

# СОДЕРЖАНИЕ

Номер 10, 2021

Локальное атомное строение и магнитные свойства комплексов Cu(II), Co(II) и Zn(II) 1-(2-гидроксibenзилиденамино)бензимидазолинона-2 <i>И. С. Васильченко, В. Г. Власенко, Т. А. Кузьменко, Л. Н. Диваева, Г. С. Бородкин, С. И. Левченко, С. Б. Зайченко, Е. В. Коршунова, Б. В. Чальцев, А. С. Бурлов</i>	5
Молекулярная динамика самоорганизации молекул дилинолеил фосфатидилэтаноламина <i>А. Б. Шумм, А. А. Юрченко, П. Д. Короткова, В. И. Тимофеев, А. Р. Гусельникова, Ю. А. Владимиров</i>	14
Определение локальной структуры и персистентной длины червеобразных мицелл олеата калия методом малоуглового рассеяния нейтронов <i>В. С. Молчанов, А. В. Рогачев, О. Е. Филиппова</i>	18
Влияние нарушения границы между мономерами в димере на структурно-динамические свойства HU-белка из <i>Spiroplasma melliferum</i> <i>А. С. Комолов, Ю. К. Агапова, В. И. Тимофеев, Т. В. Ракитина</i>	23
На пути к сверхтекучести Фульде–Ферелла–Ларкина–Овчинникова в газе ультрахолодных ферми-атомов <i>В. А. Виноградов, К. А. Карпов, С. С. Лукашов, М. В. Платонова, А. В. Турлапов</i>	28
Пропускание света и топография поверхности оптического кварца КУ-1 после распыления и очистки от пленок Al в ВЧ-разряде в смесях H <sub>2</sub> (D <sub>2</sub> )–Ne <i>А. Е. Городецкий, А. В. Маркин, В. Л. Буховец, В. И. Золотаревский, Р. Х. Залавутдинов, Н. А. Бабинов, А. М. Дмитриев</i>	33
Фотоэлектронный канал “НаноФЭС” Курчатовского источника синхротронного излучения <i>А. М. Лебедев, К. А. Меньшиков, В. Г. Назин, В. Г. Станкевич, М. Б. Цетлин, Р. Г. Чумаков</i>	44
Исследование влияния облучения низкоэнергетичным электронным пучком на вольт-фарадные характеристики SiO <sub>2</sub> <i>Ю. О. Куланчиков, П. С. Вергелес, Е. Б. Якимов</i>	50
Морфология поверхности и нанотвердость пленок фуллерит–алюминий <i>Л. В. Баран</i>	55
Формирование наноразмерных структур на поверхности пленок MgO при бомбардировке ионами низких энергий <i>Д. А. Ташмухамедова, М. Б. Юсупжанова</i>	60
Влияние обратимого водородного легирования на поверхность диффузионных фильтров-мембран <i>О. В. Акимова, И. С. Терешина, Т. П. Каминская</i>	64
Зависимость прочности граничного слоя связующего от структуры поверхности углеродных волокон <i>Г. В. Козлов, И. В. Долбин</i>	70
Влияние электронно-пучковой обработки на структуру порошкового сплава TiNi, полученного методом гидридно-кальциевого восстановления <i>С. Г. Аникеев, Н. В. Артюхова, М. И. Кафтаранова, В. Н. Ходоренко, Е. В. Яковлев, А. Б. Марков, В. В. Промахов, О. Р. Мамазакиров</i>	74
Моделирование магнитоэластического эффекта в сплаве Cu–Ni <i>Д. С. Синеглазов, С. В. Дивинский, А. В. Покоев</i>	80
Фазовые переходы в двумерных структурах, описываемых примесными моделями Поттса <i>А. К. Муртазаев, А. Б. Бабаев, Г. Я. Атаева, А. А. Муртазаева</i>	84
Микроструктура, фазовый состав, субструктура и остаточные напряжения в алюминиевом сплаве АК5М7 после его электроискровой обработки <i>И. Х. Хасан, Н. А. Панькин</i>	89
Формирование углеродных нановолокон на поверхности фоторезиста под действием мощного ионного пучка наносекундной длительности <i>В. С. Ковивчак</i>	97

Ионное азотирование высоколегированных конструкционных сталей с ультрамелкозернистой структурой при различных температурах <i>Р. С. Есипов, Р. А. Абдуллин, Ю. Г. Хусаинов, А. А. Николаев</i>	102
Применение детектора с активным слоем $^{10}\text{B}$ для регистрации тепловых и быстрых нейтронов <i>С. И. Поташев, Ю. М. Бурмистров, Е. С. Конобеевский, И. В. Мешков, С. В. Зуев, В. Н. Марин</i>	108

---

---

# Contents

No. 10, 2021

Local Atomic Structure and Magnetic Properties of Cu(II), Co(II), and Zn(II) 1-(2-Hydroxybenzylidenamino)benzimidazolinone-2 Complexes <i>I. S. Vasilchenko, V. G. Vlasenko, T. A. Kuzmenko, L. N. Divaeva, G. S. Borodkin, S. I. Levchenkov, S. B. Zaichenko, E. V. Korshunova, B. V. Chaltsev, A. S. Burlov</i>	5
Molecular Dynamics of Self-Assembly of Dilinoleyl Phosphatidylethanolamine Molecules <i>A. B. Shumm, A. A. Yurchenko, P. D. Korotkova, V. I. Timofeev, A. R. Gusel'nikova, Yu. A. Vladimirov</i>	14
Determination of Local Structure and Persistent Length of Wormlike Micelles of Potassium Oleate by SANS <i>V. S. Molchanov, A. V. Rogachev, O. E. Philippova</i>	18
Effect of Dimer Interface Disruption on the Structural and Dynamic Properties of HU Protein from <i>Spiroplasma Melleiferum</i> <i>A. S. Komolov, Yu. K. Agapova, V. I. Timofeev, T. V. Rakitina</i>	23
The Search for the Fulde–Ferrell–Larkin–Ovchinnikov Superfluidity in an Ultracold Fermi Gas of Atoms <i>V. A. Vinogradov, K. A. Karpov, S. S. Lukashov, M. V. Platonova, A. V. Turlapov</i>	28
Light Transmission and Surface Topography of KU-1 Optical Quartz after Sputtering and Cleaning from Al Films in RF Discharge H <sub>2</sub> (D <sub>2</sub> )–Ne Mixtures <i>A. E. Gorodetsky, A. V. Markin, V. L. Bukhovets, V. I. Zolotarevsky, R. Kh. Zalavutdinov, N. A. Babinov, A. M. Dmitriev</i>	33
Photoelectron Beamline “NanoPES” of the Kurchatov Synchrotron Radiation Source <i>A. M. Lebedev, K. A. Menshikov, V. G. Nazin, V. G. Stankevich, M. B. Tsetlin, R. G. Chumakov</i>	44
Investigation of the Low Energy Electron Beam Irradiation Effect on Capacitance–Voltage Characteristics of SiO <sub>2</sub> <i>Yu. O. Kulanchikov, P. S. Vergeles, E. B. Yakimov</i>	50
Surface Morphology and Nanohardness of Fullerite–Aluminum Films <i>L. V. Baran</i>	55
Formation of Nanodimensional Structures on MgO Film Surface under Bombardment by Low-Energy Ions <i>D. A. Tashmukhamedova, M. B. Yusupjanova</i>	60
Influence of a Reversible Hydrogen Alloying on the Surface of the Diffusion Filters-Membranes <i>O. V. Akimova, I. S. Tereshina, T. P. Kaminskaya</i>	64
The Dependence of Strength of Boundary Layer of Binder of Structure of Surface of Carbon Fibers <i>G. V. Kozlov, I. V. Dolbin</i>	70
Influence of Electron-Beam Treatment on the Structure of Powder TiNi Alloy Obtained by Calcium Hydride Reduction <i>S. G. Anikeev, N. V. Artyukhova, M. I. Kaftaranova, V. N. Khodorenko, E. V. Yakovlev, A. B. Markov, V. V. Promakhov, O. R. Mamazakirov</i>	74
Simulation Magnetoplastic in Cu–Ni Alloy <i>D. S. Sineglazov, S. V. Divinski, A. V. Pokoev</i>	80
Phase Transitions in Two-Dimensional Structures Described by Impurity Potts Models <i>A. K. Murtazaev, A. B. Babaev, G. Y. Ataeva, and A. A. Murtazaeva</i>	84
Microstructure, Phase Composition, Substructure and Residual Stress of Aluminum Alloy AK5M7 after Its Electro Spark Treatment <i>I. K. Hasan, N. A. Pan'kin</i>	89
Formation of Carbon Nanofibers on the Photoresist Surface under the Action of a High Power Ion Beam of Nanosecond Duration <i>V. S. Kovivchak</i>	97

Ionic Nitrogening of High-Alloy Structural Steels with Ultrafine-Grained Structure  
at Different Temperatures

*R. S. Esipov, R. A. Abdullin, Yu. G. Husainov, A. A. Nikolaev*

102

The Use of the Detector with  $^{10}\text{B}$  Active Layer for Detection of Thermal and Fast Neutrons

*S. I. Potashev, Yu. M. Burmistrov, E. S. Konobeevski,*

*I. V. Meshkov, S. V. Zuyev, V. N. Marin*

108

---

УДК 541.49:47.785.51:544.163.3:543.428.3

## ЛОКАЛЬНОЕ АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Cu(II), Co(II) и Zn(II) 1-(2-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕНАМИНО)БЕНЗИМИДАЗОЛИНОНА-2

© 2021 г. И. С. Васильченко<sup>а</sup>, В. Г. Власенко<sup>б, \*</sup>, Т. А. Кузьменко<sup>а</sup>, Л. Н. Диваева<sup>а</sup>,  
Г. С. Бородкин<sup>а</sup>, С. И. Левченков<sup>с</sup>, С. Б. Зайченко<sup>а</sup>, Е. В. Коршунова<sup>а</sup>,  
Б. В. Чальцев<sup>а</sup>, А. С. Бурлов<sup>а, \*\*</sup>

<sup>а</sup>Научно-исследовательский институт физической и органической химии  
Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

<sup>б</sup>Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,  
Ростов-на-Дону, 344090 Россия

<sup>с</sup>Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

\*e-mail: vgvlasenko@sfedu.ru

\*\*e-mail: anatoly.burlov@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.01.2021 г.

После доработки 25.02.2021 г.

Принята к публикации 28.02.2021 г.

Синтезированы и исследованы новые азометин 1-(2-гидроксибензилиденамино)бензимидазолин-2 и комплексы Cu(II), Co(II) и Zn(II) на его основе. Строение азометина и комплексов металлов установлено по данным элементного анализа, ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, рентгеновской спектроскопии поглощения и магнетохимии. Показано, что все комплексы имеют моноядерное строение с общей формулой M(HL)<sub>2</sub>. Для комплекса меди наблюдается слабый обмен антиферромагнитного типа между ионами меди за счет образования межмолекулярных водородных связей N–H...O=C.

**Ключевые слова:** 1-аминобензимидазолон-2, азометины, металлокомплексы, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия ЯМР <sup>1</sup>H, EXAFS, магнетохимия.

DOI: 10.31857/S1028096021100204

### ВВЕДЕНИЕ

Гетероциклические соединения, содержащие бензимидазольный фрагмент, вызывают постоянный научный и практический интерес из-за их важной роли в каталитических и медицинских областях [1–3]. Азометиновые соединения N-аминоазолов и их комплексы металлов обладают широким спектром биологической и хемосенсорной активности [4–8]. Изучение координационной способности оснований Шиффа по отношению к ионам металлов, исследование их спектральных характеристик в последние годы является очень важной областью в разработке зондов молекул ДНК и химиотерапевтических препаратов [9–11], в качестве сенсоров для мониторинга клеточных процессов в живых организмах и флуоресцентных датчиков для отслеживания изменений концентраций ионов металлов [12]. Также производные пиразолов и бензимидазолов играют важную

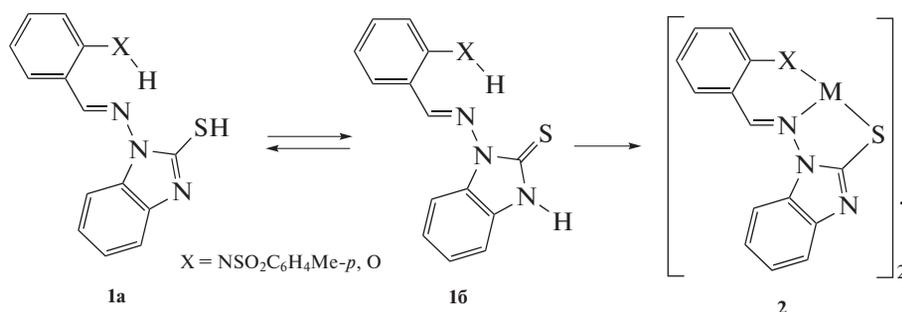
роль в разработке противораковых лекарств, эффективно подавляющих развитие новообразований [13, 14]. Особенно большое значение приобрели производные бензимидазолон-2 при создании различных фармакологических препаратов, являющихся ненуклеозидными ингибиторами обратной транскриптазы ВИЧ-1 [15]. Исследования этих соединений показали, что природа заместителей бензольного кольца бензимидазолон-2 фрагмента значительно влияет на активность против ВИЧ этого класса сильнодействующих антиретровирусных агентов [16–19].

Наличие в основаниях Шиффа N-аминоазолов нескольких донорных центров делает их перспективными моделями для изучения конкурентной координации металлов и позволяет получать моноядерные и полиядерные комплексы с различным лигандным окружением и геометрией хе-

латного узла, обладающих интересными магнитными характеристиками [20–22].

Ранее [23, 24] были получены альдимины 1-аминобензимидазолтиона-2 (**1**) и металлокомплексы **2** ( $M^{2+} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Cd}$ ) на их основе. Было показа-

но, что в твердом виде и в растворе хлористого метилена исследованные альдимины существуют в тионном виде **1б** и образуют со всеми исследованными двухвалентными металлами биядерные комплексы типа **2**.



Представляет интерес исследование строения и комплексообразования кислородного аналога азометина **1**. В настоящей работе приведены результаты синтеза и исследования строения и свойств новых соединений: 1-(2-гидроксибензалиденамино)бензимидазолинона-2 (**3**) и его комплексов Cu(II), Co(II) и Zn(II) (**4a–4в**).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными компонентами для получения азометина **3** служили 2-гидроксибензальдегид (CAS 90-02-8) промышленного производства и синтезированный по описанным методикам [25, 26] 1-аминобензимидазолон-2.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H раствора лиганда **3** и комплекса цинка **4в** в ДМСО-*d*<sub>6</sub> записан на приборе UNITY-300 (Varian) в режиме внутренней стабилизации полярно-резонансной линии <sup>2</sup>H в ДМСО-*d*<sub>6</sub>.

Магнетохимические измерения проведены на SQUID-магнетометре MPMS-5S Quantum Design в интервале температур 2–300 К и магнитном поле 5 кЭ. ИК-спектры регистрировали на приборе Varian-Excalibur 3100 FT-IR методом нарушенного полного внутреннего отражения в порошке.

Рентгеновские спектры *K*-краев поглощения Cu, Co и Zn получены в режиме прохождения на EXAFS-спектрометре в Сибирском синхротронном центре (г. Новосибирск). Энергия электронного пучка, который использовался в качестве источника рентгеновского синхротронного излучения, была 2 ГэВ при среднем токе 80 мА. Рентгеновские спектры поглощения обрабатывали путем стандартных процедур выделения фона,

нормирования на величину скачка *K*-края и выделения атомного поглощения  $\mu_0$ , после чего проводилось фурье-преобразование выделенного EXAFS ( $\chi$ )-спектра в интервале волновых векторов фотоэлектронов *k* от 2.5 до 12–13 Å<sup>-1</sup> с весовой функцией *k*<sup>3</sup>. Полученный модуль фурье-трансформанты EXAFS с точностью до фазового сдвига соответствовал радиальной функции распределения атомов вокруг поглощающего иона металла. Точные значения параметров ближайшего окружения иона металла в исследованных соединениях определяли путем нелинейной подгонки параметров соответствующих координационных сфер при сопоставлении рассчитанного EXAFS и выделенного из полного спектра поглощения методом фурье-фильтрации. Указанную нелинейную подгонку проводили с использованием пакета программ IFFEFIT [27]. Необходимые для построения модельного спектра фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны рассчитывали по программе FEFF7 [28]. В качестве исходных атомных координат, необходимых для расчета фаз и амплитуд рассеяния и дальнейшей подгонки, использовали рентгеноструктурные данные для монокристаллов комплексов металлов с близкой молекулярной структурой из Кембриджской базы данных.

