simulated using tribological tests conducted in express mode. Electron microscopic studies of the surface of the initial elastomer and samples after tribological tests revealed its modification. It is shown that the inclusion of nanotubes promotes the formation of agglomerates of a characteristic shape, increasing the uniformity of the surface and its greater stability during friction. Differences in surface topography are already evident in samples with 1% nanotubes and noticeably increase in samples with 10% content. Using scanning probe microscopy, sample sections (topography and elastic properties) were studied after tribological tests. At the edge of the cut, the surface is found to be denser and smoother than in the bulk layers of the sample; however, the elasticity moduli of these regions are almost identical. It is shown that the introduction of activated functionalized carbon nanotubes into epichlorohydrin rubber leads to strengthening of the elastomer and increases its wear resistance.

Keywords: rubber, carbon nanotubes, wear rate, surface morphology, scanning electron microscopy, scanning probe microscopy.

УДК 539.12.04:621.382

ВЛИЯНИЕ РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ОБЛАСТЕЙ НА ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ОБЛУЧЕННЫХ БЫСТРЫМИ НЕЙТРОНАМИ ГЕТЕРОСТРУКТУР С НАНООСТРОВКАМИ Ge/Si

© 2020 г. А. В. Скупов^{a, *}, С. В. Оболенский^{a, b}

^aФилиал РФЯЦ-ВНИИЭФ “Научно-исследовательский институт измерительных систем им. Ю.Е. Седакова”,
Нижний Новгород, 603951 Россия

^bНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, 603950 Россия

*e-mail: skav10@mail.ru

Поступила в редакцию 15.01.2020 г.

После доработки 17.02.2020 г.

Принята к публикации 19.02.2020 г.

Показано, что концентрация разупорядоченных областей (кластеров радиационных дефектов), возникающих при облучении полупроводников нейтронами с флюенсом $10^{13}–10^{15}$ см⁻², на порядок меньше, чем объемная концентрация наностроек Ge/Si в современных многослойных гетероструктурах с их планарными массивами. Упругие деформации кристаллической решетки вокруг разупорядоченных областей в разы меньше, чем деформации вокруг наностроек Ge/Si, определяющих их оптоэлектронные свойства. При облучении современных гетероструктур с массивами наностроек Ge/Si нейтронами с флюенсом 10^{15} см⁻² в область пространственного заряда множества разупорядоченных областей попадают до 40% наностроек. Сделан вывод, что деградация оптоэлектронных свойств облученных нейтронами гетероструктур с наностройками Ge/Si обусловлена преимущественно влиянием на кинетику носителей заряда вблизи наностроек уровней энергии радиационных дефектов в запрещенной зоне и электрических полей разупорядоченных областей.

Ключевые слова: оптоэлектронные приборы, гетероструктуры, наностройки Ge/Si, радиационная стойкость, облучение нейтронами, радиационные дефекты, разупорядоченные области.

DOI: 10.31857/S1028096020110163

ВВЕДЕНИЕ

Для применения оптоэлектронных приборов на основе наноразмерных гетероструктур в условиях воздействия ионизирующих излучений необходимо обеспечить радиационную стойкость их электрических, оптических и других физических свойств. Поэтому является актуальным исследование радиационных эффектов, приводящих к деградации свойств гетероструктур при воздействии различных видов ионизирующих излучений [1, 2].

В настоящей работе анализируется влияние на физические свойства гетероструктур с наностройками Ge/Si разупорядоченных областей (РО) — одного из видов радиационных дефектов, возникающих в полупроводниках при облучении нейтронами, протонами и электронами (с энергией более 10 МэВ) [3–5]. Характерный размер ядра РО составляет 10 нм, ядро образовано материалом с концентрацией дефектов кристаллической структуры порядка $10^{19}–10^{20}$ см⁻³. РО окружена

областью пространственного заряда, протяженность которой может превышать 100 нм.

Изучение свойств наностроек Ge/Si представляет интерес, поскольку на основе их многослойных массивов в перспективе возможно создание светоизлучающих и фотоприемных устройств, совместимых с технологией кремниевой микроэлектроники, и работающих в диапазоне длин волн 1.3–1.5 мкм, характерном для современных оптоволоконных линий связи [6, 7]. Наностройки Ge/Si формируются посредством самоорганизации по механизму Странского–Крастанова в процессе молекулярно-пучковой эпитаксии. В работах [6, 7] получены наностройки в форме пирамид (hut-кластеры) высотой 1.5–1.7 нм и длиной основания 10–15 нм, имеющие выраженный дискретный спектр энергий электронов и дырок (квантовые точки). Поверхностная плотность таких наностроек составляет 3×10^{11} см⁻². В работах [8, 9] получены куполообразные наностройки (dome-кластеры) Ge/Si вы-

сотой 10–12 нм, размером в плоскости основания 65–75 нм и поверхностной плотностью 10^{10} см⁻². В зависимости от условий роста могут быть получены наноструктуры высотой от 2 до 45 нм, диаметром от 30 до 250 нм и плотностью 4.0×10^8 – 1.5×10^{11} см⁻³² [10, 11]. На основе многослойных массивов наноструктур Ge/Si созданы оптоэлектронные приборы [6–9], их параметры исследуются, в том числе и после радиационных воздействий [8, 9].

Цель настоящей работы – теоретическое исследование влияния на оптоэлектронные свойства многослойных массивов наноструктур Ge/Si разупорядоченных областей, возникающих при облучении гетероструктур быстрыми нейтронами.

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Экспериментально установлено, что при облучении протонами (нейтронами, электронами) ряд физических свойств трехмерных нановключений в гетероструктурах на основе твердых растворов InAs/GaAs, Ge/Si подвержены деградации в меньшей степени, чем аналогичные свойства квантовых ям. В работах [8, 9, 12, 13] это установлено по изменениям спектров фото- и электролюминесценции (ФЛ и ЭЛ). Большая по сравнению с квантовыми ямами радиационная стойкость свойств наноструктур обусловлена их малыми геометрическими размерами и трехмерной пространственной локализацией носителей заряда в них. Поэтому полезные для практического использования свойства наноструктур в меньшей степени, чем свойства квантовых ям, подвержены влиянию неизбежно возникающих при облучении радиационных дефектов. Тем не менее, интенсивность ФЛ и ЭЛ многослойных массивов наноструктур уменьшается с увеличением интегрального потока воздействующего излучения.

Влияние радиационных точечных дефектов кристаллической структуры (комплексов вакансий, междоузельных атомов, атомов примеси) на оптоэлектронные свойства наноструктур аналогично влиянию дефектов, возникающих в процессе выращивания гетероструктур. Такие дефекты создают в запрещенной зоне полупроводников уровни энергии, через которые происходит рекомбинация носителей заряда. Концентрация носителей в разрешенных зонах уменьшается, и, как следствие, уменьшается интенсивность их взаимодействия с наноструктурами. В то же время происходит туннелирование носителей заряда с энергетических уровней в наноструктурах на уровни дефектов в запрещенной зоне с их последующей безызлучательной рекомбинацией [12, 14].

Процессы, происходящие при образовании РО, и их влияние на электрофизические свойства полупроводников подробно изучались ранее [3–5]. Входящие в состав РО дефекты выступают как центры захвата и рекомбинации носителей заряда. При возникновении значительной концентрации РО в полупроводнике уменьшаются время жизни и концентрация носителей заряда. В отличие от радиационных точечных дефектов, РО представляют собой трехмерные включения, деформирующие кристаллическую решетку [15] и создающие в ней протяженное электрическое поле [5]. В то же время установлено, что свойства наноструктур определяются упругими напряжениями, модифицирующими зонную структуру вблизи них, и кулоновским взаимодействием носителей заряда [6]. В результате образования значительной концентрации РО происходит суперпозиция как упругих напряжений, так и электрических полей от нескольких РО. Наноструктуры могут попасть в область действия этих полей, что может привести к изменениям оптоэлектронных свойств наноструктур и радиационной деградации параметров оптоэлектронных приборов на их основе. Этот аспект влияния РО на свойства гетероструктур с наноструктурами в литературе не рассматривался. Ниже приведены численные оценки, характеризующие степень значимости эффектов, связанных с образованием РО в гетероструктурах с наноструктурами.

В работе [9] рассматривалась вероятность попадания РО (кластера радиационных дефектов) в наноструктуру в зависимости от флуенса нейтронов, воздействующего на гетероструктуру, при этом упругие напряжения и электрические поля РО не учитывались. В [13] высказано предположение, что экспериментально наблюдаемые изменения оптических свойств облученных нейтронами гетероструктур с квантовыми ямами InGaAs/AlGaAs связано с изменением амплитуды упругих напряжений в них. Таким образом, исследование влияния упругих и электрических напряжений, создаваемых РО, на свойства наноразмерных гетероструктур актуально для интерпретации экспериментальных данных. В [16] показано, что вероятность образования радиационных дефектов в наноструктурах при облучении нейтронами спектра деления урана мала (дефекты образуются в 3–6% наноструктур от общего числа в многослойной гетероструктуре), однако РО рассматривались не как трехмерные кластеры радиационных дефектов, а как совокупность радиационных точечных дефектов. Настоящая работа является продолжением работы [16].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим РО, возникающие при облучении быстрыми нейтронами, для определенности в

дальнейшем. В разделе 2.1 приведены оценки концентрации наностроек Ge/Si в гетероструктурах, описание которых приведено в литературе, и их соотношение с концентрацией РО, возникающих при имеющих место в экспериментах флюенсах нейтронов. В разделе 2.2 рассчитана амплитуда деформаций кристаллической решетки, создаваемых РО, и проведено сравнение ее с деформациями вблизи наностроек Ge/Si. В разделе 2.3 рассчитан потенциал электрического поля РО и протяженность области пространственного заряда вокруг нее. В разделе 2.4 проанализированы некоторые механизмы влияния РО на оптоэлектронные свойства наностроек Ge/Si.

2.1. Зависимость от флюенса нейтронов

Среднюю концентрацию РО можно оценить в приближении однократного упругого рассеяния нейтрона на ядрах атомов в объеме полупроводниковой структуры по формуле $N_{DR} = \sigma(E_n)N_{at}F_n$, где $\sigma(E_n)$ – сечение взаимодействия нейтрона с энергией E_n с веществом, N_{at} – концентрация атомов, F_n – флюенс нейтронов. Согласно [17], для кремния $\sigma(E_n)$ варьируется от 1 до 10 барн в интервале энергий E_n от 0.1 до 10 МэВ, среднее сечение составляет 2 барна. Концентрация атомов кремния $N_{at} = 5 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Среднее расстояние между РО можно вычислить по формуле $L_{DR} = (3/(4\pi N_{DR}))^{1/3}$. На рис. 1 приведены зависимости N_{DR} и L_{DR} от F_n для $\sigma(E_n)$, равных 1, 2 и 10 барн. Дальнейшие расчеты проведены для среднего значения сечения $\sigma(E_n) = 2$ барн.

Концентрация наностроек в многослойной гетероструктуре из их планарных массивов может быть оценена по формуле $N_{is} = N_s n/d$, где N_s – поверхностная плотность наностроек, n – число слоев, d – толщина гетероструктуры с наностройками. Среднее расстояние между наностройками $L_{is} \approx (N_{is})^{1/3}$. Результаты расчетов для гетероструктур, полученных в работах [7, 9], представлены в табл. 1.

Из приведенных на рис. 1 и в табл. 1 данных видно, что значения N_{DR} и N_{is} имеют один и тот же порядок ($\approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$) лишь при максимальном флюенсе нейтронов ($F_n \approx 10^{15} \text{ см}^{-2}$). При таком флюенсе нейтронов $L_{DR} \approx 0.1\text{--}0.2 \text{ мкм}$, с учетом радиуса РО (около 10 нм [5, 18]) в массивах наиболее крупных наностроек (высотой до 12 нм, размером в плоскости основания до 75 нм [9]) возможно прямое попадание РО в наностройки ($L_{is} \approx 0.15 \text{ мкм}$, табл. 1). Поскольку РО – устойчивый радиационный дефект, обладающий спектром уровней энергии в запрещенной зоне, это приведет к нарушению процессов генерации и рекомбинации носителей заряда в нанострой-

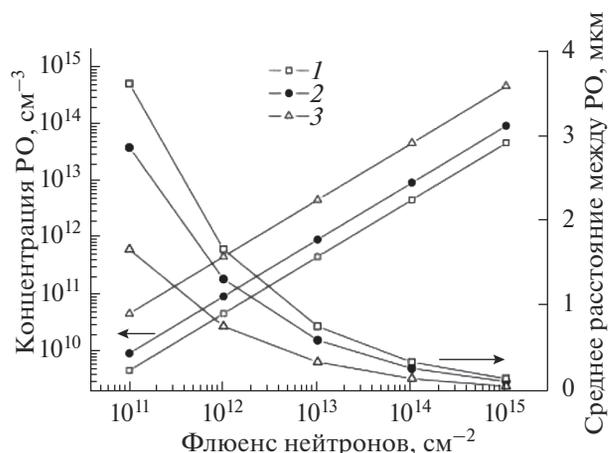


Рис. 1. Зависимость средней концентрации РО (N_{DR}) и среднего расстояния (L_{DR}) между ними от флюенса нейтронов для сечений их взаимодействия с ядрами атомов кремния, барн: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 10.

ках, сопровождающихся поглощением и испусканием фотонов, и исключению вклада этих наностроек в ФЛ и ЭЛ. При флюенсах нейтронов менее 10^{15} см^{-2} вследствие значительно меньшей средней концентрации возникающих РО (при $F_n = 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $N_{DR} = 10^{13} \text{ см}^{-3}$) деградация оптоэлектронных свойств массивов наностроек ($N_{is} \geq 10^{14} \text{ см}^{-3}$) в результате прямого попадания РО в наностройки маловероятна. То же справедливо и для более плотных массивов наностроек высотой 1.5 нм и размером в плоскости основания 15 нм [7]. Среднее расстояние между ними в разы меньше, чем среднее расстояние между РО, поэтому даже при максимальном флюенсе нейтронов (10^{15} см^{-2}) бóльшая часть наностроек в гетероструктуре не будет повреждена образованием РО.

2.2. Упругие деформации вблизи разупорядоченной области

Упругие деформации, создаваемые в кристаллической решетке РО, можно оценить, используя следующую модель. Предположим, что РО представляет собой сферу радиусом R_1 , равным 10 нм [5, 18]. По оценкам [15] в момент окончания динамической стадии развития каскада атомных

Таблица 1. Параметры массивов наностроек приборных гетероструктур [7, 9]

$N_s, \text{ см}^{-2}$	n	$d, \text{ нм}$	$N_{is}, \text{ см}^{-3}$	$L_{is}, \text{ нм}$
3×10^{11}	36	1.1×10^3	9.8×10^{16}	22
10^{10}	20	6.4×10^3	3.1×10^{15}	68
10^9	20	6.4×10^3	3.1×10^{14}	147

смещений, в результате которого возникает РО, давление P_1 в окружающей его кристаллической решетке достигает значения 10^9 Па. Компоненты тензора деформаций вокруг РО можно получить, используя решение задачи о распределении деформаций по толщине шарового слоя, внутри которого действует давление P_1 , а снаружи давление равно нулю [19]. В сферической системе координат, центр которой совпадает с центром РО, компоненты тензора деформации выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{rr} &= -2b/r^3, \\ \varepsilon_{\theta\theta} &= \varepsilon_{\varphi\varphi} = b/r^3, \\ b &= R_1^3 P_1 (1 + \nu)/2E.\end{aligned}$$

Подставляя в эти формулы значения упругих постоянных для кремния (в приближении изотропного кристалла согласно справочным данным [20], коэффициент Пуассона $\nu = 0.21$, модуль Юнга $E = 171.8$ ГПа), получим, что величина ε_{rr} не превышает 0.7×10^{-2} вблизи поверхности РО ($R \approx R_1$). Полученные значения деформации – оценка сверху, поскольку на стадии аккомодации РО к окружающей кристаллической решетке давление P_1 внутри нее становится меньше принятого в расчетах значения.

Упругие деформации вокруг наностроек обусловлены рассогласованием постоянных кристаллических решеток материала, из которого они состоят, и материала, в объем которого они встроены. Для гетероструктур Ge/Si это рассогласование равно $(a_{Si} - a_{Ge})/a_{Si} = 4.2 \times 10^{-2}$, где a_{Si} , a_{Ge} – постоянные решеток кремния (0.543 нм) и германия (0.566 нм) соответственно [20]. Пространственное распределение деформаций вокруг наностройки Ge/Si в форме пирамиды высотой 1.5 нм и длиной основания 15 нм рассчитано в работе [21]: характерная величина тензора деформаций составляет $(0.5-1.0) \times 10^{-2}$ и уменьшается практически до нуля на расстоянии ≥ 5 нм от поверхности наностройки. Амплитуда деформаций, создаваемых наностройкой Ge/Si в форме усеченной пирамиды, аппроксимирующей доме-кластер высотой 10 нм и длиной стороны основания 70 нм [8, 9], была рассчитана в прямоугольных координатах по формулам из работы [22]. Амплитуда деформаций составляет $(2.5-6.5) \times 10^{-2}$.

Из сравнения приведенных выше значений упругих деформаций от РО и наностроек Ge/Si, полученных экспериментально гетероструктур, следует, что максимальная амплитуда деформаций от РО в разы меньше деформаций от наностройки. Деформации от РО спадают по закону $\sim 1/r^3$ и на расстоянии ≥ 20 нм от воображаемой поверхности РО практически равны нулю.

Следовательно, с учетом среднего расстояния между наностройками (≥ 22 нм, табл. 1) и среднего расстояния между РО (≥ 200 нм при $F_n = 10^{15}$ см $^{-2}$, рис. 1), деформации от РО не могут существенно повлиять на распределение деформаций от большого числа наностроек в гетероструктуре и модифицировать их зонную структуру, определяющую оптические и электронные свойства.

2.3. Электрическое поле разупорядоченной области

Концентрация радиационных дефектов (N_2) в ядре РО (ди- и тетравакансий, комплексов точечный дефект–примесь и др.) по оценкам может достигать $10^{19}-10^{20}$ см $^{-3}$ [5, 15, 18]. На уровне энергии в запрещенной зоне этих дефектов захватываются носители заряда, РО заряжается, электрическое поле создает изгиб дна зоны проводимости и потолка валентной зоны. Величина потенциального барьера в кремнии n -типа проводимости при комнатной температуре может достигать $\varphi_c = 0.24$ эВ [18]. Следуя модели Госсика [5] можно получить выражение для потенциала электрического поля РО:

$$\varphi(r) = \frac{N_2 e}{6\epsilon\epsilon_0} (3R_2^2 - r^2 - 2R_2^3/r), \quad (1)$$

где R_2 – граница области пространственного заряда, окружающей РО, ϵ и ϵ_0 – относительная (для кремния $\epsilon = 12$) и абсолютная диэлектрические проницаемости, e – заряд электрона. R_2 определяется из уравнения (1) при условии $\varphi(R_1) = \varphi_c$. В собственном полупроводнике φ_c можно вычислить по формуле $\varphi_c = E_g/2 - (E_v + 0.39)$, где E_g – ширина запрещенной зоны кремния, $E_v + 0.39$ – положение закрепленного в РО уровня Ферми в облученном собственном кремнии (за начало отсчета энергии принято положение потолка валентной зоны) [18]. Таким образом, при $\varphi_c = 0.17$ эВ и $R_1 = 10$ нм $R_2 = 150$ нм.

В современных гетероструктурах размеры наностроек Ge/Si и толщины разделяющих их планарные массивы слоев составляют единицы и десятки нм, следовательно, электрическое поле одной РО может влиять на свойства нескольких наностроек внутри сферы радиусом R_2 . Число таких наностроек в активной области приборных гетероструктур можно оценить по формуле $n_{is} = 4\pi R_2^3 N_s n / 3d$ (обозначения введены выше). Для фотодетектора с наиболее плотным массивом наностроек (табл. 1), описанного в работе [7], $N_s = 3 \times 10^{11}$ см $^{-2}$, $n = 36$, $d = 1.1 \times 10^{-4}$ см и $n_{is} = 1350$ шт.

Как следует из рис. 1, при $F_n = 10^{14}$ см $^{-2}$, $N_{DR} = 10^{13}$ см $^{-3}$ среднее расстояние между РО L_{DR} составляет 300–400 нм. Таким образом, протяжен-

ность области пространственного заряда (ОПЗ) вокруг соседних РО составляет $2R_2 \leq L_{DR}$, поэтому при флюенсах нейтронов $F_n \geq 10^{14} \text{ см}^{-2}$ будет происходить суперпозиция электрических полей от нескольких РО. Была вычислена доля находящихся в ОПЗ РО наностроек от их полного числа в гетероструктуре: $w = N_{DR}(F_n)n/N_{is} \times 100\%$. Зависимость величины w от флюенса нейтронов представлена на рис. 2. Область действия электрического поля РО ограничивалась сферой радиусом 100 нм (как будет показано ниже, его влияние на зонную структуру наностроек наиболее существенно в пределах этого расстояния от ее центра). Видно, что электрические поля множества РО оказывают влияние на 4% наностроек в многослойной гетероструктуре при флюенсе нейтронов 10^{14} см^{-2} , доля наностроек возрастает до 40% при $F_n = 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

Электрическое поле и рекомбинация носителей заряда на радиационных дефектах РО вызывает диффузионно-дрейфовое перераспределение носителей заряда в ОПЗ. В результате изменяются и абсолютная концентрация, и соотношение концентраций электронов и дырок вблизи наностроек, находящихся в ОПЗ РО. Изменения концентрации носителей заряда вблизи РО повлекут за собой изменения интенсивности оптических переходов в наностройках, попавших в их ОПЗ.

2.4. Влияние разупорядоченных областей на оптоэлектронные свойства наностроек

Гетероструктуры Ge(Si)/Si(001) образуют гетеропереходы второго типа [6]. Если размеры наностройки Ge/Si малы [6], то в них проявляются эффекты размерного квантования энергии носителей заряда. Наностройка — потенциальная яма для дырок, поэтому спектр их энергии дискретен. Под действием упругих деформаций и кулоновского притяжения электронов дырками в наностройке дно зоны проводимости кремния вблизи него образует треугольную потенциальную яму для электронов. Глубина ямы в вертикально упорядоченном массиве КТ составляет 0.1 эВ [23]. Установлено, что поглощение и испускание фотонов наностройками Ge/Si, обладающими дискретным спектром энергии носителей заряда, определяется экситонами и экситонными комплексами. При фотогенерации электронно-дырочной пары дырка локализуется внутри наностройки, а электрон локализован в потенциальной яме в зоне проводимости вблизи него.

В работе [24] исследования межзонных оптических переходов в наностройках Ge/Si в электрическом поле проведены методом токовой спектроскопии. При малых величинах электрического поля на спектрах наблюдается пик фототока симметричной формы, связанный с непря-

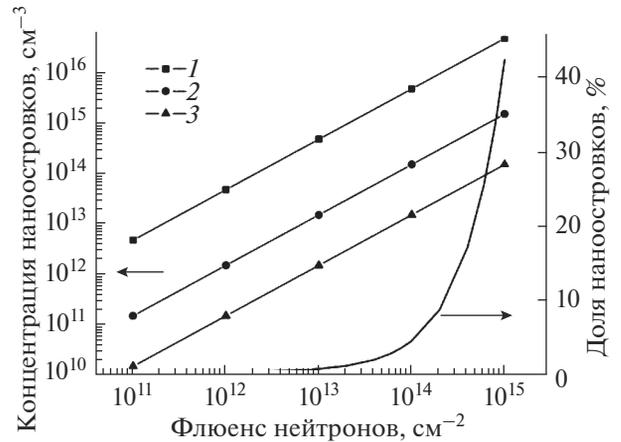


Рис. 2. Зависимости концентрации наностроек в многослойном массиве, находящихся в ОПЗ РО, от флюенса нейтронов. Расчет выполнен для различных поверхностных плотностей наностроек и числа слоев в гетероструктуре (табл. 1): 1 — $3 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, 36 слоев; 2 — 10^{10} см^{-2} , 20 слоев; 3 — 10^9 см^{-2} , 20 слоев.

мым экситонным переходом между основным состоянием дырки в Ge и электрона в Si. С возрастанием величины электрического поля ширина пика фототока увеличивается, и пик расщепляется на две составляющие. Полученные результаты объясняются тем, что дипольные моменты образовавшихся в наностройке экситонов противоположным образом ориентируются по отношению к направлению приложенного электрического поля. Для одного из диполей внешнее поле способствует увеличению перекрытия волновых функций электрона и дырки, росту энергии связи экситона и смещению пика спектра фототока в область больших энергий оптических переходов. В диполе противоположного направления перекрытие волновых функций будет ослабляться, что приведет к уменьшению энергии связи и смещению пика в область меньших энергий. Напряженность электрического поля в эксперименте [24] достигала 100 кВ/см.

По формуле (1) можно оценить напряженность электрического поля от РО: $E = -dU/dr \approx -(\phi(r_a) - \phi(r_b))/|r_a - r_b|$, где r_a, r_b — расстояния от центра РО до вершины и основания наностройки Ge/Si. В качестве характерного расстояния изменения потенциала электрического поля примем высоту наностройки Ge/Si $h: |r_a - r_b| = h = 1.5 \text{ нм}$, тогда $U = \phi(r_a) - \phi(r_b) \approx 0.006 \text{ В}$. Напряженность электрического поля на расстоянии 20 нм от центра РО составит $\sim 40 \text{ кВ/см}$. Но при этом наностройки Ge/Si окажутся на разных расстояниях от РО, электрическое поле которой будет иметь различную напряженность и в разной степени изменять их экситонный спектр. Поэтому экспериментально может наблюдаться лишь увеличение ширины спектральных пиков фототока или фо-

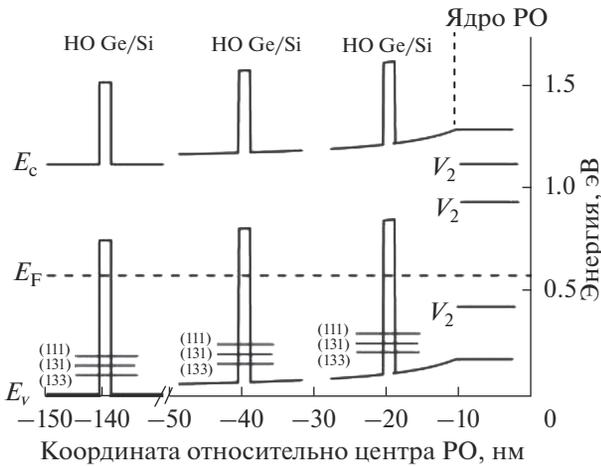


Рис. 3. Зонная диаграмма кремния с наноструктуркой (НО) Ge/Si и PO при расстояниях 20, 40, 140 нм между их центрами. E_{111} , E_{131} , E_{133} — энергии основного состояния дырок в квантовой яме НО, V_2 — уровни дивакансий ($E_c - 0.23$, $E_c - 0.39$, $E_v + 0.19$ эВ), E_F — уровень Ферми.

толюминесценции от наноструктурок Ge/Si облученных гетероструктур с PO.

В электрическом поле возможна также диссоциация экситонов, если энергия входящих в его состав носителей, превышает энергию связи экситона. Для наноструктурок Ge/Si энергия связи экситона, образованного находящимися в основном состоянии электроном и дыркой, составляет 38 мэВ [6]. Энергия, приобретаемая электроном и дыркой в поле PO, равна qU , где U — разность потенциалов на расстоянии, равном радиусу экситона. Учитывая пространственное распределение волновых функций носителей в наноструктурке Ge/Si [6], в качестве радиуса экситона можно принять высоту наноструктурка h . Используя вычисленное ранее значение разности потенциалов электрического поля PO между вершиной и основанием наноструктурка, $U = \varphi(r_a) - \varphi(r_b)$, расположенной на расстоянии 20 нм от центра PO, получим, что энергия, приобретаемая электроном и дыркой экситона, составляет 6 мэВ. Таким образом, действие электрического поля PO не приводит к диссоциации экситонов вблизи наноструктурка Ge/Si.

В наноструктурках Ge/Si малых размеров проявляются свойства, характерные для квантовых точек. Положение уровней энергии основного состояния дырки (E_{111} , E_{131} , E_{133}) в таких наноструктурках может быть оценено по модели “квантового ящика” с бесконечными стенками [25]. Эта модель обеспечивает хорошее согласие результатов расчета с экспериментальными данными. Наноструктурка пирамидальной формы заменяется эффективным параллелепипедом с размерами h (высота пирамиды) и a (длина основания) соот-

ветственно в направлении роста и в плоскости роста. Тогда положение уровней энергии может быть вычислено по формуле [25]:

$$E_{nmk} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n^2}{h^2} + \frac{m^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} \right), \quad (2)$$

где $n, m, k = 1, 2, 3 \dots$ — квантовые числа, $m^* = 0.3m_0$ — эффективная масса тяжелых дырок в Ge (m_0 — масса свободного электрона). Для расчета использовались следующие значения геометрических размеров наноструктурка: $a = 15$ нм, $h = 1.5$ нм, глубина квантовой ямы в валентной зоне 0.75 эВ, высота барьера в зоне проводимости 0.4 эВ [26].

На рис. 3 представлена зонная диаграмма кремния с проводимостью, близкой к собственной с PO, и наноструктуркой Ge/Si для трех возможных конфигураций их расположения: расстояние между их геометрическими центрами составляет $L_1 \geq R_2$, $L_2 = 20$ нм, $L_3 = 40$ нм. За ноль отсчета энергии принято положение потолка валентной зоны в кристалле без PO. Положение зон рассчитывалось по формуле: $E_{c(v)}(x) = E_{c(v)}^0 - e\varphi(x)$,

где $E_{c(v)}^0$ — положение зоны проводимости (валентной) кремния, $\varphi(x)$ — потенциал электрического поля PO (рассчитан по формуле (1)). При L_1 влияние электрического поля на наноструктурку пренебрежимо мало. При L_2 и L_3 сдвиг уровней энергии основного состояния дырок в наноструктурке равен сдвигу дна квантовой ямы. Поэтому уровни энергии E_{111} , E_{131} , E_{133} при L_2 и L_3 смещаются относительно своего положения при L_1 на ту же величину, что и дно “квантового ящика”. На рис. 3 показаны также уровни энергии дивакансий (V_2) — основного дефекта в ядре PO [3, 4].

Радиационные дефекты в PO неоднородно распределены вокруг ее центра [5, 18]. Поэтому возможны такие пространственные конфигурации дефектов и наноструктурка, при которых расстояние между ними будет меньше 10 нм, и будет возможно туннелирование носителей с уровня размерного квантования на уровни радиационных дефектов с последующей их безызлучательной рекомбинацией. Рекомбинация носителей заряда на радиационных дефектах разупорядоченных областей приведет также к возникновению диффузионного потока носителей к PO. Часть этих носителей может попадать в наноструктурку, находящуюся вблизи PO, и рекомбинировать в них с испусканием фотонов. Возможно, этим объясняется возрастание интенсивности люминесценции от наноструктурок при малых флюенсах, воздействующих на гетероструктуры корпускулярных излучений [13, 27]. При возрастании флюенса излучений и накоплении радиационных дефектов в объеме гетероструктур рекомбинация носителей через их уровни в запре-

щенной зоне становится доминирующим механизмом удаления носителей заряда.

Результаты выполненных теоретических исследований в настоящее время не имеют прямого экспериментального подтверждения, в том числе и известными из литературы данными. Однако, сделанные оценки согласуются с результатами экспериментальных исследований по облучению гетероструктур с наноструктурами Ge/Si [8, 9]. В этих работах установлено, что интенсивность сигнала ФЛ- и ЭЛ-гетероструктур с наноструктурами сохраняется даже при воздействии нейтронов с флуенсом 10^{15} см^{-2} , поскольку сохраняется некоторая доля наноструктур без радиационных дефектов в объеме и с неискаженной электрическим полем РО (согласно приведенным выше оценкам до 60%) спектром энергии носителей заряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам анализа влияния упругих деформаций и электрического поля разупорядоченных областей, возникающих при облучении гетероструктур быстрыми нейтронами (протонами, электронами), на оптоэлектронные свойства наноструктур Ge/Si можно сделать следующие выводы.

1. Средняя концентрация разупорядоченных областей, возникающих в кремниевых гетероструктурах при облучении быстрыми нейтронами с флуенсом $10^{13} - 10^{15} \text{ см}^{-2}$, более чем на порядок величины меньше, чем концентрация наноструктур в экспериментально полученных гетероструктурах Ge/Si. Поэтому возникновение разупорядоченных областей в объеме наноструктур, приводящее к деградации их оптоэлектронных свойств, маловероятно.

2. Упругие деформации кристаллической решетки, вызванные образованием РО, из-за малой величины ($\sim 0.7 \times 10^{-2}$ вблизи РО) слабо влияют на деформации вокруг наноструктур Ge/Si ($\sim 4.2 \times 10^{-2}$) и, как следствие, на определяемые ими оптоэлектронные свойства (спектр энергии носителей заряда и др.).

3. Концентрация возникших в каскадах атомных смещений РО при флуенсах нейтронов $10^{11} - 10^{15} \text{ см}^{-2}$ составляет $10^{10} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Электрические поля множества РО оказывают влияние на 4% наноструктур Ge/Si (от их полного числа в многослойной гетероструктуре) при флуенсе нейтронов 10^{14} см^{-2} , доля наноструктур возрастает до 40% при возрастании флуенса до 10^{15} см^{-2} .

4. Электрическое поле РО изменяет положение дна зоны проводимости и потолка валентной зоны в гетероструктурах с наноструктурами Ge/Si.

Вместе с уровнями разрешенных зон на величину разности потенциалов между РО и невозмущенным кристаллом смешаются и уровни размерного квантования энергии наноструктур, расположенных в радиусе 100–150 нм от РО. Это приведет к изменению энергии оптических переходов в наноструктурах вблизи РО на величину до 0.17–0.24 эВ.

5. При образовании РО в запрещенной зоне кремния возникает спектр уровней радиационных дефектов (дивакансий, комплексов точечный дефект–атом примеси). Их положение таково, что возможен обмен носителями заряда посредством туннелирования между уровнями дефектов и разрешенными зонами энергии (или уровнями размерного квантования) наноструктур Ge/Si, находящихся в радиусе около 10 нм от РО. Этот процесс может сопровождаться безызлучательной рекомбинацией носителей заряда через уровни радиационных дефектов и деградацией оптоэлектронных свойств гетероструктур.

6. Электрическое поле РО создает в зоне проводимости барьер для электронов и “яму” для дырок в валентной зоне и, как следствие, области обеднения электронами и обогащения дырками. Поэтому вблизи наноструктур, находящихся в радиусе 100–150 нм от РО, изменяется концентрация носителей заряда в зонах и эффективность их захвата в наноструктуры. Электрическое поле и рекомбинация носителей заряда на радиационных дефектах РО вызывает диффузионно-дрейфовое перераспределение носителей заряда в ОПЗ РО. В результате изменяются и абсолютная концентрация, и соотношение концентраций электронов и дырок вблизи наноструктур Ge/Si, находящихся в ОПЗ РО. Изменения концентрации носителей заряда вблизи РО повлекут за собой изменения интенсивности оптических переходов в наноструктурах, попавших в их ОПЗ.

Для дальнейшего уточнения сделанных в работе теоретических оценок целесообразно рассмотреть диффузионное перераспределение радиационных точечных дефектов в объеме наноструктур и вокруг них с учетом действующих в гетероструктуре полей упругих напряжений. Следует учесть, что рост наноструктур Ge(Si)/Si(001) происходит когерентно, без образования дефектов кристаллической структуры на границе раздела, поэтому притянутые к ней радиационные дефекты будут рекомбинировать только между собой или образовывать вблизи нее устойчивые комплексы дефектов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа частично поддержана грантом Российского научного фонда № 18-13-00066.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасименко Н.Н., Смирнов Д.И. // Нано- и микро-системная техника. 2008. № 9. С. 2.
2. Sobolev N.A. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. № 2. С. 182.
3. Козлов В.А., Козловский В.В. // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35. № 7. С. 769.
4. Ермолов П., Карманов Д., Лефлат А., Мананков В., Меркин М., Шабалина Е. // Физика и техника полупроводников. 2002. Т. 36. № 10. С. 1194.
5. Новиков В.А., Пешев В.В. // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32. № 4. С. 411.
6. Двуреченский А.В., Якимов А.И. // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35. № 9. С. 1143.
7. Якимов А.И., Двуреченский А.В., Никифоров А.И., Чайковский С.В., Тийс С.А. // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. № 11. С. 1383.
8. Новиков А.В., Яблонский А.Н., Платонов В.В., Оболенский С.В., Лобанов Д.Н., Красильник З.Ф. // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. № 3. С. 346.
9. Красильник З.Ф., Кудрявцев К.Е., Качемцев А.Н., Лобанов Д.Н., Новиков А.В., Оболенский С.В., Шенгуров Д.В. // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45. № 2. С. 230.
10. Larsson M., Elfving A., Ni W.X., Hansson G.V., Holtz P.O. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 195319. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.195319>
11. Miesner C., Rothig O., Brunner K., Abstreiter G. // Physica E. 2000. V. 7. P. 146.
12. Marcinkevicius S., Sigert J., Leon R., Cechayicius B., Magness B., Taylor W., Lobo C. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 235314. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.235314>
13. Байдусь Н.В., Вихрова О.В., Звонков Б.Н., Мальшева Е.И., Труфанов А.Н. // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49. № 3. С. 370.
14. Игнатъев И.В., Козин И.Э. Динамика носителей в полупроводниковых квантовых точках. СПб, 2005. 126 с.
15. Артемьев В.А., Михнович В.В. // Физика и техника полупроводников. 1986. Т. 20. № 1. С. 167.
16. Скупов А.В. // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49. № 5. С. 634.
17. National Nuclear Data Center (NNDC). <http://www.nndc.bnl.gov>
18. Васильев А.В., Изтелеулов М.И., Смагулова С.А., Смирнов Л.С. // Физика и техника полупроводников. 1985. Т. 19. № 11. С. 2073.
19. Ландау Л.Д., Теоретическая физика. В 10-ти томах. Т. VII. Теория упругости. 4-е изд. М.: Наука, 1987. 248 с.
20. Францевич И.Н. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справочник. Киев: Наукова Думка, 1982. 286 с.
21. Nenashv A.V., Dvurechenskii A.V. // ЖЭТФ. 2000. V. 91. № 3. P. 497.
22. Pearson G.S., Faux D.A. // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. № 2. P. 730. <https://doi.org/10.1063/1.373729>
23. Якимов А.И., Двуреченский А.В., Блошкин А.А., Ненашев А.В. // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83. № 4. С. 189.
24. Двуреченский А.В., Якимов А.И., Ненашев А.В., Зиновьева А.Ф. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 1. С. 60.
25. Талочкин А.Б., Чистохин И.Б. // ЖЭТФ. 2011. Т. 140. № 3. С. 583.
26. El Kurdi M., Sauvage S., Fishman G., Boucaud P. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 195327. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.195327>
27. Leon R., Swift G.M., Magness B., Taylor W.A., Tang Y.S., Wang K.L., Dowd P., Zhang Y.H. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 2074. <https://doi.org/10.1063/1.126259>

Disordered Regions Influence on Optoelectronic Properties of Heterostructures with Ge/Si Nanoislands Irradiated by Fast Neutrons

A. V. Skupov^{1, *}, S. V. Obolenskiy^{1, 2}

¹Russian Federal Nuclear Center – All-Russian Research Institute of Experimental Physics”
“Research Institute of Measuring Systems named after Yu. Ye. Sedakov”, Nizhny Novgorod, 603951 Russia

²Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

*e-mail: skav10@mail.ru

It is presented, that concentration of disordered regions (radiation defects clusters) formed during irradiation of semiconductors by neutrons of fluence 10^{13} – 10^{15} cm⁻², is just an order less than volume concentration of Ge/Si nanoislands in modern multilayered heterostructures having their planar arrays. Elastic strain of crystal lattice around disordered regions is several times less than the elastic strain around of Ge/Si nanoislands defining their optoelectronic properties. Irradiation of modern heterostructures by neutrons of fluence 10^{15} cm⁻² causes that up to 40% of nanoislands are within the range of volume charge set resulted from disordered regions. It is concluded, that degradation of optoelectronic properties of heterostructures with Ge/Si nanoislands irradiated by neutrons is mostly caused by influence on charge carrier kinetics close to nanoislands of radiation defects energy levels in band gap and electric field set of disordered regions.

Keywords: optoelectronic device, heterostructure, nanoislands Ge/Si, radiation hardness, neutron irradiation, radiation defect, disordered region.

УДК 537.533

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ТЕРМОДАТЧИК НА ОСНОВЕ МОНОКРИСТАЛЛА Si(111), ИМПЛАНТИРОВАННОГО С РАЗНЫХ СТОРОН ИОНАМИ P⁺ И В⁺

© 2020 г. А. С. Рысбаев^{a, *}, М. Т. Нормурадов^{b, **}, А. М. Рахимов^a,
З. А. Турсунметова^c, А. К. Ташатов^b

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

^bКаршинский государственный университет, Карши, 180103 Узбекистан

^cНаучно-исследовательский институт физики полупроводников и микроэлектроники
Национального университета Узбекистана, Ташкент, 100057 Узбекистан

*e-mail: rysbaev@mail.ru

**e-mail: m.normurodov@mail.ru

Поступила в редакцию 11.01.2020 г.

После доработки 04.02.2020 г.

Принята к публикации 07.02.2020 г.

Проанализированы характеристики существующих датчиков температуры на основе монокристаллов кремния, установлены причины ограничения верхнего предела измерения температуры. Для повышения чувствительности, расширения диапазона измеряемых температур и получения линейной выходной характеристики датчика температуры предложено провести поэтапную имплантацию ионов P⁺ и В⁺ с понижением энергии в разные стороны кристалла Si(111) с последующим кратковременным термическим, лазерным отжигом и ИК-излучением после каждой стадии ионной имплантации. Изучены профили распределения атомов P и В, имплантированных в Si с постепенным уменьшением энергии. Исследовано влияние последующего термического отжига и ИК-излучения на профили распределения атомов и характеристики термодатчика. В работе создан *p-i-n*-диод с высокой концентрацией электрически активных атомов ($N_p = 10^{21} \text{ см}^{-3}$, $N_B = 2 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$), практически со ступенчатым распределением атомов P и В и резкой границей *p-i* и *i-n*-областей, обладающий высокой термочувствительностью (2.3 мВ/К) в широком диапазоне температур 20–550 К.

Ключевые слова: термодатчик, кремний, ионная имплантация, монокристалл, термический отжиг, химическое взаимодействие.

DOI: 10.31857/S102809602011014X

ВВЕДЕНИЕ

Особая чувствительность свойств полупроводниковых материалов к наличию незначительных примесей, температуре, давлению, воздействию электромагнитного излучения и т.д. широко используется при создании различных типов датчиков [1–3]. Термочувствительные элементы на основе кремния были получены в ряде работ [3–6]. В частности, исследованиями электрофизических свойств кремния, диффузионно-легированного марганцем показана [6] возможность получения материала с высокой термочувствительностью. Однако, как в [6], так и в других известных нам работах [7–9], где получали и изучали датчики температуры на основе кремния, говорится о структурах, способных измерять температуру объектов лишь до 350–380 К. Это связано с тем, что при указанных температурах происходит

ионизация примесных атомов и при более высоких температурах наступает собственная проводимость кремния. Другим недостатком термоэлементов на основе Si является нелинейность их температурной характеристики.

Целью данной работы является разработка высокочувствительного датчика температуры на основе монокристалла Si(111), с линейной выходной характеристикой в широкой области температур. Для создания такого датчика нами были выбраны *p-i-n*-структуры.

Для создания *p-i-n*-структур обычно используются следующие технологические методы: эпитаксиально-диффузионный, двухсторонне-эпитаксиальный и двухсторонне-диффузионный методы [10].

При изготовлении полупроводниковых приборов в зависимости от типа легирующей приме-

си и используемой технологии в структурах образуются различные дефекты, ухудшающие качество диодов и их пробойные характеристики. Кроме того, при использовании высокотемпературных технологий, какими являются эпитаксиальные и диффузионные технологии создания $p-i-n$ -структур, возможна активация примесей исходного материала, например, атомов Na, которые могут создавать быстрые состояния, разнообразные ловушки [11], макроскопические флуктуации, ведущие к появлению хвостов плотности состояний [12], или же крупные неоднородности (при больших концентрациях порядка 10^{13} см^{-2}) [13, 14]. Если волновые функции подобных состояний перекрываются, между ними становится возможным туннелирование. При высоких температурах возможно также тепловое возбуждение до края подвижности.

Поэтому для получения $p-i-n$ -структуры мы выбрали метод ионной имплантации, не подвергающий образец высокотемпературному прогреву. Перед нами стояла задача создать термодатчик, удовлетворяющий следующим требованиям:

- 1) малые габариты;
- 2) высокая температурная чувствительность;
- 3) широкий диапазон измеряемых температур;
- 4) линейность температурной характеристики выходного сигнала датчика.

Последнее требование было связано с необходимостью использования датчика в качестве первичного прибора в составе системы для автоматического регулирования температуры технологических процессов. Выполнение этого требования обеспечивало универсальность датчика для использования в различных технологических процессах.

МЕТОДИКА

Для получения датчика, удовлетворяющего вышеуказанным требованиям, необходимо было обеспечить максимальную степень легирования p - и n -слоев и создать резкие границы $p-i$ и $i-n$ -переходов. Для получения таких резких границ переходов нами проводилась имплантация ионов P^+ и B^+ в разные стороны очищенных монокристаллов Si(111). Эксперименты проводились с образцами Si(111) p -типа с удельным сопротивлением $\rho = 3000$ и $6000 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ толщиной от 0.1 до 1 мм. При этом наиболее хорошие характеристики были получены при использовании образцов Si толщиной 0.1 мм.

Исходные образцы Si(111) перед проведением процесса ионной имплантации тщательно очищались термическим прогревом в два этапа: длительно при $T = 1200 \text{ К}$ и кратковременно при $T = 1500 \text{ К}$, а также разработанным авторами [15] новым способом вакуумной очистки поверхности Si, кото-

рый заключается в создании в приповерхностной области геттерирующего слоя имплантацией ионов Ва или щелочных элементов с низкой энергией (до 5 кэВ) и последующим удалением геттерного слоя кратковременным высокотемпературным прогревом. Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумном приборе с трехсетчатым сферическим энергоанализатором с тормозящим полем, позволяющим исследовать состояние поверхности пленок методами: электронной оже-спектроскопии (ЭОС), спектроскопии характеристических потерь энергии (СХПЭЭ), фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) и дифракции быстрых электронов (ДБЭ), а также проводить различные технологические операции: термический прогрев, электронную бомбардировку, ионное травление поверхности, лазерный отжиг, ионную имплантацию. Экспериментальные измерения проводились в вакууме $\sim 10^{-7} \text{ Па}$, создаваемым системой безмасляной откачки. Разброс энергии электронов в режиме ЭОС, СХПЭЭ и ДМЭ не превышал 0.1 эВ. Плотность электронного тока варьировалась в пределах 10^{-8} – $10^{-6} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$. Чувствительность оже-спектрометра составляла $\sim 10^{11} \text{ ат.} \cdot \text{см}^{-2}$. Спектры ФЭС получали при энергии фотонов 10.8 эВ. Имплантация ионов P^+ и B^+ проводилась на стандартной установке типа “Иона” в вакууме 10^{-5} Па при комнатной температуре мишени.

Для создания p и n -слоев в кремнии проводили имплантацию ионов P^+ и B^+ и последующий отжиг. Профили распределения атомов P и B по глубине рассчитывали методом количественной оже-электронной спектроскопии с учетом коэффициентов элементной оже-чувствительности с матричными поправками [16]. При этом послышное травление проводилось ионами Ar^+ с энергией 1.5 кэВ, падающими под углом 15° к поверхности. Скорость травления составляла 3–4 Å/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены профили распределения атомов бора, имплантированных в Si(111) с энергией $E_0 = 1 \text{ кэВ}$, полученные после термического и лазерного отжига ионно-имплантированных образцов Si.

Термический отжиг при $T = 900 \text{ К}$ образцов Si(111), имплантированных ионами B^+ с $E_0 = 1 \text{ кэВ}$ позволяет отжечь дефекты и получить в приповерхностной области образца монокристаллическую пленку силицида бора SiB_3 толщиной $\sim 40 \text{ Å}$ (рис. 1). Импульсный лазерный отжиг Si(111), имплантированного ионами B^+ при $W = 1.0 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ позволяет получить гетероструктурный переход SiB_3-Si с более резкой границей раздела. Для разложения химического соединения SiB_3 и полной

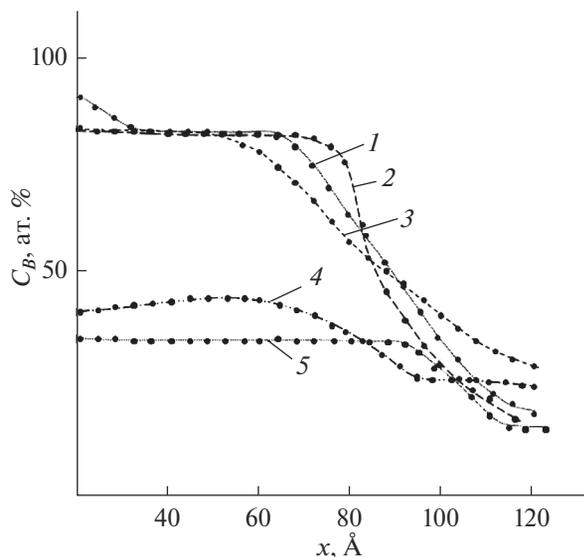


Рис. 1. Концентрационные профили распределения атомов В, имплантированных в Si(111) с $E_0 = 1$ кэВ, полученные после термического отжига при различных T , К: 300 (1); 900 (2) и 1200 (3) и лазерного отжига с плотностью энергии W , Дж \cdot см $^{-2}$: 1.0 (4) и 3.0 (5).

электрической активации оставшихся атомов В $^{+}$ необходим термический прогрев при $T = 1200$ К или лазерный отжиг с плотностью энергии $W = 3$ Дж \cdot см $^{-2}$. Отметим, что после лазерного отжига ионно-имплантированных образцов образуется переход $n^- - p$ в случае Р и $p^+ - p$ в случае В. Кроме того, нами также были исследованы профили распределения атомов Р и В, имплантированных в Si(111) с большей энергией 10, 20 и 80 кэВ. В этом случае отжиг ионно-имплантированных образцов проводили термическим прогревом и импульсным инфракрасным (ИК) излучением с длиной волны $\lambda = 1$ мкм и длительностью импульсов \sim единиц микросекунд.

На рис. 2 и 3 показано как трансформируются профили распределения имплантированных с разной энергией атомов Р и В в результате термического и ИК-отжига. Как видно из приведенных рисунков, отжиг ИК-излучением также как и лазерный отжиг позволяет получить более резкие профили имплантированных атомов, чем термический отжиг.

Проведенные нами ранее исследования поведения атомов Р и В, имплантированных в Si (111) с низкой энергией (<5 кэВ) и большой дозой ($D \geq 10^{17}$ см $^{-2}$) показали, что большая часть внедренных атомов вступает в химическое соединение с атомами кремния, а последующий кратковременный термический отжиг при $T = 900$ К приводит к образованию фосфида кремния и силицида бора [17].

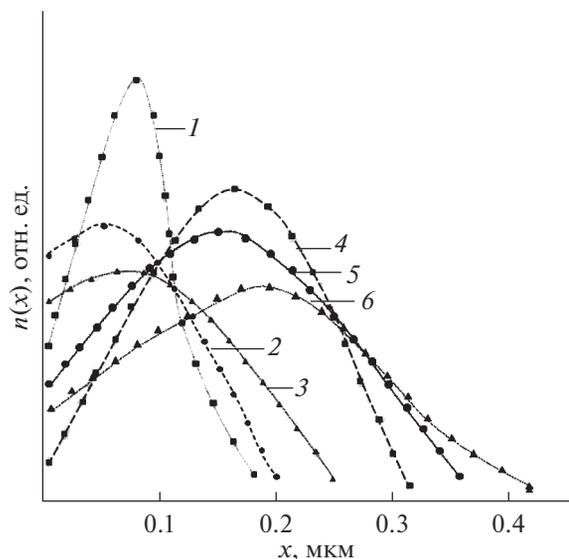


Рис. 2. Профили распределения атомов Р, имплантированных в Si(111) с $E_0 = 20$ кэВ (1): после ИК-отжига (2), термического отжига при $T = 1200$ К (3) и с $E_0 = 80$ кэВ (4): после ИК-отжига (5) и термического отжига при $T = 1200$ К (6).

Очевидно, что при энергиях ионов порядка десятков кэВ и больших дозах облучения концентрация примесных атомов значительно меньше концентрации атомов Si. Однако это не означает, что химическое взаимодействие между атомами невозможно. На основе анализа профилей распределения атомов Р и В, имплантированных с большой дозой облучения $D \approx 10^{17}$ см $^{-2}$ с различной энергией до и после отжига ИК-излучением,

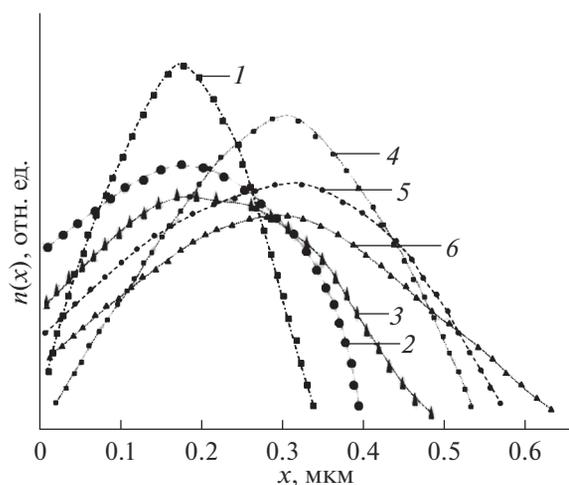


Рис. 3. Профили распределения атомов В, имплантированных в Si (111) с $E_0 = 20$ кэВ (1): после ИК-отжига (2), термического отжига при $T = 1100$ К (3) и с $E_0 = 80$ кэВ (4): после ИК-отжига (5), термического отжига при $T = 1100$ К (6).

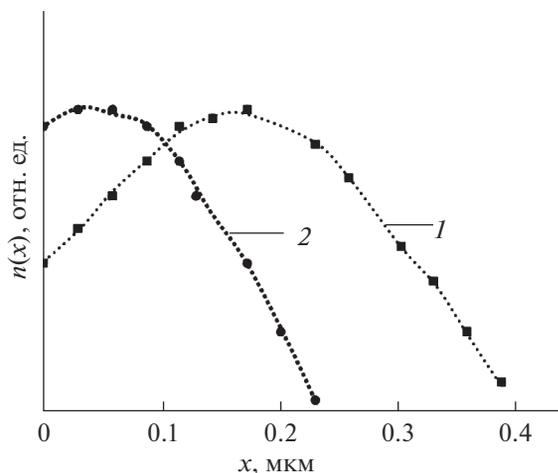


Рис. 4. Профили распределения атомов Р, имплантированных в Si(111) с $E_0 = 80$ кэВ и $D = 1.8 \times 10^{16}$ см $^{-2}$ (1), $E_0 = 20$ кэВ и $D = 1.8 \times 10^{15}$ см $^{-2}$ (2).

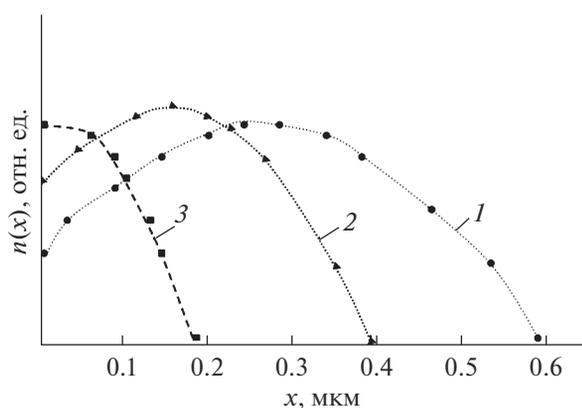


Рис. 5. Профили распределения атомов В, имплантированных в Si(111) с $E_0 = 80$ кэВ и $D = 0.9 \times 10^{16}$ см $^{-2}$ (1), $E_0 = 25$ кэВ и $D = 3 \times 10^{15}$ см $^{-2}$ (2), $E_0 = 10$ кэВ и $D = 1.8 \times 10^{15}$ см $^{-2}$.

нами были определены оптимальные энергии, дозы облучения и условия последующего отжига для получения максимально возможной концентрации электрически активных примесей Р и В с равномерным их распределением по глубине образца. Было установлено, что для получения равномерного распределения атомов Р в Si(111) необходимо провести последовательную имплантацию ионов Р $^+$ сначала с энергией $E_0 = 80$ кэВ и дозой $D = 1.8 \times 10^{16}$ см $^{-2}$ (рис. 4), а затем с $E_0 = 20$ кэВ и $D = 1.8 \times 10^{15}$ см $^{-2}$. Отжиг ИК-излучением следует проводить после каждой стадии ионной имплантации.

В случае же бора нами установлено, что оптимальными условиями имплантации и отжига яв-

ляются следующие: сначала имплантация ионов В $^+$ с $E_0 = 80$ кэВ и $D = 0.9 \times 10^{16}$ см $^{-2}$, затем с $E_0 = 20$ кэВ и $D = 3 \times 10^{15}$ см $^{-2}$ и, наконец, с $E_0 = 10$ кэВ и $D = 1.8 \times 10^{15}$ см $^{-2}$, отжиг ИК-излучением также следует проводить после каждого этапа ионной имплантации (рис. 5).

Как видно из приведенных рис. 4 и 5, проведение ионной имплантации и последующего отжига описанным выше способом позволяет получить практически равномерное распределение атомов Р в слое толщиной $x \approx 0.4$ мкм, а атомов В — в слое с $x \approx 0.6$ мкм.

Очевидно, что отжиг дефектов (термическим прогревом или лазерным, или ИК-излучением) наряду с изменением профилей распределения атомов Р и В должен приводить к изменению электронной структуры приповерхностной области ионно-имплантированного Si (111).

Выбранные режимы ионной имплантации и последующего отжига для электрической активации обеспечивали получение ступенчатого распределения атомов Р и В, а также резкую границу раздела между примесной и базовой областью Si. Оценка концентрации электрически активных атомов методом электронной оже-спектроскопии показывает, что $N_P = 10^{21}$ см $^{-3}$, а $N_B = 2 \times 10^{21}$ см $^{-3}$. Аналогичные результаты получаются, если после каждого этапа ионного легирования проводить отжиг импульсным лазерным излучением с плотностью энергии $W = 3$ Дж · см $^{-2}$ (длина волны $\lambda = 1.06$ мкм, длительность импульсов ~ 10 наносекунд). Таким образом, в результате подобной ионной имплантации удается получить $p-i-n$ -структуру с большой концентрацией электрически активных примесей и резкой границей между $p-i$ и $i-n$ -областями Si. Отметим, что большая концентрация носителей в p и n -областях Si необходима также для того, чтобы сгладить температурную зависимость контактной области приборов на основе $p-i-n$ -перехода. Исследование методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ) кристаллической структуры поверхностей Si (111) после проведения указанной выше ионной имплантации и последующего отжига показало, что обе поверхности $p-i-n$ -перехода имеют монокристаллическую структуру. Следует указать, что для создания термочувствительных структур на основе $p-n$ -перехода широко используется следующие методы: 1) диффузионный способ, заключающийся в проведении термической диффузии примесей акцепторного и донорного типа в монокристаллы Si [18]; 2) эпитаксиальное наращивание слоев кремния из газовой фазы в среде, обогащенной примесями акцепторного или донорного типа [19]; 3) эпитаксиально-диффузионный способ, заключающийся в сочетании термической диффузии примеси с эпитаксиальным наращиванием p - и n -областей [9].

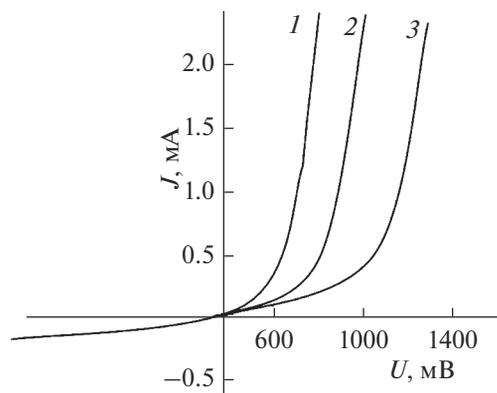


Рис. 6. Вольтамперные характеристики $p-i-n$ -диода, полученные при различных T , К: 100 (1), 200 (2), 300 (3).

Анализ возможностей этих методов получения $p-n$ -структур показывает, что в первом способе процесс термической диффузии осуществляется при достаточно высоких температурах, что приводит к размытию $p-i$ и $i-n$ -областей, а также к загрязнению их чужеродными примесями. Это отражается на характеристиках термодатчика: снижается линейность температурной зависимости и сужается диапазон измеряемых температур.

Метод двухстороннего выращивания эпитаксиальных слоев p - и n -кремния позволяет получать $p-i$ и $i-n$ -переходы с минимальной концентрационной шириной, ровную границу фронта и сравнительно равномерное распределение примеси по всей поверхности высоколегированного слоя [19]. Однако возможна диффузия легирующих примесей из эпитаксиальных слоев в подложку. Толщина диффузионных слоев составляет ~ 1 мкм.

При использовании эпитаксиально-диффузионного метода [20], сочетающего процессы эпитаксиального наращивания с термической диффузией примеси из газовой фазы, удастся несколько улучшить характеристики приборов по сравнению с рассмотренными выше двумя способами. Однако данным методом не удастся получить очень высокие концентрации активных примесей, границы переходов оказываются недостаточно резкими, что сказывается на чувствительности датчика и диапазоне измеряемых температур. Кроме того, данный способ требует использования дорогостоящего оборудования для проведения эпитаксии.

Таким образом, полученная нами $p-i-n$ -структура, представляющая собой диод с дырочной проводимостью базовой i -области, лишена многих недостатков, присущих датчикам температуры, полученных вышеуказанными, традиционными способами.

Для изучения вольтамперных характеристик $p-i-n$ -диода на обе поверхности кристалла нано-

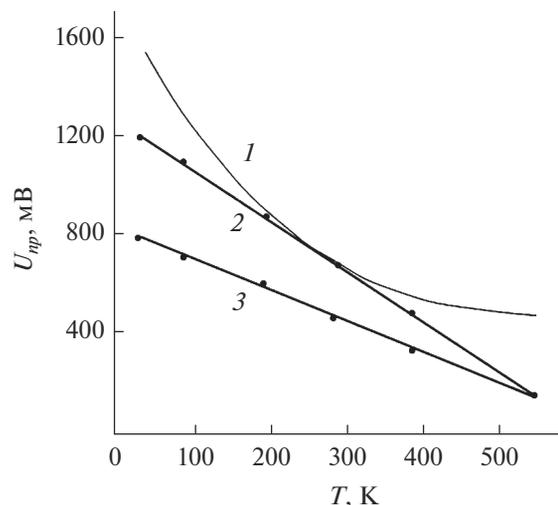


Рис. 7. Зависимости прямого падения напряжения на $p-i-n$ -переходе от температуры прогрева для Si (111) с удельным сопротивлением $\rho = 6000$ Ом \cdot см (2) и 3000 Ом \cdot см (3), полученные после имплантации ионов и отжига. Кривая 1 получена без проведения отжига.

силились металлические контакты. Металлизация поверхности диода проводилась методом вакуумного осаждения атомов Ti и Ni в условиях высокого вакуума при температуре подложки $T = 600$ К. Причем сначала осаждались атомы Ti, а затем Ni. Толщина пленок TiNi на поверхностях $p-i-n$ -структуры составляла 100–200 Å.

Вольтамперные характеристики полученного нами $p-i-n$ -диода, определенные при разных температурах, имеют традиционную форму, характерную для диодных структур, и прямое падение напряжения на $p-i-n$ -структуре зависит от температуры диода (рис. 6).

Изучение зависимости прямого падения напряжения $U_{пр}$ от температуры в процессе формирования $p-i-n$ -структуры имплантацией ионов P и B в Si с постепенным уменьшением энергии и дозы ионов и проведением импульсного отжига показало, что после проведения первого этапа ионной имплантации зависимость $U_{пр} = f(T)$ является не линейной (кривая 1, рис. 7). В результате проведения второго этапа ионной имплантации и отжига зависимость $U_{пр} = f(T)$ становится линейной в области низких температур (≤ 250 К), а после проведения третьего этапа ионной имплантации и отжига эта зависимость становится линейной во всем диапазоне изменения температуры (рис. 7).

$U_{пр} = f(T)$ -зависимости получены при пропускании через $p-i-n$ -структуру тока $I_n = 1$ мА, причем $I_n = \text{const}$ (режим стабилизации тока). Как видно из рис. 7, рабочая характеристика датчика также зависит от удельного сопротивления ис-

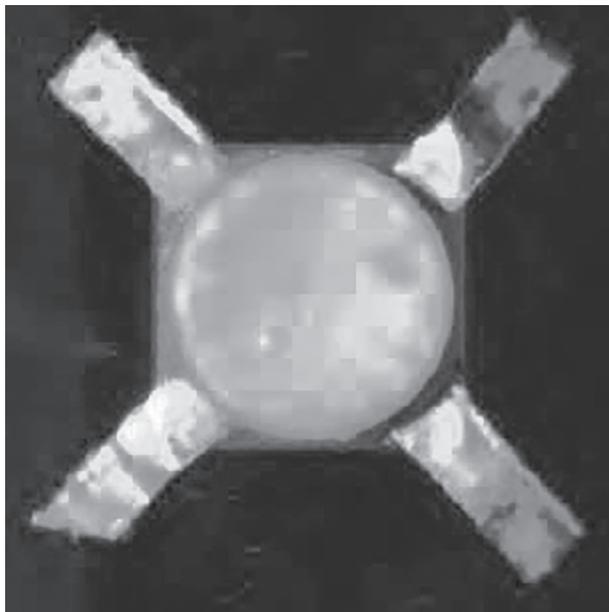


Рис. 8. Диод с $p-i-n$ -переходом.

ходного кремния, т.е. определяется процессами в базовой области $p-i-n$ -диода. С уменьшением p исходного кремния чувствительность датчика несколько понижается. Картина термочувствительного элемента показана на рис. 8.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что имплантацией ионов Р и В в разные стороны монокристалла Si(111) с последовательным понижением энергии и дозы облучения и проведением после каждой стадии имплантации импульсного инфракрасного или лазерного отжига с длиной волны $\lambda = 1$ мкм возможно создание равномерного ступенчатого распределения атомов Р и В и формирование $p-i-n$ -структуры с резкой границей раздела $p-i$ и $i-n$ -переходов с высокой концентрацией электрически активных атомов. Наилучшие результаты были получены при имплантации ионов P^+ сначала с энергией $E_0 = 80$ кэВ и дозой $D = 1.8 \times 10^{16}$ см $^{-2}$, а затем с $E_0 = 20$ кэВ и $D = 1.8 \times 10^{15}$ см $^{-2}$, ионов B^+ — с $E_0 = 80$ кэВ и $D = 0.9 \times 10^{16}$ см $^{-2}$, затем с $E_0 = 25$ кэВ и $D = 3 \times 10^{15}$ см $^{-2}$ и $E_0 = 10$ кэВ, $D = 1.8 \times 10^{15}$ см $^{-2}$.