Квантово-химические расчеты проводили в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [29, 30] и валентно-расщепленного базиса гауссовых функций, расширенного поляризационными *d*-функциями на тяжелых атомах 6-311++G(d,p) [31]. Использовалась программа Gaussian'09 [32]. Геометрию молекул оп-

тимизировали без ограничения по симметрии, минимумы поверхности потенциальной энергии характеризовали отсутствием мнимых частот рассчитанных нормальных колебаний. Влияние среды учитывали в рамках модели непрерывной поляризуемой среды [33] с использованием параметров для растворителя (ДМСО), принятых в программе Gaussian'09 по умолчанию.

*1-(2-Гидроксibenзилиденамино)бенз-имидазолинон-2 (3)*

Раствор 1.04 г (7 ммоль) 1-аминобензимидазола-2 [25, 26] и 0.75 мл (7 ммоль) 2-гидроксibenзальдегида в 15 мл ледяной уксусной кислоты кипятили в течение 3 ч. Выделяющийся после охлаждения осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали в вакуумном шкафу. Выход 1.350 г (76%). Получены бесцветные волокнистые кристаллы, температура плавления 261°C (из бутанола). Найдено: С 66.39; Н 4.16; N 16.49 мас. %. Для  $C_{14}H_{11}N_3O_2$  вычислено: С 66.40; Н 4.38; N 16.59 мас. %. Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ), химический сдвиг  $\delta$  (м – мультиплет, с – синглет): 6.80–7.80 (8H, м,  $C_{Ar}-H$ ), 9.92 (1H, с,  $HC=N$ ), 10.33 (1H, с, NH), 11.21 м.д. (1H, с, OH). ИК-спектр,  $\nu$ : 1601 (C=N), 1701 (C=O), 3144 (NH), 3430  $cm^{-1}$  (OH).

*Бис[1-(2-гидроксibenзилиденамино)бенз-имидазолинонато-2]медь (4a)*

К горячему раствору 0.25 г (1 ммоль) имина **3** в 10 мл бутанола добавляли горячий раствор 0.1 г (0.5 ммоль) моногидрата ацетата меди(II) в 10 мл метанола. После кипячения реакционной смеси в течение 2 ч выпавший осадок отфильтровывали, промывали горячим метанолом и сушили в вакуумном шкафу при 100°C. Получен темно-зеленый

порошок, температура плавления выше 300°C. Выход 0.322 г (51%). Найдено: С 59.23; Н 3.53; N 14.77 мас. %. Для  $C_{28}H_{20}N_6O_4Cu$  вычислено: С 59.20; Н 3.55; N 14.79 мас. %. ИК-спектр,  $\nu$ : 1618 (C=N), 1634 (C=O), 3171  $cm^{-1}$  (NH).

*Бис[1-(2-гидроксibenзилиденамино)бенз-имидазолинонато-2]кобальт (4б)*

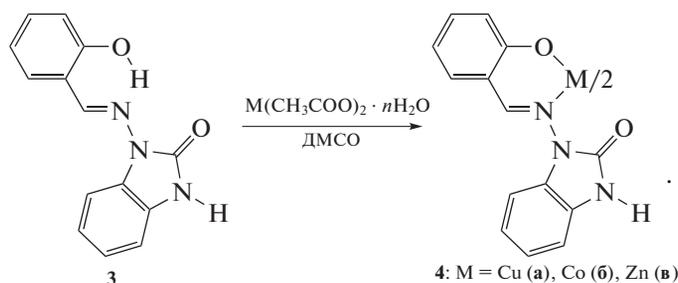
Синтезировали по аналогичной методике с использованием тетрагидрата ацетата кобальта(II). Получен оранжевый порошок, температура плавления выше 300°C. Выход 0.240 г (43%). Найдено: С 59.64; Н 3.56; N 14.85 мас. %. Для  $C_{28}H_{20}N_6O_4Co$  вычислено: С 59.69; Н 3.58; N 14.92 мас. %. ИК-спектр,  $\nu$ : 1620 (C=N), 1700 (C=O), 3177  $cm^{-1}$  (NH),  $\mu_{эф} = 4.85 \mu_B$  (294 К).

*Бис[1-(2-гидроксibenзилиденамино)бенз-имидазолинонато-2]цинк (4в)*

Синтезировали по аналогичной методике с использованием дигидрата ацетата цинка(II). Получен бледно-желтый порошок, температура плавления выше 300°C. Выход 0.296 г (52%). Найдено: С 59.67; Н 3.56; N 14.89 мас. %. Для  $C_{28}H_{20}N_6O_4Zn$  вычислено: С 59.69; Н 3.58; N 14.92 мас. %. Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ), химический сдвиг  $\delta$ : 6.62–7.52 (8H, м,  $C_{Ar}-H$ ), 9.62 (1H, с,  $HC=N$ ), 10.28 м.д. (1H, с, NH). ИК-спектр,  $\nu$ : 1620 (C=N), 1662 ( $\nu$  C=O), 3164  $cm^{-1}$  ( $\nu$  NH).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

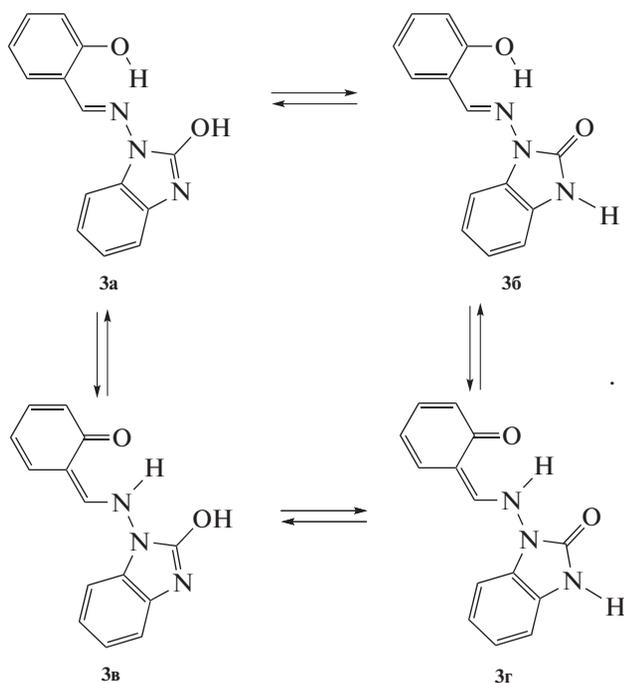
В настоящей работе получен 1-салицилиден-иминобензимидазолон-2 (**3**), исследованы его строение в растворе ДМСО и твердой фазе, а также комплексообразование с ионами  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ .



**Таблица 1.** Рассчитанные значения энергии  $E$  и относительная устойчивость  $\Delta$  таутомеров **3а–3г** в газовой фазе (ГФ) и в растворе ДМСО

Таутомер	$E$ , ат. ед. (ГФ)	$\Delta$ , ккал/моль (ГФ)	$E$ , ат. ед. (ДМСО)	$\Delta$ , ккал/моль (ДМСО)
<b>3б</b>	–855.0476883	0	–855.0764083	0
<b>3г</b>	–855.0358246	7.4	–855.0699515	4.1
<b>3а</b>	–855.0231294	15.4	–855.0490305	17.2
<b>3в</b>	–855.0123382	22.2	–855.0459433	19.1

Для азометина **3**, так же, как и для его аналога **1**, можно ожидать образование нескольких таутомерных форм.



Для определения относительной устойчивости таутомерных форм соединения **3** был проведен квантово-химический расчет методом функционала плотности (табл. 1). На основании полученных расчетных данных о прототропной таутомерии в азометинах **3** установлено, что равновесие осуществляется в основном между енолиминной (**3б**) и кетоаминовой (**3г**) формами (в растворе ДМСО энергия составляет 4.1 ккал/моль), при котором осуществляется обратимый внутримолекулярный перенос протона, приводящий к перераспределению  $\pi$ -электронов в ароматической части молекулярной структуры соединения. Такой обратимый внутримолекулярный перенос протона, обусловленный электростатическими различиями между атомами кислорода и азота салицилидениминового фрагмента, может осуществляться через таутомерную цвиттерийную форму основания Шиффа. Существование таутомерного равновесия в растворах для салицилальдегидных

оснований Шиффа и их производных многократно подтверждено различными экспериментальными методами [34–37]. Также установлено, в том числе и методом рентгеноструктурного анализа, что большинство этих соединений кристаллизуются преимущественно в виде енолиминовых таутомеров [38, 39], хотя существует ряд примеров, подтверждающих наличие кетоаминовой формы в твердом состоянии, сосуществование как енол/кето-таутомеров в кристалле, так и некоторых десмотропных систем [40–43].

Наличие в ИК-спектре азометина **3** характерной полосы поглощения группы  $C=O$  при  $1701\text{ см}^{-1}$ , полосы поглощения группы  $NH$  бензимидазольного цикла при  $3144\text{ см}^{-1}$ , а также полосы поглощения гидроксильной группы при  $3430\text{ см}^{-1}$  позволяет приписать указанному соединению в твердом состоянии фенолиминную бензимидазолоновую таутомерную форму **3б**.

По данным спектроскопии ЯМР  $^1H$  сделан вывод о том, что азометиновое производное 1-аминобензимидазолин-2-она в растворе ДМСО также существует исключительно в фенолиминной бензимидазолоновой таутомерной форме **3б**. В пользу данного вывода свидетельствует синглетный характер сигнала протона группы  $HC=N$  при  $\delta_H = 9.92$  м.д. и наличие сигнала протона группы  $NH$  бензимидазольного цикла при  $\delta_H = 10.33$  м.д. Согласно данным элементного анализа комплексы **4** имеют состав  $M(HL)_2$ , где  $H_2L$  – альдимин 1-аминобензимидазолинона-2.

В ИК-спектрах комплексов **4**, полученных на основе имида, исчезает широкая полоса поглощения  $\nu O-H$  ( $3430\text{ см}^{-1}$ ) и проявляются полосы поглощения, соответствующие колебаниям групп  $\nu C=O$  ( $1634, 1700$  и  $1662\text{ см}^{-1}$ ),  $\nu N-H$  ( $3171, 3177$  и  $3164\text{ см}^{-1}$ ) для комплексов меди, кобальта и цинка соответственно.

Величина эффективного магнитного момента для комплекса кобальта **4б** составляет  $\mu_{эф} = 4.85\ \mu_B$  ( $294\text{ К}$ ), она характерна для высокоспиновых тетраэдрических комплексов  $Co(II)$  и не меняется с понижением температуры, что в совокупности с

данными элементного анализа позволяет приписать ему мооядерное строение с составом  $\text{Co}(\text{HL})_2$ .

Согласно данным элементного анализа и ИК-спектроскопии комплекс цинка **4в** также имеет аналогичное с  $\text{Zn}(\text{HL})_2$  мооядерное строение. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  этого комплекса исчезает сигнал протона ОН-группы лиганда, синглетный сигнал протонов  $\text{CH}=\text{N}$ -групп смещается в сильное поле и проявляется при 9.62 м.д. Сигнал протонов  $\text{NH}$  бензимидазольного фрагмента лиганда незначительно смещается до 10.28 м.д. В ИК-спектре комплекса **4в** исчезают полосы поглощения около  $3430\text{ см}^{-1}$ , соответствующие ОН-группе лиганда, полоса поглощения  $\nu\text{CH}=\text{N}$  смещается по сравнению с **3** в высокочастотную область на  $19\text{ см}^{-1}$ , а полоса поглощения  $\nu\text{C}=\text{O}$  смещается в низкочастотную область на  $39\text{ см}^{-1}$ . Такое поведение спектроскопических (ИК и ЯМР  $^1\text{H}$ ) характеристик свидетельствует о депротонировании лиганда **3** и образовании хелатной структуры **4в**. Понижение частоты валентных колебаний связи  $\nu\text{C}=\text{O}$  в комплексе меди **4а** по сравнению с положением этой полосы в спектрах азотетина **3** и данные элементного анализа позволяют предположить реализацию в данном соединении мооядерного строения состава  $\text{Cu}(\text{HL})_2$ , аналогичного комплексам кобальта и цинка **4б**, **4в**.

Подтверждением этого вывода является магнетохимическое исследование комплекса **4а** в интервале температур 300–30 К. Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса **4а** (рис. 1) хорошо описывается в рамках изотропной модели Гейзенберга–Дирака–Ван Флека [44, 45]:  $2J = -4.6\text{ см}^{-1}$ ,  $g = 2.06$ , среднеквадратичная ошибка  $R = 0.84\%$ . Близкие значения параметра магнитного обмена были ранее зафиксированы в мооядерных комплексах меди, молекулы которых объединены в димеры, связанные водородными связями, посредством молекул ассоциированного метанола [46, 47]. Ниже 30 К наблюдается существенное отклонение экспериментальных значений от теоретической зависимости; можно предположить, что имеет место фазовый переход второго рода и комплекс является слабым антиферромагнетиком. На основании ИК-спектров и данных магнетохимических измерений можно утверждать, что молекулы комплекса  $\text{Cu}(\text{II})$  **4а** образуют димеры за счет межмолекулярных водородных связей  $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ .

Локальное атомное строение комплексов **4а–4в** определено по данным рентгеновской спектроскопии  $K$ -краев поглощения  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Zn}$ : XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) и EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Struc-

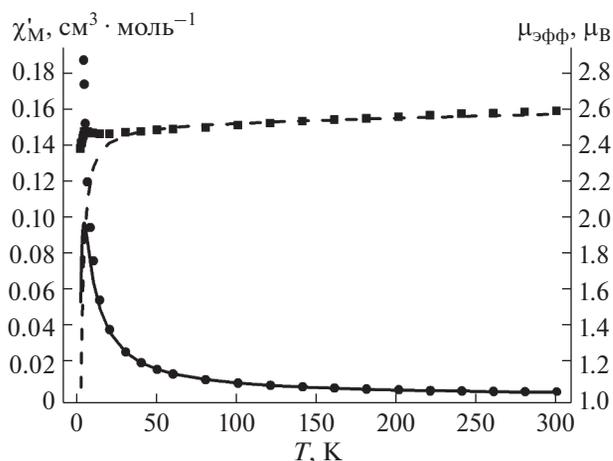
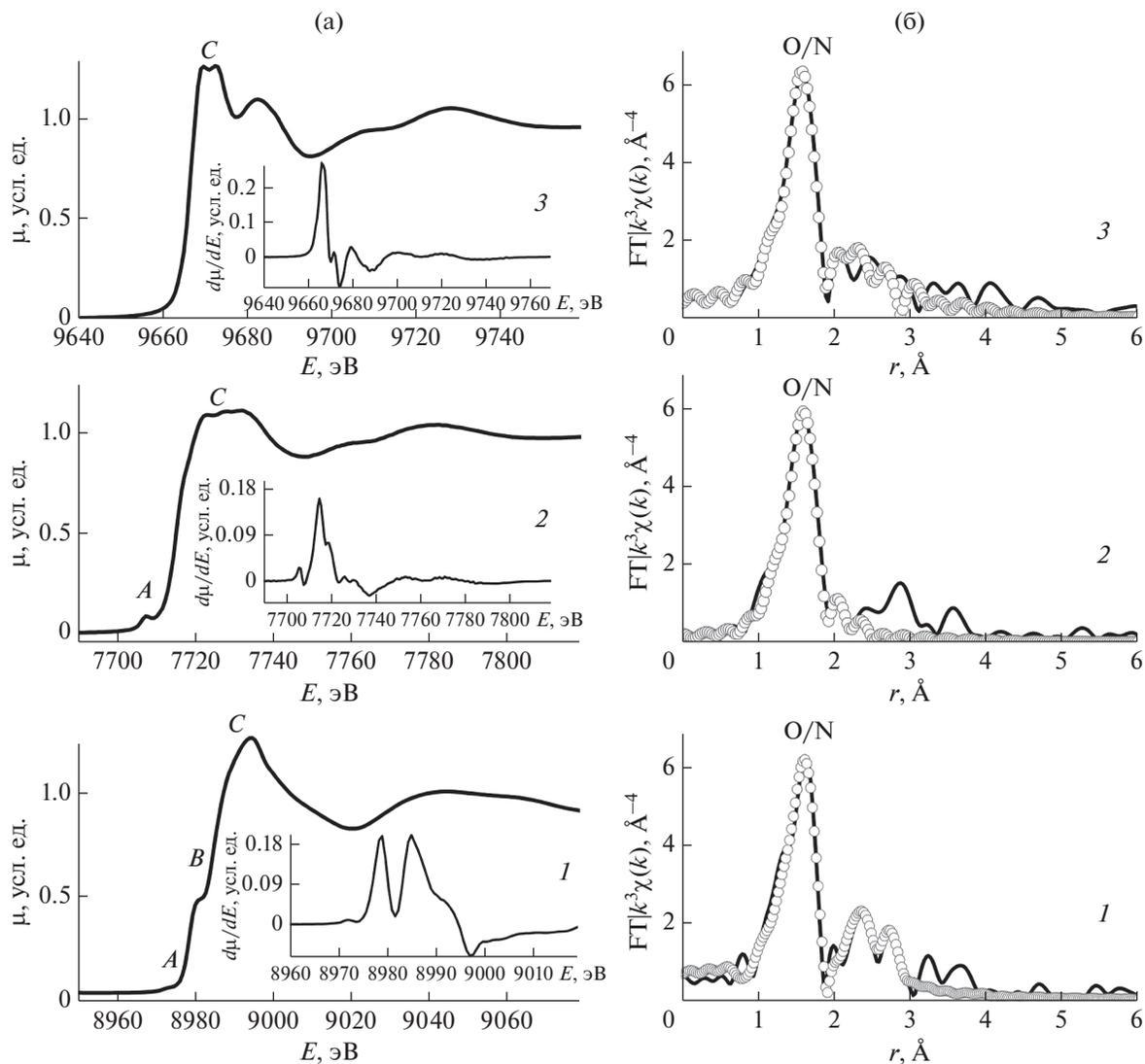