Таким образом, приведенные выше технологические режимы ионной имплантации, импульсного инфракрасного и лазерного отжига являются оптимальными для получения термодатчика, обладающего следующими параметрами:

1) диапазон измеряемых температур — от 20 до 550 К. Во всем диапазоне зависимость $U_{пр} = f(T)$ — линейная;

2) температурная чувствительность составляет 2.3 мВ \cdot К $^{-1}$;

3) ток питания варьируется от 100 мкА до 1 мА.

4) инерционность не превышает 10 мсек.

Установлено, что наиболее хорошие характеристики получаются при использовании образцов Si толщиной 0.1 мм. С уменьшением удельного сопротивления исходного кремния температурная чувствительность $p-i-n$ -структуры снижается.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке фундаментального гранта Ф-2-31 республики Узбекистан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юлдашев Ю.Ю., Рысбаев А.С., Хужаниязов Ж.Б., Рахимов А.М., РУз Патент IAP 04779, 2013.
2. Абдурахманов Б.М., Алиев Р. // Гелиотехника. 1998. № 4. С. 74.
3. Абдурахманов Б.М., Олимов Л.О. // Гелиотехника. 1998. № 5. С. 78.
4. Abdurahmanov B.M., Drachuk I.V., Sopen V.I., Akbarov Sh.K. // Uzbek journal of Physics. 2000. V. 2. № 1. P. 73.
5. Абдурахманов К.П., Витман Р.Ф., Гусева Н.Б., Куликов Г.С., Мелих Б.Т., Юсупова М.А. // ФТП. 1996. № 3. С. 392.
6. Rysbaev A.S., Khujaniyozov J.B., Bekpulatov I.R., Rakhimov A.M., Paradaev O.R. // J. Surface Invest.: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2017. V. 11. № 2. P. 474.
7. Орехов А.С. Структура пленок высшего силицида марганца по данным электронной микроскопии: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Москва: Институт Кристаллографии, 2017. 176 с.
8. Orekhov A.S., Kamilov T.S., Ibragimova B.V., Ivakin G.I., Klechkovskaya V.V. // Semiconductors. 2017. V. 51. № 6. P. 706.
9. А.с. 762253 (СССР) Способ получения $p-n$ -переходов на основе полупроводниковых соединений A^3B^5 /Физико-технический институт. Каримов А.В., Мирзабаев М. // БИ. 1980. № 4. С. 5.
10. Мирзабаев М.М., Расулов К., Комилов А., Юсупова Р.Д. // Гелиотехника, 2000. № 1. С. 91.
11. Di Maria D.J. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. P. 7251.
12. Harstein A., Fowler A.B. // J. Phys. 1975. V. 8. P. 249.
13. Bottoms W.R., Gurerman D. // J. Vac. Sci. and Technol. 1974. V.11. P. 965.
14. Ando T., Fowler A., Stern F. Electronic Properties of Two-Dimensional Systems. N.Y.: Tomas J. Watson Research Center, 1982. 415 p.
15. Rysbaev A.S., Khujaniyozov J.B., Rakhimov A.M., Bekpulatov I.R., РУз Патент IAP 05720, 2018.
16. Oura K., Lifshits V.G., Saranin A.A., Zotov A.V., Katayama M. // Surface Science an Introdiction. Berlin: Springer, 2003. P. 105.

17. Rysbaev A.S., Khujaniyazov J.B., Rakhimov A.M., Bekpulatov I.R. // Technical Physics. 2014. V. 59. № 10. P. 1526.
18. Orekhov A.S., Kamilov T.S., Orekhov Anton S., Arkharova N.A., Rakova E.V., Klechkovskaya V.V. // Nanotechnologies in Russia. 2016. V. 11. № 9–10. P. 610.
19. Сладков И.Б. Исследование процесса осаждения и свойств эпитаксиальных слоев кремния, легированных бором: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1971. 298 с.
20. Мирзабаев М.М., Расулов К. Динамические характеристики неоднородных полупроводниковых структур. Ташкент: Изд. Фан, 1995. С. 101.

High-Sensitive Thermal Sensor Based on Si(111) Single Crystal Implanted by P⁺ and B⁺ Ions in Different Sides

A. S. Rysbaev^{1,*}, M. T. Normuradov^{2,**}, A. M. Rakhimov¹, Z. A. Tursunmetova³, A. K. Tashatov²

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

²Karshi State University, Karshi, 180103 Uzbekistan

³Research Institute of Semiconductor Physics and Microelectronics at the National University of Uzbekistan, Tashkent, 100057 Uzbekistan

*e-mail: rysbaev@mail.ru

**e-mail: m.normurodov@mail.ru

The characteristics of available temperature sensors based on silicon single crystals have been analyzed; the reasons for the limited upper limit of temperature measurement have been established. To increase sensitivity, expand the range of measured temperatures and obtain a linear output characteristic of the temperature sensor, the authors propose to carry out stepwise implantation of P⁺ and B⁺ ions with energy decreasing into different sides of the Si(111) crystal followed by brief thermal, laser or IR irradiation after each stage of ion implantation. The distribution profiles of P and B atoms implanted into Si with a gradual decrease in energy has been studied. The effect of subsequent thermal and IR annealing on the atom distribution profiles and thermal sensor characteristics has been investigated. A *p-i-n* diode with a high concentration of electrically active atoms ($N_p = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $N_B = 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), with almost a stepwise distribution of P and B atoms and a sharp boundary between *p-i* and *i-n* regions has been created; the diode has high thermal sensitivity of 2.3 mV/K within the wide temperature range of 20–550 K.

Keywords: thermal sensor, silicon, ion implantation, single crystal, thermal annealing, chemical interaction.

УДК 533.924

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ПРИ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ ВБЛИЗИ ПОРОГА РАСПЫЛЕНИЯ

© 2020 г. С. П. Зимин^{a, b, *}, И. И. Амиров^{b, **}, В. В. Наумов^b, К. Е. Гусева^a

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

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

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

**e-mail: ildamirov@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.12.2019 г.

После доработки 04.02.2020 г.

Принята к публикации 06.02.2020 г.

Изучены процессы плазменного распыления эпитаксиальных пленок селенида свинца–олова вблизи порога распыления. Пленки $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.03, 0.07$) толщиной 0.5–2 мкм выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках $CaF_2/Si(111)$. Обработка осуществлялась в реакторе высокоплотной аргоновой плазмы ВЧ-индукционного разряда низкого давления при энергии ионов 20–25 эВ при характерных временах процесса 60–360 с. В результате плазменной обработки в течение длительного времени на поверхности наблюдалось образование полых металлических частиц нано- и субмикронных размеров. С помощью методов растровой электронной микроскопии показано, что латеральные размеры полученных структур, их форма и поверхностная плотность варьируются в широких интервалах и существенным образом зависят от времени плазменного распыления. Проведено сравнение особенностей плазменного распыления для исследуемых пленок и пленок бинарного соединения селенида свинца.

Ключевые слова: халькогениды свинца, молекулярно-лучевая эпитаксия, пленки, высокочастотная индукционная аргоновая плазма, плазменная обработка поверхности, пороговая энергия распыления.

DOI: 10.31857/S1028096020090216

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время особый интерес к бинарным и тройным соединениям на основе халькогенидов свинца связан с их уникальными возможностями перехода к квантово-размерным эффектам при относительно больших размерах структур (20–50 нм) [1]. Наноструктурированные системы на основе халькогенидов свинца являются основной частью современных инновационных приборов и устройств электроники, альтернативной энергетики, систем оптоэлектроники и нанoeлектроники [2]. В связи с этим актуальной становится проблема воспроизводимого и контролируемого формирования наноструктурированных поверхностей на основе полупроводниковых халькогенидных материалов. Применение плазменной обработки является одним из эффективных приемов модификации поверхности тонких пленок и объемных материалов [3]. В обзоре [4] показано, что сухой метод плазменного распыления позволяет целенаправленно управлять процессами роста наноструктур, контролировать их

размеры и форму при вариации режимов плазменного травления, в частности, путем изменения энергии бомбардирующих ионов. Исследования предыдущих лет, посвященные ионной бомбардировке поверхности халькогенидов свинца, основывались на использовании ионов в диапазоне энергий 200 эВ–100 МэВ [5–10 и др.], при этом недостаточно изученными остались механизмы модификации поверхности тонких полупроводниковых пленок при плазменной обработке в области малых энергий вблизи порога распыления. В работах [11–13] было установлено, что распыление поверхности многокомпонентных мишеней ионами малых энергий приводит к специфическим эффектам наноструктурирования обрабатываемых поверхностей, связанных с различным поведением химических элементов, входящих в состав сложных мишеней, при ионной бомбардировке. Так, в работе [13] при плазменной обработке эпитаксиальных пленок селенида свинца ионами аргона с энергией 25 эВ в течение 120–240 с описан необычный эффект формирования на поверхности пленок ансамблей полых

ограниченных свинцовых нано- и субмикронных частиц.

Целью настоящей работы является продолжение исследований в данном направлении с применением более сложного материала – пленок тройного твердого раствора селенида свинца–олова – в расширенном интервале длительности плазменной обработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были исследованы эпитаксиальные пленки тройного твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xSe$ с мольной долей $x = 0.03$ и $x = 0.07$. Пленки селенида свинца–олова были выращены авторами работы [14] при помощи метода молекулярно-лучевой эпитаксии на монокристаллических кремниевых подложках Si (111) с промежуточным буферным слоем из CaF_2 . Толщина пленок селенида свинца–олова составляла 0.5–2 мкм, а буферного слоя фторида кальция – 2–4 нм.

Плазменная обработка исследуемых образцов осуществлялась в реакторе высокоплотной аргонной Ag^+ плазмы высокочастотного (ВЧ) индукционного разряда (13.56 МГц) низкого давления. Подробное описание устройства и принципа работы установки представлено в работе [4]. Использование в эксперименте плазмы инертного газа обеспечивало физическое распыление поверхности образцов, исключая химическое травление. Основные параметры обработки были следующими: ВЧ-мощность индуктора 800 Вт, рабочее давление 0.08 Па, расход ионов $Ag^+ \sim 10 \text{ см}^3/\text{мин}$ (при нормальных условиях), предельный остаточный вакуум составлял 3×10^{-4} Па. Ионно-плазменное распыление осуществлялось при нулевой мощности смещения на электроде-подложкодержателе, что позволяло достичь минимальных значений энергий ионов аргона (20–25 эВ). Данные значения превышали рассчитанные по разным теоретическим моделям пороговые энергии распыления обрабатываемого материала (8–10 эВ) [15 и др.]. Длительность плазменной обработки варьировалась в пределах от 60 до 360 с.

Исследования морфологии поверхности распыляемых пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$ проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке Supra 40 (Carl Zeiss). Определение химического состава локальных областей осуществлялось при помощи энергодисперсионного рентгеновского микроанализа на приставке INCA Energy (Oxford Instruments).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поверхность эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.03$, $x = 0.07$) до проведения плазменного распыления (рис. 1а) имела однородный харак-

терный рельеф с треугольными ямками выхода дислокаций, природа которого описана в работе [16]. Пленки имели ориентацию [111] вдоль оси роста. Латеральные размеры ямок не превышали 100 нм. Важно отметить, что результаты плазменного травления пленок с $x = 0.03$ и $x = 0.07$ не выявили существенных количественных различий при описании происходящих процессов для двух исследуемых составов, поэтому приводимые ниже численные данные являются общими для всех исследуемых образцов.

Плазменная обработка при энергии ионов 20–25 эВ приводила к слабому распылению эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.03–0.07$), а также изменению морфологии их поверхности. На рис. 1б представлено РЭМ-изображение морфологии поверхности образца после плазменной обработки при минимальном времени 60 с, где отчетливо видно, что на поверхности пленки образовался ансамбль однородных квазисферических наночастиц, диаметр которых не превышал 40 нм. Плотность наноструктур составляла $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$. При увеличении времени процесса до 120 с (рис. 2а) на фоне ансамбля мелких наночастиц происходило формирование более крупных образований с латеральными размерами до 150 нм. Поверхностная плотность частиц всех размеров уменьшилась до $3.7 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. При увеличении времени обработки до 180 с (рис. 2б) большие структуры продолжали расти, достигали 350 нм, а их поверхностная плотность уменьшалась до значения $2.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Данная тенденция продолжалась и при последующих процессах распыления образца при характерных временах обработки 240 и 360 с. Морфология поверхности исследуемых пленок при данных временах травления представлена на рис. 3, где видно, что крупные образования продолжают увеличиваться, достигая размеров 1–2 мкм, в то время как их поверхностная плотность снижается. Для максимального времени травления 360 с плотность частиц составила $1.3 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$.

Анализ изображений, представленных на рис. 2, 3, показывает, что формируемые большие структуры демонстрируют полую структуру, причем увеличение длительности процесса плазменного травления способствует более явному проявлению пустот (полостей) в объеме субмикронных частиц. На рис. 4 представлено РЭМ-изображение типичных полых структур после распыления в течение 360 с. Толщина внешних стенок структур составляет 45–50 нм.

При плазменной обработке поверхности при энергии ионов вблизи порога распыления происходит как травление материала, так и рост новых образований. Причем процесс роста выше, чем

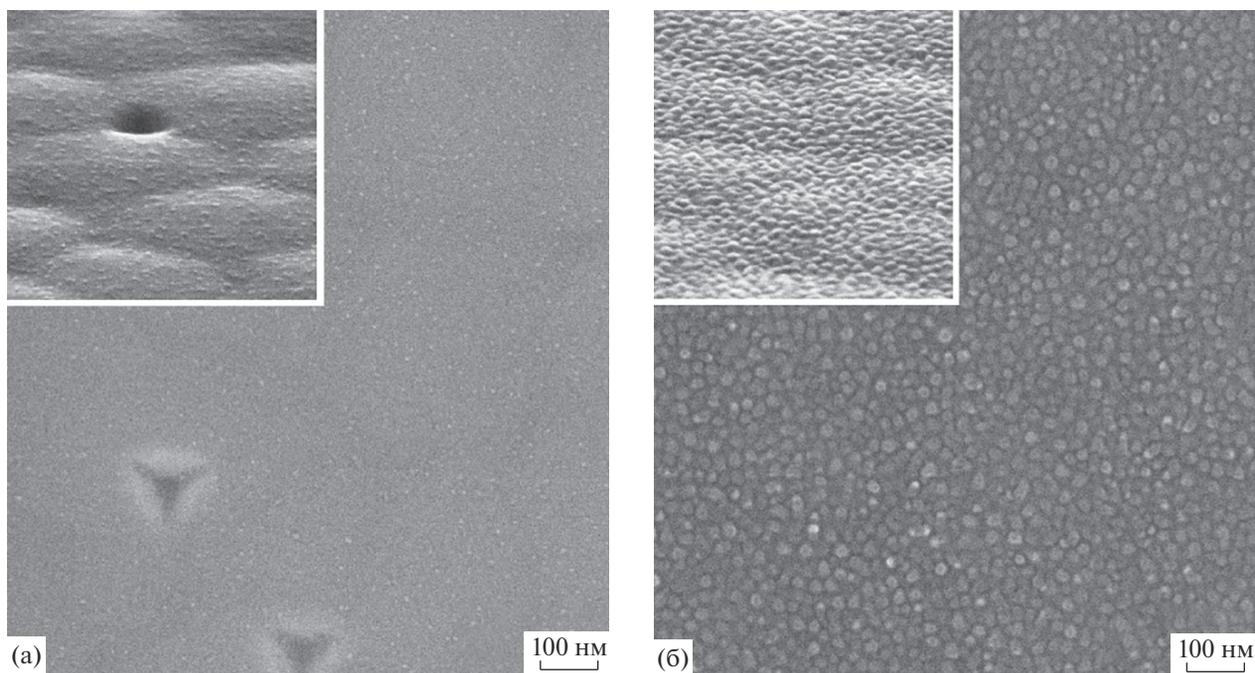


Рис. 1. Морфология поверхности пленки селенида свинца—олова ($x = 0.03$) в исходном состоянии (а) и после плазменной обработки в течение 60 с (б). На вставках показаны изображения с тем же увеличением при угле съемки 70° .

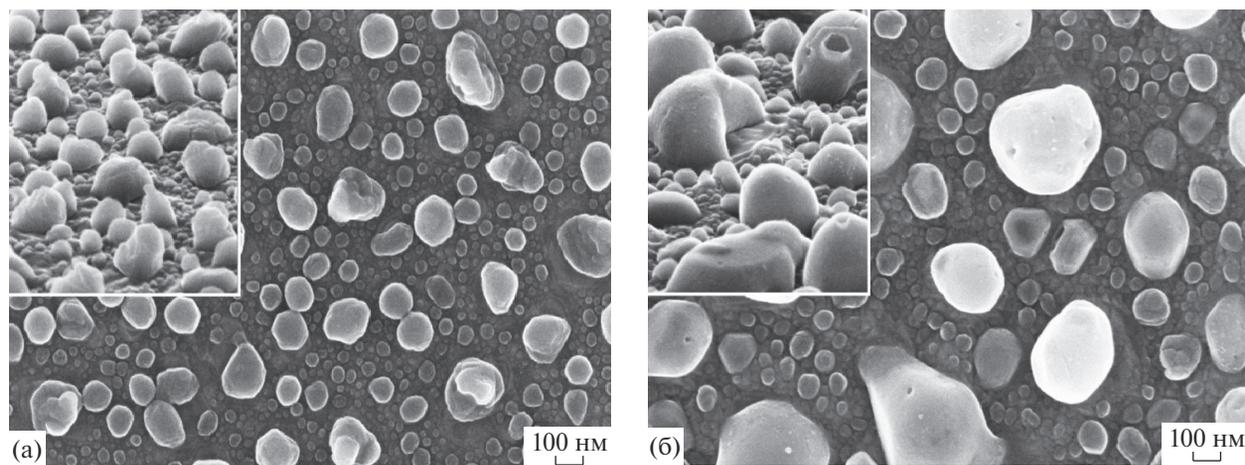


Рис. 2. Динамика изменения морфологии поверхности пленок селенида свинца—олова ($x = 0.03$) при плазменной обработке в течение 120 с (а), 180 с (б). На вставках показаны изображения с тем же увеличением при угле съемки 70° .

процесс травления. На рис. 5 показан вид поверхности на границе, не обработанной и обработанной частей поверхности пленки селенида свинца—олова ($x = 0.03$) после плазменной обработки в течение 180 с через маску. Из рисунка видно, что образующиеся крупные частицы существенно возвышаются над исходной поверхностью.

Для определения химического состава сформированных в результате эксперимента субмикронных частиц был проведен энергодисперсионный рентгеновский микроанализ локальных

областей. Особенности выполнения анализа описаны в работе [13]. На рис. 6 показаны места локального анализа химического состава на сколе образца с исходной пленкой и полый структуры. Время обработки составляло 240 с. Сравнение состава пленки и локального образования на поверхности показало, что в пленке, оставшейся после распыления, соотношение Pb/Se составляло 0.9, а в объеме субмикронных структур фиксировались только свинец (85.9 ат. %) и кислород (14.1 ат. %). Важно: селен в объеме субмикронных

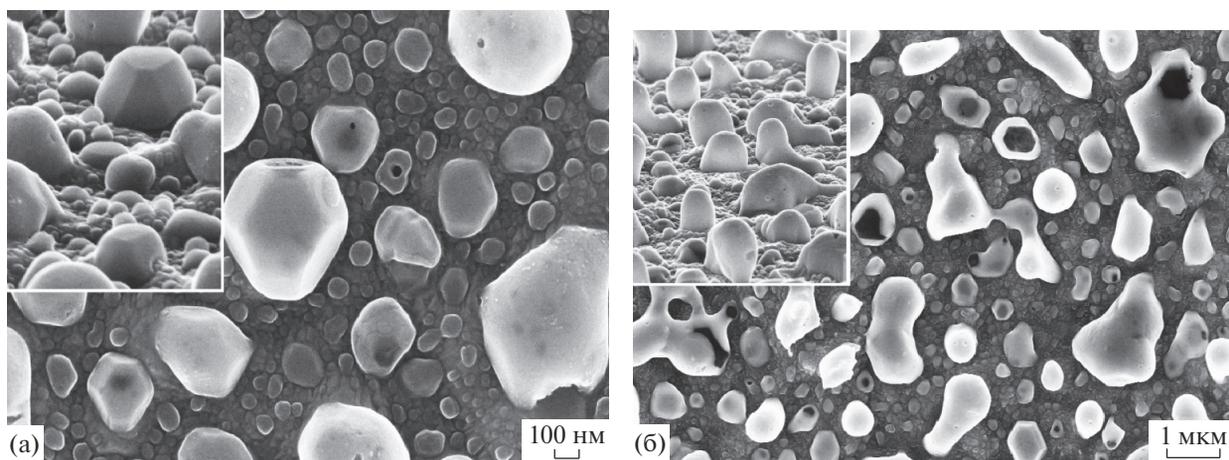


Рис. 3. Изменение морфологии поверхности пленок селенида свинца—олова ($x = 0.03$) при плазменной обработке в течение 240 с (а) и 360 с (б). На вставках показаны изображения с тем же увеличением при угле съемки 70° .

структур не обнаружен. Поэтому можно заключить, что полученные субмикронные образования являются в основном металлическими (Pb) полыми частицами с небольшим содержанием кислорода. Физическая модель появления таких полых металлических частиц была рассмотрена нами в [13].

Сопоставим результаты плазменного распыления для исследуемых в данной работе пленок селенида свинца—олова и для описанных в [13] пленок PbSe. Первое отличие заключается в меньших скоростях распыления для бинарного соединения, для которого скорости распыления составляли ~ 0.5 нм/с, что в 1.2–2 раза ниже значений для тройного твердого раствора. Это должно приводить к тому, что количество распыленного и участвующего в процессах роста поверхностных

структур материала для пленок селенида свинца—олова должно быть больше. Поэтому второе наблюдаемое отличие связано с разницей в количественных характеристиках образующихся выступов. Эти сведения для времени плазменной обработки 60–240 с представлены на рис. 7. На основании сравнения приведенных зависимостей можно сделать вывод об одинаковой тенденции изменения размеров и поверхностной плотности выступов при увеличении продолжительности плазменного распыления для пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.03–0.07$) и PbSe. При этом скорость роста крупных образований на поверхности PbSe существенно выше, чем на поверхности $Pb_{1-x}Sn_xSe$, что может объясняться наличием более летучего Sn в тройном соединении.

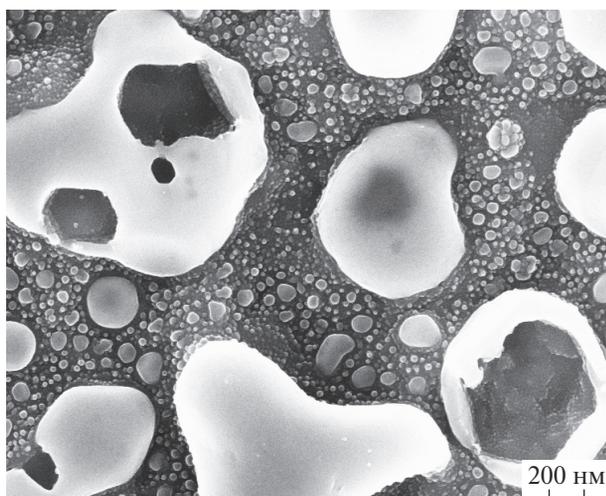


Рис. 4. Типичные полые структуры, формируемые при плазменной обработке пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.03$) в течение 360 с.

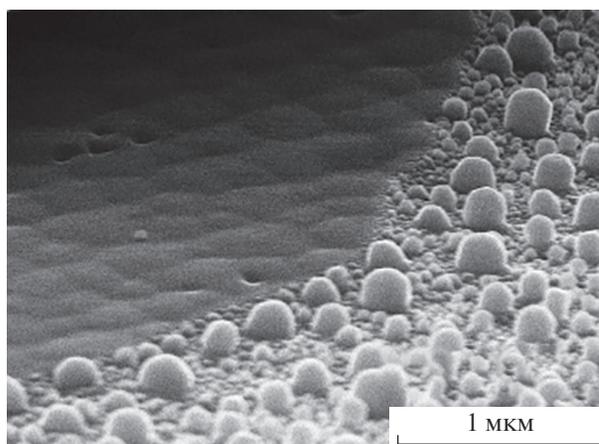


Рис. 5. Степень травления на границе “исходная пленка—область травления 180 с”. Слева поверхность образца, закрытая маской. Угол съемки 70° .

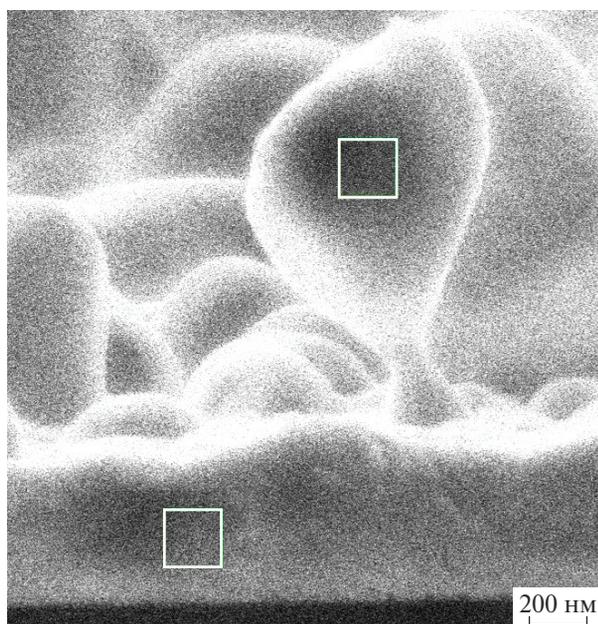


Рис. 6. Места локального анализа химического состава для исходного состояния (скол образца с $x = 0.07$) и полый структуры (время обработки 240 с).

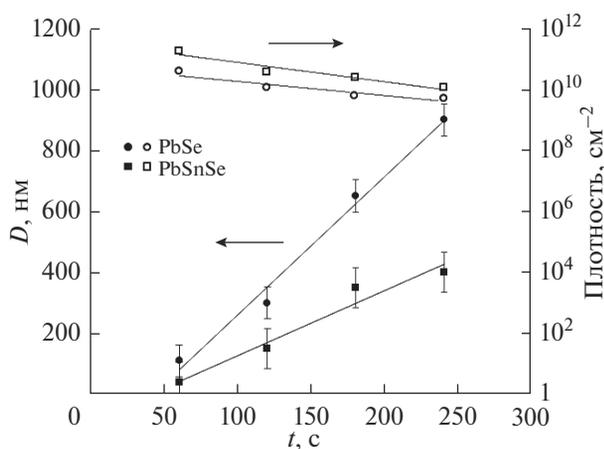


Рис. 7. Временная зависимость размеров крупных образований и поверхностной плотности всех выступов на поверхности пленок PbSe и Pb_{1-x}Sn_xSe.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты данной работы показывают, что плазменное распыление бинарных соединений халькогенидов свинца и тройных твердых растворов на их основе вблизи порога распыления сопровождается необычным явлением роста полых металлических структур, причем количественными характеристиками ансамблей металлических структур можно управлять изменением режимов плазменной обработки. С увеличением времени

плазменной обработки происходит рост размеров образующихся частиц и уменьшение их поверхностной плотности. При этом переход от бинарного соединения селенида свинца к твердому раствору селенида свинца—олова имеет свои характерные особенности. Для полного понимания всех происходящих процессов важными являются дальнейшие исследования по плазменной обработке в области малых энергий ионов других материалов халькогенидов свинца PbTe, PbS, Pb_{1-x}Sn_xTe и др.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, проект № 0066-2019-0002 и в рамках инициативной НИР ЯрГУ АААА-А16-116070610023-3. РЭМ-исследования проведены в ЦКП “Диагностика микро- и наноструктур” при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Авторы признательны Хансу Цогу (Hans Zogg, ETH, Zurich) за предоставленные пленочные образцы Pb_{1-x}Sn_xSe/CaF₂/Si(111).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wise F.W. // Acc. Chem. Res. 2000. № 33. P. 773. <https://doi.org/10.1021/ar970220q>
2. Зимин С.П., Горлачев Е.С. Наноструктурированные халькогениды свинца. Ярославль: Изд-во ЯрГУ, 2011. 232 с
3. Ostrikov K. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. P. 224009. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/22/224009>
4. Zimin S.P., Gorlachev E.S., Amirov I.I. // Encyclopedia of Plasma Technology / Ed. Shohet J. Leon. N-Y: Taylor and Francis Group, CRC Press, 2017. V. 1. P. 679. <https://doi.org/10.1081/E-EPLT-120053966>
5. Gupta S., Agarwal D.C., Khan S.A. et al. // Mater. Sci. Eng. B. 2014. V. 184. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.01.002>
6. Толпин К.А., Бачурин В.И., Юрасова В.Е. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. № 11. С. 101.
7. Зимин С.П., Горлачев Е.С., Амиров И.И., Наумов В.В. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 19. С. 80.
8. Амиров И.И., Зимин С.П., Горлачев Е.С. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 8. С. 17.
9. Зимин С.П., Амиров И.И., Горлачев Е.С. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 6. С. 55. <https://doi.org/10.7868/S0207352816060214>
10. Choudhury N., Singh F., Sarma B.K. // Indian J. Pure Appl. Phys. 2012. V. 50. P. 325.

11. Zayachuk D.M., Slynko V.E., Csik A. // Phys. Chem. Solid State. 2016. V. 3. № 1. P. 336.
<https://doi.org/10.15330/pcss.17.3.336-341>
12. Zayachuk D.M., Slynko V.E., Csik A. // Phys. Chem. Solid. State. 2017. V. 18. № 1. P. 21.
<https://doi.org/10.15330/pcss.18.1.21-28>
13. Зимин С.П., Амиров И.И., Наумов В.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 12. С. 32.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.12.46288.17277>
14. Zogg H., Arnold M., Felder F. et al. // J. Electron. Mater. 2008. V. 37. № 9. P. 1479.
<https://doi.org/10.1007/s11664-008-0429-0>
15. Bohdanský J. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51(5). P. 2861.
<https://doi.org/10.1063/1.327954>
16. Zogg H., Maissen C., Blunier S. et al. // Semicond. Sci. Technol. 1993. V. 8. № 1S. P. 337.
<https://doi.org/10.1088/0268-1242/8/1S/075>

Surface Modification of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ Films during Plasma Treatment near the Sputtering Threshold

S. P. Zimin^{1,2,*}, I. I. Amirov^{2,**}, V. V. Naumov², K. E. Guseva¹

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

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

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

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

The processes of plasma sputtering of epitaxial lead-tin selenide films near the sputtering threshold were studied. $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ films ($x = 0.03, 0.07$) with a thickness of 0.5–2 microns were grown by molecular beam epitaxy on $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ substrates. The films were plasma treated with radio frequency high-density low-pressure inductively coupled argon plasma with an ion energy of 20–25 eV at typical process times of 60–360 s. As a result of plasma treatment for a long time, the formation of hollow metal particles of nano- and submicron sizes was observed on the surface. Using scanning electron microscopy methods, it is shown that the lateral dimensions of the obtained structures, their shape and surface density vary over wide intervals and significantly depend on the time of plasma sputtering. The features of plasma sputtering for the studied films and films of a binary compound of lead selenide are compared.

Keywords: lead chalcogenides, molecular beam epitaxy, films, high-frequency inductively coupled argon plasma, plasma surface treatment, threshold sputtering energy.

УДК 533.537

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НАНОПЛЕНОК MoO_3/Mo

© 2020 г. Г. Х. Аллаярова*

Ташкентский государственный технический университет
им. Ислама Каримова, Ташкент, 100095 Узбекистан

*e-mail: fmet@rambler.ru

Поступила в редакцию 12.01.2020 г.

После доработки 28.02.2020 г.

Принята к публикации 03.03.2020 г.

С использованием комплекса методов – растровой электронной микроскопии и дифракции быстрых электронов, фотоэлектронной спектроскопии и вторичной электронной эмиссии – изучены состав, морфология поверхности, кристаллическая и электронная структура нанопленок MoO_3 , полученных методом имплантации ионов O_2^+ в нагретый при $T = 850$ К монокристалл молибдена. Пленки разной толщиной (~30, 60 и 90 Å) получены при энергии ионов 1–5 кэВ и дозе $D = (4–8) \times 10^{17}$ см⁻². Показано, что формируется сплошная и однородная поликристаллическая пленка MoO_3 с шероховатостью поверхности не более 1.5 нм. Ширина запрещенной зоны этих пленок составляет ~3.4 эВ, а ширина зоны проводимости – 4.5 эВ. Обнаружено, что в валентной зоне имеются четыре максимума плотности электронных состояний, вероятно, обусловленные гибридизацией энергетических уровней N_5 , N_{45} , N_4 Мо и энергетических уровней L_2 , L_{23} и L_3 кислорода.

Ключевые слова: ионная имплантация, нанопленки, отжиг, фотоэлектронная спектроскопия, поверхностные состояния.

DOI: 10.31857/S1028096020110023

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных материалов современной микро-, нано- и оптоэлектроники являются нанопленки оксида Мо и многослойные структуры на их основе [1, 2]. Основные эксперименты проводились в пленках MoO_3 , полученных на поверхности стекла термическим напылением порошков оксида молибдена [3, 4]. В некоторых случаях оксиды типа MoO_x получены в результате окисления Мо в атмосфере кислорода (или воздуха) [5, 6]. В настоящее время хорошо изучены морфология поверхности и электронно-зонная структура, оптические свойства пленок MoO_3 и системы $\text{Vi}-\text{MoO}_3$ [3, 7, 8] и влияние на них мощного ионного пучка, лазерного облучения, электронной и ионной бомбардировки [9, 10]. В [11, 12] с помощью имплантации высокоэнергетических (до $E_0 = 1.5$ МэВ) ионов кислорода в поликристаллический молибден при различных температурах мишени (160–700°C) получены скрытые оксидные слои. Анализ рентгеновских спектров показал, что при $T = 160^\circ\text{C}$ преимущественно образуется фаза MoO_3 (или $\text{MoO}_4\text{O}_{11}$), а в интервале $T = 300–700^\circ\text{C}$ – фаза MoO_2 [11]. Известно [13–19], что низкоэнергетическая ионная импланта-

ция является эффективным средством получения однородных, со стехиометрическим составом нанопленок на поверхности материалов различной природы. В частности, в [13–15] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы поверхностное окисление молибдена при бомбардировке низкоэнергетическими ($E_0 = 1–5$ кэВ) пучками ионов кислорода. Имплантация в основном проводилась при комнатной температуре. Образовались тонкие оксидные пленки, содержащие фазы MoO_2 , MoO_x ($2 < x < 3$) и MoO_3 . Фазовый состав поверхности сначала (до $t \approx 20$ мин) существенным образом зависел от времени бомбардировки. При $t > 20$ мин состав поверхности менялся слабо, и при $t = 40$ мин концентрации MoO_2 , MoO_x и MoO_3 устанавливались на уровне ~42–45, 18–20 и 32–35 ат. %, соответственно, а концентрация неокисленного Мо не превышала 5–7 ат. %. Исследования, проведенные в последние годы [16], показали, что низкоэнергетическая имплантация ионов кислорода в нагретую при определенной температуре (700–1100 К) пленку позволяет получить тонкие пленки оксида молибдена определенного состава.

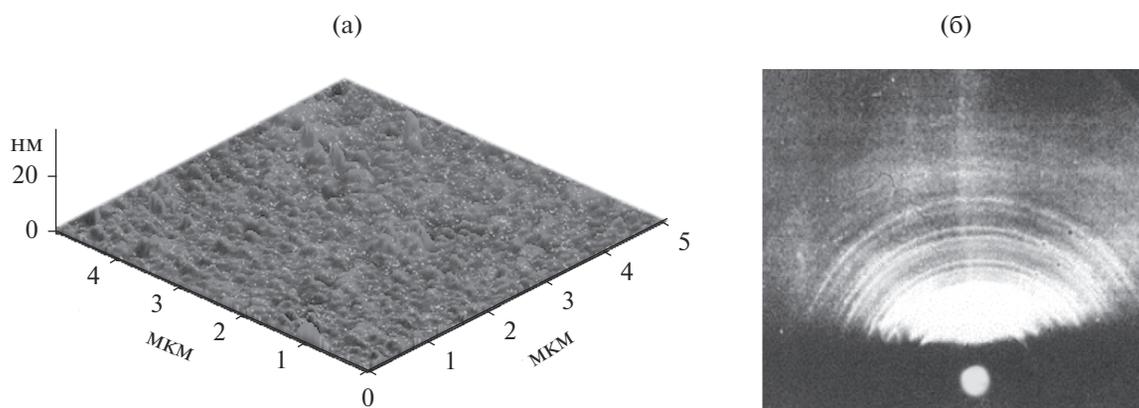


Рис. 1. Поверхность пленки MoO_3 толщиной 60 \AA , полученной методом ионной имплантации: а – изображение в атомно-силовом микроскопе; б – электронограмма (дифракция быстрых электронов).

В настоящей работе впервые изучены состав, параметры энергетических зон, плотности состояния валентных электронов нанопленок MoO_3 , полученных имплантацией ионов O_2^+ в нагретый при $T = 850 \text{ K}$ монокристалл Mo .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Мишенью являлись монокристаллические шайбы $\text{Mo}(111)$ диаметром $\sim 10 \text{ мм}$ и толщиной $\sim 0.3 \text{ мм}$. Образцы после шлифовки полировали при помощи алмазных паст до получения зеркально гладкой поверхности, а затем подвергали электрополировке в серно-метиловом спиртовом растворе. После промывки образцы устанавливали в сверхвысоковакуумный прибор, который состоит из двух отсеков. В первом отсеке проводили отжиг, термическое окисление и ионную бомбардировку. Во втором исследовали состав, электронные и оптические свойства с использованием методов электронной оже-спектроскопии, ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии, измерения энергетических зависимостей коэффициентов вторичной электронной эмиссии. Профили распределения атомов по глубине определяли методом электронной оже-спектроскопии в сочетании с послойным травлением ионами аргона с $E_0 = 2 \text{ кэВ}$ под углом $5^\circ\text{--}10^\circ$ относительно поверхности образца. Для получения информации о морфологии поверхности и кристаллической структуре оксидного слоя использовали методы атомно-силовой микроскопии (ХА-200) и дифракции быстрых электронов (ЭМР-2). Получали изображения различных участков поверхности оксидной пленки.

Перед имплантацией ионов O_2^+ образцы обезгаживали в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-6} Па) сначала при длительном отжиге при $T =$

$= 1700\text{--}1800 \text{ K}$ в течение $25\text{--}30 \text{ ч}$ и кратковременном отжиге при $T = 2200 \text{ K}$ в сочетании с мягким травлением поверхности ионами Ag^+ с $E_0 = 1 \text{ кэВ}$ под углом $10^\circ\text{--}15^\circ$ относительно поверхности. Кислород напускали из специального баллона в отсек ионной пушки до давления 10^{-2} Па . Ионизацию кислорода осуществляли в процессе бомбардировки электронами, движущимися по спирали в поле анода под действием электрического и магнитного полей. Энергия ионов O_2^+ варьировалась в пределах от 1 до 5 кэВ. Имплантацию проводили перпендикулярно поверхности образца Mo при $T = 850 \text{ K}$ и дозе $(4\text{--}8) \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При этой температуре преимущественно образовалось соединение MoO_3 . Основные исследования проводили для пленок толщиной $\sim 30, 60$ и 90 \AA . Пленки толщиной 30 \AA получены имплантацией ионов O_2^+ с энергией 1 кэВ, пленки толщиной 60 \AA – при последовательной имплантации O_2^+ с энергией 3 и 1 кэВ, а пленки толщиной 90 \AA – последовательной имплантацией ионов с энергией 5, 3 и 1 кэВ. Во всех случаях образовалась сплошная поликристаллическая пленка MoO_3 с шероховатостью поверхности не более 1.5 нм (рис. 1). Шероховатость поверхности оценена по среднему арифметическому отклонению профиля. Для сравнения исследовали аморфные пленки MoO_3 , полученные термическим окислением в атмосфере кислорода в этом же приборе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены отдельные части оже-спектров чистого кристалла Mo и имплантированного при 850 K ионами O_2^+ с $E_0 = 1 \text{ кэВ}$ при дозе $D = 4 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Видно, что в спектре 1 наряду с основным низкоэнергетическим $N_{23}VV$ ($E = 28 \text{ эВ}$) пиком Mo обнаруживаются очень слабые, не свя-

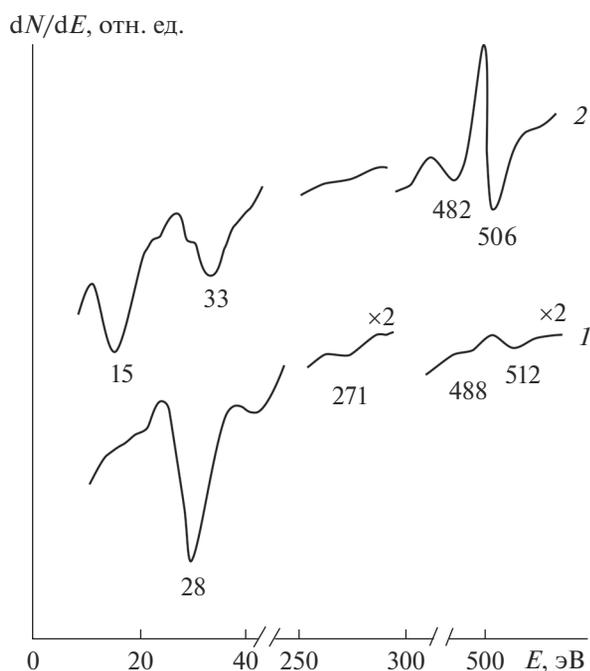


Рис. 2. Оже-спектры Mo(111): а – чистого; б – имплантированного при 850 К ионами O_2^+ с энергией 1 кэВ при дозе $4 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

занные с Mo пики примесных атомов С и О. Общая концентрация этих примесей не превышает 1.5–2 ат. %. После ионной имплантации оже-пик Mo полностью исчезает, и появляются новые пики при значениях энергии 15 и 33 эВ. Оже-пик Mo практически не обнаруживается, а интенсивности оже-пигов О резко увеличиваются, и они смещаются на 7–8 эВ в сторону меньших значений энергии. Все это указывает на существенное изменение плотности состояния электронов валентной зоны, что связано с формированием оксидной пленки. Расчет концентрации атомов О и Мо с использованием высокоэнергетических оже-пигов (Мо – 189, О – 506 эВ) показали, что их концентрации на поверхности составляют ~74–76 и 24–26 ат. % соответственно. Такой состав практически не меняется до глубины 30–35 Å. Из этих данных следует, что формируется пленка MoO_3 толщиной 30–35 Å. Оже-пик при 15 эВ, по-видимому, обусловлен переходом $L_1(O)I(MoO_3) - I(MoO_3)$, а пик при 33 эВ – переходом $N_1(Mo)L_1(O) - I(MoO_3)$. Отметим, что при наличии различных фаз оксида молибдена в оже-спектре вблизи пика $N_{23}VV$ в интервале 14–25 эВ появляются несколько пиков, характерных для MoO , MoO_2 и MoO_x [20].

На рис. 3 приведены зависимости коэффициента упруго отраженных электронов R и коэффициента истинно вторичных электронов δ от энер-

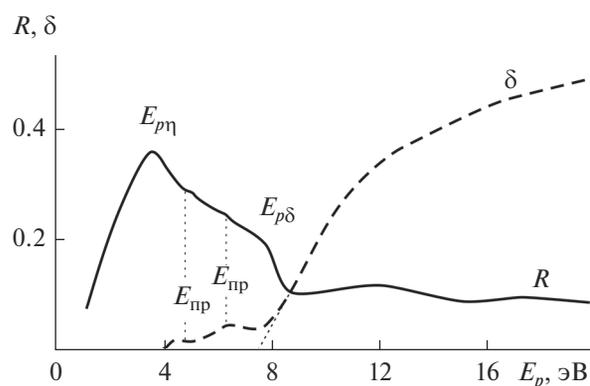


Рис. 3. Зависимости коэффициента упруго отраженных электронов R и коэффициента истинно вторичных электронов δ от энергии первичных электронов E_p для пленки MoO_3 толщиной 60 Å.

гии первичных электронов E_p для пленки MoO_3/Mo толщиной 60 Å, полученные в области $E_p = 1-20$ эВ. Отсчет энергии ведется относительно уровня вакуума. Характер этих зависимостей немонотонный. Ход зависимостей $R(E_p)$ и $\delta(E_p)$ в области малых значений энергии тесно связан с зонным строением исследуемого материала. Начальное резкое уменьшение R (начало неупругого процесса), наблюдаемое при $E_{p\eta} = 3.4$ эВ, обусловлено переходом электронов из потолка валентной зоны E_v на дно зоны проводимости E_c , энергия которого равна ширине запрещенной зоны E_g : $E_{p\eta} = E_g = E_v - E_c = 3.4$ эВ. Второе резкое уменьшение R наблюдается при $E_{p\delta} = 7.9$ эВ, и оно соответствует начальному резкому росту δ . Отсюда видно, что уменьшение R связано с переходом электронов из E_v на уровень вакуума E_B . Из этих данных следует, что значение E_v относительно E_B приблизительно равно 7.9 эВ. Сродство к электрону (ширину зоны проводимости) можно определить по формуле: $\chi = E_v - E_g = 4.5$ эВ. На кривых $R(E_p)$ и $\delta(E_p)$ в интервале $E_p = 4-8$ эВ обнаруживаются низкоинтенсивные пики, по-видимому, связанные с переходом электронов из примесных уровней (E_{pp}) в зону проводимости или в вакуум. Другие особенности, наблюдаемые на этих кривых, могут быть связаны с двукратными переходами электронов из E_v в E_c и E_B , а также переходом электронов из максимумов плотности состояния валентных электронов в максимумы свободных состояний.

На рис. 4 приведены спектры (кривые энергетического распределения) фотоэлектронов Mo и MoO_3 , измеренные при 10.8 и 15.6 эВ соответственно. Видно, что ширина спектра фотоэлектронов молибдена ΔE составляет 6.3 эВ, а MoO_3 – 7.7 эВ. По формуле $h\nu = \Delta E + \Phi$ можно определить положение E_v [21, 22], где Φ – работа выхода

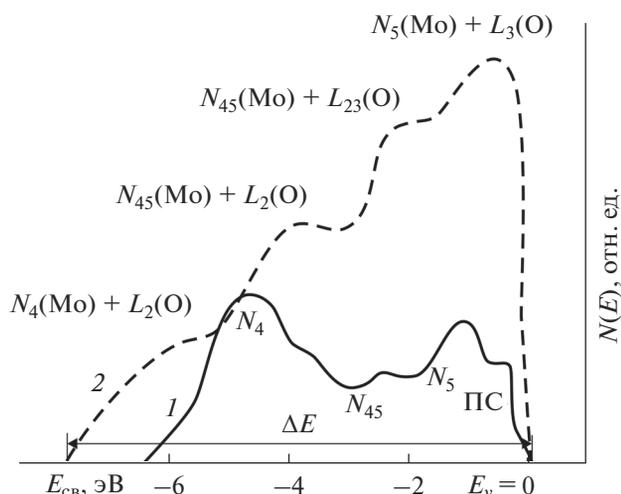


Рис. 4. Фотоэлектронные спектры Мо (1) и пленки МоО₃ (2), измеренные при энергии: 1 – 10.8; 2 – 15.6 эВ. ПС – поверхностные состояния.

фотоэлектронов. Расчеты показывают, что для МоО₃ $E_v = \Phi = h\nu - \Delta E = 7.9$ эВ, что хорошо согласуется с зависимостями $R(E_p)$ и $\delta(E_p)$. Известно, что ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия дает ценную информацию не только о параметрах энергетических зон, но и плотности занятых электронных состояний [21, 22]. При $h\nu \leq 15-20$ эВ структура кривой энергетического распределения фотоэлектронов примерно отражает плотность состояния валентных электронов. Однако при $h\nu = 10.8$ эВ спектры фотоэлектронов МоО₃ только частично охватывают валентную зону. Поэтому на рис. 4 приведен спектр фотоэлектронов МоО₃, измеренный при 15.6 эВ. В этом спектре наблюдаются четыре максимума, т.е. в валентной зоне пленки МоО₃ имеются четыре максимума плотности электронных состояний. Эти максимумы, вероятно, образуются вследствие гибридизации энергетических уровней N_4 , N_5 , N_{45} молибдена с энергетическими уровнями L_2 , L_{23} и L_3 кислорода. Возможные механизмы их формирования показаны на рис. 4.

Таким образом, в настоящей работе впервые изучены состав, параметры энергетических зон и плотность занятых электронных состояний поликристаллических пленок МоО₃, полученных имплантацией ионов O_2^+ в Мо. Показано, что по сравнению с пленками, полученными методами термического окисления, нанопленки МоО₃, полученные методом ионной имплантации, имеют однородный и более совершенный стехиометрический состав.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит Д.А. Ташмухамедову и Б.Е. Умирзакову за полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коришунов А.В.* // Размерные и структурные эффекты в процессах окисления металлов: монография. Томск, 2013. 360 с.
2. *Миннеханов А.А., Вахрина Е.В., Константинова Е.А., Кашкаров П.К.* // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. Вып. 4. С. 270.
3. *Surovoi E.P., Surovaia V.E., Bugerko L.N.* // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 5. P. 826.
4. *Ковивчак В.С., Панова Т.В.* // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 12. С. 41.
5. *Гаврилов С.А., Белов А.Н.* Электрохимические процессы в технологии микро- и нанoeлектроники. М.: Высшее образование, 2009. 272 с.
6. *Буназаров Д.Б., Касымов А.Х., Нормурадов М.Т., Пугачева Т.С.* // Радиотехника и электроника. 1976. № 7. С. 21.
7. *Суровой Э.П., Суровая В.Э., Бугерко Л.Н.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 5. С. 842.
8. *Chary K.V.R., Reddy K.R., Gurram K. et al.* // J. Catal. 2004. V. 226. № 2. P. 283. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.028>
9. *Scanlon D.O., Watson G.W., Payne D.J. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 4636. <https://doi.org/10.1021/jp9093172>
10. *Kang M., Oh E., Kim I. et al.* // Current Appl. Phys. 2012. V. 12. P. 489. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.08.007>
11. *Bohne N.Y., Shevchenko F., Prokert J.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2005. V. 24. Iss. 1–2. P. 157.
12. *Bernd R., Claus H., Bernd R.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2000. V. 160. Iss. 3. P. 363.
13. *Alov N.V.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2007. V. 256. Iss. 1. P. 337.
14. *Ivna K., Piltaverlavana J., Badovinac R.* // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 425. P. 416.
15. *Алов Н.В., Леонов М.П.* // Физика и химия обработки материалов. 1986. Т. 6. № 6. С. 94.
16. *Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Гулямова С.Т., Аллаярова Г.Х.* // ЖТФ. 2020. Т. 90. Вып. 5. С. 831.
17. *Isakhanov Z.A., Mukhtarov Z.E., Umirzakov B.E., Ruzibaeva M.K.* // Tech. Phys. 2011. V. 56. Iss. 4. P. 546.
18. *Donaev S.B., Djurabekova F., Tashmukhamedova D.A., Umirzakov B.E.* // Phys. Stat. Sol. C. 2015. V. 12. Iss. 1–2. P. 89.
19. *Эргашов Ё.С., Ташмухамедова Д.А., Раббимов Э.* // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 4. С. 38.
20. *Алиев А.А., Шалимов З.Т.* // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2003. № 8. С. 105.
21. *Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Мурадкбиллов Д.М., Болтаев Х.Х.* // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 6. С. 66–70. [Umirzakov, B.E., Tashmukhamedova, D.A., Muradkabilov, D.M., Boltaev, K.K. // Technical Physics, 2013, Vol. 58, No. 6, pp. 841–844.]
22. *Адамчук В.К., Федосенко С.И.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. № 3. С. 523.

Fabrication and Study of the Electronic Structure of MoO₃/Mo Nanofilms

G. Kh. Allayarova*

Tashkent State Technical University Named after Islam Karimov, Tashkent, 100095 Uzbekistan

**e-mail: ftmet@rambler.ru*

Using the complex of methods of scanning electron microscopy and fast electron diffraction, photoelectron spectroscopy and secondary electron emission, the composition, surface morphology, crystal and electronic structure of MoO₃ nanofilms obtained by implanting O₂⁺ ions into molybdenum single crystal heated at $T = 850$ K have been studied. Films of different thicknesses (~ 30 , 60, and 90 Å) were obtained at an ion energy of 1–5 keV and a dose of $D = (4-8) \times 10^{17}$ cm⁻². A continuous and homogeneous polycrystalline MoO₃ film is shown to be formed with a surface roughness of no more than 1.5 nm. The band gap of these films is ~ 3.4 eV, and the width of the conduction band is 4.5 eV. Four maxima of the density of electronic states are found to be in the valence band probably due to the hybridization of the energy levels N_5 , N_{45} , N_4 of Mo and the energy levels L_2 , L_{23} and L_3 of oxygen.

Keywords: ion implantation, nanofilms, annealing, photoelectronic spectroscopy, surface states.

УДК 538.9

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В АНТИФЕРРОМАГНЕТИКАХ МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2020 г. С. В. Белим^{a, b, *}

^aОмский государственный технический университет, Омск, 644050 Россия

^bСибирский государственный автомобильно-дорожный университет, Омск, 644080 Россия

*e-mail: sbelim@mail.ru

Поступила в редакцию 10.01.2020 г.

После доработки 20.02.2020 г.

Принята к публикации 25.02.2020 г.

В статье проведено компьютерное моделирование поверхностного фазового перехода в полуограниченных антиферромагнитных системах под влиянием внешнего магнитного поля. Рассмотрены случаи различных значений поверхностного обменного интеграла, а также обменного интеграла взаимодействия поверхностных спинов с первым подповерхностным слоем. Показано, что для поверхностного фазового перехода, как и для объемного перехода, температура Нееля убывает с ростом напряженности магнитного поля по квадратичному закону. Скорость убывания температуры перехода определяется отношением обменных интегралов на поверхности и в объеме системы. Для каждого отношения обменных интегралов существует предельное значение напряженности магнитного поля, выше которого поверхность системы не переходит в антиферромагнитную фазу. При этом предельное значение магнитного поля для поверхностного перехода не ниже аналогичного значения для основного объема системы. Вследствие этого возможно существование интервала значений напряженности магнитного поля, в котором возможно антиферромагнитное упорядочивание спинов только в тонком приповерхностном слое. Трикритическая точка на фазовой диаграмме системы наблюдается при одном и том же значении отношения обменных интегралов независимо от напряженности магнитного поля. Трикритическая температура также убывает по квадратичному закону с ростом напряженности магнитного поля.

Ключевые слова: поверхностный фазовый переход, антиферромагнетизм, метод Монте-Карло.

DOI: 10.31857/S1028096020110047

1. ВВЕДЕНИЕ

Внешнее магнитное поле оказывает существенное влияние на фазовый переход в антиферромагнетиках. Одним из наблюдаемых эффектов является снижение температуры Нееля при увеличении внешнего магнитного поля. Впервые в грубом приближении кривая зависимости температуры Нееля для двумерной и трехмерной моделей Изинга была получена в работе [1]. Авторы показали, что зависимость носит квадратичный характер. В статье [2] было получено аналитическое выражение, описывающее поведение температуры Нееля T_N в слабом магнитном поле H :

$$T_N(H) = T_N[1 - 0.012(mH/J)^2 + O(H^4)].$$

Для сильных магнитных полей зависимость напряженности магнитного поля от температуры фазового перехода была вычислена в работе [3]:

$$H = H_C - T_N \ln 2 + O(T_N).$$

Уточненные результаты для поведения температуры Нееля вблизи значения $H = 0$ были получены [4]:

$$T_N(H) = T_N(1 - 0.038023259H^2).$$

В этой же работе для восприимчивости было найдено выражение:

$$\chi = 0.014718006H^2 \ln(1/t), \quad (t = T/T_N).$$

На основе результатов компьютерного моделирования [5–8] была построена фазовая диаграмма антиферромагнитной модели Изинга в магнитном поле (рис. 1).

Фазовая диаграмма антиферромагнитной системы в магнитном поле. AFM — область антиферромагнитной фазы.

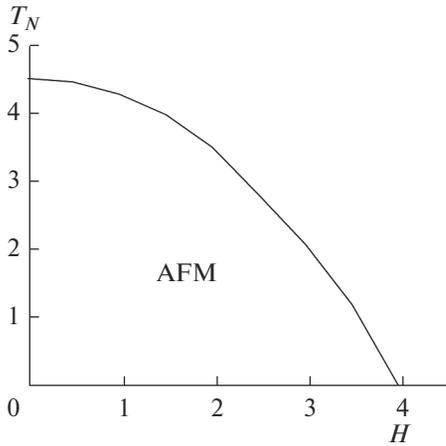


Рис. 1. Фазовая диаграмма антиферромагнитной системы в магнитном поле. AFM – область антиферромагнитной фазы.

Для полуограниченных систем наличие свободной поверхности приводит к изменению фазовой диаграммы. Температура упорядочивания спинов на свободной поверхности может отличаться от температуры Нееля для основного объема системы. Это смещение обусловлено двумя факторами. Прежде всего, на поверхности спин имеет меньшее количество соседей, что приводит к уменьшению энергии, необходимой для опрокидывания спина. С другой стороны, величина обменного взаимодействия между поверхностными спинами может отличаться от обменного взаимодействия в объеме системы, что также сказывается на энергии, необходимой для переворачивания спина. В результате в системе может наблюдаться поверхностный фазовый переход, температура которого T_S превышает температуру Нееля T_N [9–11]. При температуре T_S система переходит из полностью неупорядоченной фазы в поверхностно-упорядоченную объемно-неупорядоченную фазу. Поверхностный фазовый переход в антиферромагнитных системах был исследован в рамках теоретико-полевого подхода [12–14] и методом компьютерного моделирования [15–17]. В этих работах показано, что параметром, определяющим температуру поверхностного фазового перехода, является отношение обменного интеграла J_S взаимодействия поверхностных спинов к обменному интегралу J_B взаимодействия спинов в объеме системы $R = J_S/J_B$. Поверхностный фазовый переход наблюдается при $R > 1.55$. При значении $R_S = 1.55$ на фазовой диаграмме расположена трикритическая точка, фазовый переход в которой получил название специального. В работах [16, 17] показано, что на вид фазовой диаграммы может оказывать влияние учет отличия обменного интеграла J_{SB} взаимодействия поверхностного слоя с первым подповерхностным слоем спинов.

В ряде работ экспериментально [18, 19] и на основе расчетов из первых принципов [20, 21] показано, что значение J_{SB} может отличаться как от J_S , так и от J_B , при этом выполняется неравенство $J_B \leq J_{SB} \leq J_S$. Увеличение J_{SB} приводит к смещению положения трикритической точки, в частности, при $J_{SB} = J_S$ специальный переход происходит при $R_S = 1.3$.

Как было показано выше внешнее магнитное поле оказывает существенное влияние на фазовые переходы в бесконечных антиферромагнитных системах. Однако влияние магнитного поля на поверхностный фазовый переход в полуограниченных антиферромагнитных системах остается неисследованным. Целью данной статьи является исследование поверхностного фазового перехода в полуограниченной антиферромагнитной модели Изинга в магнитном поле методом компьютерного моделирования.

2. ОПИСАНИЕ СИСТЕМЫ

Свободная энергия полуограниченной антиферромагнитной модели Изинга с учетом отличия величины обменного интеграла для поверхностных спинов и магнитного поля имеет вид:

$$F = -J_B \sum_B S_i S_j - J_S \sum_S S_i S_j - J_{SB} \sum_{SB} S_i S_j + \mu H_0 \sum S_i.$$

Здесь S_i – значения спина в i -ом узле ($+1/2$ или $-1/2$), H_0 – напряженность внешнего магнитного поля, μ – магнетон Бора, J_B – объемный обменный интеграл, J_S – поверхностный обменный интеграл, J_{SB} – обменный интеграл взаимодействия поверхностных спинов с первым подповерхностным слоем. В первых трех слагаемых суммирование осуществляется только по парам ближайших соседних спинов. В первом слагаемом свободной энергии вычисляется сумма только по парам спинов, расположенным в объеме системы. Во втором слагаемом суммируются только пары спинов, расположенных на поверхности системы. В третьем слагаемом производится суммирование по парам спинов, одни из которых расположен на поверхности системы, а втором в первом подповерхностном слое. Для удобства компьютерного моделирования будем рассматривать приведенные величины:

$$R = J_S/J_B, \quad R_1 = J_{SB}/J_B, \quad H = \mu H_0/J_B.$$

В этом случае температура T также будет приведенной безразмерной величиной и измеряться в

единицах J_B/k , где k – постоянная Больцмана. Свободная энергия системы примет вид:

$$F/J_B = -\sum_B S_i S_j - R \sum_S S_i S_j - R_1 \sum_{SB} S_i S_j + H \sum S_i.$$

Компьютерное моделирование осуществлялось для трехмерной антиферромагнитной модели Изинга с простой кубической решеткой. Использовался алгоритм Метрополиса. Решетка имела линейные размеры $L \times L \times 2L$. Свободная поверхность определялась уравнением $z = 0$, спины системы располагались в полупространстве $z \geq 0$. Использовались циклические граничные условия. Для плоскости $z = 2L$ соседней считалась плоскость $z = L$.

Для исследования процессов упорядочивания антиферромагнитной системы было использовано два параметра порядка. Первый параметр порядка m описывает объемное антиферромагнитное упорядочение и вычисляется как шахматная намагниченность спинов в основном объеме системы. Второй параметр порядка m_S описывает поверхностное упорядочивание и вычисляется как шахматная намагниченность на свободной поверхности системы.

Для определения температуры фазового перехода использовалась теория конечноразмерного скейлинга [22]. Для систем с различным линейным размером L вычислялась зависимость куммулянтов Биндера четвертого порядка от температуры T [22]:

$$U = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle}{3 \langle m^2 \rangle^2}, \quad U_S = 1 - \frac{\langle m_S^4 \rangle}{3 \langle m_S^2 \rangle^2}.$$

Угловыми скобками обозначено термодинамическое усреднение по различным состояниям системы. Как следует из теории конечноразмерного скейлинга [22] значение куммулянтов Биндера в точке фазового перехода не зависит от размера система.

Таким образом, температура фазового перехода может быть найдена как точка пересечения графиков зависимости куммулянтов Биндера от температуры для систем различного размера. На основе зависимостей U от T определялась температура Нееля T_N . Исходя из графиков зависимости U_S от T определялась температура поверхностного фазового перехода T_S .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Компьютерное моделирование проводилось для систем с линейными размерами от $L = 20$ до $L = 36$ с шагом $\Delta L = 4$. Количество шагов Монте-

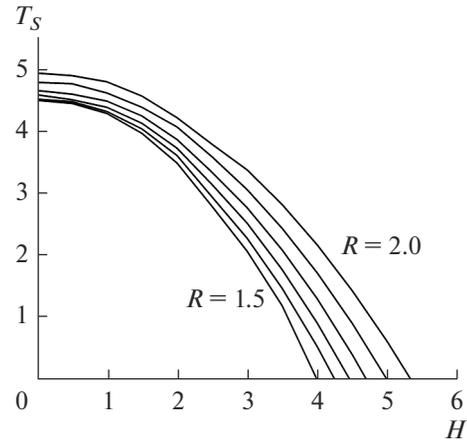


Рис. 2. Графики зависимости температуры поверхностного фазового перехода от отношения обменных интегралов $R = J_S/J_B$ при $R_1 = R = J_S/J_{SB} = 1$.

Карло на спин равнялось 8×10^5 . Отношение обменных интегралов $R = J_S/J_B$ изменялось от $R = 1.0$ до $R = 2.0$ с шагом $\Delta R = 0.1$. Для второго отношения обменных интегралов $R_1 = J_S/J_{SB}$ рассматривались два предельных значения $R_1 = 1.0$ и $R_1 = R$. Значение приведенной напряженности магнитного поля изменялось от $H = 0.0$ до $H = 4.0$ с шагом $\Delta H = 0.5$. Для каждого набора значений (R, R_1, H) определялась величина температуры Нееля T_N и температуры поверхностного фазового перехода T_S .

Результаты компьютерного эксперимента показали, что для температуры поверхностного фазового перехода, как и для температуры Нееля, наблюдается квадратичная зависимость от напряженности внешнего магнитного поля. Для случая, когда второе отношение обменных интегралов $R_1 = 1.0$ трикритическая точка на фазовой диаграмме системы наблюдается при $R = 1.55$ для всех значений напряженности внешнего магнитного поля. Откуда следует, что при $R \leq 1.55$ температура поверхностного фазового перехода совпадает с температурой Нееля. Во втором предельном случае положение трикритической точки остается неизменным при $R = 1.3$ для всех значений напряженности магнитного поля H . Отсюда можно сделать вывод о не влиянии магнитного поля на общий вид фазовой диаграммы системы и положении трикритической точки. Графики зависимости температуры поверхностного фазового перехода от напряженности магнитного поля при различных отношениях обменного интеграла представлены на рис. 2 ($R_1 = 1$) и 3 ($R_1 = R$) (рис. 2).

Зависимость температуры поверхностного фазового перехода при $R > 1.55$ от напряженности

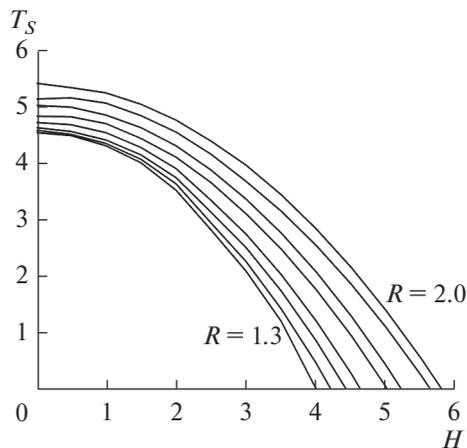


Рис. 3. Графики зависимости температуры поверхностного фазового перехода от отношения обменных интегралов $R = J_S/J_B$ при $R_1 = J_S/J_{SB} = R$.

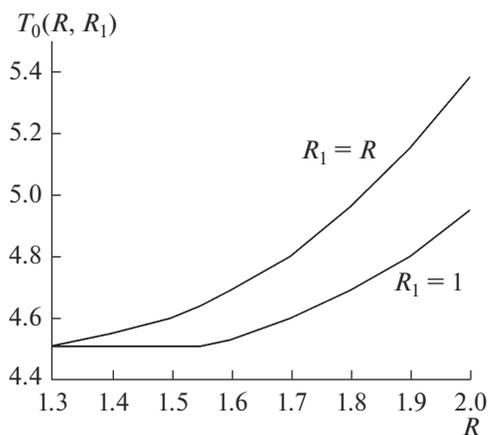


Рис. 4. Графики зависимости температуры поверхностного фазового перехода при нулевом магнитном поле $T_0(R, R_1)$ от R при $R_1 = 1$ и $R_1 = R$.

магнитного поля может быть выражена с помощью формулы:

$$T_S(H, R, R_1) = T_0(R, R_1)(1 - (H/H_S(R, R_1))^2),$$

где $H_S(R, R_1)$ — предельное значение напряженности магнитного поля, выше которого поверхность системы не переходит в антиферромагнитное состояние, $T_0(R, R_1)$ — температура фазового перехода при нулевом магнитном поле (рис. 3).

Зависимости $T_0(R, R_1)$ от R при $R_1 = 1$ и $R_1 = R$ приведены на рис. 4.