Рис. 1. Температурная зависимость  $\chi'_M$  (●) и  $\mu_{\text{эфф}}$  (■) комплекса **4а**; линии соответствуют теоретической зависимости.

ture). На рис. 2 приведены нормированные спектры XANES и соответствующие модули фурье-трансформанты спектров EXAFS для комплексов **4а–4в**, на вставке к рис. 2а показаны также первые производные  $d\mu/dE$ , где  $\mu$  – массовый коэффициент поглощения рентгеновского излучения.

Энергетические и структурные особенности спектров XANES  $K$ -края поглощения, включающие пики до  $\sim 10$ – $15$  эВ перед краем, непосредственно область края и до  $\sim 50$  эВ после края, обусловлены многими факторами: они чувствительны к степени окисления поглощающего атома из-за эффектов экранирования  $1s$ -дырки, химическому составу, количественным характеристикам координационного окружения иона металла и симметрии координационного полиэдра. Предкраевые особенности возникают из-за квадрупольных электронных переходов  $1s \rightarrow 3d$  атомных орбиталей металла, которые дают очень слабую интенсивность рентгеновских спектров поглощения из-за низкой вероятности перехода. Однако в случае симметрии окружения, отличной от идеально октаэдрической или плоско-квадратной (при отсутствии центра инверсии), эти запрещенные электрические дипольные переходы могут быть интенсивными из-за смешивания атомных  $3d$ – $4p$ -орбиталей металла [48–50].

Спектры XANES комплекса **4а** характеризуются наличием малоинтенсивного предкраевого пика  $A$  при 8973.6 эВ и интенсивного пика  $B$  при 8981.2 эВ непосредственно на  $\text{Cu}K$ -крае поглощения. Наличие такого интенсивного и хорошо разрешимого пика  $B$  в спектре XANES характерно для плоско-квадратного координационного центра в комплексах и обусловлено проявлением ва-



**Рис. 2.** Нормированные спектры XANES и их первые производные  $d\mu/dE$  (на вставке) (а) и соответствующие модули фурье-трансформанты спектров EXAFS  $K$ -краев поглощения Cu (1), Co (2) и Zn (3) соединений **4а–4в** (б): сплошные линии – экспериментальные данные, пустые кружки – теория.

кантной атомной орбитали металла  $p_z$  (ось  $z$  перпендикулярна плоскости  $N_2O_2$ ). Проявление компоненты  $B$  наряду с очень малой интенсивностью предкраевого пика  $A$  в рентгеновском  $CuK$ -спектре поглощения позволяет заключить, что в комплексе **4а** ион меди имеет плоско-квадратное атомное окружение. Этот вывод подтверждает и рассмотрение первой производной  $d\mu/dE$  спектра XANES этого соединения, которая имеет несколько хорошо разрешимых максимумов, обусловленных расщеплением  $p$ -орбиталей меди в поле, образованном плоско-квадратным окружением атомов ближайшей координационной сферы.

Интенсивность предкраевого пика  $A$  при 7707.7 эВ в спектре XANES комплекса **4б** значи-

тельно выше, что указывает на несимметричное окружение иона кобальта, способствующее значительному смешиванию атомных орбиталей  $3d$ – $4p$  металла. Первая производная  $d\mu/dE$  спектра XANES этого соединения представляет собой широкий максимум, имеющий особенности в виде дополнительного плеча. Такие особенности характерны для тетраэдрических комплексов кобальта(II) [51, 52].

В спектре XANES комплекса **4в** отсутствует предкраевой пик в силу заполнения  $3d$ -оболочки Zn(II). Однако положение  $ZnK$ -края при  $\sim 9667$  эВ, определяемого по максимуму  $d\mu/dE$ , уширение этого максимума и наличие дополнительного высокоэнергетического плеча указывает, что ионы

Zn(II) в этом комплексе могут иметь тетраэдрическое окружение.

Такое качественное описание локального строения на основе рассмотрения спектров XANES нашло свое подтверждение при анализе спектров EXAFS *K*-краев поглощения, который позволил получить количественные характеристики структуры ближайшего атомного окружения ионов Cu(II), Co(II) и Zn(II) в комплексах **4a–4в**. На рис. 2б показаны модули фурье-трансформанты спектров EXAFS *K*-края поглощения этих соединений. На всех кривых наблюдается основной пик при  $r = 1.61 \text{ \AA}$ , обусловленный рассеянием фотоэлектронной волны на ближайшей координационной сфере из атомов азота и кислорода лигандов. Остальные пики соответствуют следующим координационным сферам, содержащим различные атомы лигандов, в основном атомы углерода. В результате произведенных расчетов модельных спектров EXAFS установлено, что ближайшее окружение ионов металлов в комплексе **4a–4в** состоит из двух атомов азота и двух атомов кислорода со средними расстояниями Cu–O/N около  $1.98 \text{ \AA}$ , Co–O/N около  $2.01 \text{ \AA}$  и Zn–O/N около  $2.03 \text{ \AA}$ . Полученные значения факторов Дебая–Валлера типичны для координационной сферы такого радиуса и состава – около  $0.0038–0.0045 \text{ \AA}^2$ . Среднее расстояние Cu–O/N близко к соответствующему значению  $2.005 \text{ \AA}$  в комплексе меди **2**, определенному по данным рентгеноструктурного анализа: Cu–O(1)  $1.899(1) \text{ \AA}$ , Cu–O(2)  $1.939(2) \text{ \AA}$ , Cu–N(1)  $1.970(2) \text{ \AA}$ , Cu–N(2)  $2.212(2) \text{ \AA}$  [24].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании совокупности экспериментальных данных ИК-спектроскопии, элементного анализа, рентгеновской спектроскопии поглощения и магнетохимии установлено, что комплексы Co(II) и Zn(II) 1-(2-гидроксибензилиденамино)бензимидазолинона-2 в отличие от димерных комплексов на основе альдиминов 1-аминобензимидазолтиона-2 имеют мономерное строение с общей формулой  $M(\text{HL})_2$ . Молекулы комплекса Cu(II) образуют димеры за счет образования межмолекулярных водородных связей  $\text{N–H}\cdots\text{O}=\text{C}$ , между ионами меди в данном соединении наблюдается слабый обмен антиферромагнитного типа.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Госу-

дарственное задание в области научной деятельности Южного федерального университета, проект № 0852-2020-0031).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wright J.B.* // Chem. Rev. 1951. V. 48. P. 397. <https://doi.org/10.1021/cr6015a002>
2. Comprehensive Coordination Chemistry II / Eds. McCleverty J.A., Meyer T.J. Amsterdam: Elsevier, 2004. V. 1. P. 125.
3. Comprehensive Heterocyclic Chemistry III / Eds. Katritsky A.R., Ramsden C.A., Scriven E.F.V., Taylor R.J.K. Amsterdam: Elsevier, 2008. V. 4. P. 143.
4. *Küçükgüzel Ş.G., Çikla-Süzgün P.* // Eur. J. Med. Chem. 2015. V. 97. P. 830. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.11.033>
5. *Singh K., Barwa M.S., Tyagi P.* // Eur. J. Med. Chem. 2006. V. 41. № 1. P. 147. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2005.06.006>
6. *Bagihalli G.B., Avaji P.G., Patil S.A., Badami P.S.* // Eur. J. Med. Chem. 2008. V. 43. № 12. P. 2639. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2008.02.013>
7. *Yu J.-W., Wang Y., Wang Y.-B., Wang C.-F.* // J. Chem. Res. 2013. V. 37. № 3. P. 164. <https://doi.org/10.3184/174751913X13605940678869>
8. *Ko K.C., Wu J.-S., Kim H.J., Kwon P.S., Bartsch R.A., Lee J.Y., Kim J.S.* // Chem. Commun. 2011. V. 47. № 11. P. 3165. <https://doi.org/10.1039/C0CC05421F>
9. *Salahuddin, Shaharyar M., Mazumder A.* // Arab. J. Chem. 2017. V. 10. P. S157. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.017>
10. *Sankarganesh M., Dhavethu Raja J., Sakthikumar K., Vijay Soloman R., Rajesh J., Athimoolam S., Vijayakumar V.* // Bioorg. Chem. 2018. V. 81. P. 144. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2018.08.006>
11. *Karale B.K., Rindhe S.S., Rode M.A.* // Indian J. Pharm. Sci. 2015. V. 77. № 2. P. 230. <https://doi.org/10.4103/0250-474X.156619>
12. *Yu C., Fu Q., Zhang J.* // Sensors. 2014. V. 14. P. 12560. <https://doi.org/10.3390/s140712560>
13. *Reddy T.S., Kulhari H., Reddy V.G., Bansal V., Kamal A., Shukla R.* // Eur. J. Med. Chem. 2015. V. 101. P. 790. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.07.031>
14. *Qiao X., Ma Z.-Y., Shao J., Bao W.-G., Xu J.-Y., Qiang Z.-Y., Lou J.-S.* // Biometals. 2014. V. 27. P. 155. <https://doi.org/10.1007/s10534-013-9696-1>
15. *Monforte A.-M., Rao A., Logoteta P., Ferro S., Luca L.D., Barreca M.L., Iraci N., Maga G., Clercq E.D., Pannecoque C., Chimirri A.* // Bioorg. Med. Chem. 2008. V. 16. P. 7429. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2008.06.012>
16. *Theberge C.R., Bednar R.A., Bell I.M., Corcoran H.A., Fay J.F., Hershey J.C., Johnston V.K., Kane S.A., Mosser S., Salvatore C.A., Williams T.M., Zartman C.B., Zhang X.F., Graham S.L., Vacca J.P.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2008. V. 18. P. 6122. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2008.10.019>
17. *Wang W., Cao H.P., Wolf S., Camacho-Horvitz M.S., Holak T.A., Dömling A.* // Bioorg. Med. Chem. 2013.

- V. 21. P. 3982.  
<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2012.06.020>
18. *Omura H., Kawai M., Shima A., Iwata Y., Ito F., Masuda T., Ohta A., Makita N., Omoto K., Sugimoto H., Kikuchi A., Iwata H., Ando K.* // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2008. V. 18. P. 3310.  
<https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2008.04.032>
  19. *Berry J.F., Ferraris D.V., Duvall B., Hin N., Rais R., Alt J., Thomas A. G., Rojas C., Hashimoto K., Slusher B.S., Tsukamoto T.* // *ACS Med. Chem. Lett.* 2012. V. 3. P. 839. <https://doi.org/10.1021/ml300212a>
  20. *Zhang R., Wang Q., Li Q., Ma C.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2009. V. 362. № 8. P. 2762.  
<https://doi.org/10.1016/j.jca.2008.12.017>
  21. *Yu H.-X., Ma J.-F., Xu H.-G., Li S.-L., Yang J., Liu Y.-Y., Cheng Y.-X.* // *J. Organomet. Chem.* 2006. V. 691. № 16. P. 3531.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2006.05.002>
  22. *Mamedov V.A., Zhukova N.A., Sinyashin O.G.* // *Mendeleev Commun.* 2017. V. 27. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.01.001>
  23. *Васильченко И.С., Кузьменко Т.А., Шестакова Т.Е., Борисенко Р.Н., Диваева Л.Н., Бурлов А.С., Борисенко Н.И., Уфлянд И.Е., Гарновский А.Д.* // *Коорд. химия.* 2005. Т. 31. № 10. С. 786.
  24. *Vasilchenko I.S., Lyssenko K.A., Kuz'menko T.A., Uraev A.I., Garnovskii D.A., Divaeva L.N., Burlov A.S.* // *Mendeleev Commun.* 2015. V. 25. P. 397.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2015.09.030>
  25. *Kornet M. J., Beaven W., Varia T.* // *J. Heterocyclic Chem.* 1985. V. 22. № 4. P. 1089.  
<https://doi.org/10.1002/jhet.5570220433>
  26. *Пожарский А.Ф., Нанавян И.М., Кузьменко В.В., Чернышев А.И., Орлов Ю.В., Клоев Н.А.* // *Химия гетероциклических соединений.* 1989. № 11. С. 1486.
  27. *Newville M.* // *J. Synchrotron Rad.* 2001. № 8. P. 96.  
<https://doi.org/10.1107/S0909049500016290>
  28. *Zabinsky S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Albers R.C., Eller M.J.* // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 52. P. 2995.  
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.52.2995>
  29. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. P. 785.  
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
  30. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648.  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.464913>
  31. *Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A.* // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 54. P. 724.  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1674902>
  32. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09, Revision A.02. 2009.
  33. *Tomasi J., Mennucci B., Cammi R.* // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. P. 2999.  
<https://doi.org/10.1021/cr9904009>
  34. *Минкин В.И., Олехнович Л.П., Жданов Ю.А.* Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1977.
  35. *Minkin V.I.* // *Pure Appl. Chem.* 1989. V. 61. P. 661.  
<http://dx.doi.org/10.1351/pac198961040661>
  36. *Minkin V.I., Garnovskii A.D., Elguero J., Katritzky A.R., Denisko O.V.* // *Adv. Heterocycl. Chem.* 2000. V. 76. P. 157.  
[https://doi.org/10.1016/S0065-2725\(00\)76005-3](https://doi.org/10.1016/S0065-2725(00)76005-3)
  37. *Garnovskii A.D., Nivorozhkin A.L., Minkin V.I.* // *Co-ord. Chem. Rev.* 1993. V. 126. P. 1.  
[https://doi.org/10.1016/0010-8545\(93\)85032-Y](https://doi.org/10.1016/0010-8545(93)85032-Y)
  38. *Гарновский А.Д., Васильченко И.С.* // *Успехи химии.* 2005. Т. 74. № 3. С. 211.
  39. *Власенко В.Г., Бурлов А.С., Кузьменко Т.А., Козаков А.Т., Никольский А.В., Тригуб А.Л., Левченков С.И.* // *Журн. общей химии.* 2018. Т. 88. № 12. С. 2034.
  40. *Rubčić M., Užarević K., Halasz I., Bregović N., Mališ M., Đilović I., Kokan Z., Stein R.S., Dinnebier R.E., Tomišić V.* // *Chem.-Eur. J.* 2012. V. 18. P. 5620.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201103508>
  41. *Juribašić M., Bregović N., Stilinović V., Tomišić V., Cindrić M., Šket P., Plavec J., Rubčić M., Užarević K.* // *Chem.-Eur. J.* 2014. V. 20. P. 17333.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201403543>
  42. *Domínguez O., Rodríguez-Molina B., Rodríguez M., Ariza A., Farfán N., Santillan R.* // *New J. Chem.* 2011. V. 35. P. 156.  
<https://doi.org/10.1039/C0NJ00179A>
  43. *Dominiak P.M., Grech E., Barr G. et al.* // *Chem.-Eur. J.* 2003. V. 9. P. 963.  
<https://doi.org/10.1002/chem.200390118>
  44. *Kahn O.* *Molecular Magnetism.* N.Y.: VCH Publishers, 1993. 380 p.
  45. *Bleaney B., Bowers K.D.* // *Proc. R. Soc. A.* 1952. V. 214. № 1119. P. 451.  
<https://doi.org/10.1098/rspa.1952.0181>
  46. *Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Popov L.D., Lukov V.V., Minin V.V., Starikova Z.A., Ivannikova E.V., Tsaturyan A.A., Kogan V.A.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2013. V. 405. P. 169.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.05.032>
  47. *Левченков С.И., Попов Л.Д., Ефимов Н.Н., Минин В.В., Уголкина Е.А., Александров Г.Г., Старикова З.А., Щербakov И.Н., Ионов А.М., Коган В.А.* // *Журн. неорганической химии.* 2015. Т. 60. № 9. С. 1238.
  48. *Westre T.E., Kennepohl P., DeWitt J.G., Hedman B., Hodgson K.O., Solomon E.I.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 6297.  
<https://doi.org/10.1021/ja964352a>
  49. *Leto D.F., Jackson T.A.* // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 6179.  
<https://dx.doi.org/10.1021/ic5006902>
  50. *Chandrasekaran P., Stieber S.C.E., Collins T.J., Que L., Jr., Neese F., DeBeer S.* // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. P. 11070.  
<https://doi.org/10.1039/C1DT11331C>
  51. *Uchikoshi M., Shinoda K.* // *Struct. Chem.* 2019. V. 30. P. 945.  
<https://doi.org/10.1007/s11224-018-1245-7>
  52. *Adak S., Haril M., Daemen L., Fohtung E., Nakotte H.* // *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* 2017. V. 214. P. 8.  
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2016.11.011>