Из результатов компьютерного эксперимента были получены зависимости предельной напряженности магнитного поля от соотношения обменных интегралов R :

$$H_S(R, R_1 = 1) = \frac{1}{\sqrt{0.592 - 0.05R}}, \quad (R > 1.55),$$

$$H_S(R, R_1 = R) = \frac{1}{\sqrt{0.127 - 0.05R}}, \quad (R > 1.3).$$

Для объемного фазового перехода $H_0 = 4.0$. Следует отметить, что H_S может принимать значения выше H_0 . Следовательно существует интервал значений напряженности магнитного поля, при которых антиферромагнитная фаза возможна только в приповерхностном слое, в объеме же системы она не реализуется.

4. ВЫВОДЫ

Из результатов, полученных в статье, можно сделать вывод о том, что магнитное поле оказывает такое же влияние на поверхностный фазовый переход в полуограниченных антиферромагнитных системах, как и на обычный переход в неограниченных системах. Температура поверхностного фазового перехода T_S убывает с ростом напряженности магнитного поля по квадратичному закону. При этом скорость убывания T_S зависит от отношения обменных интегралов $R = J_S/J_B$ и $R_1 = J_{SB}/J_B$. Для каждого значения R и R_1 существует предельное значение напряженности магнитного поля H_S , при котором температура поверхностного антиферромагнитного перехода становится нулевой. При напряженности магнитного поля выше H_S поверхностный антиферромагнитный фазовый переход невозможен. Следует отметить, что выполняется неравенство $H_0 \leq H_S$, где H_0 — предельное значение магнитного поля для основного объема системы. В системах с $J_{SB}/J_B = 1$ и $J_S/J_B > 1.55$ или $J_{SB}/J_B = J_S/J_B > 1.55$ неравенство становится строгим $H_0 < H_S$. В этом случае в интервале значений $H_0 < H < H_S$ в системе возможна антиферромагнитная фаза только на поверхности системы. Так при $R = 2.0$ и $R_1 = 2.0$ предельные значения напряженности магнитного поля $H_0 = 4.0$ и $H_S = 6.085$. То есть H_S превышает H_0 в 1.52 раза, значит интервал напряженности магнитного поля с исключительно поверхностным антиферромагнитным фазовым переходом может быть достаточно широким.

Эффект снижения температуры поверхностного фазового перехода в антиферромагнетиках под действием внешнего магнитного поля экспериментально исследовался в ряде работ. При этом постановка эксперимента состояла в наблюдении поверхностного фазового перехода под действием магнитного поля, направленного вдоль оси легкого намагничивания. Образец при фиксированной температуре помещался во внешнее магнитное поле, напряженность которого увеличивалась. При определенном значении напряжен-

ности магнитного поля происходил фазовый переход.

Данное явление может быть объяснено снижением температуры поверхностного фазового перехода во внешнем магнитном поле, описанном в данной статье. Описанный эффект наблюдался для $\text{La}_{0.73}\text{Ca}_{0.27}\text{MnO}_3$ [23], MnF_2 [24], сверхрешетке Fe/Cr(211) [25, 26].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Domb C., Green M.S.* Phase Transitions and Critical Phenomena. V. 3. Academic Press. London, 1974.
2. *Rapaport D.C., Domb C.* // J. Phys. C. 1971. № 4(16). P. 2684.
3. *Mouller-Hartmann E., Zittartz J.* // Z. Physik B. 1971. № 27(3). P. 261.
4. *Monroe J.L.* // Phys. Rev. E. 2001. № 64. P. 016126.
5. *Wu X.N., Wu F.Y.* // Phys. Lett. A. 1990. № 144. P. 123.
6. *Blote H.W.J., Wu X.N.* // J. Phys. A. 1990. № 23. P. L627.
7. *Wang X.-Z., Kim J.S.* // Phys. Rev. Lett. 1997. № 78. P. 413.
8. *Tarasenko A.A., Jastrabik L., Nieto F., Uebing C.* // Phys. Rev. B. 1999. № 59. P. 8252.
9. *Каганов М.И.* // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. № 3. С. 1190.
10. *Mills D.L.* // Phys. Rev. 1971. V. 3. № 11. P. 3887.
11. *Каганов М.И., Карпинская Н.С.* // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. № 6. С. 2143.
12. *Diehl H.W.* // J. Mod. Phys. B. 1997. V. 11. P. 3503.
13. *Белим С.В.* // ЖЭТФ. 2006. Т. 130. № 4. С. 702.
14. *Белим С.В.* // ЖЭТФ. 2008. Т. 133. № 4. С. 884.
15. *Belim S.V., Trushnikova E.V.* // J. Physics: Conf. Series. 2017. № 944. P. 012011.
16. *Белим С.В., Трушников Е.В.* // Физика металлов и металловедение. 2018. Т. 119. В. 5. С. 465.
17. *Белим С.В., Трушников Е.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 9. С. 102.
18. *Ruiz-Díaz P., Stepanyuk V.S.* // J. Phys. D. Appl. Phys. 2014. № 47. P. 105006.
19. *Brovko O.O., Ruiz-Díaz P., Dasa T.R. et al* // J. Phys. Condens. Matter. 2014. № 26. P. 093001.
20. *Lin C.-Yu., Li J.-L., Hsieh Y.-H.* // Phys. Rev. X. 2012. № 2. P. 021012.
21. *Ruiz-Díaz P., Dasa T.R., Stepanyuk V.S.* // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. P. 267203.
22. *Landau D.P., Binder K.* // Phys. Rev. B. 1978. V. 17. P. 2328.
23. *Wei Li, Kunkel H.P., Zhou X.Z. u др.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. L109.
24. *te Velthuis S.G.E., Jiang J.S., Bader S.D. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. P. 127203.
25. *Wang R.W., Mills D.L., Fullerton E.E. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 920.
26. *Pini M.G., Rettori A., Betti P. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 136001.

Investigation of Magnetic Field Influence on Surface Phase Transition in Antiferromagnetics by Computer Simulation

S. V. Belim^{a, b, *}

^aOmsk State Technical University, Omsk, 644050 Russia

^bSiberian State Automobile and Highway University (SibADI), Omsk, 644080 Russia

*e-mail: sbelim@mail.ru

In the article computer modeling of surface phase transition in semi-infinite antiferromagnetic systems under the influence of external magnetic field is carried out. Cases of different values for surface exchange integral and exchange integral for interaction between surface spines and the first subsurface layer are considered. For surface phase transition, as for bulk transition, the Neel temperature decreases with increasing magnetic field intensity according to the quadratic law. The rate of transition temperature decrease is determined by the ratio of exchange integrals on the surface and in the bulk. For each ratio of exchange integrals, there is a magnetic field intensity limit above which the surface of the system does not transit into the antiferromagnetic phase. The limit value of the magnetic field for the surface transition is not lower than the same value for the bulk. There is an interval of magnetic field intensity in which antiferromagnetic ordering of spines is possible only in a thin near-surface layer. The tricritical point on the system phase diagram is present at the same value of the exchange integrals ratio for all magnetic field intensity values. Tricritical temperature also decreases in quadratic law with increasing magnetic field intensity.

Keywords: surface phase transition, antiferromagnetic, Monte-Carlo methods.

УДК 538.953

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ВАКАНСИИ В КРИСТАЛЛЕ МЕТОДОМ ГИПЕРДИНАМИКИ

© 2020 г. Е. В. Дуда^{a, b}, Г. В. Корнич^{b, *}

^aЗапорожский государственный медицинский университет, Запорожье, 69000 Украина

^bЗапорожский национальный технический университет, Запорожье, 69063 Украина

*e-mail: gkornich@zntu.edu.ua

Поступила в редакцию 12.12.2019 г.

После доработки 22.01.2020 г.

Принята к публикации 24.01.2020 г.

Выполнено моделирование диффузии вакансии в деформированном кристалле алюминия методами гипердинамики и классической молекулярной динамики. Используемый способ построения смещенного потенциала для метода гипердинамики был ранее развит на примере двумерных систем с использованием парных потенциалов. Настоящие результаты свидетельствуют о возможности применения рассматриваемого смещенного потенциала в моделировании реалистичных трехмерных систем с использованием многочастичных потенциалов. Исследована зависимость ускорения моделирования методом гипердинамики по сравнению с молекулярной динамикой от температуры и величины смещения потенциала.

Ключевые слова: гипердинамика, смещенный потенциал, ускоренная молекулярная динамика, диффузия, вакансия, моделирование.

DOI: 10.31857/S1028096020090046

ВВЕДЕНИЕ

Гипердинамика [1] – один из методов ускоренного молекулярно-динамического моделирования. К этим методам относятся также температурно-ускоренная динамика [2] и метод параллельных реплик [3]. Перечисленные подходы были разработаны как способы динамического моделирования процессов, важную роль в которых играют так называемые редкие события. К таким событиям относятся переходы системы между локальными минимумами потенциальной энергии. Моделирование этих процессов методами классической молекулярной динамики (МД) представляет большую вычислительную сложность, так как продолжительность переходов мала по сравнению со временем, в течение которого система находится в окрестности потенциально-го минимума между переходами. Таким образом, большая часть ресурсов при подобном моделировании расходуется на моделирование поведения системы, находящейся около энергетического минимума, а не на моделирование переходов. Для решения данной проблемы были разработаны методы ускоренной молекулярной динамики. Они используются при моделировании различных систем начиная с кристаллов [4, 5] и заканчивая биомолекулами [6, 7].

Основная идея гипердинамики состоит в понижении барьеров между минимумами потенциальной энергии системы, т.е. в уменьшении энергии активации переходов. Это достигается путем введения, дополнительного слагаемого U_b в потенциал системы:

$$U = U_0 + U_b, \quad (1)$$

где U_0 – исходный потенциал межатомного взаимодействия в системе, U – смещенный потенциал, используемый при гипердинамическом моделировании. Существуют различные подходы к построению U_b , которые постоянно развиваются. Часть этих подходов представлена в [8–10]. Рассмотрим метод гипердинамики со слагаемым U_b , для построения которого не требуется большого количества вычислительных ресурсов. Такой способ построения потенциала U рассматривали ранее в [11, 12], его тестировали на двумерных атомных системах с применением парного потенциала. В настоящей работе проводится моделирование трехмерной атомной системы с использованием многочастичного потенциала для демонстрации применимости данного способа построения смещенного потенциала при моделировании реалистичных систем. Критерием корректности получаемых результатов является их соответствие данным, полученным методом МД.

МЕТОДИКА

При моделировании используется потенциал следующего вида:

$$U = U_0 + \sum_i U_{b,i}, \quad (2)$$

где суммирование происходит по атомам системы, слагаемое $U_{b,i}$ определяется выражением:

$$U_{b,i} = \begin{cases} V_0 & \rho_i < R_1 \\ \varphi(\rho_i) & R_1 \leq \rho_i < R_2, \\ 0 & \rho_i \geq R_2 \end{cases} \quad (3)$$

где V_0 – параметр, на значение которого снижается высота потенциальных барьеров системы; ρ_i – расстояние от i -го атома до ближайшего минимума потенциальной энергии; R_1, R_2 – параметры потенциала; функция $\varphi(\rho_i)$ обеспечивает непрерывность $U_{b,i}$, а также некоторого числа ее производных.

Особенности данного потенциала, а также ограничения, накладываемые на параметры R_1 и R_2 , рассмотрены в [11]. Для всех вычислений, результаты которых описаны ниже, параметр R_1 принимал одно из следующих значений: 0.26, 0.27, 0.28, 0.3 Å, а параметр R_2 – 1.0, 1.1, 1.15 Å. Функция $\varphi(\rho_i)$ – полиномиальный сплайн пятого порядка, состоящий из двух фрагментов.

Система представляла собой кристалл алюминия, включающий вакансию. Образец содержал 8191 атом и был искусственно сжат в направлениях [110] и [110], так что средние расстояния между атомами в данных направлениях сократились на 1 и 0.5% соответственно. Таким образом, для вакансии в любой момент времени существовали конкурирующие переходы трех типов. Методика модельных сжатий кристалла позволяет проверить, будет ли гипердинамический подход давать такие же частоты для различных переходов, что и классический метод МД. В качестве исходного потенциала U_0 был применен многочастичный потенциал Аккланда [13]. Для установления и поддержания постоянной температуры кристалла был использован метод “термической ванны” Берендсена [14], который уже применялся нами ранее [15, 16]. Интегрирование уравнений движения выполнялось согласно скоростному методу Верле. Моделирование проводили при температурах 650, 600 и 550 К. При каждой температуре было получено по 1000 переходов для каждого набора параметров R_1, R_2, V_0 методом гипердинамики и столько же методом МД. Для сравнения результатов, полученных различными методами, использовали метод однородности Смирнова [17]. Данный метод применяли для подтверждения гипотезы о подчинении полученных методами МД и гипердинамики выборок времен, проходящих

между двумя последовательными переходами системы, одному закону распределения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ результатов моделирования показал, что выборки времен переходов, которые дает метод гипердинамики, подчиняются тому же закону распределения, что и выборки, получаемые методом МД. Эта гипотеза была подтверждена на уровне значимости 0.1 при V_0 , не превышающем 0.15 эВ, и на уровне значимости 0.05 при более высоких значениях V_0 .

На рис. 1 представлена зависимость ускорения τ по времени вычисления, получаемого при использовании метода гипердинамики при сравнении с классическим методом МД, от значения параметра V_0 . Здесь τ определено следующим образом:

$$\tau = t_{MD}/t_{HD}, \quad (4)$$

где t_{MD} и t_{HD} – вычислительное время, затраченное на совершение системой 1000 переходов, при использовании методов МД или гипердинамики соответственно. В исследованиях при уменьшении моделируемой температуры использовали большие значения V_0 . Однако в [11] было показано, как при одинаковых значениях параметров смещенного потенциала при низкой моделируемой температуре могут быть получены менее точные значения, чем в случае высокой температуры. В представленном здесь исследовании ухудшения качества результатов удалось избежать путем уменьшения значения параметра R_1 при понижении температуры. Это стало возможным, поскольку при более низких температурах система колеблется в меньшей пространственной области около минимума энергии. С уменьшением параметра R_1 можно повысить значение параметра V_0 без потери качества результатов.

На рис. 1 видно, что при одинаковых значениях V_0 вычислительное ускорение увеличивается с ростом температуры. На графике с осью абсцисс $V_0/k_B T$ (рис. 2), видно, что выполняется следующее соотношение:

$$t_{MD}/t_{HD} \sim \exp(V_0/k_B T), \quad (5)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – моделируемая температура. Это хорошо согласуется с положениями метода гипердинамики, описанными в [1]. Коэффициент пропорциональности в данном случае будет тем меньше, чем больше времени будет расходоваться на нахождение расстояний ρ_i . Исследуемая в настоящей работе система содержит малый процент атомов, которые могут совершать перескоки в положение вакансии. В выражении (2) суммирование проводилось только по таким атомам и вычислялись только

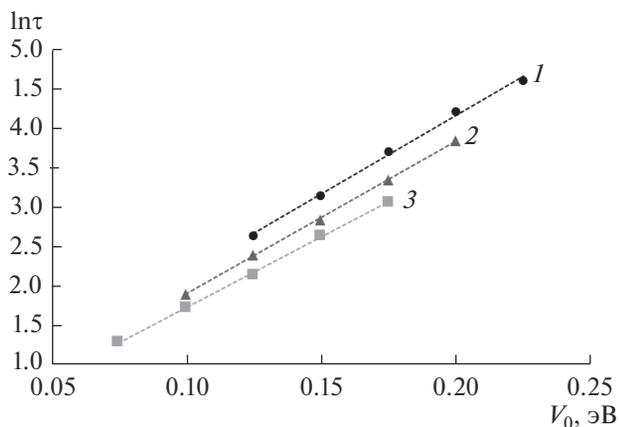


Рис. 1. Ускорение вычислений τ в зависимости от величины снижения энергетических барьеров V_0 при моделируемой температуре: 550 (1); 600 (2); 650 К (3).

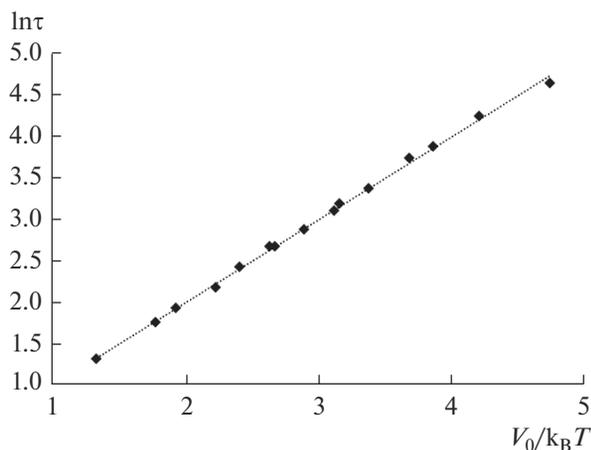


Рис. 2. Зависимость ускорения вычислений τ от отношения величины снижения барьеров V_0 к моделируемой температуре T .

соответствующие расстояния ρ_i . В представленном подходе это возможно, так как параметр R_1 может быть различным для разных $U_{b,i}$. Полагалось, что значение R_1 достаточно велико для всех атомов, не соседствующих с вакансией, чтобы они всегда находились в области $\rho_i < R_1$. В этих случаях $U_{b,i}$ равен V_0 , и, таким образом, силы, действующие на атомы в смещенном потенциале, не отличаются от соответствующих сил в исходном потенциале. Однако подобные предположения не являются обязательными, особенно в случае низких температур и больших значений V_0 . Хотя они позволяют получить дополнительное ускорение в несколько раз, данный выигрыш в ускорении не сопоставим со значением экспоненты в выражении (5). В частности, полученные результаты при $T = 300$ К и $V_0 = 0.3$ эВ показыва-

ют, что величина отношения t_{MD}/t_{HD} порядка 10^5 , тогда как при $T = 650$ К она составляет 10^2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанный в [11] способ построения смещенного потенциала был протестирован на трехмерной атомной системе с использованием многочастичного потенциала. Показано, что в этом случае метод гипердинамики позволяет получать результаты, сопоставимые с результатами, которые дает метод классической МД. Получено, что ускорение растет экспоненциально с увеличением параметров V_0 и $1/T$. Таким образом, при низких температурах, когда метод МД не позволяет моделировать процессы перехода системы между состояниями, метод гипердинамики дает возможность такого моделирования.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова [18].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Voter A.F. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 11. P. 4665.
2. Sorensen M.R., Voter A.F. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 21. P. 9599.
3. Voter A.F. // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. № 22. P. 985.
4. Montalenti F., Voter A.F. // Phys. Status Sol. B. 2001. V. 226. № 1. P. 21.
5. Chakraborty S., Zhang J., Ghost S. // Comput. Mater. Sci. 2016. V. 121. P. 23.
6. Miao Y., Feixas F., Eun C., McCammon J.A. // J. Comput. Chem. 2015. V. 36. № 20. P. 1536.
7. Andersen O.J., Risor M.W., Poulsen E.C. et al. // Biochem. 2017. V. 56. № 4. P. 634.
8. Kim S. Y., Perez D., Voter A.F. // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. P. 144110.
9. Fichthorn K.A., Mubin S. // Comput. Mater. Sci. 2015. V. 100. P. 104.
10. Hirau H. // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. № 23. P. 234109.
11. Дуда Е.В., Корнич Г.В. // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 7. С. 89.
12. Дуда Е.В., Корнич Г.В. // Физика твердого тела. 2017. № 10. С. 1879.
13. Vitek V., Ackland G.J., Cserti J. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1991. V. 186. P. 237.
14. Berendsen H.J., Postma J.P.M., Gunsteren W.F.V. et al. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 8. P. 3684.
15. Kornich G.V., Betz G., Bazhin A.I. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 1999. V. 153. P. 383.
16. Kornich G.V., Betz G., Bazhin A.I. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 1999. V. 152. P. 437.
17. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. // Таблицы математической статистики. М.: ВЦ АН СССР, 1968. С. 88.
18. Воеводин В.В., Жуматий С.А., Соболев С.И. и др. // Открытые системы. 2012. № 7. С. 36.

Hyperdynamics Simulation of Diffusion of Vacancy in a Crystal

E. V. Duda^{1, 2}, G. V. Kornich^{2, *}

¹Zaporozhye State Medical University, Zaporozhye, 69000 Ukraine

²Zaporozhye National Technical University, Zaporozhye, 69063 Ukraine

*e-mail: gkornich@zntu.edu.ua

The diffusion of vacancy in a deformed aluminum crystal is simulated by the methods of hyperdynamics and classical molecular dynamics. The method used to construct the bias potential for the hyperdynamic method has been previously developed on the example of two-dimensional systems using pairwise potentials. The results indicate the possibility of using the considered biased potential for simulation of realistic systems via many-body potentials. The dependences of acceleration of the simulation by hyperdynamics method in comparison with the molecular dynamics on temperature and bias value of the potential have been studied.

Keywords: hyperdynamics, bias potential, accelerated molecular dynamics, diffusion, vacancy, simulation.

УДК 532.614.2+539.211+548.528

ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛА И ЕЕ ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

© 2020 г. М. Н. Магомедов*

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал Объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, 367030 Россия

*e-mail: mahmag4@mail.ru

Поступила в редакцию 26.02.2020 г.

После доработки 16.03.2020 г.

Принята к публикации 20.03.2020 г.

Исходя из параметров парного потенциала межатомного взаимодействия Ми–Леннард–Джонса, разработан метод расчета удельной поверхностной энергии σ , изохорной и изобарной производных функции σ по температуре и изотермической производной функции σ по давлению. Показано, что метод применим как для макро-, так и для нанокристалла с заданным числом атомов и с определенной формой поверхности. Для реализации этого метода параметры парного межатомного потенциала были определены самосогласованным способом на основе термоупругих свойств кристалла. Метод был апробирован на макрокристаллах Fe, Au, Nb, Ta, Mo, W при различных температурах и показал хорошее согласие с экспериментальными данными. На примере ОЦК-Ta изучены изменения поверхностных свойств при уменьшении размера нанокристалла вдоль изотерм $T = 10, 300, 2500$ К. Показано, что при высоких давлениях и низких температурах функция σ может возрастать при изоморфо-изотермо-изобарическом уменьшении размера нанокристалла.

Ключевые слова: поверхностная энергия, межатомный потенциал, нанокристалл, уравнение состояния, тепловое расширение.

DOI: 10.31857/S1028096020110102

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день предложено несколько методов для расчета удельной поверхностной энергии σ кристалла простого (однокомпонентного) вещества (например, [1–10]). Но большинство из этих методов (например, [1, 5, 6, 8]) работают только при нулевой температуре ($T = 0$ К) и нулевом давлении ($P = 0$). Поэтому актуальным является вопрос о зависимости величины σ от P – T условий, в которых находится кристалл.

В работах [2–4, 7, 9, 10] были предложены различные методы расчета производной функции σ по температуре: $\sigma'(T) = (\partial\sigma/\partial T)$. Но из-за отсутствия в этих работах уравнения состояния, осталось неясным – является ли предложенное в этих работах выражение для $\sigma'(T)$ изохорной ($\sigma'(T)_v$) или изобарной ($\sigma'(T)_p$) производной?

Что касается зависимости поверхностной энергии от давления, то выражения для расчета функции $\sigma'(P) = (\partial\sigma/\partial P)_T$ в литературе пока нет, и поэтому оценок этой величины никто не проводил. Проблема связана с тем, что в теоретических моделях, в рамках которых рассчитывалась функция σ , уравнение состояния кристалла с поверхностью получено не было. Между тем зависи-

мость $\sigma(P)$ необходима при изучении как возникновения трещин при барическом воздействии на макрокристалл, так и для получения уравнения состояния нанокристалла.

В связи с этим, в данной работе будет предложен метод, позволяющий с единых позиций, исходя из парного потенциала межатомного взаимодействия, рассчитать, как уравнение состояния, так и величину σ при произвольных P – T условиях. Показано, что метод применим как для макро-, так и для нанокристалла с заданным числом атомов N и с определенной формой поверхности. Метод позволяет вычислять производные функции σ по температуре как при изохорических, так и при изобарических условиях. Метод позволяет также изучить производные функции σ по температуре и давлению для нанокристалла из N атомов в различных P – T условиях.

МЕТОД РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ

Рассмотрим наносистему из N одинаковых атомов, ограниченную поверхностью, которая имеет площадь Σ . Изменение свободной энергии Гельмгольца (F_H) такой системы при вариации

температуры, объема V , числа атомов и площади поверхности обычно представляют в виде [11, 12]:

$$dF_H = \left(\frac{\partial F_H}{\partial T}\right)_{N,V,\Sigma} dT + \left(\frac{\partial F_H}{\partial V}\right)_{N,T,\Sigma} dV + \left(\frac{\partial F_H}{\partial N}\right)_{T,V,\Sigma} dN + \left(\frac{\partial F_H}{\partial \Sigma}\right)_{N,V,T} d\Sigma = -SdT - PdV + \mu_g dN + \sigma d\Sigma, \quad (1)$$

откуда и определяют значения энтропии S , давления P , химического потенциала μ_g и удельной (на единицу площади) поверхностной свободной энергии σ .

Если число атомов в системе не изменяется, то выражение для dF_H можно преобразовать к виду:

$$df_H = d\left(\frac{F_H}{N}\right) = -sdT - Pdv + \sigma d\left(\frac{\Sigma}{N}\right), \quad (2)$$

где $s = S/N$ и $v = V/N$ – удельные (на атом) значения энтропии и объема наносистемы.

Из формулы (2) легко видеть, что удельная поверхностная энергия равна:

$$\sigma(T, v, N) = \left(\frac{\partial f_H}{\partial(\Sigma/N)}\right)_{T,v,N},$$

при этом изменение удельной поверхности должно происходить обратимым путем: без необратимого разрушения системы и без нарушения аксиом равновесной и обратимой термодинамики.

Но при $N = \text{const}$ нельзя изоморфно изменить площадь поверхности, не изменив при этом объем, так как при постоянной форме нанокристалла они связаны соотношением: $\Sigma \sim V^{2/3}$. Поэтому, как это было указано в [13, 14], при $\Sigma/N \neq 0$ определить функцию σ можно только путем изохорно-изотермической обратимой деформации формы наносистемы, т.е. из выражения:

$$\sigma(T, v, N, f) = \left(\frac{\partial f_H}{\partial(\Sigma/N)}\right)_{T,N,v} = \left(\frac{\partial f_H}{\partial f}\right)_{T,N,v} / \left(\frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial f}\right)_{T,N,v}, \quad (3)$$

где f – некоторый параметр, который управляет формой системы с конечным значением числа атомов N , которая ограничена поверхностью площадью Σ .

Из (2) видно, что давление в наносистеме должно вычисляться по формуле:

$$P(T, v, N) = -\left(\frac{\partial f_H}{\partial v}\right)_{T,N,\Sigma}. \quad (4)$$

Но при постоянных значениях T , N и Σ невозможно изменить удельный объем ограниченной поверхностью системы. Поэтому, для того чтобы обойти данную неопределенность, будем далее

определять давление как изменение удельной свободной энергии Гельмгольца при вариации удельного объема при N и $T = \text{const}$, и полагая, что поверхность системы является геометрической поверхностью, не имеющей объема.

Это допущение позволит представить свободную энергию в виде [11]:

$$F_H(T, v, N, f) = F_{H\text{ in}}(T, v) + \sigma(T, c, N, f)\Sigma(c, N, f). \quad (5)$$

Здесь свободная энергия Гельмгольца для объема наносистемы равна:

$$F_{H\text{ in}}(T, v) = N \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{F_H(T, v, N, f)}{N} \right]_{v=\text{const}},$$

где $c = (6k_p v/\pi)^{1/3}$ – среднее (по объему наносистемы) расстояние между центрами ближайших атомов, k_p – коэффициент упаковки структуры из N атомов.

При этом площадь поверхности $\Sigma(c, N, f)$ здесь является площадью гладкой геометрической поверхности, которую называют поверхностью Гиббса [11, 12].

Таким образом, используя (5), определим давление в наносистеме выражением следующего вида:

$$P(T, v, N, f) = -\left(\frac{\partial f_H}{\partial v}\right)_{T,N} = P_{in}(T, v) - P_{sf}(T, c, N, f). \quad (6)$$

Здесь P_{in} – “объемное” давление, т.е. давление, определяемое без учета поверхностного члена в (2) и в (5):

$$P_{in}(T, v) = -\lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{\partial f_{H,in}}{\partial v} \right]_{T,N}. \quad (7)$$

Функция P_{sf} – поверхностное давление, которое равно [14, 15]:

$$P_{sf}(T, c, N, f) = \left[\frac{\partial(\sigma\Sigma/N)}{\partial v} \right]_{T,N} = P_{ls}(1 - \Delta_p). \quad (8)$$

Первый множитель в (8) – давление Лапласа, которое определяется изменением площади поверхности с изменением объема для наносистемы в вакууме:

$$P_{ls}(T, v, N, f) = \sigma \left[\frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial v} \right]_{T,N} = \sigma \left(\frac{\Sigma/N}{v} \right) \left[\frac{\partial \ln(\Sigma/N)}{\partial \ln(v)} \right]_{T,N}. \quad (9)$$

Выражение для функции Δ_p из формулы (8) имеет вид:

$$\Delta_p = - \left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(\Sigma/N)} \right]_{T,N}. \quad (10)$$

Для жидкой фазы выполняется: $(\partial\sigma/\partial\Sigma)_{T,N} = 0$. Это обусловлено динамической природой жидкого состояния, где большая доля атомов находится в делокализованном состоянии. Изотермическое растяжение площади “гиббсовской” поверхности жидкой фазы вызывает приток к ее поверхности новых атомов из объема. Если приток атомов к поверхности происходит со скоростью, достаточной для того, чтобы поверхностная плотность атомов сохранялась неизменной, то величина σ для жидкой фазы не будет меняться с ростом Σ , и значение Δ_p будет равным нулю. Именно поэтому условие: $\Delta_p = 0$, как это было показано в [16], можно использовать в качестве “поверхностного” критерия фазового перехода кристалл–жидкость для системы с геометрической поверхностью Гиббса.

Для твердой фазы считать $\Delta_p = 0$ нельзя. На это впервые было указано в работе [17]. Причем, наличие функции Δ_p в формуле (8) приводит к эффектам, присущим только твердой фазе наносистемы [7, 8]:

- 1) так как $\Delta_p > 0$, то для нанокристалла всегда выполняется: $P_{sf} < P_{ls}$;
- 2) если $\Delta_p > 1$, то поверхностное давление становится растягивающим: $P_{sf} < 0$;
- 3) при плавлении нанокристалла поверхностное давление резко возрастает.

Если кристаллическая структура (характеризуемая коэффициентом упаковки k_p) и форма поверхности (характеризуемая управляющим формой параметром f) не изменяются при изотермической вариации удельного объема, то функции P_{ls} и Δ_p из (9) и (10) примут вид:

$$P_{ls} = \sigma \left(\frac{\Sigma/N}{v} \right) \left[\frac{\partial \ln(\Sigma/N)}{\partial \ln(v)} \right]_{T,N,k_p,f} = \frac{2}{3} \sigma \left(\frac{\Sigma/N}{v} \right), \quad (11)$$

$$\Delta_p = - \left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(\Sigma/N)} \right]_{T,N} = - \frac{1}{2} \left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)} \right]_{T,N,k_p,f}. \quad (12)$$

Таким образом, для дальнейших расчетов необходимо, используя формулу (3), определить функцию $\sigma(T, c, N, f)$. Для этого необходимо принять некую геометрическую модель нанокристалла с варьируемой формой поверхности.

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НАНОКРИСТАЛЛА

Как и в работах [13–16, 18, 19] положим, что нанокристалл со свободной поверхностью имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограниченный гранями типа (100) с геометрической поверхностью Гиббса. Если в решетке нанокристалла простого вещества содержится N_v вакансий, однородно распределенных по объему, то первое координационное число (т.е. число ближайших атомов) для атома в объеме нанокристалла равно [14, 18, 19]:

$$k_n(\infty) = \frac{k_n^o(\infty)N}{N + N_v} = k_n^o(\infty)(1 - \phi_v), \quad (13)$$

где $\phi_v = N_v/(N_v + N)$ – вероятность образования вакансии в решетке простого вещества, $k_n^o(\infty)$ – число ближайших к данному атому ячеек (как занятых, так и вакантных), т.е. это первое координационное число в объеме нанокристалла при $N_v = 0$.

Величина $f = N_{ps}/N_{po} = N_{ps}^o/N_{po}^o$ – параметр формы, который определяется отношением числа N_{ps}^o атомов (или $N_{ps} = N_{ps}^o/(1 - \phi_v)^{1/3}$ ячеек) на боковом ребре к числу N_{po}^o атомов (или $N_{po} = N_{po}^o/(1 - \phi_v)^{1/3}$ ячеек) на ребре основания. Очевидно, что для стержневидной формы $f > 1$, для куба $f = 1$, для пластинчатой формы $f < 1$.

Число ячеек и число атомов в нанокристалле определенной формы равно:

$$N + N_v = f \frac{N_{po}^3}{\alpha} = f \frac{(N_{po}^o)^3}{\alpha(1 - \phi_v)}, \quad (14)$$

$$N = f \frac{(N_{po}^o)^3}{\alpha},$$

где $\alpha = \pi/(6k_p)$ – параметр структуры.

Число атомов и параметр формы в этой модели могут изменяться в пределах:

$$\text{INT}[2^3/\alpha] \leq N \leq \infty,$$

$$\frac{2}{\text{INT}[(N + N_v)\alpha/2]^{1/2}} \leq f \leq \frac{\text{INT}[(N + N_v)\alpha/4]}{2},$$

где в выражении для f представлены выражения для двух предельных форм модели: левая величина относится к пластине, а правая – к стержню биатомной толщины. Функция $\text{INT}[x]$ округляет величину x до целого значения, так как число атомов или ячеек по определению являются целыми числами.