## Local Atomic Structure and Magnetic Properties of Cu(II), Co(II), and Zn(II) 1-(2-Hydroxybenzylidenamino)benzimidazolinone-2 Complexes

I. S. Vasilchenko<sup>1</sup>, V. G. Vlasenko<sup>2,\*</sup>, T. A. Kuzmenko<sup>1</sup>, L. N. Divaeva<sup>1</sup>, G. S. Borodkin<sup>1</sup>, S. I. Levchenkov<sup>3</sup>, S. B. Zaichenko<sup>1</sup>, E. V. Korshunova<sup>1</sup>, B. V. Chaltsev<sup>1</sup>, A. S. Burlov<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Physical and Organic Chemistry of Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Physics of Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

<sup>3</sup>*Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, 344006 Russia*

\**e-mail: vgvlasenko@sfnu.ru*

\*\**e-mail: anatoly.burlov@yandex.ru*

New azomethine 1-(2-hydroxybenzylidenamino)benzimidazolinone-2 and Cu(II), Co(II) and Zn(II) complexes based on it were synthesized and studied. The structure of azomethine and metal complexes was found by elemental analysis, IR spectroscopy, <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, and magnetochemistry. All complexes were shown to have a mononuclear structure with the general formula  $M(HL)_2$ . For the copper complex, a weak exchange of antiferromagnetic type between copper ions was observed due to the intermolecular N—H···O=C hydrogen bonds.

**Keywords:** 1-aminobenzimidazolone-2, azomethines, metal complexes, infrared spectroscopy, <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, EXAFS, magnetochemistry.

УДК 538.911

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА САМООРГАНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ ДИЛИНОЛЕИЛ ФОСФАТИДИЛЭТАНОЛАМИНА

© 2021 г. А. Б. Шумм<sup>a, b, \*</sup>, А. А. Юрченко<sup>c, \*\*</sup>, П. Д. Короткова<sup>a</sup>,  
В. И. Тимофеев<sup>d, e</sup>, А. Р. Гусельникова<sup>c</sup>, Ю. А. Владимиров<sup>a, c, e</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
Москва, 119991 Россия

<sup>c</sup>Российский национальный исследовательский медицинский университет  
им. Н.И. Пирогова Министерства здравоохранения Российской Федерации, Москва, 117997 Россия

<sup>d</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,  
Москва, 123182 Россия

<sup>e</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова  
ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

\*e-mail: alexey.shumm@gmail.com

\*\*e-mail: nastyaurchenko00@gmail.com

Поступила в редакцию 19.01.2021 г.

После доработки 25.03.2021 г.

Принята к публикации 30.03.2021 г.

Для исследования динамики формирования стабильных липидных агрегатов во времени с помощью AmberTools была построена система, состоящая из 160 молекул дилинолеил фосфатидилэтанолamina в водной фазе (модель воды TIP3P), расположенных на расстоянии не менее 4 Å. С помощью программного пакета Amber с CUDA-версией rmemd промоделирована молекулярная динамика этой системы в два последовательных этапа: с использованием баростатов Берендсена (20000 пс) и Монте-Карло (100000 пс). Температура системы составила 310 К, что соответствует температуре человеческого тела. Исследован процесс агрегации липидов и описаны формирующиеся стабильные во времени липидные структуры. Определены временные промежутки образования относительно стабильных агрегатов липидов. Полученные данные могут использоваться при изучении свойств биологических мембран, в том числе внутренней мембраны митохондрий.

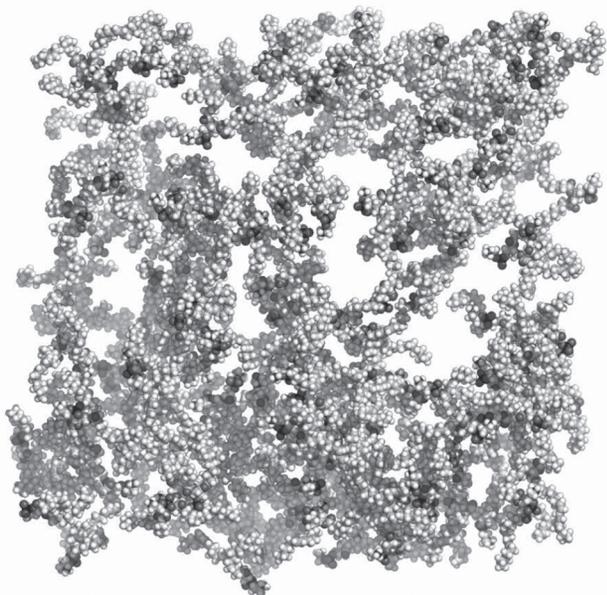
**Ключевые слова:** дилинолеил фосфатидилэтанолamin, молекулярная динамика, самосборка, биологические мембраны, митохондрии.

**DOI:** 10.31857/S1028096021100174

### ВВЕДЕНИЕ

Биологические мембраны — это основной структурный элемент живой клетки. Они отделяют ее содержимое от внешней среды, органеллы от цитоплазмы, образуют компартменты. Помимо структурной, мембраны выполняют ряд других функций: барьерную, матричную, рецепторную, ферментативную и др. Биологическая мембрана представляет собой липидный бислой с ассоциированными с ним белками [1]. Например, среди фосфолипидов внутренней мембраны митохондрий фосфатидилэтанолamina составляют 37% от общего количества липидов, фосфатидилхолины — 26.5%, кардиолипины — 25.4% и фосфатидилинозитолы — 4.5% [2].

Почти все фосфолипиды построены из трех фрагментов: полярной группы и неполярных ацильных или алкильных углеродных цепей, связанных через глицериновый (или другой полиоловый) или N-сфингоидный фрагмент [3]. Это приводит к тому, что в воде (как в полярном растворителе) происходит самосборка липидов [4] в устойчивые структуры, содержащие на своей поверхности полярные головки с обращенными внутрь жирнокислотными хвостами: мицеллы, бислой, липосомы. В процессе самоорганизации липидов формируются такие структуры, как везикулы, которые рассматриваются как предшественники клеток, появившиеся в добиологическую эру [5], и постоянно участвуют в живых



**Рис. 1.** Исходная система, включающая 160 молекул дилинолеил фосфатидилэтаноламина с минимальным расстоянием между атомами двух молекул в 4 Å. Сторона ячейки – 150 Å. Цветовая маркировка атомов: черный – фосфор, темно-серый – азот, серый – кислород, светло-серый – углерод, белый – водород.

клетках в процессе их метаболизма, в частности, при экзоцитозе и эндоцитозе [6].

Таким образом, способность к самоорганизации является одним из важнейших свойств липидов. В дальнейшем было бы интересно узнать, какие факторы влияют на этот процесс, так как очевидно, что самосборка фосфолипидов обеспечивает стабильность структуры биологических мембран, которая может временно нарушаться из-за физиологических или патологических процессов. В данной работе мы промоделировали процесс самосборки молекул дилинолеил фосфатидилэтаноламина (DLiPE) в воде.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения системы, содержащей 160 молекул липида, была использована программа Packmol [7]. Ячейка имела кубическую форму со стороной 150 Å. Липиды были упакованы таким образом, что расстояние между ними было не менее 4 Å. Топология системы была построена с использованием Amber tools [8]. Моделирование молекулярной динамики производилось с помощью программного пакета AMBER [9] с CUDA-версией pmemd [10]. В качестве силового поля использовалось поле Lipid 14 [11]. В качестве модели воды использовалась модель TIP3P. Для релакса-

ции структуры проведена минимизация энергии системы. Выполнено две стадии уравнивания по 5 и 100 пс в NVT и NPT-ансамблях с ограничением на подвижность липидов соответственно. В ходе первой стадии производилось нагревание от 0 до 100 К, в ходе второй – от 100 до 310 К. Для контроля давления и температуры использовались термостат Ланжевина [12] и баростат Берендсена [13]. Последовательно запущены 10 расчетов продуктивной молекулярной динамики, каждый по 2 нс с шагом 2 фс при температуре 310 К и давлении 1 атм. Далее было промоделировано еще 100 нс, контроль давления производился с помощью баростата Монте-Карло [14].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

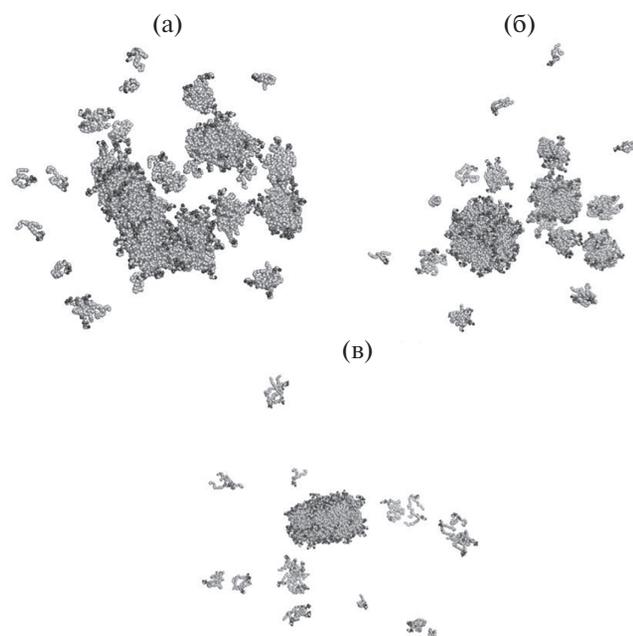
Была получена система, состоящая из воды и 160 молекул DLiPE, хаотично расположенных в ячейке размерами 150 × 150 × 150 Å так, что минимальное расстояние между атомами двух молекул составляло не менее 4 Å (рис. 1).

Основные группы молекул были сформированы в течение первых 3 нс (рис. 2а): видны 3 сформировавшиеся основные группы ассоциировавшихся липидных молекул. Далее происходила постепенная стабилизация системы, уплотнение и компактизация молекулярных групп, превращение их в устойчивые структуры.

На 8-й нс сформировались следующие структуры: 3 мицеллы, содержащие 72, 23 и 14 молекул липидов, группы липидов по 3–6 молекул, 10 одиночных молекул DLiPE. На 12-й нс также выделяются три компактные мицеллы, состоящие из 72, 23 и 14 липидных молекул; 10 ассоциаций по 3–6 молекул и 10 свободноплавающих молекул (рис. 2б). В приблизительно таком же состоянии мицелла пребывала до 63-й нс.

На 63-й нс структуры сблизилась, началось слияние мицелл, которое завершилось к 65-й нс. В течение еще 4 нс полученная структура компактизировалась. К 69-й нс система пришла в конечное состояние: 1 бислой (шириной в средней 40.3 Å и диаметром 80.1 Å), состоящий из 120 молекул DLiPE; 7 групп, включающих от 3 до 8 молекул липидов; 6 одиночных молекул. На 100 нс система находится в устойчивом состоянии и включает те же липидные структуры: бислой из 120 молекул, 7 групп от 3 до 8 молекул и 6 свободноплавающих липидов (рис. 2в). В данном состоянии система пребывала до конца молекулярно-динамического эксперимента.

Таким образом, на всем рассмотренном временном промежутке происходила группировка молекул фосфолипидов, которая к 69 нс привела к



**Рис. 2.** Состояние системы в ходе молекулярно-динамического эксперимента на: а – на 3 наносекунде видны 3 сформировавшиеся основные группы ассоциировавшихся липидных молекул; б – на 12 наносекунде выделяются три компактные мицеллы, состоящие из 72, 23 и 14 липидных молекул; 10 ассоциаций по 3–6 молекул и 10 свободноплавающих молекул; в – на 100-й наносекунде система находится в устойчивом состоянии и содержит липидный бислой, включающий 120 молекул, 7 групп от 3 до 8 молекул дилинолеил фосфатадилэтанолamina и 6 свободноплавающих молекул. Цветовая маркировка атомов: черный – фосфор, темно-серый – азот, серый – кислород, светло-серый – углерод, белый – водород.