Ограничение системы поверхностью приведет к обрыву связей на границе. Поэтому, если использовано приближение “взаимодействия только ближайших соседей”, то вместо первого коор-

динационного числа k_n необходимо брать функцию $\langle k_n \rangle$, которая есть среднее (по всей наносистеме) значение первого координационного числа. Очевидно, что функция $\langle k_n \rangle$ зависит как от размера, так и от формы наносистемы. При этом структуру наносистемы полагаем неизменной: $k_p = \text{const}$. Данная модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (Rectangular Parallelepiped), форму которого можно варьировать с помощью параметра формы f , была названа в работах [13–16] RP-моделью. Аналогичная модель из $N + N_v$ ячеек была названа в [18, 19] RP(vac)-моделью.

В рамках RP(vac)-модели зависимость нормированного среднего значения первого координационного числа от $N + N_v$ и f описывается выражением [18]:

$$k_n^* = \frac{\langle k_n(N + N_v, f) \rangle}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f) \times \left(\frac{\alpha^2}{N + N_v} \right)^{1/3} = 1 - Z_s(f) \left(\frac{\alpha^2}{N} (1 - \phi_v) \right)^{1/3}, \quad (15)$$

где $k_n(\infty) = k_n^o(\infty)(1 - \phi_v)$ – координационное число для макрокристалла с учетом вакансий.

Входящая в (15) функция формы: $Z_s(f) = (1 + 2f)/(3f^{2/3})$, достигает минимума равного единице при $f = 1$, т.е. для системы в форме куба. Для пластинчатых ($f < 1$) или стержневидных ($f > 1$) форм значение функции формы больше единицы: $Z_s(f \neq 1) > 1$. Поэтому функция $k_n(f)^*$ при любом значении N атомов (или $N + N_v$ ячеек) имеет максимум при $f = 1$, т.е. для наиболее энергетически оптимальной – кубической формы прямоугольного параллелепипеда.

Объем и площадь поверхности для RP(vac)-модели равны:

$$\begin{aligned} V &= (N_{po}^o)^3 f c^3 / (1 - \phi_v) = \\ &= (N + N_v) \alpha c^3 = \\ &= (N_{po}^o)^3 f c_o^3, \quad (16) \\ \Sigma &= 6c^2 \alpha_s [(N + N_v) \alpha]^{2/3} Z_s(f) = \\ &= 6c_o^2 \alpha_s (N \alpha)^{2/3} Z_s(f), \end{aligned}$$

где α_s – коэффициент, учитывающий плотность упаковки атомов на грани (т.е. в поверхностном слое) нанокристалла: $\alpha_s \cong \alpha^{2/3}$; $c_o = [6k_p V / (\pi N)]^{1/3} = c / (1 - \phi_v)^{1/3}$ – среднее (по объему наносистемы) расстояние между центрами ближайших атомов с учетом вакансий, $c = [6k_p V / \pi (N + N_v)]^{1/3} = c_o (1 - \phi_v)^{1/3}$ – расстояние между центрами ближайших ячеек (как занятых, так и вакантных).

Легко видеть, что объем нанокристалла зависит от формы системы только через зависимость $c(N, f)$.

Кубическая форма может реализовываться только при определенном числе ячеек, из которого можно построить куб: $(N + N_v)_{\text{cub}} = (N_{po}^o)^3 / [\alpha(1 - \phi_v)]$, где $N_{po}^o = 2, 3, 4, \dots$ При “некубическом” значении числа ячеек: $N + N_v \neq (N + N_v)_{\text{cub}}$, параллелепипед может иметь либо пластинчатую, либо стержневидную форму, причем выполняется неравенство: $k_n((N + N_v)_{\text{cub}} \pm 1)^* < k_n(N + N_v)_{\text{cub}}^*$.

Таким образом, изоморфная (т.е. рассчитанная при $f = \text{const}$) зависимость $k_n(N + N_v)$ монотонно уменьшается при $N + N_v \rightarrow N_{\text{min}} = \text{INT}[2^3/\alpha]$, но общая зависимость $k_n(N + N_v)$ имеет осциллирующий вид с максимумами в точках $k_n(N + N_v)_{\text{cub}}$, соответствующих нанокристаллам с кубической формой, и с минимумами при таких значениях $N + N_v \neq (N + N_v)_{\text{cub}}$, из которых можно построить только бездефектный стержень биатомной толщины. А так как многие свойства нанокристалла определяются именно значением $k_n(N)$, то зависимость этих свойств от N также будет иметь осциллирующий вид. Поэтому изоморфная производная $(\partial k_n / \partial N)_f$ не будет иметь никаких особенностей, чего нельзя сказать о не-изоморфной производной $(\partial k_n / \partial N)_{x \neq f}$.

В рамках RP(vac)-модели удельная поверхностная энергия грани (100) и давление Лапласа определяются выражениями вида:

$$\begin{aligned} \sigma &= \left(\frac{\partial f_H}{\partial k_n^*} \right)_{T, N, c} \left(\frac{\partial k_n^*}{\partial Z_s(f)} \right)_{N, k_p} / \left(\frac{\partial (\Sigma / N)}{\partial Z_s(f)} \right)_{N, c, k_p} = \\ &= \frac{-(1 - \phi_v) \left(\frac{\partial f_H}{\partial k_n^*} \right)_{T, N, c}}{6c^2 \alpha_s}, \quad (17) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{ls} &= \frac{2\Sigma}{3V} \sigma = \frac{4\alpha_s Z_s(f)}{[\alpha(N + N_v)]^{1/3} c(N, f)} \sigma = \\ &= 4\alpha_s \frac{(1 - k_n^*)}{\alpha c(N, f)} \sigma. \quad (18) \end{aligned}$$

В “термодинамическом пределе” (т.е. когда $N \rightarrow \infty$ и $V \rightarrow \infty$ при $v = V/N = \text{const}$), согласно (15), имеем: $k_n(N \rightarrow \infty)^* \rightarrow 1$. При этом функция σ стремится к значению $\sigma(N = \infty)$, а функции P_{ls} из (18) и P_{sf} из (11) исчезают.

Таким образом, для вычисления функции $\sigma(T, c, N, f)$ с помощью (17) необходимо определить зависимость удельной свободной энергии Гельмгольца f_H от трех аргументов: T, c и k_n^* .

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДЛЯ RP-МОДЕЛИ

Пусть взаимодействие атомов в нанокристалле простого однокомпонентного вещества описывается парным четырехпараметрическим потенциалом Ми–Леннарда–Джонса, который имеет следующий вид [12, 14]:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (19)$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, $b > a \geq 1$ – параметры.

Для простоты допустим, что нанокристалл не содержит вакансий и диффундирующих атомов. Тогда, используя для колебательного спектра нанокристалла модель Эйнштейна и приближение “взаимодействия только ближайших соседей”, для удельной свободной энергии Гельмгольца RP-модели можно принять [12, гл. 8]:

$$\frac{f_H}{k_n(\infty)} = \left(\frac{k_n^*}{2} \right) DU(R) + 3 \frac{k_B \Theta_E}{k_n(\infty)} \times \left\{ \frac{1}{2} + \left(\frac{T}{\Theta_E} \right) \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \right\}. \quad (20)$$

Здесь k_B – постоянная Больцмана, Θ_E – это температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением [12, 20]: $\Theta = (4/3)\Theta_E$; $R = r_0/c$ – относительная линейная плотность кристалла, $U(R)$ – функция потенциальной энергии, которая, в соответствии с (19), имеет вид:

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b-a}.$$

Как показано в [14, 21], температура Дебая определяется выражением:

$$\Theta(k_n, c) = A_w(k_n, c) \xi \left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_B A_w(k_n, c) \xi^2} \right)^{1/2} \right], \quad (21)$$

где функция $A_w(k_n, c)$ возникает из-за учета энергии “нулевых колебаний” атомов:

$$A_w(k_n, c) = K_R \frac{5k_n a b (b+1) \left(\frac{r_0}{c} \right)^{b+2}}{144(b-a)}, \quad (22)$$

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_0^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n(\infty)},$$

где \hbar – постоянная Планка, m – масса атома.

Из (21) можно найти выражения для первого (γ), второго (q) и третьего (z) параметров Грюнайзена. Они имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \gamma &= - \left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln v} \right)_T = \frac{b+2}{6(1+X_w)}, \\ q &= \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln v} \right)_T = \gamma \frac{X_w(1+2X_w)}{(1+X_w)}, \\ z &= - \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln v} \right)_T = \gamma(1+4X_w) - 2q = \\ &= \gamma \left(\frac{1+3X_w}{1+X_w} \right) = \frac{(b+2)(1+3X_w)}{6(1+X_w)^2}, \end{aligned} \quad (23)$$

где введена функция $X_w = A_w \xi / \Theta$, которая определяет роль квантовых эффектов.

Используя (20)–(23), для уравнения состояния и изотермического модуля упругости (B_T) можно получить следующие выражения [18, 22]:

$$P = - \left(\frac{\partial f_H}{\partial v} \right)_T = \left[\frac{k_n}{6} DU'(R) + 3k_B \Theta_E \gamma E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \frac{1}{v}, \quad (24)$$

$$B_T = -v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = P + \left[\frac{k_n}{18} DU''(R) + 3k_B \Theta_E \gamma (\gamma - q) E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) - 3Nk_B \gamma^2 T F_E \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \frac{1}{v}, \quad (25)$$

где функции k_n , Θ_E и γ зависят от N - f -параметров нанокристалла с поверхностью Гиббса,

$$E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]},$$

$$F_E(y) = \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2}, \quad (26)$$

$$U'(R) = R \left[\frac{\partial U(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b-a},$$

$$U''(R) = R \left[\frac{\partial U'(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(bR^b - aR^a)}{b-a}.$$

В рамках RP-модели для удельной (на единицу площади) поверхностной энергии грани (100) нанокристалла, ее изохорной и изобарной производных по температуре и функции Δ_p можно получить следующие выражения [18, 22]:

$$\sigma(N, f) = - \frac{k_n(\infty) DR^2}{12\alpha^{2/3} r_0^2} L_E(N, f), \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \sigma'(T)_v &= \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{c, N, f} = \\ &= - \frac{3k_B R^2 \gamma(N, f)}{2\alpha^{2/3} (b+2) r_0^2 k_n(N, f)^*} F_E \left(\frac{\Theta_E}{T} \right), \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \sigma'(T)_p &= \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{P,N,f} = \sigma'(T)_v + v \alpha_p \left(\frac{\partial \sigma}{\partial v} \right)_{T,N,f} = \\ &= \sigma'(T)_v - \frac{2}{3} \sigma \alpha_p \Delta_p, \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \Delta_p &= -\frac{1}{2} \left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)} \right]_{T,N,k_p,f} = 1 + \frac{1}{2L_E(N,f)} \times \\ &\times \left\{ U'(R) - 9 \left[q - \gamma t_y \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] H_w(N,T) \right\}, \end{aligned} \quad (30)$$

где изохорная теплоемкость (C_v), коэффициент теплового расширения α_p и введенные функции имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} C_v &= 3Nk_B F_E \left(\frac{\Theta_E}{T} \right), \quad \alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \\ &= \gamma \frac{C_v}{VB_T} = \frac{\gamma C_v}{NB_T \left[\pi r_o^3 / (6k_p) \right]} \left(\frac{v_o}{v} \right), \end{aligned}$$

$$L_E(N,f) = U(R) + 3H_w(N,T), \quad v_o = \frac{\pi r_o^3}{6k_p}, \quad (31)$$

$$\begin{aligned} H_w(N,T) &= \frac{6\gamma(N,f)}{(b+2)} \left[\frac{k_B \Theta_E(N,f)}{Dk_n(N,f)} \right] E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right), \\ t_y(y) &= 1 - \frac{2y \exp(y)}{[\exp(2y) - 1]}. \end{aligned}$$

Отметим, что поверхностное давление также можно найти и из выражения (24), как разницу между давлениями, рассчитанными для макро- и нанокристалла:

$$P_{sf} = P(T, v, N = \infty) - P(T, v, N, f). \quad (32)$$

Из полученных выражений (27)–(30) можно сделать следующие выводы:

1. Функция $\sigma(P)$ с ростом давления увеличивается до максимума (при $P_M(N, f)$), после чего она резко уменьшается и при определенном давлении ($P_f(N, f)$) переходит в отрицательную область. Более подробно это было изучено в [23].

2. При $P < P_M$ для веществ, у которых $\alpha_p > 0$ выполняется: $\sigma'(T)_p < \sigma'(T)_v < 0$. При $T = 0$ К обе функции при любых N - f -параметрах достигают максимума: $\sigma'(0)_p = \sigma'(0)_v = 0$ [18, 23]. Это согласуется с третьим началом термодинамики в “сильной” формулировке Планка. Таким образом, зависимости $\sigma'(T)_p$ и $\sigma'(T)_v$ нелинейные и полагать (как это сделано в [2, 7, 9, 10]), что $\sigma'(T) = \text{const}$, не вполне корректно.

3. Функция Δ_p при $P > P_M$ переходит в отрицательную область, а при P_f она имеет разрыв второго рода. Подробнее это было изучено в [24].

4. Функции $\sigma(N, f)$, $\sigma'(T)_p$ и $\sigma'(T)_v$ при $P < P_M$ убывают с уменьшением N тем заметнее, чем выше температура, или чем заметнее форма нанокристалла отклонена от энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб) [13, 14, 18, 23].

5. При высоких давлениях и низких температурах функция $\sigma(N)$ может возрасти при изобарно-изотермическом уменьшении размера нанокристалла.

Таким образом, полученная в рамках RP-модели функция $k_n(N, f)$ вместе с формализмом из (20)–(31) позволяют рассчитать зависимость как уравнения состояния, так и всех решеточных и поверхностных свойств от размера и формы нанокристалла при любых (соответствующих твердой фазе) значениях температуры и удельного объема. Обобщение данной модели на случай наличия в системе вакансий и диффундирующих атомов было сделано в [19]. Это позволило в рамках RP(vac)-модели описать всю фазовую диаграмму простого вещества, включая фазовые переходы кристалл–жидкость, жидкость газ и кристалл–газ. В [19] было показано, что при уменьшении числа атомов в системе S-петля фазового перехода кристалл–жидкость на изотерме уравнения состояния уменьшается, а при определенном значении числа атомов (N_0) S-петля кристалл–жидкость исчезает. При этом величина N_0 увеличивается как с ростом температуры, так и при отклонении формы нано-системы от наиболее энергетически оптимальной (для RP(vac)-модели – это куб). В кластере из $N < N_0$ атомов фазовый переход кристалл–жидкость исчезает. Для металлов была получена оценка: $N_0 = 50–300$.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ МЕЖАТОМНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Для расчетов по формулам (20)–(31) необходимо определить параметры парного межатомного потенциала Ми–Леннард–Джонса (19). В литературе встречаются высказывания, что парный четырехпараметрический потенциал Ми–Леннард–Джонса (19) дает при расчетах решеточных свойств кристаллов худшие результаты, чем 3-параметрический потенциал Морзе для металлов, либо многочастичные потенциалы для Si или Ge (потенциалы типа Stillinger-Weber или Tersoff, которые включают не менее 10–12 параметров, и которые можно использовать только в численных расчетах). Это мнение возникло из-за трудностей определения самосогласованным образом всех четырех параметров потенциала Ми–Леннард–Джонса, особенно значений степеней a и b . Поэтому ранее (лет 50 тому назад) в большинстве расчетов брали ничем не обоснованные значения степенных параметров $a = 6$ и $b = 12$. Это было обусловлено тем, что с параметрами 6 и 12 в выражениях для $U(R)$, $U'(R)$ и $U''(R)$ получаются квадратные уравнения, с которыми было легче работать. Потенциал 6–12 использовался Джоном Эдвардом Леннард–Джонсом с соавторами (J.E. Lennard-Jones et al.) в “докомпьютерную

эру” (т.е. в 30–40-х гг. XX в.) для описания свойств инертных газов [12]. По этой же причине потенциал 6–12 (названный в литературе потенциалом Леннард-Джонса) был применен для расчета свойств твердой фазы металлов и диэлектриков. Это привело к плохим результатам, на основе которых и сложилось неправильное мнение о неприменимости потенциала Ми–Леннард-Джонса общего вида (19), т.е. со степенями $a-b$, для описания свойств металлов. Отметим, что потенциал Морзе дает для металлов более лучшие результаты чем потенциал Леннард-Джонса 6–12. Это было обусловлено тем, что в “докомпьютерную эру” корректно определить три подгоночных параметра было намного легче, чем четыре. Но трехпараметрический потенциал Морзе является частным случаем четырехпараметрического потенциала Ми–Леннард-Джонса (19) при $b = 2a$ [12].

Для определения параметров r_0 , D , b и a в [25] была предложена система четырех уравнений, в которые входили измеренные при $T = 0$ К и $P = 0$ значения молярного объема (V_{00}), молярной энергии сублимации (L_{00}), температуры Дебая (Θ_{00}) и первого параметра Грюнайзена (γ_{00}). Это позволило в [25] рассчитать параметры потенциала (19) для многих кристаллов: для инертных газов, для металлов и для молекулярных кристаллов.

Но предложенный в [25] метод предполагает, что значения L_{00} , Θ_{00} и γ_{00} определены в экспериментах при $T = 0$ К и $P = 0$ с высокой точностью. К сожалению, этого не получается, причем наименее точно определяется величина γ_{00} . Именно поэтому в [25] значения D , b и a были рассчитаны при фиксированных значениях L_{00} и Θ_{00} и различных величинах γ_{00} , которые известны из литературы. При этом возникала неопределенность как в выборе величины γ_{00} , так и в полученных при таком расчете наборе параметров b и a . Это привело к тому, что в работе [26] был предложен метод, в котором при данных значениях r_0 , D и b величина a корректировалась так, чтобы получалось хорошее совпадение с экспериментальным значением коэффициента теплового расширения α_p при $P = 0$ и $T = 300$ К.

Но для тугоплавких металлов (Nb, Ta, Mo, W) с объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой такая корректировка величины a для получения хорошего согласия с величиной α_p ($P = 0$, $T = 300$ К) оказалась недостаточной. Это было связано с тем, что для этих металлов приближенно измеряется не только значение γ_{00} , но и величина Θ_{00} . Например, для Mo и W в литературе приводятся следующие значения температуры Дебая:

$$\Theta_{00}(\text{Mo})/\text{K} = 380 [20], 450 [27], 460\text{--}474.5 [28], 472.4\text{--}474.9 [29], 259 \pm 11 [30], 423 [31], 273.7 [32], 375\text{--}527 [33], 455\text{--}470 [34];$$

$$\Theta_{00}(\text{W})/\text{K} = 310 [20], 400 [27], 382.58\text{--}390 [28], 382.6\text{--}384.6 [29], 384\text{--}388 [30], 383 [31], 232 [32], 378 \pm 7 [35].$$

По этим причинам в [36, 37] при расчетах свойств ОЦК-W и кристалла Au с гранцентрированной кубической (ГЦК) структурой корректировались уже два параметра: b и a , при фиксированных значениях r_0 и D . Корректировка производилась до получения наилучшего совпадения как с экспериментальным значением коэффициента теплового расширения: α_p ($P = 0$, $T = 300$ К), так и с экспериментальной зависимостью уравнения состояния $P(300$ К, v/v_0). Однако, полученные таким путем параметры потенциала (19) привели к низким значениям модуля упругости B_T ($P = 0$, $T = 300$ К). Поэтому в работах [38, 39] оптимизация потенциала (19) проводилась уже по трем параметрам: D , b и a , при фиксированном значении r_0 . В этом методе стремились получить наилучшее согласие с экспериментальными данными для α_p ($P = 0$, $T = 300$ К), B_T ($P = 0$, $T = 300$ К) и с экспериментальной зависимостью $P(300$ К, v/v_0). Таким способом были получены параметры потенциала (19) для ОЦК-Mo [38] и ОЦК-Nb [39]. Эти параметры позволили получить хорошие зависимости для функций: $P(T, v/v_0)$, $\alpha_p(P, T)$, $B_T(P, T)$, изохорной C_v и изобарной $C_p = C_v(1 + \gamma\alpha_p T)$ теплоемкости, температуры плавления T_m , а также производных этих функций по давлению. Однако, из-за высокого значения D рассчитанные значения энергии сублимации L_{00} и поверхностной энергии σ оказались много больше экспериментальных данных.

В связи с этим в данной работе предложена новая методика оптимизации потенциала (19) по двум параметрам: b и a , при фиксированных значениях r_0 и молярной энергии сублимации L_{00} . Варьируя в широких диапазонах значения Θ_{00} и γ_{00} : $100 < \Theta_{00} < 600$ и $1.1 < \gamma_{00} < 4.1$, из рассчитанных по методу из [25] наборам параметров D , b и a отбираются только такие, которые при расчете уравнения состояния: $P(300$ К, $v/v_0 = 0.8$), модуля упругости: B_T ($P = 0$, $T = 300$ К) и коэффициента теплового расширения: α_p ($P = 0$, $T = 300$ К), дают величины, входящие в интервал допустимых значений.

В таблице 1 представлены полученные параметры межатомного потенциала (19) и вытекающие из этих параметров значения указанных свойств, как для ОЦК-Fe и ГЦК-Au, так и для тугоплавких ОЦК-металлов. Для ОЦК-Ta расчет параметров потенциала и свойств сделан для двух значений энергий сублимации: из [40] и из [41] из-за их заметного различия.

Как видно из табл. 1, полученные нами величины $P(300$ К, $v/v_0 = 0.8$) получились несколько выше экспериментальных данных. Это указывает

Таблица 1. Энергия сублимации, параметры межатомного потенциала (19) и свойства, которые получаются при расчетах с использованием указанных параметров

Кристалл	L_{00} , кДж/моль	r_0 [40], 10^{-10} м	D/k_B , К	b	a	$P(0,8)$, ГПа	α_p , 10^{-6} К $^{-1}$	$B_T = -V(\partial P/\partial V)_T$, ГПа	$B'(P) = (\partial B_T/\partial P)_T$	Θ , К	γ
Fe	413.80 [40]	2.4775	12561.53	8.37	3.09	75.9	34.1	161.3	5.85	415.17	1.720
	Эксперимент										
Au	368.19 [40]	2.8751	7419.16	16.05	2.80	109.9	43.0	166.4	8.35	198.04	3.001
	Эксперимент										
Nb	719.65 [40]	2.8648	21732.20	9.24	2.55	77.7	24.0	167.2	5.95	327.28	1.869
	Эксперимент										
Ta	706.26 [40]	2.8648	21318.49	7.86	3.49	86.3	18.5	192.8	5.80	289.93	1.640
	785.608 [41]	—	23701.02	7.92	3.13	85.8	18.6	193.8	5.70	278.54	1.650
Mo	655.31 [42]	2.72 [25]	19832.34	8.29	3.93	115.0	16.4	248.7	6.09	451.13	1.710
	Эксперимент										
W	848.10 [40]	2.7365	25594.79	8.82	3.45	136.2	15.0	295.7	6.10612	330.35	1.800
	Эксперимент										

на то, что рассчитанные параметры потенциала работоспособны в области упругих деформаций, т.е. при $v/v_0 \geq 0.9$. Но рассчитанные предлагаемым методом потенциальные параметры дают в комплексе лучшее согласие с набором экспериментальных данных, чем параметры потенциала (19) из [25, 26, 36–40]. Для ОЦК-Ta лучшее согласие рассчитанных свойств с экспериментальными данными получено из значения энергии сублимации, которое приведено в [41].

Помимо определения параметров потенциала (19) данный метод расчета позволяет определить более достоверные значения для Θ , γ и L_{00} . Как было указано в [21, 53] современные экспериментальные методы не позволяют измерить данные параметры с необходимой точностью (на это указывает разброс экспериментальных данных в табл. 1). Поэтому использование данного метода весьма актуально.

6. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ МАКРОКРИСТАЛЛА

В таблице 2 представлены рассчитанные при использовании параметров потенциала (19) из табл. 1 значения: v/v_0 , σ , $\sigma'(T)_v$ и $\sigma'(T)_p$ (в 10^{-6} Дж/(м² · К)), $\sigma'(P)_T = (\partial\sigma/\partial P)_T$ – изотермическая производная σ по P (в 10^{-3} Дж/(м² · ГПа)) и Δ_p из (30). Значение $\sigma'(P)_T$ рассчитывалось путем численного дифференцирования функции σ по давлению вдоль изотермы.

Так как для нанокристаллов экспериментальных данных в литературе нет, то для проверки метода расчеты были проведены для макрокристаллов ($N = \infty$) при $P = 0$ и двух значениях температуры. Для каждого кристалла в первой строке представлены расчеты при $T = 300$ К, во второй: при $T = 1000$ К для ОЦК-Fe и ГЦК-Au, и при $T = 2500$ К для тугоплавких ОЦК металлов: Nb, Ta, Mo, W. В третьей строке представлены известные из работ [1, 4, 5, 54–56] экспериментальные и теоретические (в скобках) данные.

Для ОЦК-Ta расчет был проведен для двух наборов параметров потенциала (19), которые представлены в табл. 1: в первых двух строках для первого набора, в третьей и четвертой – для второго набора параметров.

Наиболее хорошо поверхностные свойства экспериментально изучены для макрокристаллов ОЦК-Fe и ГЦК-Au. При этом экспериментальные значения σ и $\sigma'(T)_p$ оценивались при $T \gg \Theta$, а теоретические значения σ – при $T = 0$ К. Как видно из табл. 2 наши расчеты $\sigma(100)$ хорошо согласуются с экспериментальными оценками из [1, 4, 8, 54, 55]. Что касается производных σ по T и P , то в литературе имеется очень мало данных

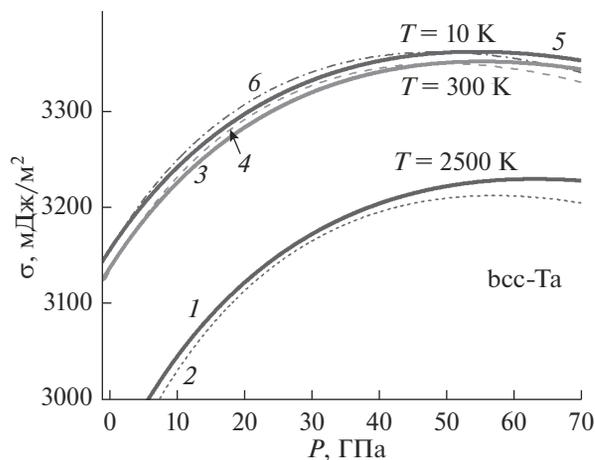


Рис. 1. Изменение удельной поверхностной энергии грани (100) ОЦК-Ta с ростом давления.

для $\sigma'(T)_p$, а для $\sigma'(T)_v$, $\sigma'(P)$ и Δ_p никаких данных (ни теоретических, ни экспериментальных) в литературе нет.

В работах [4, 6, 7, 54, 55] точность экспериментального определения величины $\sigma(100)$ для металлов оценивают в пределах $\pm(100-200) \times 10^{-3}$ Дж/м². Численные методы расчета $\sigma(100)$, согласно [6, 8], имеют точность $\pm(180-640) \times 10^{-3}$ Дж/м². В связи с этим определить значение $\sigma'(T)_p$, которое по величине порядка $10^{-(4-5)}$ Дж/м², экспериментально, либо путем численного моделирования очень проблематично. Исходя из этого, можно утверждать, что полученные здесь величины $\sigma'(T)_v$ являются более корректными, чем известные из литературы экспериментальные оценки.

ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ МАКРОКРИСТАЛЛУ ДЛЯ ОЦК-ТАНТАЛА

Из представленных в табл. 1 и 2 металлов наименее изучен ОЦК-тантал ($m(\text{Ta}) = 180.948$ а. е. м, $k_n^0(\infty) = 8$, $k_p = 0.6802$, $\alpha = \pi/(6k_p) = 0.7698$), который имеет высокую температуру плавления: $T_m(P = 0) = 3295$ К [30], 3293 К [49], 3290 К [50]. Поэтому нами были рассчитаны поверхностные свойства как макро-, так и нано-Ta при различных P - T - N -условиях. На рис. 1–3 представлены барические зависимости поверхностных свойств для ОЦК-Ta, атомы которого взаимодействуют посредством потенциала (19) с параметрами из табл. 1: набор со степенями 3.13–7.92. Расчеты выполнены вдоль трех изотерм ($T = 10, 300, 2500$ К) как для макрокристалла, так и для нанокристалла кубической формы ($f = 1$) при $N_{po} = 7$, т.е. состоящего из $N = \text{INT}[fN_{po}^3/\alpha] = 446$ атомов. Толстыми сплошными линиями 1, 3, 5 показаны зависи-

Таблица 2. Значения поверхностных свойств рассчитанные для макрокристалла при $P = 0^*$

Элемент	T, K	v/v_0	$\sigma(100),$ 10^{-3} Дж/м^2	$-\sigma'(T)_v,$ $\text{мкДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$	$-\sigma'(T)_P,$ $\text{мкДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$	$\sigma'(P)_T,$ $\text{мДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ГПа})$	Δ_p
Fe	300	1.01199	2202.98	60.48	112.94	9.53	1.0468
	1000	1.03953	2115.60	64.49	131.87	11.59	1.1596
	Эксперимент		2420–2480 [1, 4] (2220–2920) [1] (2500) [5] 1910 ± 190 [54] 2040 [55]				
Au	300	1.01302	1531.38	50.98	98.93	6.70	1.0923
	1000	1.04803	1454.77	50.80	120.53	9.89	1.3159
	Эксперимент		1500–1510 [1] (1630–1800) [1] 1510 ± 160 [8] 1410 ± 37 [54] 1363 [55]		500 [55] 100–105 [56]		
Nb	300	1.00794	2870.66	47.02	94.32	11.78	1.0292
	2500	1.07336	2632.27	47.64	119.81	18.11	1.2547
	Эксперимент		2660–2700 [1] (2860–2990) [1] 2210 ± 54 [54] 2150 [55]		170 [55]		
Ta	300	1.00601	2819.56	47.66	83.39	10.00	1.0262
	2500	1.05367	2617.67	48.25	97.88	13.93	1.2275
	300	1.00601	3136.47	47.83	87.66	11.04	1.0237
	2500	1.05361	2924.95	48.26	102.47	15.12	1.2049
	Эксперимент		2900–3150 [1] (3100–4050) [1] 2480 ± 70 [54] 2414 [55]		170 [55]		
Mo	300	1.00601	2907.50	49.66	82.48	8.02	1.0294
	2500	1.05069	2696.50	53.52	103.01	11.3975	1.2557
	Эксперимент		2910–3000 [1] (3810–3840) [1] (3180) [5] 2630 ± 50 [54] 2582 [55]		180 [55]		
W	300	1.00499	3715.79	51.60	89.72	8.58	1.0238
	2500	1.04352	3497.01	53.21	105.576	11.57	1.2062
	Эксперимент		3270–3680 [1] (3900–4640) [1] 2210 ± 22 [54] 2653 [55]		170 [55]		

* Для каждого кристалла в первой строке представлены расчеты при $T = 300 \text{ K}$, во второй: при $T = 1000 \text{ K}$ для ОЦК-Fe и ГЦК-Au, и при $T = 2500 \text{ K}$ для ОЦК металлов Nb, Ta, Mo, W. В третьей строке представлены известные из литературы экспериментальные и теоретические (в скобках) данные. Для ОЦК-Ta расчеты сделаны для двух наборов потенциала из табл. 1.

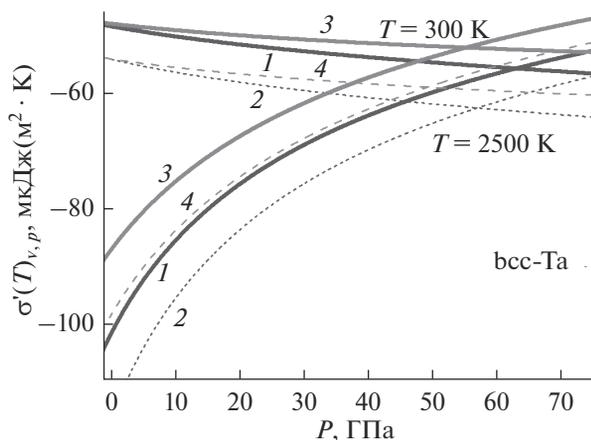


Рис. 2. Изменение изохорной (4 верхние спадающие линии) и изобарной (4 нижние возрастающие кривые) производных удельной поверхностной энергии по температуре для ОЦК-Ta с ростом давления.

мости для макрокристалла, а тонкими линиями 2, 4, 6 – для нанокристалла при температурах $T = 2500, 300, 10$ К соответственно.

На рис. 1 показана барическая зависимость удельной поверхностной энергии (в 10^{-3} Дж/м²) грани (100) ОЦК-Ta. Как видно из полученных зависимостей $\sigma(P)$, при $P = 0$ величина σ уменьшается с уменьшением N тем заметнее, чем выше температура. Но при низких температурах и высоких давлениях на изотерме имеются две P -точки, в которых зависимости $\sigma(P)$ для макро- и нанокристаллов пересекаются. Поэтому в P -точке удельная поверхностная энергия не зависит от размера нанокристалла: $\sigma(N) = \sigma(\infty)$. Впервые такие P -точки были обнаружены в [57] при изучении свойств ОЦК-Fe. Потом параметры P -точек были изучены для нанокристаллов ОЦК-W в [36] и для ОЦК-Nb в [58]. С ростом температуры эти P -точки сближаются, и при высоких температурах P -точек на изотерме уже нет. В области, оконтуренной P -точками, величина σ возрастает при изотермо-изобарическом уменьшении размера нанокристалла. Такое поведение функции $\sigma(P, N)$ обусловлено тем, что при низких температурах и высоких давлениях поверхностное давление сжимает нанокристалл, что и приводит к появлению первой P -точки, и к неравенству $\sigma(N) > \sigma(\infty)$. С ростом давления функция σ для нанокристалла уменьшается заметнее, чем для макрокристалла, что и приводит к образованию второй P -точки на изотерме. С ростом температуры поверхностное давление уменьшается, что и приводит к исчезновению области с P -точками.