образованию стабильной структуры, являющейся частным случаем фосфолипидного бислоя.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно полученным данным, агрегация липидов в водной фазе начинается уже в первые 10 нс, а в первые 100 нс практически завершается. Данная агрегация происходит в две стадии. Сначала липиды группируются в небольшие мицеллы. Данная стадия занимает около 10 нс. На второй стадии путем слияния мицелл происходит образование стабильной устойчивой структуры – частного случая липидного бислоя. Следует, однако, отметить, что 25% липидов не включаются в состав бислоя, а остаются либо в свободном состоянии, либо в виде небольших мицелл. Результаты исследования можно использовать для дальнейших исследований свойств биологических мембран, в частности, внутренней мембраны митохондрий.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФ № 19-14-00244 в части моделирования МД и при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части анализа результатов молекулярного моделирования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alberts B., Johnson A., Lewis J. et al.* Molecular Biology of the Cell. N.Y.: Garland Science, 2002. 1462 p. <https://doi.org/10.1093/aob/mcg023>
2. *Comte J., Maïsterrena B., Gautheron D.C.* // Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes. 1976. V. 419. № 2. P. 271. [https://doi.org/10.1016/0005-2736\(76\)90353-9](https://doi.org/10.1016/0005-2736(76)90353-9)
3. *Cevc G.* Phospholipids Handbook. N.Y., Basel: CRC Press, 1993. 1004 p. <https://doi.org/10.1201/9780203743577>
4. *Lodish H. et al.* Biomembranes: Structural Organization and Basic Functions / Molecular Cell Biology. 4th Edition. WH Freeman, 2000. ISBN-10: 0-7167-3136-3
5. *Luisi P. L., Walde P., Oberholzer T.* // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 1999. V. 4. № 1. P. 33. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(99\)00012-6](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(99)00012-6)
6. *Henkel A. W., Meiri H., Horstmann H. et al.* // The EMBO Journal. 2000. V. 19. № 1. P. 84. <https://doi.org/10.1093/emboj/19.1.84>
7. *Martínez L., Andrade R., Birgin E.G. et al.* // J. Computational Chemistry. 2009. V. 30. № 13. P. 2157. <https://doi.org/10.1002/jcc.21224>
8. *Case D.A., Belfon K., Ben-Shalom I.Y. et al.* AMBER 2020. San Francisco: University of California, 2020.
9. *Case D.A., Cheatham T.E., Darden T. et al.* // J. Computational Chemistry. 2005. V. 26. № 16. P. 1668. <https://doi.org/10.1002/jcc.20290>
10. *Salomon-Ferrer R., Götz A. W., Poole D. et al.* // J. Chemical Theory and Computation. 2013. V. 9. № 9. P. 3878. <https://doi.org/10.1021/ct400314y>
11. *Dickson C.J., Madej B.D., Skjævik Å. A. et al.* // J. Chemical Theory and Computation. 2014. V. 10. № 2. P. 865. <https://doi.org/10.1021/ct4010307>
12. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. N.Y.: Oxford University Press, 1991. 385 p. <https://doi.org/10.1093/oso/9780198803195.001.0001>
13. *Berendsen H.J., Postma J.V., van Gunsteren W.F. et al.* // The J. Chemical Physics. 1984. V. 81. № 8. P. 3684. <https://doi.org/10.1063/1.448118>
14. *Steinbach P.J.* // Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics. 2004. V. 57. № 4 P. 665. <https://doi.org/10.1002/prot.20247>

## Molecular Dynamics of Self-Assembly of Dilinoleyl Phosphatidylethanolamine Molecules

A. B. Shumm<sup>1,2,\*</sup>, A. A. Yurchenko<sup>3,\*\*</sup>, P. D. Korotkova<sup>1</sup>, V. I. Timofeev<sup>4,5</sup>,  
A. R. Gusel'nikova<sup>3</sup>, Yu. A. Vladimirov<sup>1,3,5</sup>

<sup>1</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

<sup>2</sup>*Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

<sup>3</sup>*Pirogov Russian National Research Medical University, Moscow, 117997 Russia*

<sup>4</sup>*National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia*

<sup>5</sup>*Shubnikov Institute of Crystallography of FSRC "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia*

\**e-mail: alexey.shumm@gmail.com*

\*\**e-mail: nastyaurchenkoo@gmail.com*

For research the dynamics of the formation of stable lipid aggregates in time a system was built, consisting of 160 molecules of dilinoleyl phosphatidylethanolamine in aqueous phase (TIP3P water model). Lipid molecules were located at a distance of at least 4 Å. We have simulated the molecular dynamics of this system in two sequential stages: using Berendsen (20000 ps) and Monte Carlo (100000 ps) barostats. The simulation was done through Amber software package with CUDA version of pmemd. The system temperature was 310 K, which corresponds to the temperature of the human body. Here we describe the process of lipid aggregation and the forming lipid structures that are stable in time. We have determined the time intervals for the formation of stable lipid aggregates. The data obtained can be used to study the properties of the inner mitochondrial membrane.

**Keywords:** dilinoleyl phosphatidylethanolamine, molecular dynamics, self-assembly, mitochondrial membrane, lipid aggregates.

УДК 539.22 539.3

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И ПЕРСИСТЕНТНОЙ ДЛИНЫ ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ ОЛЕАТА КАЛИЯ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

© 2021 г. В. С. Молчанов<sup>а, \*</sup>, А. В. Рогачев<sup>б</sup>, О. Е. Филиппова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

\*e-mail: molchan@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 25.01.2021 г.

После доработки 22.02.2021 г.

Принята к публикации 25.02.2021 г.

Изучены экспериментальные данные малоуглового рассеяния нейтронов водных растворов червеобразных мицелл анионного ПАВ олеата калия в присутствии низкомолекулярной соли KCl для широкого диапазона концентраций поверхностно-активных веществ. Показано, что с увеличением концентрации мицелл в сетке интенсивность рассеяния при малых значениях векторов рассеяния уменьшается за счет структурного фактора. В области средних значений векторов рассеяния определены параметры локальной структуры мицелл, которые не зависят от концентрации поверхностно-активных веществ. При малых концентрациях олеата калия получены значения персистентной длины червеобразных мицелл. Определена истинная персистентная длина мицелл при экстраполяции полученных значений к нулевой концентрации поверхностно-активных веществ, где взаимодействие между мицеллами отсутствует.

**Ключевые слова:** червеобразные мицеллы ПАВ, МУРН, персистентная длина, олеат калия.

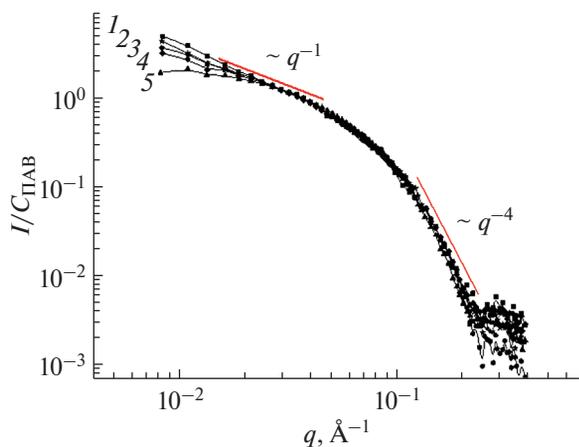
**DOI:** 10.31857/S1028096021100149

### ВВЕДЕНИЕ

Червеобразные мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ) образуются в водной среде за счет гидрофобных взаимодействий углеводородных групп и могут достигать в длину десятки микрометров [1–5]. Они привлекают внимание благодаря полимероподобным свойствам: длинные, гибкие и могут переплетаться с образованием сетки топологических зацеплений, которая придает растворам высокую вязкость (на 4–7 порядков выше вязкости воды) и упругость, подобно полимерным гелям [6, 7]. Такие мицеллы также называют мицеллярными цепями. Но в отличие от полимерных цепей, где звенья связаны ковалентно, молекулы ПАВ самоорганизуются в длинные агрегаты за счет гидрофобных взаимодействий, и поэтому их длина и гибкость восприимчивы к составу раствора. На основе таких мицелл создают адаптивные вязкоупругие растворы, которые широко применяются в косметике, бытовой химии и нефтедобывающей отрасли [3].

Одной из основных характеристик червеобразных мицелл является персистентная длина, характеризующая гибкость червеобразных мицелл по аналогии с полимерными цепями. Персистентной длиной полимера называют расстоя-

ние вдоль цепи, на котором средняя величина косинуса угла между направлением начала и конца фрагмента цепи убывает в  $e$  раз [8]. Тогда участки цепи, расположенные на расстоянии порядка двух персистентных длин, оказываются независимыми в отношении их взаимной ориентации, и полимерную цепь можно представить в виде свободно-сочлененной цепи, состоящей из прямолинейных участков. Минимальный жесткий участок цепи, который можно аппроксимировать прямолинейным участком, называют сегментом Куна, который определяют экспериментально, например, при помощи малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) [9], что позволяет определить и персистентную длину, которая в два раза короче длины сегмента Куна [8]. В случае сетки переплетенных червеобразных мицелл персистентная длина оказывает влияние на упругость системы и корреляционную длину в сетке [10]. Также отмечается, что высокая гибкость мицелл является одним из факторов образования разветвленных мицелл, что приводит к падению вязкости растворов на порядки [11]. В литературе отмечается [10], что в случае катионных и анионных ПАВ персистентная длина может достигать сотен нанометров, так как заряженные гидрофильные группы ПАВ вы-



**Рис. 1.** Приведенные кривые рассеяния растворов олеата калия разных концентраций: 1 – 0.5, 2 – 0.6, 3 – 0.7, 4 – 2, 5 – 3 вес. % при температуре 20°C. Растворитель: раствор KCl концентрации 6 вес. % в деионизированной воде.

прямят мицеллу, подобно случаю сильно заряженных полиэлектролитов [3, 10]. Для анализа кривых МУРН заряженных червеобразных мицелл используются подходы, применяемые для полиэлектролитов [12]. При увеличении количества соли в растворе электростатическое отталкивание гидрофильных групп экранируется ионами, и персистентная длина мицелл уменьшается до 15–30 нм [13]. При этом на кривых рассеяния исчезает структурный фактор от электростатического отталкивания заряженных мицелл в сетке [14].

В данной работе исследуется локальная структура и персистентная длина червеобразных мицелл олеата калия методом МУРН в зависимости от концентрации ПАВ. В литературе отмечается, что гибкость червеобразных мицелл не зависит от концентрации ПАВ [10, 13]. При этом широко исследованы вязкоупругие свойства растворов переплетенных червеобразных мицелл данного анионного ПАВ в присутствии низкомолекулярной соли KCl [6, 14–16], но вопрос персистентной длины остается малоизученным.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анионное ПАВ олеат калия (40 мас. % в воде) фирмы Aldrich использовали без предварительной очистки. Его критическая концентрация мицеллообразования в воде составляет  $(7–14) \times 10^{-4}$  моль/л [17, 18]. Хлорид калия фирмы Helicon (степень очистки >99.8%) использовали без предварительной очистки. Эксперименты МУРН проводили на установке ЮМО реактора ИБР-2 лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка в Объединенном Институте Ядерных Исследований (г. Дубна). Данные были обработаны согласно стандартной процедуре [19]. Для увеличения

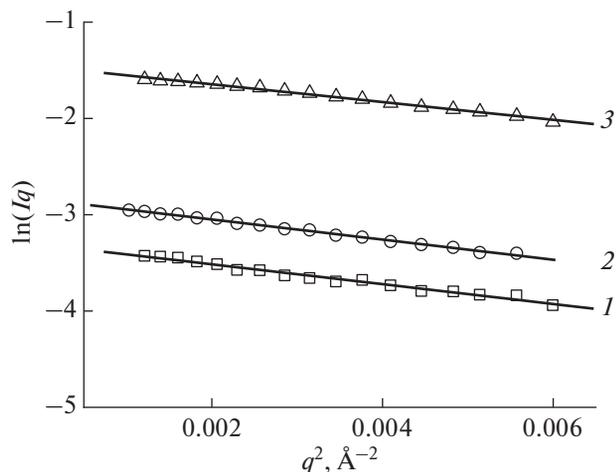
контраста для приготовления растворов использовали  $D_2O$ . Все эксперименты проводили при температуре 20°C.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структуры мицелл олеата калия методом МУРН проводили для растворов, содержащих 6 вес. % соли KCl для экранировки электростатического отталкивания в системе [14, 15]. Значение вектора рассеяния  $q$  обратно пропорционально размеру рассеивающих объектов, поэтому разные участки кривой свидетельствуют о рассеянии на участках разного масштаба. На рис. 1 представлены кривые рассеяния растворов олеата калия различных концентраций, причем на оси ординат отложена интенсивность рассеяния, отнесенная к концентрации ПАВ. Рассмотрим сначала область высоких значений  $q$ . В этой области интенсивность рассеяния убывает как  $\sim q^{-4}$ . Это означает, что граница раздела фаз резкая [19]. В нашем случае поверхность раздела фаз, имеющих разную плотность рассеяния, – поверхность мицеллы. Наличие резкой границы раздела фаз означает, что молекулы в мицелле плотно упакованы, что не позволяет воде проникать в мицеллу.

Далее рассмотрим область более низких  $q$ , соответствующих крупным рассеивающим объектам. В нашем случае эта область будет характеризовать локальную форму мицелл. Если предполагают наличие объектов с одним ярко выраженным масштабом, например, стержнеподобных объектов, длина которых намного превышает поперечные размеры, то для данной области  $q$  строят кривую в координатах  $\ln(Iq)$  от  $q^2$  [19]. Сначала, исходя из предварительных оценок радиуса инерции мицеллы относительно оси вращения  $R_{ин}$  и длины прямолинейного участка ( $l$ ), определяют границы области так, что  $1/l < q < 1/R_{ин}$ . Выделяют область линейной зависимости и затем на основании этого уточняют границы области данной системы (рис. 2). Из наклона зависимости можно определить радиус инерции объектов относительно оси вращения, направленной вдоль максимального размера  $l$ . Если объекты в растворе представляют собой однородные цилиндры, из величины радиуса инерции можно определить радиус поперечного сечения по формуле:  $R = R_{ин} \sqrt{2}$ . Таким образом, были оценены поперечные размеры цилиндрических мицелл в растворах разных концентраций, представленные в табл. 1.

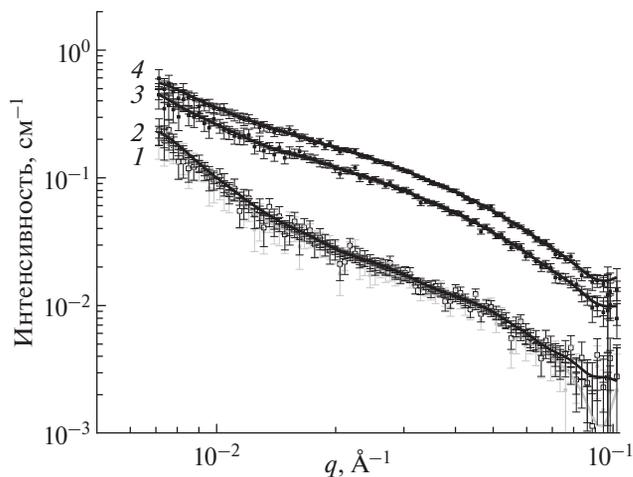
Видно, что радиус поперечного сечения мицелл олеата калия в широком диапазоне концентраций близок к 20 Å. Этот результат хорошо согласуется с геометрией цилиндрической мицеллы, поперечное сечение которой представляет собой окружность, образованную молекулами олеата калия, длина которых равна 19.5 Å [14].



**Рис. 2.** Данные МУРН в координатах  $\ln(I(q)(q^2))$  для растворов олеата калия концентраций 0.6 (1), 2 (2) и 3 (3) вес. % при температуре 20°C. Растворитель: раствор KCl концентрации 6 вес. % в дейтерированной воде. Прямые построены с помощью метода наименьших квадратов.

Некоторое уменьшение значения радиуса при высокой концентрации ПАВ может быть следствием уменьшения интенсивности рассеяния в данной области векторов рассеяния  $q$  за счет вклада структурного фактора [20], так как по мере увеличения количества ПАВ в растворе растет их количество и длина, как было показано ранее в литературе [14], и поэтому растет и вклад межмицеллярных взаимодействий в структурный фактор. Таким образом, несмотря на то, что существует вклад структурного фактора в кривую рассеяния от сетки переплетенных мицелл, полученный “кажущийся” радиус инерции и соответствующий поперечный радиус мицелл хорошо совпадают с геометрией мицеллы и длиной молекулы ПАВ. Поэтому можно заключить, что для данной области значений векторов рассеяния вклад структурного фактора незначительный.

Из рис. 1 видно, что при  $q > 2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  кривые хорошо совпадают друг с другом. Это свидетельствует о том, что локальная цилиндрическая структура мицелл не изменяется с концентрацией ПАВ. Некоторые расхождения кривых наблюдаются лишь в области низких  $q$ . Это расхождение невелико в случае растворов низкой концентрации. В этом случае кривые согласуются с асимптотикой  $q^{-1}$ , которая указывает на присутствие в растворах цилиндрических мицелл ПАВ [3, 14–16]. При повышении концентрации ПАВ расхождение становится более существенным, и интенсивность при малых  $q$  уменьшается. Этот факт также можно объяснить тем, что при высоких концентрациях возрастают межмицеллярные взаимодействия, понижающие интенсивность при малых векторах рассеяния [20]. Таким образом,



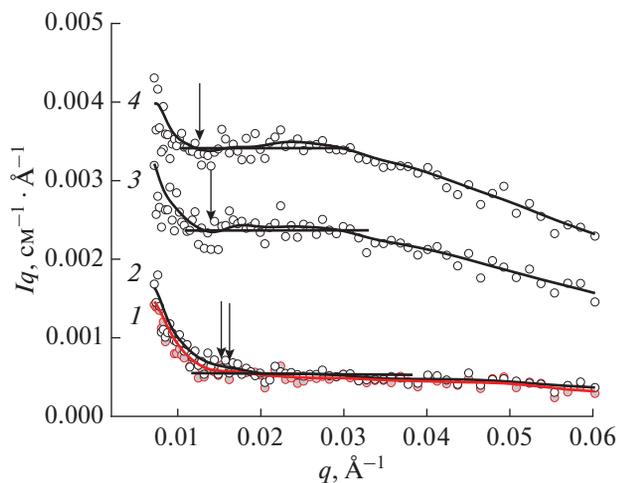
**Рис. 3.** Зависимости интенсивности рассеяния от вектора рассеяния для растворов олеата калия концентрации 0.11 (1), 0.13 (2), 0.19 (3), 0.34 (4) вес. % при температуре 20°C. Растворитель: раствор KCl концентрации 6 вес. % в дейтерированной воде.