На рис. 2 показаны барические зависимости для $\sigma'(T)_v$ – изохорной (4 верхние спадающие линии) и $\sigma'(T)_p$ – изобарной (4 нижние возрастающие кривые) производных удельной поверхност-

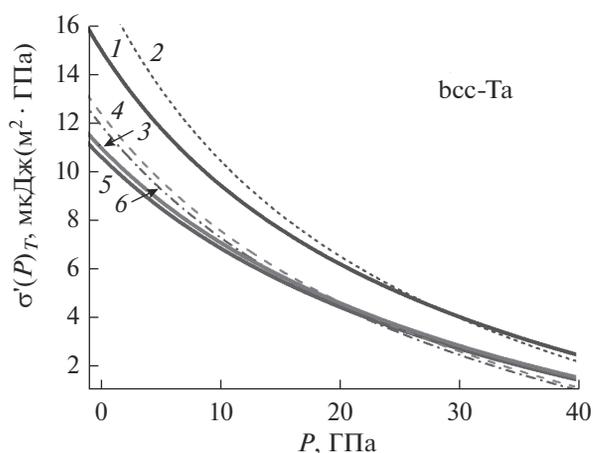


Рис. 3. Барические зависимости производной по давлению удельной поверхностной энергии грани (100) ОЦК-Ta вдоль разных изотерм.

ной энергии по температуре (в 10^{-6} Дж/(м²·К)) для ОЦК-Ta. Как видно из рис. 2, при низких давлениях выполняется $|\sigma'(T)_v| < |\sigma'(T)_p|$. При $P = 0$ и $T \gg \Theta$ величина $\sigma'(T)_v$ практически не зависит от температуры.

На рис. 3 показаны барические зависимости для $\sigma'(P)_T$ – производной по давлению удельной поверхностной энергии (в 10^{-3} Дж/(м²·ГПа)) ОЦК-Ta вдоль изотерм: 2500 К (линии 1 и 2), 300 К (линии 3 и 4) и 10 К (линии 5 и 6). Из рис. 3 следует, что в области низких давлений величина $\sigma'(P)_T$ увеличивается при изотермо-изобарическом уменьшении N . Но с ростом давления картина меняется на противоположную. Таким образом, для определенной температуры существует определенное давление, где величина $\sigma'(P)_T$ не зависит от размера кристалла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод для расчета удельной поверхностной энергии, изохорной и изобарной производных функции σ по температуре, и изотермической производной функции σ по давлению. Показано, что метод применим как для макро-, так и для нанокристалла однокомпонентного вещества с заданным числом атомов и с определенной формой поверхности.

Разработан метод самосогласованного определения параметров парного межатомного потенциала Ми–Леннард–Джонса исходящий из экспериментальных данных по термоупругим свойствам кристалла. Данным методом были определены параметры межатомного потенциала для Fe, Au, Nb, Ta, Mo, W. Показано, что при использовании этих параметров в аналитических расчетах получаются более надежные результаты,

чем при использовании параметров потенциала из других работ.

Показано, что рассчитанные значения удельной поверхностной энергии и изобарной производной функции σ по температуре хорошо согласуются с экспериментальными оценками известными из литературы. Впервые рассчитаны значения изохорной производной функции σ по температуре, изотермической производной функции σ по давлению и величины Δ_p при $P=0$ и различных температурах для макрокристаллов Fe, Au, Nb, Ta, Mo, W.

На примере ОЦК-Ta изучены изменения поверхностных свойств при уменьшении размера нанокристалла вдоль изотерм $T = 10, 300, 2500$ К. Показано, что имеются оконтуренные P -точками P - T -области, в которых функция σ возрастает при изоморфо-изотермо-изобарическом уменьшении размера нанокристалла.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность С.П. Крамынину, Н.Ш. Газановой, З.М. Сурхаевой и М.М. Гаджиевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-11013_мк) и Программы Президиума РАН (программа № 6, грант 2-13).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jiang Q., Lu H.M., Zhao M. // J. Phys.: Cond. Matt. 2004. V. 16. № 4. P. 521. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/4/001>
2. Zhao M., Zheng W., Li J., Wen Z., Gu M., Sun C.Q. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. № 8. P. 085427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.085427>
3. Agra F., Ayyad A. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. № 15. P. 6372. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.123>
4. Schönecker S., Li X., Johansson B., Kwon S.K., Vitos L. // Scient. Rep. 2015. V. 5. P. 14860. <https://doi.org/10.1038/srep14860>
5. Tran R., Xu Z., Radhakrishnan B., Winston D., Sun W., Persson K.A., Ong S.P. // Scient. Data. 2016. V. 3. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/sdata.2016.80>
6. De Waele S., Lejaeghere K., Sluydts M., Cottenier S. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. № 23. P. 235418. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.235418>
7. Cheng T., Fang D., Yang Y. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 393. P. 364. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.147>
8. Patra A., Bates J.E., Sun J., Perdew J.P. // Proc. Nat. Acad. Sci. 2017. V. 114. № 44. P. E9188. <https://doi.org/10.1073/pnas.1713320114>
9. Zhang X., Li W., Kou H., Shao J., Deng Y., Zhang X., Ma J., Li Y., Zhang X. // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. № 18. P. 185105. <https://doi.org/10.1063/1.5090301>
10. Шебзухова И.Г., Арефьева Л.П. // ЖТФ. 2019. Т. 89. № 2. С. 306. <https://doi.org/10.1134/S1063784219020208>
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. М.: Изд-во Наука, 1976. 584 с.
12. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. В 2-х томах. Москва: Изд-во Иностранной Литературы, 1962. 1148 с.
13. Магомедов М.Н. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 5. С. 924. <https://doi.org/10.1134/1.1744976>
14. Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Изд-во Физматлит, 2010. 544 с.
15. Магомедов М.Н. // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 5–6. С. 63. <https://doi.org/10.1134/S1995078014030100>
16. Магомедов М.Н. // ЖТФ. 2013. Т. 83. № 6. С. 155. <https://doi.org/10.1134/S1063784213060212>
17. Нагаев Э.Л. // УФН. 1992. Т. 162. № 9. С. 49. <https://doi.org/10.3367/UFN.1992.09b.0049>
18. Магомедов М.Н. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 487. <https://doi.org/10.1134/S1063774517030142>
19. Магомедов М.Н. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 9. С. 103. <https://doi.org/10.1134/S1027451019050070>
20. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. М.: Изд-во Мир, 1975. 383 с.
21. Магомедов М.Н. // ЖТФ. 2013. Т. 83. № 9. С. 56. <https://doi.org/10.1134/S106378421309020X>
22. Магомедов М.Н. // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 1–2. С. 19. <https://doi.org/10.1134/S1995078019010063>
23. Магомедов М.Н. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 11. С. 107. <https://doi.org/10.1134/S1027451013060104>
24. Магомедов М.Н. // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 5. С. 84. <https://doi.org/10.1134/S1063784216050145>
25. Магомедов М.Н. // ТВТ. 2006. Т. 44. № 4. С. 518. <https://doi.org/10.1007/s10740-006-0064-5>
26. Магомедов М.Н. // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 11. С. 48. <https://doi.org/10.1134/S1063784215110195>
27. Куттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Изд-во Наука, 1978. 792 с.
28. Shukla M.M., Padial N.T. // Revista Brasileira de Física. 1973. V. 3. № 1. P. 39. <http://sbfisica.org.br/bjp/download/v03/v03a03.pdf>
29. Verma J.K.D., Aggarwal M.D. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. № 7. P. 2841. <https://doi.org/10.1063/1.322028>
30. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник. М.: Изд-во Металлургия, 1989. 384 с.
31. Физические величины: Справочник / Под. ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Изд-во Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
32. Karbasi A., Saxena S.K., Hrubciak R. // CALPHAD. 2011. V. 35. № 1. P. 72. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2010.11.007>
33. Desai P.D. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. V. 16. № 1. P. 91. <https://doi.org/10.1063/1.555794>

34. Huang X., Li F., Zhou Q., Meng Y., Litasov K.D., Wang X., Liu B., Cui T. // *Scient. Rep.* 2016. V. 6. P. 19923. <https://doi.org/10.1038/srep19923>
35. Бодряков В.Ю. // ТВТ. 2015. Т. 53. № 5. С. 676. <https://doi.org/10.1134/S0018151X15040069>
36. Gazanova N.Sh. // *Appl. Sol. St. Chem.* 2018. № 3(4). P. 36. <https://doi.org/10.18572/2619-0141-2018-3-4-36-40>
37. Ahmedov E.N. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1348. № 012002. P. 1. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1348/1/012002>
38. Akhmedov E.N. // *J. Phys. Chem. Sol.* 2018. V. 121. P. 62. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2018.05.011>
39. Kraminin S.P., Ahmedov E.N. // *J. Phys. Chem. Sol.* 2019. V. 135. P. 109108. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2019.109108>
40. Zhen Shu, Davies G.J. // *Phys. Stat. Solidi (a)*. 1983. V. 78. № 2. P. 595. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210780226>
41. Электронная база данных: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>
42. Термические константы веществ. Справочник в 10-ти выпусках / Под ред. Глушко В.П. М.: Изд-во ВИНТИИ. 1965–1982.
43. Белащенко Д.К., Островский О.И. // *Журн. физ. химии*. 2011. Т. 85. № 6. С. 1063. <https://doi.org/10.1134/S0036024411060094>
44. Gu J.-B., Wang C.-J., Zhang W.-X., Sun B., Liu G.-Q., Liu D.-D., Yang X.-D. // *Chinese Phys. B*. 2016. V. 25. № 12. P. 126103. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/12/126103>
45. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Изд-во Наука, 1974. 294 с.
46. Wilburn D.R., Bassett W.A. // *American Mineralogist*. 1978. V. 63. № 5-6. P. 591. <https://pubs.geoscience-world.org/msa/ammin/article-abstract/63/5-6/591/40926>
47. Pamato M.G., Wood I.G., Dobson D.P., Hunt S.A., Vočadlo L. // *J. Appl. Crystallography*. 2018. V. 51. № 2. P. 470. <https://doi.org/10.1107/S1600576718002248>
48. Straumanis M.E., Zyszczyński S. // *J. Applied Crystallography*. 1970. V. 3. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1107/s002188987000554x>
49. Wang K., Reeber R.R. // *Mater. Scien. Eng.: R*, 1998. V. 23. № 3. P. 101. [https://doi.org/10.1016/s0927-796x\(98\)00011-4](https://doi.org/10.1016/s0927-796x(98)00011-4)
50. Бодряков В.Ю. // ТВТ. 2016. Т. 54. № 3. С. 336. <https://doi.org/10.1134/S0018151X16030020>
51. Бодряков В.Ю. // ТВТ. 2014. Т. 52. № 6. С. 863. <https://doi.org/10.1134/S0018151X14040051>
52. Shibasaki Y., Nishida K., Higo Y., Igarashi M., Tahara M., Sakamaki T., Terasaki H., Shimoyama Y., Kuwabara S., Takubo Y., Ohtani E. // *American Mineralogist*. 2016. 101. № 5. P. 1150. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5545>
53. Магомедов М.Н. // *ЖТФ*. 2010. Т. 80. № 9. С. 150. <https://doi.org/10.1134/S1063784210090240>
54. Kumikov V.K., Khokonov Kh.B. // *J. Appl. Phys.* 1983. V. 54. № 3. P. 1346. <https://doi.org/10.1063/1.332209>
55. Alchagirov B.B., Taova T.M., Khokonov Kh.B. // *Transactions of JWRI (Japan)*. 2001. V. 30. P. 287. <https://repository.exst.jaxa.jp/dspace/handle/a-is/48071>
56. Задумкин С.Н. // *Докл. АН СССР*. 1955. Т. 101. № 3. С. 507.
57. Магомедов М.Н. // *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.* 2018. № 2. С. 103. <https://doi.org/10.1134/S1027451018010299>
58. Kramynin S.P. // *J. Phys. Chem. Sol.* 2020. V. 143. P. 109464. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2020.109464>

Calculation of the Crystal Surface Energy and Its Dependencies on Temperature and Pressure

M. N. Magomedov*

Institute for Geothermal Problems and Renewable Energy – Branch of Joint Institute for High Temperatures of Russian Academy Sciences, Makhachkala, 367030 Russia

*e-mail: mahmag4@mail.ru

Based on the parameters of the Mie–Lennard-Jones pairwise interatomic interaction potential, a method was developed for calculating the specific surface energy (σ), isochoric and isobaric derivatives of function σ respect temperature, and isothermal derivative of function σ by pressure. It was shown the method is applicable for both macro- and nano-crystals with a specified number of atoms and a certain surface shape. To implement this method, the parameters of the pairwise interatomic potential were determined by means of the self-consistent way from the thermoelastic properties of the crystal. The method was tested on Fe, Au, Nb, Ta, Mo, W macrocrystals at different temperatures and the good agreement with the experimental data were obtained. Changes of the surface properties when the size of a nanocrystal decreases were studied using the example of BCC-Ta along isotherms $T = 10, 300, 2500$ K. It is shown that at high pressures and low temperatures, the function of σ can increase with an isomorphic-isothermal-isobaric decrease in the size of the nanocrystal.

Keywords: surface energy, interatomic potential, nanocrystal, state equation, thermal expansion.

УДК 533.9.07

ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ СТенок РАЗРЯДНОЙ КАМЕРЫ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОЙ РАБОТЕ СТАЦИОНАРНОГО ПЛАЗМЕННОГО ДВИГАТЕЛЯ

© 2020 г. В. П. Ким^{а, *}, Р. Ю. Гниздор^б, В. С. Захарченко^а,
В. Г. Калязин^а, Д. В. Меркурьев^а, С. Ю. Приданников^б

^аНаучно-исследовательский институт прикладной механики и электродинамики
Московского авиационного института (НИИПМЭ МАИ), Москва, 125080 Россия

^бОпытное конструкторское бюро “Факел”, Калининград, 236001 Россия

*e-mail: riame4@sokol.ru

Поступила в редакцию 19.01.2020 г.

После доработки 20.02.2020 г.

Принята к публикации 25.02.2020 г.

Рассмотрена динамика локальных неоднородностей эрозии поверхности стенок разрядной камеры стационарного плазменного двигателя при его длительной работе. Неоднородности приводят к возникновению в начале зоны эрозии со стороны анода “продольных” (вдоль направления движения ионов) прорезей, которые по мере увеличения наработки двигателя углубляются и удлиняются в выходном направлении вплоть до выходного торца стенки разрядной камеры. Показано, что причиной их возникновения, вероятнее всего, является различие в коэффициентах распыления разных фракций керамики, изготовленной горячим прессованием смеси порошков разных материалов. Увеличение длины прорезей обусловлено большей плотностью тока движущихся вдоль прорези ионов на торцевой поверхности стенки, ограничивающей прорезь со стороны ее выходного конца. Возникновение прорезей и их удлинение до выходного торца стенки разрядной камеры, а также закрутка в магнитном поле траекторий движения ионов, падающих на стенки, и появление у них азимутальной компоненты скорости являются важными факторами развития “аномальной” эрозии.

Ключевые слова: стационарный плазменный двигатель, разрядная камера, зоны эрозии поверхности стенок, распыление ускоренными ионами, продольные прорезы на стенках, магнитное поле, закрутка траекторий ионов, азимутальная компонента скорости, аномальная эрозия.

DOI: 10.31857/S1028096020110084

ВВЕДЕНИЕ

Стационарные плазменные двигатели уже многие годы применяются в космосе [1, 2]. Для обеспечения их высоких характеристик и надежности выполнен обширный комплекс исследований и прикладных разработок. Однако, как в случае любого достаточно сложного устройства, остается недостаточно изученным ряд процессов, происходящих в рассматриваемом двигателе. К числу таких процессов можно отнести так называемую “аномальную” эрозию стенок разрядной камеры, отчетливо наблюдавшуюся в процессе ресурсных испытаний известного двигателя СПД-100 [3, 4] и других двигателей, производимых опытным конструкторским бюро (ОКБ) “Факел” (Россия) с начала 1990-х годов. Развитие “аномальной” эрозии представляет определенный научный интерес, так как этот процесс характеризуется целым рядом неожиданных особенностей. И хотя в ряде работ были предложены

возможные механизмы развития такой эрозии [5–11], причины ее возникновения до настоящего времени недостаточно ясны. Изучение “аномальной” эрозии имеет и прикладное значение, поскольку она влияет на ресурс двигателя. В связи с этим представляет интерес более подробно рассмотреть динамику развития продольных прорезей на поверхностях стенок разрядной камеры в зонах их эрозии, возникающих и развивающихся вдоль направления движения ионов, поскольку их наличие, вероятнее всего, является одним из условий развития “аномальной” эрозии. Это позволит дополнить информацию о рассматриваемых явлениях, чтобы можно было более обоснованно предлагать возможные механизмы и строить теоретические модели процессов, приводящих к “аномальной” эрозии, что было целью настоящей работы.

УСЛОВИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ “АНОМАЛЬНОЙ” ЭРОЗИИ СТенок РАЗРЯДНОЙ КАМЕРЫ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эффект “аномальной” эрозии наиболее отчетливо проявился в конце ресурсных испытаний в течение 5700 ч двигателей СПД-100 первого поколения, проводившихся в Jet Propulsion Laboratory (JPL, USA) в целях сертификации двигателя и подтверждения его соответствия требованиям “западных” стандартов [3]. После этого этапа испытания того же двигателя были продолжены в ОКБ “Факел” до общей наработки 7000 ч [4].

Как известно, двигатель типа СПД-100 представляет собой плазменный ускоритель, в котором поток рабочего вещества в газообразном (парообразном) состоянии подается в кольцевой ускорительный канал с открытым выходом, ионизируется в плазме электрического разряда, горящего преимущественно в продольном электрическом и радиальном магнитном (“скрещенных”) полях, а образовавшиеся ионы ускоряются электрическим полем в основном в выходном направлении [1, 2]. В процессе ускорения ионов создается реактивная тяга, которая используется для управления движением космических аппаратов. Типичной в современных стационарных плазменных двигателях оказывается ситуация, когда ионы ускоряются электрическим полем с напряженностью E в основном в достаточно узком слое-зоне ускорения, в котором действует поперечное к электрическому, преимущественно радиальное магнитное поле с индукцией B . Усредненное движение электронов происходит в азимутальном (перпендикулярно E и B) направлении со скоростью $u = E \times B / B^2$ так называемого электрического дрейфа. Плазма разряда в ускорительном канале разреженная, и столкновения с атомами и ионами мало возмущают азимутальное движение электронов по кольцеобразным траекториям внутри ускорительного канала. Поэтому усредненные траектории электронов оказываются в зоне ускорения почти замкнутыми. С учетом вышесказанного, стационарный плазменный двигатель называют еще ускорителем или двигателем с замкнутым дрейфом электронов.

Ускорительный канал в этих двигателях формируют стенки диэлектрической (керамической) разрядной камеры, изготовленной из теплостойкой и стойкой к распылению ускоренными ионами керамики. В частности, в двигателе СПД-100 разрядная камера изготовлена из керамики, полученной горячим прессованием смеси порошков нитрида бора и двуокиси кремния. Часть ускоренных ионов попадает на участки стенок камеры, ограничивающие плазму разряда в области зоны ускорения в радиальном направлении, и распыляет материал стенки. Этот процесс в зна-

чительной мере определяет ресурс двигателя, который должен быть у таких двигателей на уровне 5000–10000 ч и больше. Для подтверждения ресурса обычно проводят ресурсные испытания двигателя в вакуумных камерах больших размеров в условиях, имитирующих условия работы двигателя в космосе. При полномасштабных ресурсных испытаниях длительность работы двигателя превышает гарантийный ресурс двигателя, не допускается вскрытие вакуумной камеры и напуск воздуха в нее до окончания испытаний. Для типичного современного двигателя с гарантийным ресурсом 5000–7000 ч время работы двигателя при испытаниях составляет 7000–10000 ч, а календарная длительность испытаний составляет около двух лет и более. Поэтому стоимость проведения ресурсных испытаний велика, и для каждого нового двигателя проводится ограниченное число длительных испытаний, а получаемые в результате таких испытаний данные являются уникальными. К числу таких результатов относится и обнаружение “аномальной” эрозии.

Суть эффекта “аномальной” эрозии может быть проиллюстрирована на примере результатов ресурсных испытаний двигателя СПД-100 [3, 4]. Заключается он в том, что на выходных частях наружной стенки разрядной камеры, т.е. в выходной части зоны эрозии, появились достаточно глубокие прорезы специфической формы (рис. 1), а именно: после работы двигателя в течение примерно 5700 ч на внутренней поверхности выходной торцевой части наружной стенки разрядной камеры появились более или менее регулярные (с шагом 1–2 мм) прорезы. Их стенки были отклонены в азимутальном направлении от нормали к усредненной поверхности стенки в одну сторону, т.е. отчетливо проявилась азимутальная асимметрия профилей стенок, ограничивающих прорезы.

Вопросы о причинах возникновения “аномальной” эрозии, на которые пока нет убедительных ответов, сводятся к следующим. Почему появляются прорезы на стенках и чем вызвана их пространственная “регулярность” или “нерегулярность”? Чем вызвана азимутальная асимметрия, т.е. одностороннее отклонение образующихся прорезей и их стенок в азимутальном направлении от нормали к усредненной поверхности стенок?

Одним из простых объяснений азимутальной асимметрии профилей стенок может быть преимущественная зарядка части поверхностей стенок продольных прорезей (если они были), обращенных к направлению дрейфа электронов, и большее отрицательное смещение потенциала этих поверхностей вследствие большей плотности потока электронов на них, приводящее к увеличению энергии выпадающих на них ионов, и к

увеличению скорости их распыления. Но, как будет показано ниже, в области выходных торцов стенок разрядной камеры, где в первую очередь проявляется “аномальная” эрозия, дрейф электронов не может быть значительным в силу специфики электрического и магнитного полей в этой области. Кроме того, для обоснования такой гипотезы необходимо объяснить возникновение продольных прорезей в области “аномальной” эрозии.

Принято также считать, что величина шага сопоставима с ларморовским радиусом электронов. И на этом строятся определенные модели возникновения “аномальной” эрозии. Действительно, величина ларморовского радиуса $R_e = V_e/\omega_e$ определяется скоростью электронов V_e и их циклотронной частотой $\omega_e = eB/m$, где e , m — соответственно, заряд и масса электрона. При типичной энергии электронов ~ 10 эВ в выходной части зоны ускорения их скорость составляет величину $\sim 2 \times 10^8$ см/с. Циклотронная частота в окрестности выходного торца наружной стенки с учетом увеличения магнитной индукции при приближении к магнитному полюсу составляет величину порядка 1×10^9 с⁻¹, т.е. $R_e \sim 2$ мм, что действительно близко к шагу возникающих прорезей. Однако пока нет убедительных физических моделей, которые позволяют объяснить это совпадение.

Следует отметить, что в задачи настоящей работы не входило обсуждение существующих гипотез и теорий возникновения “аномальной” эрозии. Но важно отметить, что в большинстве исследований рассматриваемого эффекта внимание авторов концентрировалось на анализе финального результата аномальной эрозии (рис. 1). Поэтому основной задачей настоящего исследования было проведение качественного анализа процессов возникновения и развития “продольных” прорезей (развивающихся на поверхностях стенок в зоне эрозии примерно в направлениях, соответствующих направлениям движения ионов у стенок) как одного из условий развития “аномальной” эрозии. Это позволит более полно представить процесс развития “аномальной” эрозии для построения возможных моделей рассматриваемых процессов.

ДИНАМИКА РАЗВИТИЯ “ПРОДОЛЬНЫХ” ПРОРЕЗЕЙ НА СТЕНКАХ РАЗРЯДНОЙ КАМЕРЫ

Для решения сформулированной задачи был пересмотрен и проанализирован архив фотографий стенок разрядной камеры при разных наработках двигателей на ресурс. Наиболее ценными оказались фотографии, полученные в процессе ресурсных испытаний двигателя СПД-100 в JPL, поскольку в процессе этого испытания удалось получить фотографии отдельных участков по-

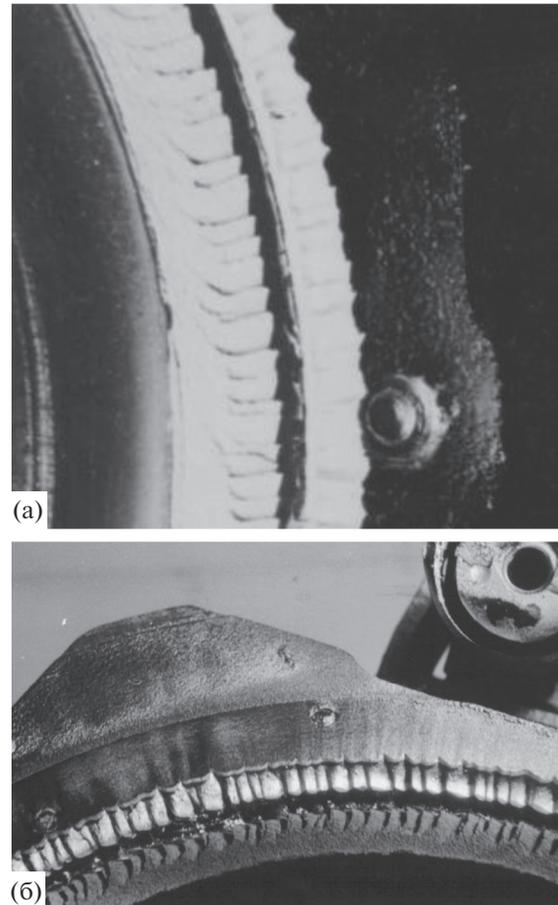


Рис. 1. Вид прорезей наружной стенки и полюса магнитной системы стационарного плазменного двигателя СПД-100: а — после наработки на ресурс в течение 5700 ч в JPL [3]; б — после общей наработки ~ 7000 ч при испытаниях в ОКБ “Факел”.

верхностей стенок при разных наработках двигателя. Следует отметить, что рассматриваемые ресурсные испытания проводились в вакуумной камере диаметром 3.1 м, и двигатель фотографировали при разных наработках через иллюминатор на стенке вакуумной камеры с расстояния более 2 м без использования специально разработанной для этой цели фотоаппаратуры, которую можно было бы разместить внутри камеры на меньшем расстоянии от двигателя. В программе этого и других проведенных ресурсных испытаний обычно не закладывали необходимость детального контроля возникающих неоднородностей или каких-либо других особенностей изменения локальных участков поверхностей стенок, подвергающихся эрозии. Поэтому качество полученных снимков оставляет желать лучшего. Но оно оказалось достаточным для качественного анализа развития “продольных” прорезей на стенках разрядной камеры. Следует добавить, что в настоящее время требования к ресурсу двигате-

лей возрастают. Поэтому дальнейшие исследования особенностей износа стенок разрядной камеры, в том числе их “аномальной” эрозии, сохраняют свою актуальность.

Во многих работах показано, что глобальное изменение геометрии поверхности стенок разрядной камеры при длительных испытаниях происходит под действием бомбардировки ускоренными ионами, попадающими на стенки [12, 13]. Скорость ξ локального перемещения поверхности стенки по нормали к ней вследствие ее бомбардировки ионами и удаления распыленного материала стенки можно записать в следующем виде:

$$\xi = j_i S_V(\varphi, \varepsilon_i), \quad (1)$$

где j_i , $S_V(\varphi, \varepsilon_i)$ – соответственно, плотность ионного тока на стенке и объемный коэффициент распыления материала поверхности [мм³/Кл], зависящий от угла φ падения ионов на поверхность и их энергии ε_i . Поэтому ионная бомбардировка, основной фактор изменения геометрии поверхности, в любом случае должна быть одним из ключевых факторов возникновения и “аномальной” эрозии стенок. Весь вопрос в том, достаточно ли ее для объяснения “аномальной” эрозии и какие факторы определяют ее специфику. Для получения ответа на этот вопрос были более подробно рассмотрены процессы развития “продольных” прорезей на стенках разрядной камеры в процессе длительных испытаний как одного из условий развития “аномальной” эрозии.

Следует отметить, что коэффициенты $S_V(\varphi, \varepsilon_i)$ распыления разных материалов значительно различаются и возрастают с увеличением энергии ионов. Так, коэффициенты распыления керамик при одних и тех же значениях энергии ионов в несколько раз меньше коэффициентов распыления железа и сталей. Коэффициент распыления нитрида бора, одного из компонентов керамики, из которой была изготовлена разрядная камера рассматриваемого двигателя СПД-100, примерно в 1.6–1.7 раз меньше коэффициента распыления второго компонента керамики – двуокиси кремния [14]. Кроме того, коэффициенты распыления зависят от угла падения ионов. Обычно рассматривают относительные коэффициенты распыления $\bar{S}_V(\varphi, \varepsilon_i) = S_V(\varphi, \varepsilon_i) / S_V(\varphi = 0, \varepsilon_i)$. Они сначала возрастают до углов падения падения 50°–60°, соответствующих максимальным значениям, а затем быстро убывают до нуля при углах 85°–90°. В области максимальных значений коэффициенты распыления компонентов керамики и значения $\bar{S}_V(\varphi, \varepsilon_i)$ отличаются до 1.5 раз. Таким образом, при длительной работе двигателя типа СПД-100 имели место предпосылки для распыления компонентов керамики с разной скоростью.

Следует также отметить, что в исходном состоянии двигателя СПД-100 выходные торцы стенок разрядной камеры выступают в выходном направлении над плоскостью близлежащего полюса. По мере износа стенок они укорачиваются, и их торцы приближаются к плоскости полюсов и “стачиваются” ионным потоком так, что огибающие поверхность стенок линии становятся близкими к радиальным направлениям силовых линий магнитного поля вблизи магнитного полюса (рис. 2). При попадании торцов стенок в межполюсный зазор начинается интенсивная эрозия магнитного полюса (рис. 1, 2), что свидетельствует о том, что направления траекторий ионов в ней близки к радиальным. Существование “радиальных” потоков ионов с достаточно большой энергией у выходных торцов стенок разрядной камеры подтверждается результатами измерений [15, 16]. В свою очередь, это означает, что электрическое поле в этой области также близко к радиальному, т.е. близко к направлениям силовых линий магнитного поля. Поэтому, как уже отмечалось ранее, электрический дрейф электронов и его роль в азимутально асимметричной зарядке поверхностей стенок продольных прорезей дрейфующими электронами у выходных торцов стенок разрядной камеры существенно ослаблены.

Из рис. 3а видно, что к моменту наработки, составившей 4332 ч, на всей поверхности зоны эрозии образовались продольные прорези, из-за чего выходной торец стал рифленным. Вследствие этого внутренняя поверхность магнитного полюса, обращенная к разрядной камере, начала приобретать рифленую структуру (рис. 3б, 3в). Это можно объяснить тем, что движущийся у стенки радиальный поток ускоренных ионов распыляет материал наружного полюса через рифленый торец наружной стенки разрядной камеры, как через маску. Поэтому часть ускоренного потока ионов, проходящая через углубления в этой маске, начинает распылять полюс более интенсивно, чем в тех частях наружной стенки разрядной камеры, где остается еще не распыленный материал стенки (рис. 3в).

Из приведенных рисунков видно также, что признаки “аномальной” эрозии выходного торца наружной стенки появились после наработки 4332 ч, а после наработки 5700 ч она стала уже очевидной, а именно: стали отчетливо видны признаки азимутальной асимметрии прорезей на выходной части поверхности торца наружной стенки (рис. 3б, 3в). Кроме того, интенсивность эрозии стенки и полюса неравномерна по азимуту, а в месте более интенсивной эрозии полюса стенки зубцов почти плоские. Направление одной из стенок близко к радиальному, а вторая стенка наклонена под достаточно большим углом относительно этого направления. Таким образом, зубцы как бы наклонены относительно нор-

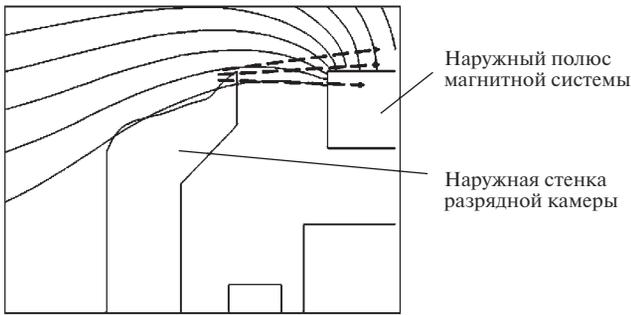


Рис. 2. Схема взаимного расположения наружной стенки разрядной камеры относительно внешнего полюса и магнитных силовых линий (криволинейные линии) после 4332 ч работы двигателя (пунктирными стрелками показаны проекции направлений движения ионов на плоскость продольного сечения разрядной камеры).

мали к усредненной поверхности полюса примерно в том же направлении, что и прорезы в выходной части наружной стенки (рис. 3в), т.е. также имеют азимутальную асимметрию. Это свидетельствует о том, что форма пучков ионов, прошедших через прорезы на выходном торце наружной стенки разрядной камеры, также асимметрична в азимутальном направлении и близка к форме щели в стенке разрядной камеры. Косвенно это свидетельствует о том, что именно эти пучки пробивали щели в наружной стенке, а также о том, что они имели азимутальную асимметрию.

Переходя к анализу общих тенденций развития прорезей на поверхности стенок разрядной камеры в зонах эрозии, можно отметить, что на первом этапе рассмотренных ресурсных испытательных прорезы появились в части зон эрозии со стороны анода (рис. 4а). Затем они развились на всю глубину этой зоны (рис. 3б, 4б). На внутренней стенке они начали отчетливо проявляться только после наработки в течение 5700 ч в JPL и не вышли на ее выходной торец даже после наработки в течение 7000 ч в ОКБ “Факел” (рис. 5). Качественное отличие внутренней стенки от наружной состоит в том, что для нее предусмотрен больший износ. Поэтому остался запас ее толщины, отделяющий плазму разряда от внутреннего магнитного полюса. Таким образом, эрозия внутренней стенки демонстрирует то, что прорезы, образовавшиеся на стенке, не обязательно развиваются на всю длину зоны эрозии даже при длительной работе двигателя. Но важно то, что развитие “аномальной” эрозии четко связано с прорезями на стенке выходного торца, образовавшимися ранее (рис. 3б, 3в). Поэтому представляет интерес понять причины развития прорезей на поверхности стенки во времени.

Полезную информацию о возможных причинах возникновения прорезей дают даже относи-

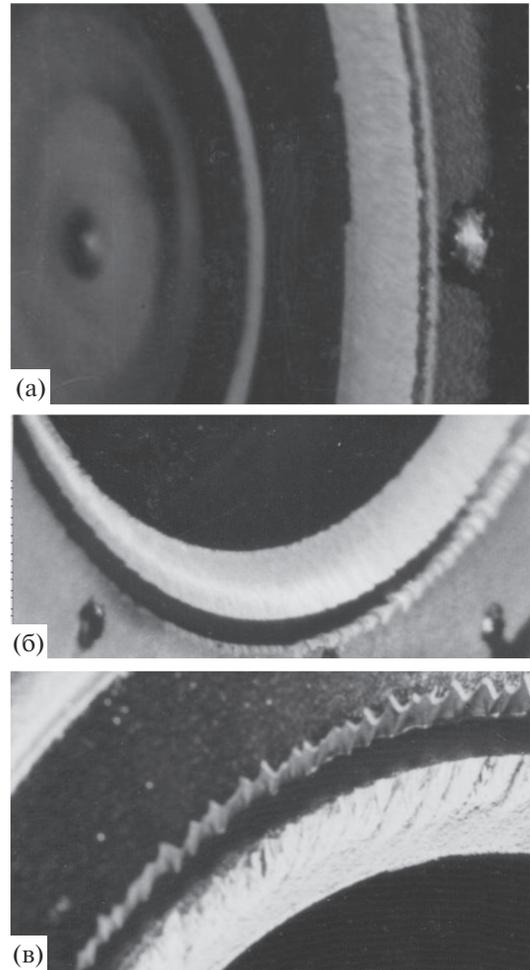


Рис. 3. Картина износа наружной стенки разрядной камеры двигателя СПД-100: а – после наработки в течение 4332 ч; б, в – после наработки в JPL в течение 5700 ч.

тельно короткие испытания стационарного плазменного двигателя. Так, на рис. 6 приведены фотографии зоны эрозии на наружной стенке разрядной камеры экспериментального образца двигателя СПД-100ВТ (ЭО СПД-100ВТ) после его эрозионных испытаний в течение 150 ч в НИИПМЭ МАИ [17]. В начале зоны эрозии появляются островки менее распыленного материала с продольными ложбинками между ними (рис. 6а), которые могут развиваться в прорезы (рис. 6б).

Развитие этого процесса легко понять, если учесть, что разрядная камера ЭО СПД-100 ВТ, как и в двигателе СПД-100, была изготовлена из керамики типа боросил горячепрессованный, изготовленной из смеси порошков нитрида бора и двуокиси кремния. Поскольку составляющие этой керамики имеют различные коэффициенты распыления ускоренными ионами, при работе двигателя имеет место эффект селективного трав-

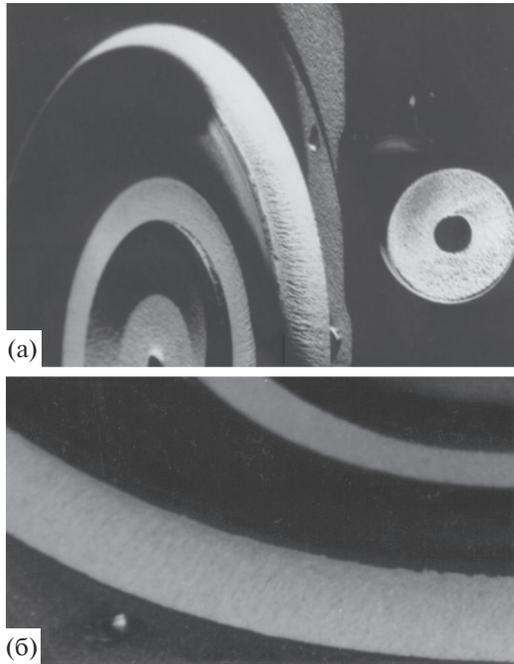


Рис. 4. Фотографии зон эрозии на наружной стенке после наработки двигателя СПД-100 в JPL в течение: а – 916; б – 1407 ч.

ления поверхности ускоренным ионным потоком, часть которого попадает на стенки. Островки более стойкого материала защищают участки поверхности, находящиеся за ними в направлении движения ионов. После того как образовались небольшие прорезы, выходные части ограничивающих их стенок должны распыляться с большей скоростью по сравнению с боковыми стенками, которых “касается” ионный поток, в силу большей, чем на боковых стенках, плотности тока ионов, а также малого коэффициента распыления боковых стенок из-за больших углов падения ионов на их поверхность. Поэтому прорез может углубляться и расти в длину вплоть до конца зоны эрозии (рис. 3а, 3б).

Дополнительную информацию о развитии прорезей дали ресурсные испытания и других двигателей. Так, в двигателе СПД-70 ОКБ “Факел” после наработки около 1000 ч торец наружной стенки выступал над плоскостью наружного полюса примерно на 1 мм. На внутренней стенке прорезы еще не появились (рис. 7а), а на внешней стенке они достаточно четкие (рис. 7б). Анализ мест начального образования прорезей свидетельствует о том, что их образование начинается в сечениях стенки, где в результате эрозии появляется изгиб профиля, аналогичный тому, что был на внутренней стенке двигателя СПД-100 (рис. 5). Примечательным является также то, что на прорезях видны признаки закрутки их начальных частей (рис. 7)

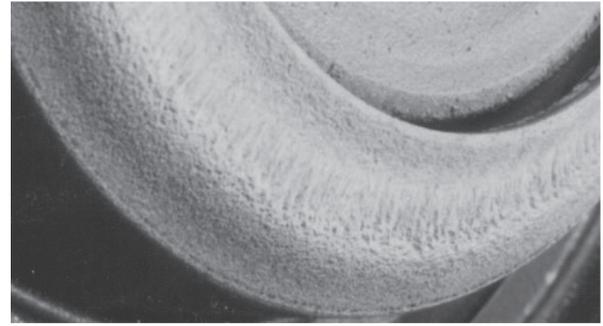


Рис. 5. Картина износа внутренней стенки после наработки двигателя СПД-100 в JPL в течение 5700 ч.

и азимутальной асимметрии стенок прорезей, т.е. также проявились признаки “аномальной” эрозии. Таким образом, признаки “аномальной” эрозии проявляются и при относительно небольших наработках двигателя и не обязательно на выходе из зоны эрозии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных выше данных следует, что одно из условий возникновения признаков “аномальной” эрозии – появление на стенке разрядной камеры “продольных” прорезей, т.е. их можно рассматривать как первый этап перехода к “аномальной” эрозии. Они возникают как на наружной, так и на внутренней стенке разрядной камеры, и в начале (со стороны анода) зоны эрозии. Поэтому можно предположить, что развитие прорезей начинается в сечениях стенки, на которые попадают ионы под углами, при которых разность максимальных значений коэффициента распыления значительна. Эта разница приводит к травлению поверхности и возникновению первичных углублений на стенках, которые дальше могут развиваться в прорезы вдоль направлений движения ионов в соответствии с изложенным ранее механизмом более быстрого распыления выходных частей стенок углублений и прорезей.

Для возникновения азимутальной асимметрии прорезей у ионов должна появиться азимутальная составляющая скорости, а условия для ее возникновения в зоне ускорения стационарного плазменного двигателя со скрещенными электрическим и магнитным полями есть всегда. Действительно, траектории ионов могут заметно закручиваться под действием силы Лоренца \mathbf{F} :

$$\mathbf{F} = q[\mathbf{E} + (\mathbf{V}_i \times \mathbf{B})], \quad (2)$$

где q , \mathbf{V}_i – соответственно, заряд и скорость иона. Поскольку ионы ускоряются в скрещенных электрическом и магнитном полях, по мере увеличения их скорости вследствие ускорения электри-

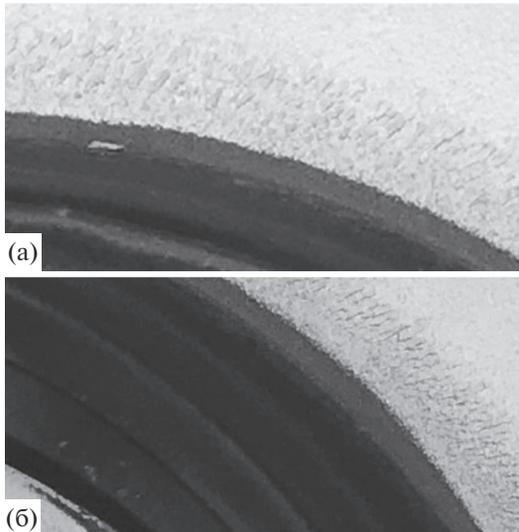


Рис. 6. Фото разных участков края зоны эрозии (со стороны анода) на наружной стенке разрядной камеры ЭО СПД-100ВТ после его испытаний в течение 150 ч.

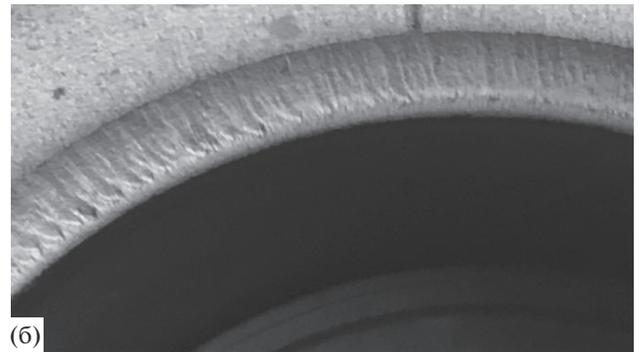


Рис. 7. Общий вид выходной части двигателя СПД-70 после его испытаний в течение 1000 ч.

ческим полем начинает действовать второе слагаемое в выражении (2), и ионы начинают закручиваться поперек направлений V_i и B , т.е. в азимутальном направлении. При появлении такой составляющей скорости ионы должны более интенсивно распылять одну из стенок прорезей. Оценку азимутальной составляющей скорости можно получить с учетом того, что ионы массой M стартуют после их появления с нулевой скоростью. Тогда их скорости в момент времени t после появления в направлении ускорения x и в поперечном к нему азимутальном направлении y можно записать в следующем виде [18]:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{q}{M} Et + \frac{q}{M} By, \\ \frac{dy}{dt} &= -\frac{qB}{M} x = -\frac{E}{B} \left(1 - \cos \frac{qB}{M} t \right). \end{aligned} \quad (3)$$

В стационарных электрическом и магнитном полях азимутальная составляющая скорости ионов относительно невелика. Однако при наличии колебаний в плазме она может достигать значений, сопоставимых с продольной составляющей [19], т.е. может быть существенной. Следует также отметить, что закрутка ионов и искривление прорези сказывается на первой половине прорези, а вторая ее часть спрямляется (рис. 7). Это свидетельствует о том, что отношение азимутальной и продольной составляющих скорости ионов, выпадающих на стенки прорези по мере перемещения в выходном направлении, выравнивается. Последнее может быть объяснено тем, что по ме-

ре перемещения вдоль прорези к магнитному полюсу увеличение как продольной, так и азимутальной составляющих скорости ионов замедляется в силу отмеченной ранее специфики электрического и магнитного полей в окрестности наружного полюса магнитной системы (рис. 2). Поэтому закрутка ионов слабо влияет на форму прорезей на их выходных участках.

Таким образом, приведенные рассуждения могут объяснить на качественном уровне возникновение “аномальной” эрозии. Следует также добавить, что рассмотренный механизм возникновения азимутальной асимметрии прорезей должен работать всегда и может работать совместно с другими механизмами, например, с повышенным смещением потенциала поверхностей стенок, ограничивающих прорези и обращенных к направлению дрейфа электронов, и повышенным их распылением из-за увеличения энергии падающих на поверхность ионов. К сказанному следует добавить, что закрутка ионов и дрейф электронов происходят в одном и том же направлении. Поэтому они могут “помогать” друг другу в развитии “аномальной” эрозии. Для получения количественного сравнения эффективности различных механизмов необходимо провести дальнейшие исследования с учетом описанных особенностей развития прорезей на стенках разрядной камеры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные данные свидетельствуют о том, что значительную роль в развитии эффектов “аномальной” эрозии стенок разрядной камеры стационарного плазменного двигателя при длительной работе может играть образование продольных прорезей на ее стенках и закрутка траекторий движения ионов в магнитном поле.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории JPL, предоставившим фотографии поверхностей стенок, полученных в процессе ресурсных испытаний двигателя СПД-100. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках проекта с уникальным идентификатором RFMEFI60419X0212.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kim B.П.* // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 3. С. 45.
2. *Lev D., Myers R.M., Lemmer Kr.M. et al.* // Proc. 35th Int. Electric Propulsion Conf. Atlanta, USA, 2017. IEPC 2017-242.
3. *Garner Ch.E., Polk J.E., Pless L.C. et al.* // Proc. 23rd Int. Electric Propulsion Conf. Seattle, USA, 1993. IEPC 2013-091.
4. *Arhipov B.A., Bober A.S., Gnizdor R.Y. et al.* // Proc. 24th Int. Electric Propulsion Conf. Moscow, Russia, 1995. IEPC-1995-039.
5. *Morozov F.I.* // Plasma Phys. Rep. 2003. V. 29. P. 235.
6. *Elovikov S.S., Khartov S.A.* // Proc. 30th Int. Electric Propulsion Conf. Florence, Italy, 2007. IEPC-2007-008.
7. *Tsikata S., Honore C., Lemoine N., Gresillon D.M.* // Phys. Plasmas. 2010. V. 17. P. 112110.
8. *Taccogna F., Longo S., Capitelli M., Schneider R.* // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 251502.
9. *Zhang F.K., Yu D.R., Ding Y.J., Li H.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 111501.
10. *Tsikata S., Lemoine N., Pisarev V., Gresillon D.M.* // Phys. Plasmas. 2009. V. 16. P. 033506.
11. *Sarrailh P., Belhaj M., Inguibert V. et al.* // Proc. 35th Int. Electric Propulsion Conf. Atlanta, USA, 2017. IEPC-2017-314.
12. *Kim B.* // Источники и ускорители плазмы. Вып. 6. Харьков: Харьк. авиац. ин-т, 1982. С. 7.
13. *Kim V., Abgaryan V., Kozlov V. et al.* // Proc. Joint Propulsion Conf. Huntsville, USA, 2003. AIAA-2003-5003.
14. *Белан Н.В., Ким В.П., Оранский А.И., Тихонов В.Б.* Стационарные плазменные двигатели. Харьков: Харьк. авиац. ин-т, 1989. С. 216.
15. *Kim B.П., Меркурьев Д.В., Сидоренко Е.К.* // Вестн. МАИ. 2014. Т. 21. № 1. С. 95.
16. *Kim B.П., Архипов А.С., Бишаев А.М. и др.* // Физика плазмы. 2014. Т. 40. № 10. С. 937.
17. *Kim B.П., Гниздор Р.Ю., Грдличко Д.П. и др.* // Космические исследования. 2019. Т. 57. № 5. С. 323.
18. *Колесников П.М.* // Электродинамическое ускорение плазмы. М.: Атомиздат, 1971. С. 54.
19. *Веселовзоров А.Н., Длугач Е.Д., Погорелов А.А. и др.* // ЖТФ. 2013. Т. 38. № 7. С. 968.

Peculiarities of the Discharge Chamber Wall Surface Deformation During Long Stationary Plasma Thruster Operation

V. P. Kim^{1,*}, R. Yu. Gnizdor², V. S. Zakharchenko¹, V. G. Kalyazin¹,
D. V. Merkurev¹, S. Yu. Pridannikov²

¹Research Institute of Applied Mechanics and Electrodynamics (RIAME MAI), Moscow, 125080 Russia

²Experimental design Bureau “Fakel”, Kaliningrad, 236001 Russia

*e-mail: riame4@sokol.ru

The dynamics of the Stationary Plasma Thruster discharge chamber wall surfaces local non uniformities during its long operation is considered. These non uniformities lead to the appearance of the “longitudinal” (along the ion motion direction) slits at the anode side of erosion zones which are becoming deeper and longer with increase of the thruster operation time. It is shown that the probable reason of their appearance is the difference of sputtering characteristics of the ceramics fractions manufactured by the hot pressing of the different material powders mixture. Appearance of these slits and increase of their length as well as the turning of ion trajectories by magnetic field causing appearance of the ion velocity azimuth component are to be important factors of the “anomalous” discharge chamber wall erosion.

Keywords: stationary plasma thruster, discharge chamber, wall erosion zones, sputtering by the accelerated ions, longitudinal slits on the walls, magnetic field, turning of the ion trajectories, azimuth velocity component, anomalous erosion

УДК 530.145

ОСОБЕННОСТИ ПРОХОЖДЕНИЯ КВАНТОВЫХ ЧАСТИЦ ЧЕРЕЗ ПОРИСТЫЕ СТРУКТУРЫ

© 2020 г. Г. М. Филиппов^{a, *}, А. С. Сабиров^{b, **},
В. А. Александров^b, А. В. Степанов^{c, ***}

^aЧувашский государственный педагогический университет
имени И.Я. Яковлева, Чебоксары, 428000 Россия

^bЧувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова, Чебоксары, 428015 Россия

^cЧувашская государственная сельскохозяйственная академия, Чебоксары, 428003 Россия

*e-mail: filippov38-gm@yandex.ru

**e-mail: sas731@yandex.ru

***e-mail: for.antonstep@gmail.com

Поступила в редакцию 11.01.2020 г.

После доработки 19.02.2020 г.

Принята к публикации 20.02.2020 г.

Исследуется прохождение волновых пакетов квантовых частиц через пористые структуры в тонких полупрозрачных пленках. Используется численное решение нестационарного уравнения Шредингера в двумерном (для щелей) и трехмерном (круглые отверстия) случаях. Проводится сравнение коэффициента прохождения квантовых частиц со случаем движения классических частиц с тем же распределением плотности. Исследуется вихревое движение плотности потока, имеющее гидродинамическую аналогию. Рассматривается вариант “квантовой каустики” при рассеянии волнового пакета частицы на препятствии.

Ключевые слова: волновой пакет, уравнение Шредингера, вихри вероятностей, численное решение, пористые пленки, коэффициент прохождения.

DOI: 10.31857/S1028096020100052

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе продолжается рассмотрение проникновения потока квантовых частиц через пористую структуру на основе законов квантовой механики (начатое ранее в работе [1]). Специальное внимание уделяется возможности образования вихрей [2–5] в потоке вероятности при прохождении частицы как через отдельную пору в мишени, так и возможное влияние интерференционных явлений при прохождении частицы через систему упорядоченных пор. Возможность вихреобразования следует из представления ротора плотности тока \mathbf{j} в виде векторного произведения:

$$\text{rot } \mathbf{j} = \frac{2\hbar}{m} [\nabla \psi_1 \times \nabla \psi_2],$$

в котором ψ_1 и ψ_2 – соответственно вещественная и мнимая части волновой функции, m и \hbar – масса частицы и постоянная Планка.

МЕТОД РАСЧЕТА

Рассмотрим движение квантово-механической частицы вдоль оси z перпендикулярно тонкой пленке, в которой имеются одна или несколько круглых пор радиуса R . Наряду с этим, рассматривался случай падения волнового пакета на щель в тонкой пленке. Пленка моделировалась как пространственный слой толщины a , в котором задано поле, обладающее постоянным потенциалом величины U_0 . Плоскость xOy проходит через середину слоя, причем центры пор симметрично расположены на оси y . Начальное состояние частицы задается в виде широкого в поперечном направлении пакета, описываемого волновой функцией (ВФ) вида:

$$\Psi = \exp(ip_x x) \exp \left[-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_x^2} - \frac{y^2}{2\sigma_y^2} - \frac{z^2}{2\sigma_z^2} \right],$$

где x_0 – координата центра пакета, σ_x , σ_y , σ_z – определяют средне-квадратичные ширины пакета по каждому направлению. Далее используются атомные единицы.

Эволюция волнового пакета определялась методом численного решения трехмерного нестационарного уравнения Шредингера (УШ). Важное значение имеет применение таких методов, которые давали бы достаточно точное решение УШ при больших значениях времени. Отметим, что обычные итерационные методы, такие как метод Кранка–Николсона, накапливают существенную погрешность в расчетах эволюции волновой функции. В последнее время получили развитие новые подходы к численному решению УШ при больших временах [6, 7]. Сравнение эффективности различных методов дано в работе [8]. В данной работе для численного решения УШ использовался метод расщепления оператора эволюции. Этот метод предполагает пошаговое выполнение оператора эволюции и основан на разложении Штранга [9] для операторной экспоненты:

$$\exp(-\tau(\hat{A} + \hat{B})) = \exp(-\tau\hat{A}/2) \times \exp(-\tau\hat{B})\exp(-\tau\hat{A}/2) + \delta(\tau^3). \quad (1)$$

Представление (1) имеет погрешность порядка τ^3 . Существуют аналогичные формулы более высокого порядка точности [10], однако в этом случае возрастает трудоемкость вычислений. В работах [11, 12] анализируются погрешности подобных разложений операторной экспоненты.

С учетом (1), разделив кинетическую и потенциальную энергии в гамильтониане, эволюцию ВФ для достаточно малого шага по времени τ можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}, t + \tau) &= \exp(-i\tau\hat{H}/\hbar)\psi(\mathbf{r}, t) = \\ &= \exp\left(\frac{i\hbar\tau}{4m}\Delta_r\right)\exp\left(\frac{-i\tau V(\mathbf{r})}{\hbar}\right) \times \\ &\times \exp\left(\frac{i\hbar\tau}{4m}\Delta_r\right)\psi(\mathbf{r}, t) + o(\tau^3). \end{aligned}$$

Вычисление действия операторных экспонент, входящих в это выражение, удобно проводить путем перехода в импульсное представление ВФ:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} d^3k \tilde{\psi}(\mathbf{k}, t) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}).$$

Тогда имеем:

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{i\hbar\tau}{4m}\Delta_r\right)\psi(\mathbf{r}, t) &= \\ &= \exp\left(\frac{i\hbar\tau}{4m}\Delta_r\right) \int_{-\infty}^{\infty} d^3k \tilde{\psi}(\mathbf{k}, t) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d^3k \tilde{\psi}(\mathbf{k}, t) \exp(-i\hbar\tau k^2/4m) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Для перехода в импульсное представление и возвращения обратно в координатное использовалось дискретное преобразование Фурье (ДПФ)

с применением алгоритмов быстрого преобразования Фурье (БПФ). При этом эволюция волновой функции рассматривалась на трехмерной прямоугольной области, достаточно большой, чтобы взаимодействие волнового пакета со структурами пленки происходило далеко от границ области решения УШ. Для подавления нефизического отражения на границе области использовался метод поглощающих границ, который состоит в добавлении мнимого дополнительного потенциала в некотором δ -слое вблизи границы сетки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мы уделяем внимание отличию закономерностей потока вероятности от потока идеальной жидкости в гидродинамике. В процессе работы нами производилось предварительное исследование возможности возникновения специфического квантового трения и соответствующей вязкости в потоке вероятности.

На рис. 1 и 2 рассмотрен случай прохождения двумерного (цилиндрического) пакета частицы

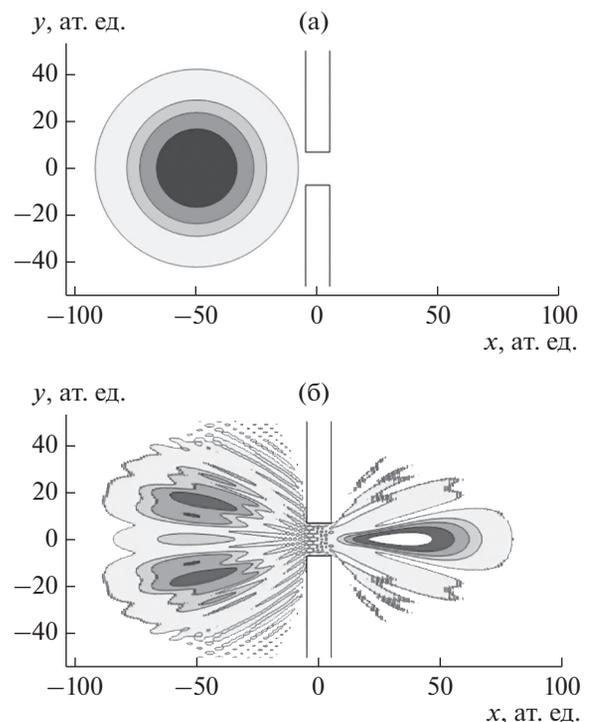


Рис. 1. Эволюция волнового пакета, падающего на плоскую щель в непрозрачной пленке: а – плотность вероятности для налетающего гауссова волнового пакета перед падением на пористую мишень; б – поведение волнового пакета непосредственно после прохождения через щель. Расчет выполнен при значениях параметров: $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = 20$, $a = 10$; $p_x = 2$; $U_0 = 100$.

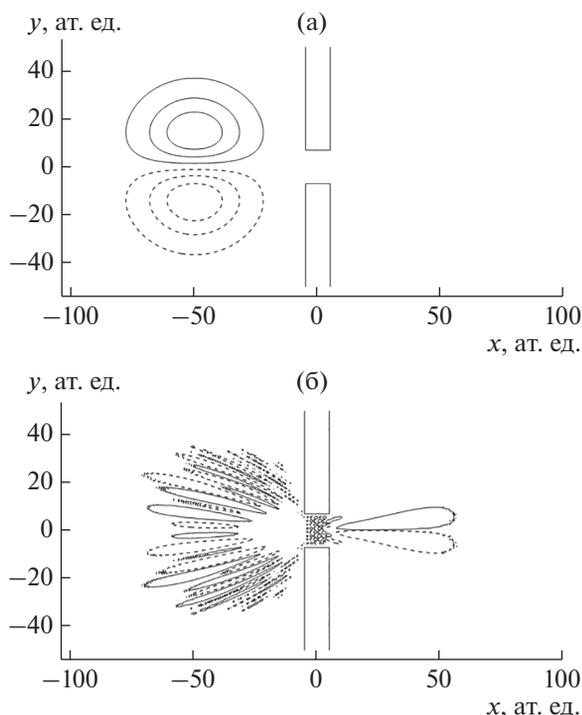


Рис. 2. Распределение проекции ротора плотности тока $(\text{rot } \mathbf{j})_z$ на ось z для случая, представленного на рис. 1а, 1б.

через щель. Плотность распределения вероятности квантовой частицы показана на рис. 1. На рис. 2 приведены результаты расчета проекции ротора $(\text{rot } \mathbf{j})_z$ плотности потока вероятности на ось z , направленную перпендикулярно к плоскости рисунка xOy . Сплошные линии соответствуют положительной, а штриховые — отрицательной проекции. Отметим, что при движении гауссова пакета наблюдаются вихри плотности вероятности. После прохождения через щель (рис. 2б) возникает интерференционная картина с перемежающимися областями положительной и отрицательной проекции $(\text{rot } \mathbf{j})_z$. Аналогичное явление имеет место при движении вязкой жидкости в трубе. Проведенные расчеты для двумерного случая в упрощенном виде демонстрируют наличие вихрей при квантово-механической эволюции плотности вероятности. Аналогичные вихревые явления существуют и в трехмерном случае.

Проводилось сравнение коэффициентов прохождения (рис. 3) через круглую пору в тонкой пленке потоков классических и квантовых частиц. Несмотря на сложный характер эволюции волновой функции, расчеты показывают хорошее согласие интегральных коэффициентов прохождения в обоих рассмотренных случаях.

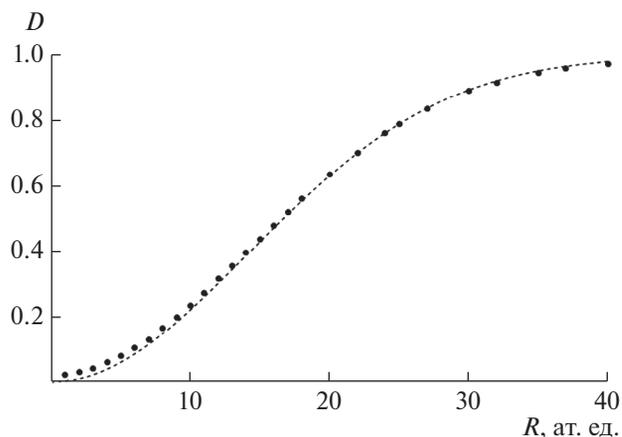


Рис. 3. Зависимость коэффициента прохождения D потока частиц через круглую пору в непрозрачной пленке от ее радиуса. Точки — квантовый расчет, пунктир — классический.

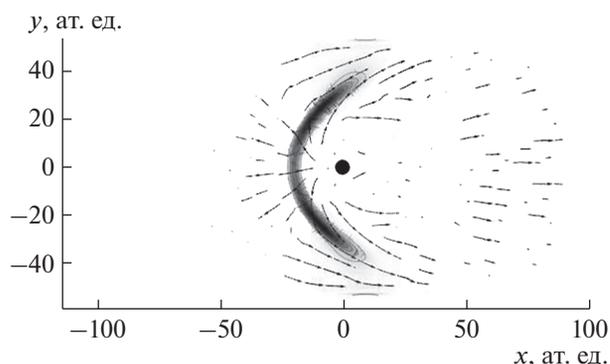


Рис. 4. Распределение плотности вероятности падающего гауссова волнового пакета в процессе рассеяния на модельном потенциале.

Упорядочение потоков вероятности, представленное на рис. 1, невозможно объяснить с точки зрения классической механики.

Нами также проводился расчет рассеяния волнового пакета в двумерном аналоге отталкивающего кулоновского поля. На рис. 4 показаны распределение плотности вероятности и линии тока в момент взаимодействия. Несмотря на отсутствие понятия каустической поверхности в квантовом случае, отчетливо наблюдается характерное сгущение плотности вероятности, которое можно трактовать как квантовый аналог классической каустической поверхности. Более правильно называть данный объект каустической областью, поскольку он не обладает пониженной пространственной размерностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Коэффициент прохождения волнового пакета через круглую пору в рассмотренных случаях согласуется с коэффициентом, рассчитанным “классически”, несмотря на то, что распределения потоков в классическом и квантовом расчетах кардинально различаются во многих деталях.

В специальных “резонансных” случаях остается возможным значительное различие в интегральных вероятностях прохождения квантовых и эквивалентных классических потоков частиц через пористые структуры. Особенно это касается тех случаев, в которых пористая пленка обладает определенной проницаемостью в неперфорированных участках ее поверхности (как для классических, так и для квантовых частиц).

При решении задач об огибании препятствий потоками квантовых частиц полезно вводить понятие о квантовой каустической области, поведение ВФ в которой должно определять некоторые важные физические характеристики, такие как, например, силу, действующую со стороны квантовой волны на препятствие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов Г.М., Александров В.А., Лысова И.В., Степанов А.В. // Известия РАН. Серия физическая. 2018. Т. 82. № 2. С. 210. <https://doi.org/10.7868/S0367676518020151>
2. Madelung E.Z. // Phys. 1927. V. 40. P. 322.
3. Dirac P.A.M. // Proc. R. Soc. London Ser. A. 1931. V. 133. P. 60.
4. Ovchinnikov S.Y., Macek J.H., Schultz D.R. // Phys. Rev. A. 2014. V. 90. P. 062713. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.90.062713>
5. Ларионов Н.В., Овчинников С.Ю., Смирновский А.А., Шмидт А.А. // ЖТФ. 2018. Т. 88. № 11. С. 1621. <https://doi.org/10.21883/JTF.2018.11.46621.177-18>
6. Kosloff R. // Annu. Rev. Phys. Chem. 1994. V. 45. P. 145. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.45.100194.001045>
7. Kosloff R. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 2087.
8. Thanh N. Truong, John J. Tanner, Piotr Bala, J. Andrew McCammon, Donald J. Kouri et al. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 3. P. 2077. <https://doi.org/10.1063/1.462870>
9. Strang G. SIAM // J. Numer. Anal. 1968. V. 5. P. 506. MR 0235754. <https://doi.org/10.1137/0705041>
10. Bandrauk A.D., Shen H. // Chem. Phys. Letters. 1991. V. 176. № 5. P. 428.
11. Bandrauk A.D., Shen H. // Can. J. Chem. 1992. V. 70. P. 555.
12. Sheng Q. // IMA Journal of Numerical Analysis. 1993. V. 14. P. 27. <https://doi.org/10.1093/imanum/14.1.27>

Features of the Quantum Particle Passage through Porous Structures

G. M. Filippov^{1,*}, A. S. Sabirov^{2,**}, V. A. Aleksandrov², A. V. Stepanov^{3,***}

¹Chuvash State I.Ya. Yakovlev Pedagogical University, Cheboksary, 428000 Russia

²The Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Cheboksary, 428015 Russia

³Chuvash State Agricultural Academy, Cheboksary, 428003 Russia

*e-mail: filippov38-gm@yandex.ru

**e-mail: sas731@yandex.ru

***e-mail: for.antonstep@gmail.com

The passage of wave packets of quantum particles through porous structures in thin semi-transparent films is investigated. The numerical solution of the time depending Schrödinger equation is used in the two-dimensional (for slits) and three-dimensional (round holes) cases. A comparison is made of the transmission coefficient of quantum particles with the case of the motion of classical particles with the same density distribution. We study the vortex motion of the flux density, which has a hydrodynamic analogy. A variant of the “quantum caustic” is considered when scattering the wave packet of a particle on an obstacle.

Keywords: wave packet, Schrödinger equation, probability vortices, numerical solution, porous films, transmission coefficient.