методом МУРН показано, что в широком диапазоне концентраций олеата калия мицеллы имеют локальную цилиндрическую форму с фиксированным радиусом. Радиус поперечного сечения мицелл близок к длине гидрофобного хвоста молекулы олеата калия, что согласуется с геометрией цилиндрической мицеллы ПАВ.

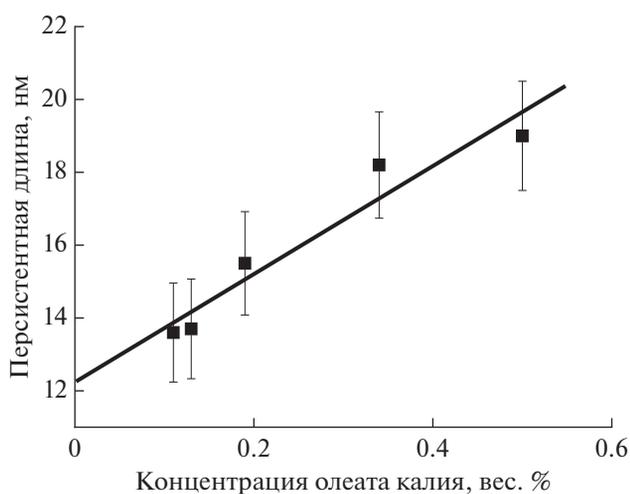
Другим важным параметром, который можно оценить из кривых МУРН, является персистентная длина, которая, как и в случае полимеров, характеризует гибкость цепи. Мицелла приобретает гибкость благодаря тепловым колебаниям молекул в протяженной цепи. Персистентную длину мицелл можно вычислить при помощи метода МУРН по формуле  $l_p q^* = 1.91$  [3, 9, 10, 19, 21, 22], зная величину вектора рассеяния  $q^*$ , при котором наблюдается переход от рассеяния прямолинейного участка червеобразной мицеллы, характеризующегося зависимостью  $q^{-1}$ , к рассеянию от более крупного объекта (клубка гибкой мицеллярной

**Таблица 1.** Поперечный размер мицелл в растворах олеата калия разной концентрации при 20°C. Растворитель: раствор KCl концентрации 6 вес. % в дейтерированной воде

Концентрация ПАВ, вес. %	Радиус инерции $R_{ин}, \text{ \AA}$	Поперечный радиус $R, \text{ \AA}$
0.5	$14.9 \pm 0.6$	$21.1 \pm 0.9$
0.6	$14.4 \pm 0.7$	$20.3 \pm 1.0$
0.7	$14.5 \pm 0.7$	$20.6 \pm 1.0$
2	$14.5 \pm 0.8$	$20.5 \pm 1.1$
3	$13.6 \pm 0.1$	$19.2 \pm 1.6$



**Рис. 4.** Кривые рассеяния в координатах Холтцера  $Iq(q)$  для растворов олеата калия концентрации 0.11 (1), 0.13 (2), 0.19 (3), 0.34 (4) вес. % при температуре 20°C. Растворитель: раствор KCl концентрации 6 вес. % в дейтерированной воде. Значения  $q^*$ , при которых происходит отклонение от горизонтального участка, указаны стрелками.



**Рис. 5.** Зависимость персистентной длины червеобразных мицелл олеата калия от концентрации ПАВ при 20°C. Погрешности указаны с учетом точности определения значения  $q^*$  на рис. 4. Растворитель: раствор KCl концентрации 6 вес. % в дейтерированной воде.

цепи). На рис. 3 приведены кривые рассеяния растворов олеата калия при невысоких концентрациях, где структурный фактор от взаимодействия мицелл невысокий или отсутствует. В области низких векторов рассеяния наблюдаем возрастание интенсивности по сравнению со степенной зависимостью  $q^{-1}$ . Данные зависимости были перестроены в координатах Холтцера  $Iq(q)$  (рис. 4), из которых можно оценить значе-

ние  $q^*$ . Вычисленные значения персистентной длины зависят от концентрации ПАВ (рис. 5) и при этом согласуются с литературными данными, согласно которым, персистентная длина червеобразных мицелл анионных и катионных ПАВ в условиях экранирования отталкивания гидрофильных головок на поверхности мицелл имеет протяженность порядка 15–30 нм [2, 3, 10]. В соответствии с полученными выше данными о влиянии структурного фактора на интенсивность рассеяния в области низких частот, можно предполагать, что с уменьшением концентрации ПАВ мы оцениваем персистентную длину с большей точностью. Отсюда, при экстраполяции полученных значений к нулевой концентрации (рис. 5) мы получаем наиболее корректное значение персистентной длины червеобразных мицелл олеата калия, равное  $12.2 \pm 0.7$  нм. Таким образом, из анализа кривых МУРН оценена величина персистентной длины мицелл олеата калия, на основе которой можно корректно описывать структуру вязкоупругих растворов червеобразных мицелл данного ПАВ. По отношению персистентной длины к толщине мицеллы ( $l_p/D = 3.1$ ) можно также сделать вывод о том, что червеобразные мицеллы олеата калия являются полугибкими цепями.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом МУРН исследована локальная структура и персистентная длина червеобразных мицелл анионного ПАВ олеата калия в широком диапазоне концентраций ПАВ в присутствии большого количества низкомолекулярной соли KCl, которая экранирует электростатическое отталкивание между мицеллами. Подтверждена локальная цилиндрическая форма плотноупакованных червеобразных мицелл, поперечный радиус которых равен длине хвоста ПАВ. Определена персистентная длина червеобразных мицелл при невысоких концентрациях ПАВ, когда вклад структурного фактора взаимодействия переплетенных мицелл отсутствует или относительно слабый. Путем экстраполяции значений к нулевой концентрации ПАВ определена истинная персистентная длина червеобразных мицелл олеата калия.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 17-13-01535.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kern F, Lequeux F, Zana R., Candau S.J. // *Langmuir*. 1994. V.10. P. 1714. <https://doi.org/10.1021/la00018a018>

2. *Fischer P., Rehage H.* // *Langmuir*. 1997. V. 13. P. 7012. <https://doi.org/10.1021/la970571d>
3. *Dreiss C.A.* Wormlike Micelles: an Introduction, Wormlike Micelles. London: The Royal Society of Chemistry, 2017. 356 p. <https://doi.org/10.1039/9781782629788-00001>
4. *Arleth L., Bergstrom M., Pedersen J.S.* // *Langmuir*. 2002. V. 18. P. 5343. <https://doi.org/10.1021/la015693r>
5. *Raghavan S.R., Edlund H., Kaler E.W.* // *Langmuir*. 2002. V. 18. P. 1056. <https://doi.org/10.1021/la011148e>
6. *Молчанов В.С., Шашкина Ю.А., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р.* // *Коллоидный журнал*. 2005. Т. 67. № 5. С. 668. <https://doi.org/10.1007/s10595-005-0139-8>
7. *Квятковский А.Л., Молчанов В.С., Филиппова О.Е.* // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2019. Т. 61. № 2. С. 180. <https://doi.org/10.1134/S2308112019020081>
8. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* *Статистическая физика макромолекул*. М.: Наука, 1989. С. 344.
9. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние*. М.: Наука, 1986. С. 279.
10. *Magid L.J.* // *J. Phys. Chem. B*. 1998. V. 102. № 21. P. 4064. <https://doi.org/10.1021/jp9730961>
11. *Molchanov V.S., Efremova M.A., Orekhov A.S., Arkharova N.A., Rogachev A.V., Philippova O.E.* // *J. Molecular Liquids*. 2020. V. 315. P. 113684 <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113684>
12. *Sommer C., Pedersen J.S., Egelhaaf S.U., Cannavacciuolo L., Kohlbrecher J., Schurtenberger P.* // *Langmuir*. 2002. V. 18. P. 2495. <https://doi.org/10.1021/la010214>
13. *Oelschlaeger C., Suwita P., Willenbacher N.* // *Langmuir*. 2010. V. 26. № 10. P. 7045. <https://doi.org/10.1021/la9043705>
14. *Molchanov V.S., Philippova O.E., Khokhlov A.R., Kovalev Y.A., Kuklin A.I.* // *Langmuir*. 2007. V. 23. P. 105. <https://doi.org/10.1021/la061612l>
15. *Lin Z., Eads C.D.* // *Langmuir*. 1997. V. 13. P. 2647. <https://doi.org/10.1021/la961004d>
16. *Flood C., Dreiss C.A., Croce V., Cosgrove T.* // *Langmuir*. 2005. V. 21. P. 7646. <https://doi.org/10.1021/la050326r>
17. *Fukuda H., Goto A., Yoshioka H., Goto R., Morigaki K., Walde P.* // *Langmuir*. 2001. V. 17. P. 4223. <https://doi.org/10.1021/la0100338>
18. *Cistola D.P., Atkinson D., Hamilton J.A., Small D.M.* // *Biochemistry*. 1986. V. 25. P. 2804. <https://doi.org/10.1021/bi00358a011>
19. *Kuklin A.I., Rogachev A.V., Soloviov D.V., Ivankov O.I., Kovalev Yu.S., Utrobin P.K., Kutuzov S.A., Soloviev A.G., Rulev M.I., Gordeliy V.I.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. V. 848. P. 012010. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012010>
20. *Garamus V.M., Pedersen J.S., Kawasaki H., Maeda H.* // *Langmuir*. 2000. V. 16. P. 6431. <https://doi.org/10.1021/la000085h>
21. *Chen W.-R., Butler P.D., Magid L.J.* // *Langmuir*. 2006. V. 22. P. 6539. <https://doi.org/10.1021/la0530440>
22. *Jerke G., Pedersen J.S., Egelhaaf S.U., Schultenberger P.* // *Langmuir*. 1998. V. 14. P. 6013. <https://doi.org/10.1021/la980390r>

## Determination of Local Structure and Persistent Length of Wormlike Micelles of Potassium Oleate by SANS

V. S. Molchanov<sup>1,\*</sup>, A. V. Rogachev<sup>2</sup>, O. E. Philippova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

<sup>2</sup>*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia*

\*e-mail: molchan@polly.phys.msu.ru

The SANS curves of aqueous solutions of wormlike micelles of an anionic surfactant potassium oleate in the presence of a low-molecular weight salt KCl were studied in a wide range of surfactant concentrations. It is shown that with an increase of the concentration of the micelles in the network, the scattering intensity at small values of the scattering vector decreases due to the structure factor. In the region of intermediate values of the scattering vectors, we determined the parameters of the local structure of the micelles that are independent of the surfactant concentration. At low concentrations of potassium oleate, the values of the persistent length of wormlike micelles were obtained. The correct persistent length of the micelles was determined by extrapolating the obtained values to zero surfactant concentration, where there is no interactions between wormlike micelles.

**Keywords:** surfactant wormlike micelles, SANS, persistent length, potassium oleate.

УДК 538.911

## ВЛИЯНИЕ НАРУШЕНИЯ ГРАНИЦЫ МЕЖДУ МОНОМЕРАМИ В ДИМЕРЕ НА СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА HU-БЕЛКА ИЗ *SPIROPLASMA MELLIFERUM*

© 2021 г. А. С. Комолов<sup>а</sup>, Ю. К. Агапова<sup>а, \*</sup>, В. И. Тимофеев<sup>а, b</sup>, Т. В. Ракитина<sup>а, c</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,  
Москва, 123182 Россия

<sup>b</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова  
ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

<sup>c</sup>Институт биоорганической химии им. академиком  
М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, 117997 Россия

\*e-mail: agapova.jk@gmail.com

Поступила в редакцию 26.12.2020 г.

После доработки 22.01.2021 г.

Принята к публикации 27.01.2021 г.

Исследовано влияние замен аминокислотных остатков, формирующих границу между мономерами в димере HU-белка из *Spiroplasma melliferum* (HUSpm), на стабильность и конформационную динамику молекулы. Методом молекулярной динамики изучено поведение одиночных и множественных мутантов HUSpm. Моделирование осуществляли с использованием программного пакета GROMACS, в качестве силового поля использовали OPLS. Для каждого мутанта проведена полноатомная симуляция продолжительностью 50 нс. Полученные данные показали, что нарушения границы между мономерами в области альфа-спирального домена увеличивают подвижность молекулы в области ДНК-связывающего домена.

**Ключевые слова:** гистонopodobные белки, HU-белки, структурный анализ, межмолекулярные контакты, стэкинг-взаимодействия, молекулярная динамика, конформационная динамика.

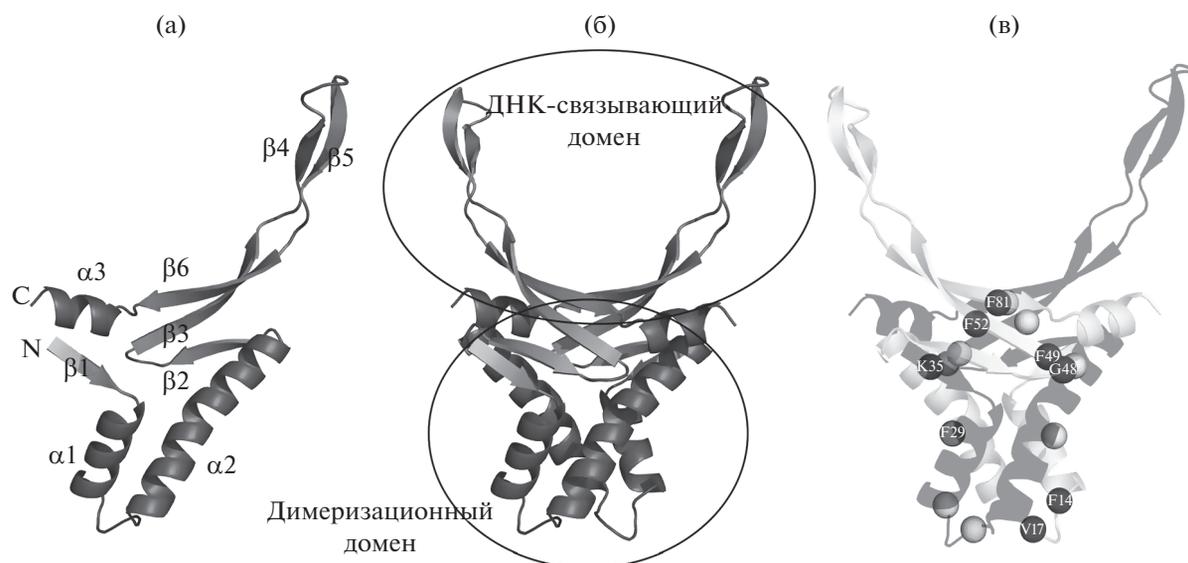
DOI: 10.31857/S1028096021100083

### ВВЕДЕНИЕ

ДНК-связывающие гистонopodobные белки бактерий (HU-белки) относятся к семейству белков, ассоциированных с нуклеоидом (NAP – nucleoid-associated protein); они участвуют в поддержании суперскрученности и компактизации геномной ДНК прокариотической клетки, а также в регуляции основных ДНК-зависимых процессов [1] и поддержании транскриптомного и протеомного профиля бактериальной клетки [2]. Гены HU-белков найдены во всех известных на сегодня бактериальных геномах [3]. В подавляющем большинстве бактерий HU-белки представляют собой гомодимеры размером около 20 кДа, состоящие из относительно стабильного альфа-спирального домена и ДНК-связывающего домена, подвижного в отсутствие ДНК [4, 5]. HU-белки критически важны для жизнеспособности микроорганизмов класса *Mollicutes* [6], а также ряда других беззачетных бактерий [7] и, соответственно, являются перспективными мишенями для разработки антибактериальных препаратов [8–12].

На настоящий момент найдены низкомолекулярные ингибиторы HU-белков, действующие как на ДНК-связывающий домен [8, 9], так и на альфа-спиральный домен [10–12]. Их мишенью является граница между мономерами в димере, нарушение которого, предположительно, влияет на ДНК-связывающие свойства HU-белка и его способность выполнять свою биологическую функцию.

Целью работы было изучение влияния аминокислотных замен, нарушающих контакты между мономерами в димере HU-белка из микоплазм *Spiroplasma melliferum* (HUSpm), на конформационную динамику молекулы. Было исследовано поведение одиночных и множественных мутантов HUSpm в процессе полноатомной молекулярно-динамической симуляции продолжительностью 50 нс. Полученные данные показали, что нарушения границы между мономерами в димере приводит к увеличению подвижности молекулы в области ДНК-связывающего домена. Аналогичное изменение конформационной динамики наблюдалось при моделировании связывания би-



**Рис. 1.** Пространственная структура мономера и димера HUSpm: а – элементы вторичной структуры (показаны на мономере HUSpm); б – доменная организация белка (показана на димере HUSpm); в – два ароматических центра стэкинг-взаимодействий, расположенные на границе между мономерами в димере HU-белка. Аминокислотные остатки, выбранные для мутагенеза, подписаны на одном мономере.

сфенольных производных флуорена с альфа-спиральным доменом HUSpm [10].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Выбор аминокислотных остатков для мутагенеза*

В подавляющем большинстве бактерий HU-белки функционируют в виде гомодимеров, которые состоят из стабильного  $\alpha$ -спирального (димеризационного) домена и более подвижного  $\beta$ -ленточного ДНК-связывающего домена (рис. 1а, 1б). В ДНК-связывающем домене можно выделить седлообразную ДНК-связывающую платформу ( $\beta$ -слои 2, 3 и 6, и  $\alpha$ -спираль 3) и подвижные в отсутствие ДНК “руки”, состоящие из  $\beta$ -слоев 4 и 5 и примыкающих к ним петель. Все  $\alpha$ -спирали и петля между  $\beta$ -слоями 2 и 3 участвуют в формировании межмолекулярных контактов [4, 5]. Анализ границы между мономерами в димере HUSpm, проведенный в [13, 14], выявил в нем два центра межмолекулярных стэкинг-взаимодействий между боковыми радикалами остатков фенилаланина. Один центр формируется между петлями, соединяющей  $\beta$ -слои 2 и 3, и  $\alpha$ -спиралями 2 и 3, второй – между С-концевой частью  $\alpha$ -спирали 1 и N-концевой частью  $\alpha$ -спирали 2 [13] (рис. 1в). Эти центры вносят основной вклад в стабилизацию димеров HU-белков: один известен как сигнал димеризации [15], аминокислотные остатки другого являются структурными детерминантами термостабильности HUSpm [4]. Поэтому для изучения влияния нарушения границы между мономерами в димере на конформационную динамику ДНК-

связывающего домена были проведены единичные и множественные замены аминокислотных остатков (в первую очередь остатков фенилаланина), формирующих центры стэкинг-взаимодействий HUSpm: F49A, F52A + F81A и F29A, F29A + F14A + V17T, а также замена K35T, нарушающая межмолекулярную водородную связь K35-G48 и усиливающая чувствительность HUSpm к бисфенольным производным флуорена [10].

## ИССЛЕДОВАНИЕ МУТАНТНЫХ БЕЛКОВ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Модели мутантных белков были получены на основе кристаллической структуры HUSpm (PDB ID 5L8Z [16]) с помощью интерактивной графической программы COOT [17]. Для проведения молекулярно-динамических расчетов использовали программный пакет GROMACS [18]. В качестве силового поля было выбрано поле OPLS. Комплексы были помещены в кубическую ячейку, заполненную водой с добавлением ионов в количестве, необходимом для того, чтобы суммарный заряд систем оставался нулевым. В качестве модели молекулы воды была выбрана TIP3P. На первом этапе молекулярно-динамического эксперимента была проведена минимизация энергии комплекса для релаксации любых возможных искажений. Затем на подвижность атомов системы были наложены ограничения, и при помощи моделирования системы в баростате и термостате были установлены температура 300 К и давление 1 атм. После снятия всех ограничений был проведен молекулярно-динамический экс-

**Таблица 1.** Протокол молекулярно-динамического эксперимента

Система в термостате	
Термостат	Берендсена
Температура, К	300
Продолжительность NVT динамики, пс	100
Шаг временной сетки, пс	0.001
Система в баростате	
Баростат	Паринелло–Рахмана
Устанавливаемое давление, атм.	1
Температура, К	300
Продолжительность NPT динамики, пс	100
Шаг временной сетки, пс	0.001
Продуктивная молекулярная динамика	
Шаг временной сетки $dt$ , пс	0.002
Количество шагов	25000000
Длина траектории, нс	50
Интегратор	Стохастический динамический алгоритм “Leap-frog”

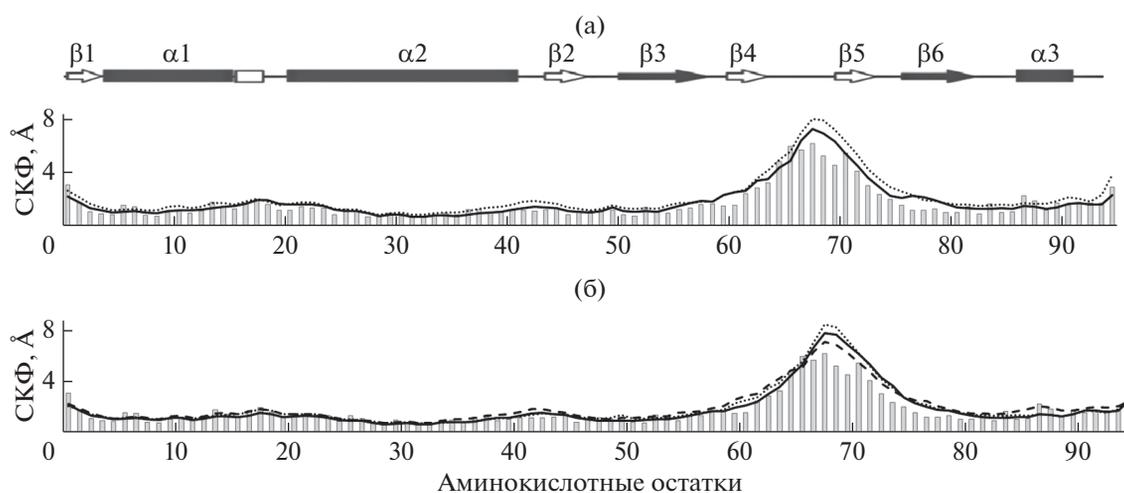
перимент, параметры которого представлены в табл. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Был проведен сравнительный анализ флуктуаций  $\text{C}\alpha$ -атомов основной цепи, наблюдаемых при молекулярно-динамических симуляциях в течение 50 нс HUSpm дикого типа, и мутантных вариантов белка, в которых аминокислотные замены приводили к нарушениям межмолекуляр-

ных взаимодействий в области границы между мономерами в димере (рис. 2). Мутациям подвергались аминокислотные остатки, играющие ключевую роль в стабилизации димера HUSpm [4, 13] (рис. 1в). Одна из исследуемых мутаций также усиливала ингибирующий эффект бисфенольных производных флуорена на ДНК-связывающую способность HUSpm [10].

Рис. 2 иллюстрирует конформационную динамику HUSpm дикого типа, характерной особен-



**Рис. 2.** Среднеквадратичная флуктуация (СКФ)  $\text{C}\alpha$ -атомов в течение 50 нс симуляции методом молекулярной динамики, вычисленная для свободного HUSpm дикого типа (серые столбики), и HUSpm с заменами аминокислотных остатков, формирующих два центра стеккинг-взаимодействий на границе между мономерами в димере HUSpm (рис. 1в): а – мутация F29A (сплошная линия), F29A + F14A + V17T (пунктир); б – мутации F49A (штриховая линия), F52A + F81A (сплошная линия), K35T (пунктир). Вторичная структура HUSpm [13] показана сверху.

ностью которой является значительная подвижность  $\beta$ -ленточных рук ДНК-связывающего домена в отсутствие ДНК. Именно такое поведение HU-белков в растворе наблюдается при их исследованиях с помощью ЯМР-спектроскопии [5, 13]. Аланиновые замены остатков фенилаланина, образующих ароматические кластеры стэкинг-взаимодействий в  $\alpha$ -спиральном домене и в области перехода  $\alpha$ -спиралей в  $\beta$ -складчатую укладку, приводили к дополнительному усилению подвижности ДНК-связывающего домена, включая не только  $\beta$ -ленточные руки ( $\beta$ -слои 4 и 5 и петля между), но и относительно стабильную седловидную основу ( $\beta$ -слои 3 и 6), которая обеспечивают адаптацию ДНК-связывающего домена при переходе белка из свободного состояния в конформацию захвата ДНК, что, как полагают, обеспечивает высокую прочность ДНК-белковых комплексов, имеющих константы диссоциации в наномолярных областях [10]. Такой же эффект наблюдался при замене K35T, приводящей к нарушению межмолекулярного полярного контакта между сигналом димеризации (петля между  $\beta$ -слоями 2 и 3) одного мономера и C-концевой областью  $\alpha$ -спирали 2 второго мономера. Данные результаты коррелируют с результатами молекулярно-динамических исследований комплексов HUSpm с ингибиторами, мишенями которых является граница между мономерами в димере: в [10, 12] показано, что нарушение межмолекулярных контактов, вызванное связыванием ингибитора, приводит к увеличению подвижности ДНК-связывающего домена. Таким образом, полученные результаты подтверждают постулат о том, что, воздействуя на границу между мономерами в димере, можно контролировать ДНК-связывающие свойства HU-белков и, как следствие, подавлять их биологические функции.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-04-01001) в части моделирования методом молекулярной динамики и при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части структурного анализа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dillon S.C., Dorman C.J. // Nature Rev. Microbiol. 2010. V. 8. P. 185. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2261>
2. Камашев Д.Э., Ракитина Т.В., Матюшкина Д.С., Евсютина Д.В., Ванюшкина А.А., Агапова Ю.К., Анисимова В.Е., Дробышев А.Л., Бутенко И.О., Побегуц О.В., Фисунов Г.Ю. // Биоорг. химия. 2019. Т. 45. С. 524. <https://doi.org/10.1134/S0132342319050026>
3. Kamashev D.E., Agapova Y.K., Rastorguev S., Talyzina A.A., Boyko K.M., Korzhenevskiy D.A., Vlaskina A., Vasilov R., Timofeev V.I., Rakitina T.V. // PLoS One. 2017. V. 12(11). P. e188037. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0188037>
4. Boyko K.M., Gorbacheva M.A., Rakitina T.V., Korzhenevskiy D.A., Dorovatovsky P.V., Lipkin A.V., Popov V.O. // Sci. Rep. 2016. V. 3. P. 36366. <https://doi.org/10.1134/S1607672914040012>
5. Altukhov D.A., Talyzina A.A., Agapova Y.K., Vlaskina A.V., Korzhenevskiy D.A., Bocharov E.V., Rakitina T.V., Timofeev V.I., Popov V.O. // J. Biomol. Struct. Dyn. 2016. V. 36. P. 45. <https://doi.org/10.1080/07391102.2016.1264893>
6. Glass J.I., Assad-Garcia N., Alperovich N., Yooseph N., Lewis S., Maruf M.R., Hutchison M., Smith C.A., Venter H.O., Craig J. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2006. V. 103. P. 425. <https://doi.org/10.1073/pnas.0510013103>
7. Stojkova P., Spidlova P., Stulik J. // Front. Cell. Infect. Microbiol. 2019. V. 9. P. 159. <https://doi.org/10.3389/fcimb.2019.00159>
8. Bhowmick T., Ghosh S., Dixit K. // Nature Commun. 2014. V. 5. P. 4124. <https://doi.org/10.1038/ncomms5124>
9. Liu R., Sun Y., Chai Y., Li S., Li S., Wang L., Su J., Yu S., Yan J., Gao F., Zhang G., Qiu H., Gao G., Qi J., Wang H. // PNAS. 2020. V. 117. P. 11000. <https://doi.org/10.1073/pnas.1922523117>
10. Agapova Y.K., Altukhov D.A., Timofeev V.I., Stroylov V.S., Mityanov V.S., Korzhenevskiy D.A., Vlaskina A.V., Smirnov E.V., Bocharov E.V., Rakitina T.V. // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 15128. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72113-4>
11. Raj R., Agarwal N., Raghavan S., Chakraborti T., Poluri K.M., Kumar D. // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 161. P. 231. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.039>
12. Агапова Ю.К., Алтухов Д.А., Камашев Д.Э., Тимофеев В.И., Смирнова Е.В., Ракитина Т.В. // Кристаллография. 2020. Т. 65 С. 900. <https://doi.org/10.31857/S0023476120060041>
13. Timofeev V.I., Altukhov D.A., Talyzina A.A., Agapova Y.K., Vlaskina A.V., Korzhenevskiy D.A., Klymenov S.Y., Bocharov E.V., Rakitina T.V. // J. Biomol. Struct. Dyn. 2018. V. 36. P. 4392. <https://doi.org/10.1080/07391102.2017.1417162>
14. Агапова Ю.К., Талызина А.А., Алтухов Д.А., Лаврентьев А.Л., Тимофеев В.И., Ракитина Т.В. // Кристаллография. 2019. Т. 64. С. 602. <https://doi.org/10.1134/S1063774519030027>
15. Christodoulou E., Rypniewski W.R., Vorgias C.R. // Extremophiles. 2003. V. 7 P. 111. <https://doi.org/10.1007/s00792-002-0302-7>
16. Boyko K.G., Rakitina T.V., Korzhenevskiy D.A., Korzhenevskiy D., Vanyushkina A., Kamashev D., Lipkin A., Popov V. // Acta Crystallogr. F. 2015. V. 71. P. 24. <https://doi.org/10.1107/S2053230X14025333>
17. Emsley P., Lohkamp B., Scott W.G., Cowtan K. // Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. P. 486. <https://doi.org/10.1107/S0907444910007493>
18. Abraham R.G., Murtola T., Schulz R., Páll S., Smith G.S., Hess B., Lindahl E. // SoftwareX. 2015. V. 1–2. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.softx.2015.06.001>

## Effect of Dimer Interface Disruption on the Structural and Dynamic Properties of HU Protein from *Spiroplasma Melliferum*

A. S. Komolov<sup>1</sup>, Yu. K. Agapova<sup>1,\*</sup>, V. I. Timofeev<sup>1,2</sup>, T. V. Rakitina<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia

<sup>2</sup>Shubnikov Institute of Crystallography FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 119333 Russia

<sup>3</sup>Shemyakin-Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry RAS, Moscow, 117997 Russia

\*e-mail: agapova.jk@gmail.com

The effect of replacements of amino acid residues that form the interface between monomers in the dimer of the HU protein from *Spiroplasma melliferum* (HUSpm) on the stability and conformational dynamics of the molecule was investigated. The behavior of single and multiple HUSpm mutants was studied by molecular dynamics. The simulation was carried out using the GROMACS software package, and OPLS was used as a force field. For each mutant, a full-atom simulation was performed with a duration of 50 ns. The data obtained showed that violations of the interface between monomers in the alpha-helical domain increased the mobility of the molecule in the DNA-binding domain.

**Keywords:** histone-like proteins, HU proteins, structural analysis, intermolecular contacts, stacking interactions, molecular dynamics, conformational dynamics.

УДК 538.941+535

## НА ПУТИ К СВЕРХТЕКУЧЕСТИ ФУЛЬДЕ–ФЕРЕЛЛА–ЛАРКИНА–ОВЧИННИКОВА В ГАЗЕ УЛЬТРАХОЛОДНЫХ ФЕРМИ-АТОМОВ

© 2021 г. В. А. Виноградов<sup>a</sup>, К. А. Карпов<sup>a, b, c</sup>, С. С. Лукашов<sup>a, b</sup>,  
М. В. Платонова<sup>a</sup>, А. В. Турлапов<sup>a, b, \*</sup>

<sup>a</sup>Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, 603950 Россия

<sup>b</sup>Российский квантовый центр, Москва, 121205 Россия

<sup>c</sup>Московский физико-технический институт,  
Долгопрудный, Московская область, 141701 Россия

\*e-mail: [turlapov@appl.sci-nnov.ru](mailto:turlapov@appl.sci-nnov.ru)

Поступила в редакцию 11.12.2020 г.

После доработки 22.02.2021 г.

Принята к публикации 25.02.2021 г.

Обсуждается поиск сверхтекучей фазы Фульде–Ферелла–Ларкина–Овчинникова в ультрахолодном газе ферми-атомов. Возможным препятствием к получению этой фазы в известных экспериментах служит, прежде всего, разделение газа на сбалансированную по спину фазу и полностью поляризованную фазу. Это разделение фаз вызвано удержанием во внешнем параболическом потенциале. Вторым возможным препятствием является недостаточно низкое отношение температуры к энергии Ферми. Пленение газа в крупномасштабной оптической дипольной ловушке с плоским потенциалом внутри позволит избежать разделения фаз. Кроме того, ловушка позволит увеличить число захваченных атомов, что, в свою очередь, может привести к уменьшению температуры, отнесенной к энергии Ферми. Представлены результаты первичного эксперимента по загрузке атомов в подобную ловушку из магнито-оптической ловушки.

**Ключевые слова:** лазерное пленение и охлаждение, газ атомов, оптическая дипольная сила, рассеяние света, ферми-газ, сверхтекучесть, сверхпроводимость.

**DOI:** 10.31857/S1028096021100216

### ВВЕДЕНИЕ

В газе атомов-фермионов при температурах уровня десятков нанокельвинов достигается квантовое вырождение. Между атомами в разных внутренних состояниях доминирует  $s$ -взаимодействие. Легко достигается отрицательная длина рассеяния, что ведет к образованию куперовских пар и сверхтекучей фазы по механизму Бардина–Купера–Шриффера (БКШ) с конденсацией пар в состояние с нулевым импульсом [1, 2].

Сверхпроводящее состояние Фульде–Ферелла–Ларкина–Овчинникова (ФФЛО) [3, 4] предполагает конденсацию куперовских пар электронов в состояние с импульсом, отличным от 0. Необходимым условием ФФЛО является несоответствие ферми-поверхностей для фермионов со спином вверх и вниз, как показано на рис. 1. В экспериментах со сверхпроводниками неоднократно наблюдались признаки перехода ФФЛО [5–7], в то время как однозначного подтверждения, которым могла бы, например, стать про-

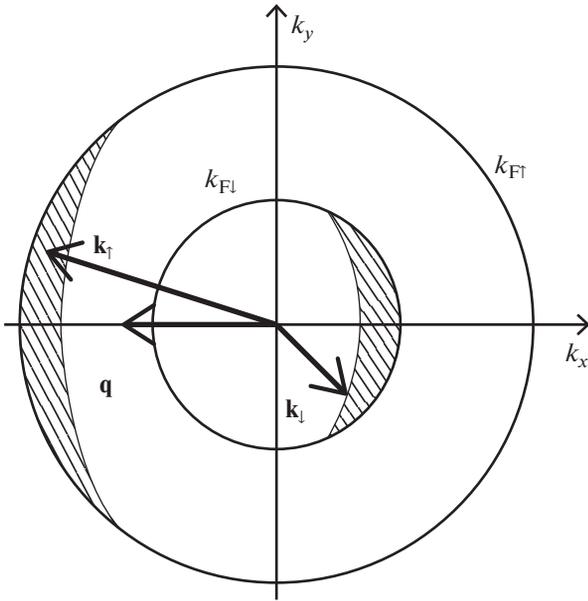
странственная модуляция параметра порядка, до сих пор не появилось [5, 7].

Сверхтекучая фаза ФФЛО в ультрахолодном газе ферми-атомов [7–9] может стать аналогом сверхпроводимости ФФЛО. К настоящему времени, однако, в экспериментах с атомным газом признаков фазы ФФЛО обнаружено не было.

Данная работа посвящена обсуждению причин, по которым фаза ФФЛО не наблюдалась, и путей достижения указанной фазы.

### ПРЕПЯТСТВИЯ К НАБЛЮДЕНИЮ ФАЗЫ ФФЛО

Проведены экспериментальные исследования газов с неравным числом атомов в двух спиновых состояниях [10–12]. Вместо фазы ФФЛО наблюдалось пространственное разделение газа на фазу спаренных по БКШ частиц и фазу полностью поляризованного идеального ферми-газа. Возможной причиной разделения фаз стал параболический потенциал, в котором удерживался газ. Газ



**Рис. 1.** Распределение фермионов в пространстве импульсов при спаривании по Фульде–Фереллу. Показаны поверхности Ферми для спинового большинства ( $\uparrow$ ) и меньшинства ( $\downarrow$ ). Заштрихованы области, где содержатся атомы, образующие пары с импульсом  $q$ .

стигает лишь  $T_{\text{crit}}/E_F = 0.01$  [19]. Для газа атомов различные модели предсказывают критическую температуру ФФЛО существенно меньшую [9], чем для перехода по типу БКШ, наивысшая температура которого  $T_{\text{BCS}}/E_F = 0.17$  [18]. Для поиска фазы ФФЛО, следовательно, важно уменьшение  $T/E_F$ .

Нижний предел  $T/E_F$  может оказаться зависимым от числа частиц  $N$ . В замкнутой системе наименьшая наблюдаемая температура соответствует возбуждению одной частицы или квазичастицы над химическим потенциалом. В ферми-газе  $T_{\text{min}}$  можно оценить, как энергетический зазор между двумя одночастичными состояниями вблизи поверхности Ферми. В прямоугольном потенциале получаем  $T_{\text{min}}/E_F \sim N^{1/3}$ , что делает важным увеличение  $N$ . Наибольшее  $N$  в глубоко вырожденном ферми-газе было получено для  ${}^6\text{Li}$  и составило  $10^7$  [17]. Возможно повышение  $N$ , поскольку на начальной стадии охлаждения, в ходе которой происходит также и накопление атомов, число частиц может составлять вплоть до  $\sim 10^{10}$  [20, 21]. Накопление происходит в магнито-оптической ловушке. При перегрузке атомов в оптическую дипольную ловушку их число снижается.

спинового меньшинства собирался в минимуме потенциала, где каждый атом спаривался с атомом из спинового большинства. Образование сбалансированного по спину газа в центре облака более выгодно, чем фаза ФФЛО, поскольку энергия фазы БКШ ниже. Полностью поляризованный по спину газ вытеснялся на периферию облака. Для предотвращения разделения фаз необходима ловушка, внутри которой потенциал почти плоский. Недавно созданы ловушки, стенки которых образованы тонкими лучами света [13–15], и, следовательно, внутри ловушки (в свободной от света области) потенциал плоский, не считая вклада от поля тяготения. Размер указанных ловушек  $\sim 100$  мкм. Далее покажем важность увеличения ловушки с точки зрения увеличения числа частиц  $N$  и понижения температуры  $T$ , отнесенной к энергии Ферми  $E_F$ .

Недостаточно низкая температура также могла стать причиной, по которой фаза ФФЛО в газе атомов до сих пор не наблюдалась. Хотя рекордно низкая температура и достигнута в газе атомов, составив 0.45 нанокельвинов [16], для наблюдения фазового перехода важна не абсолютная температура  $T$ , а отношение  $T/E_F$ . Наименьшие величины  $T/E_F = 0.05\text{--}0.1$ , достигнутые в эксперименте [17, 18], существенно выше самых низких  $T/E_F$  в твердом теле и даже выше безразмерной критической температуры в высокотемпературных купратных сверхпроводниках, которая до-

### ЛОВУШКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОДНОРОДНОГО ГАЗА И НИЗКОГО ОТНОШЕНИЯ $T/E_F$

Большая полая оптическая дипольная ловушка, способная принять из магнито-оптической ловушки все частицы, позволяет приготовить квантовый газ, сохранив существенную часть атомов. Например, при испарительном охлаждении ферми-газа, начав с фазовой плотности, характерной для магнито-оптической ловушки, можно дойти до квантового вырождения, сохранив 1/3 частиц [22]. Подобная ловушка размерами около 1 мм и первые результаты по пленению газа представлены в нашей работе [23].

Оптические поля, создающие большую полую дипольную ловушку, схематично показаны на рис. 2а. Вертикальная трубка кольцевого сечения ограничивает движение атомов в плоскости  $x, y$ , а движение вдоль  $z$  ограничено плоскими стенками. Световые поля создают отталкивательный дипольный потенциал, поскольку частота лазерного излучения  $\omega$  выше частоты  $\omega_0$  ближайшего электродипольного перехода в атоме. Потенциал дипольной силы связан с профилем интенсивности света  $I(\mathbf{r})$  [24]:

$$U(\mathbf{r}) = \frac{3\pi c^2 \Gamma I(\mathbf{r})}{2\omega_0^3 (\omega - \omega_0)}, \quad (1)$$

где  $\Gamma$  – обратное время жизни возбужденного состояния атома. Из формулы (1) видно, что не-

большая расстройка  $\omega - \omega_0$  позволяет создать высокий потенциал вокруг области большого объема. Дипольная ловушка для  ${}^6\text{Li}$  создана излучением, отстроенным на  $(\omega - \omega_0)/2\pi = 19 \text{ ГГц} \approx 3000 \text{ Г}$  вверх от линии  $D2$ , перехода  $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2}$  с длиной волны  $671 \text{ нм}$ . Мощность каждого из лучей  $\sim 100 \text{ мВт}$ , толщина стенок составляет несколько десятков микрон, что дает их высоту в  $200\text{--}400 \text{ мкК}$ .

В нашем эксперименте [23] показано, как приготовленное в магнитно-оптической ловушке облако атомов, имеющее полный размер около  $1 \text{ мм}$ , перегружено в дипольную ловушку примерно такого же размера. Снимок газа в оптической дипольной ловушке представлен на рис. 3а. Съемка газа атомов происходит методом поглощения света [23]. Для съемки газ подсвечивается слабым импульсом лазерного излучения вдоль оси  $y$  с частотой в резонансе с электродипольным переходом. Тень от облака проецируется на прибор с зарядовой связью. На снимке представлено пространственное распределение поглощения света  $f(x, z)$  облаком, рассчитанное в плоскости объекта съемки как отношение интенсивности рассеянного света к интенсивности луча подсвета.

Снимок 3а сделан через  $1 \text{ мс}$  после полного выключения лучей магнитно-оптической ловушки и представляет собой вид сбоку на цилиндрическую дипольную ловушку. В центре снимка можно видеть облако атомов с резкими краями и почти прямоугольной формой проекции на плоскость  $xz$ . На рис. 3б, в представлены результаты усреднения снимка вдоль  $z$  и  $x$ :

$$f_{1x}(x) = \frac{1}{z_2 - z_1} \int_{z_1}^{z_2} f(x, z) dz,$$

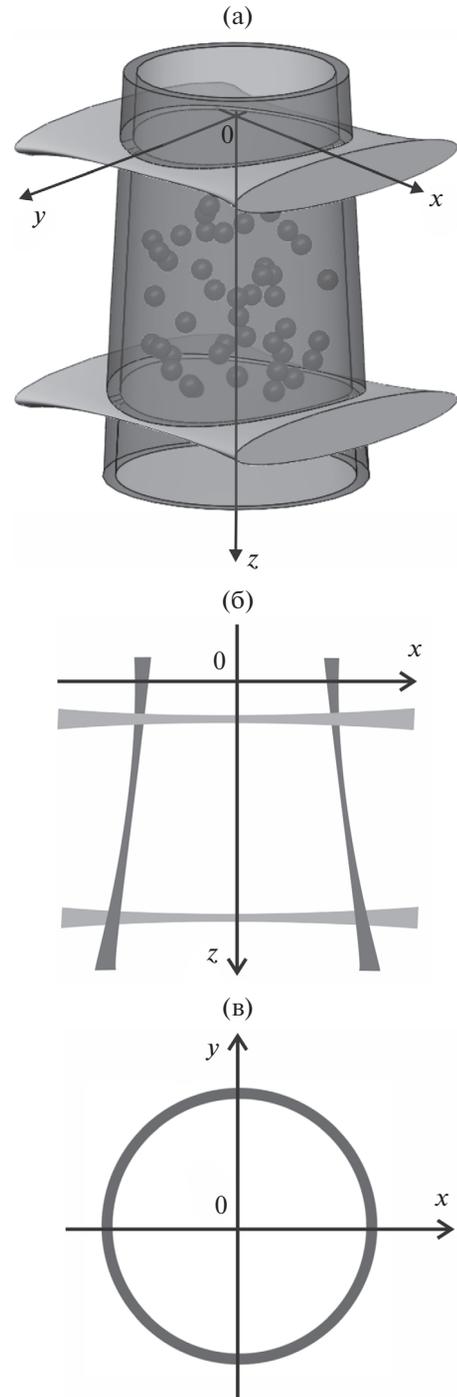
$$f_{1z}(z) = \frac{1}{x_2 - x_1} \int_{x_1}^{x_2} f(x, z) dx,$$

где  $x_1, x_2, z_1, z_2$  — границы ловушки. Распределение вдоль  $z$  имеет форму плато, а распределение вдоль  $x$  — скругленную форму. Профили поглощения соответствуют почти однородному заполнению цилиндрической ловушки газом и указывают на то, что движение атомов ограничено стенками ловушки, то есть произошел захват атомов.

Число плененных атомов  $N$  можно оценить по снимку 3а, связав долю поглощенного света  $f$  с распределением концентрации  $n$  в приближении двухуровневого атома:

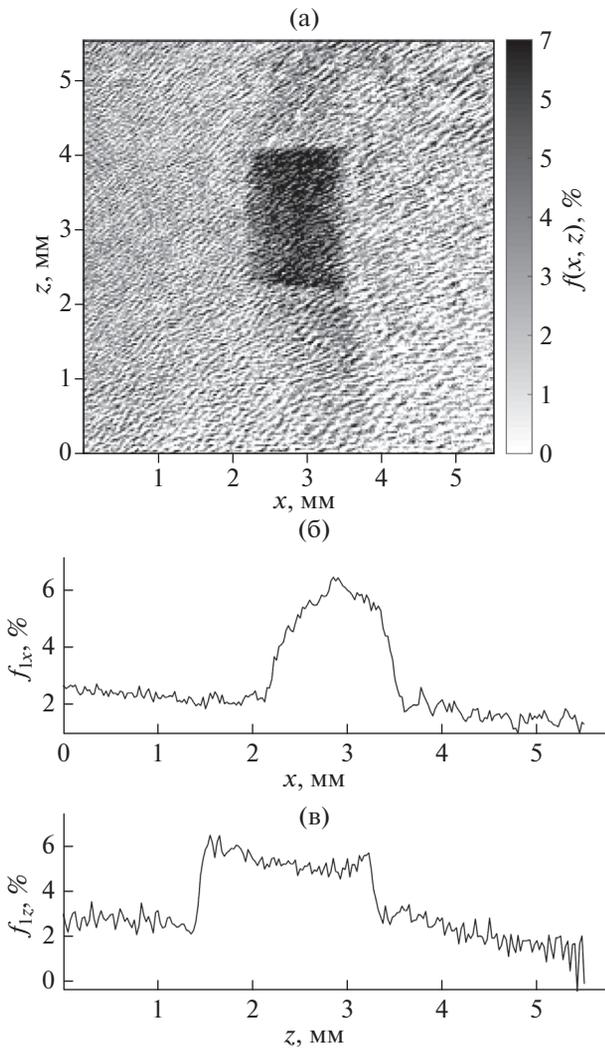
$$\ln(1 - f(x, z)) = -\sigma \int n(x, y, z) dy,$$

где  $\sigma = \lambda^2/\pi$  — усредненное по возможным переходам сечение рассеяния луча подсвета,  $\lambda = 671 \text{ нм}$  — резонансная длина волны. В результате получаем  $N = 6 \times 10^5$ . Столь небольшое число атомов можно объяснить небольшим исходным числом частиц в магнитно-оптической ловушке,



**Рис. 2.** Пленение газа атомов (показан сферами) в пространстве, ограниченном одним цилиндрическим и двумя плоскими лучами света (а). Сечения лучей плоскостями  $xz$  (б) и  $xy$  (в).

которое составляет  $1.3 \times 10^6$  согласно замеру тем же методом. Соотношение между числом атомов в магнитно-оптической ловушке и дипольной ловушке указывает на достаточно высокую эффективность перегрузки  $\approx 50\%$ . Газ в магнитно-оптической ловушке до перегрузки был доста-



**Рис. 3.** Поглощение света облаком плененных атомов через 1 мс после отключения магнитно-оптической ловушки (а). Результат интегрирования снимка (а) вдоль направлений z (б) и x (в). Из работы [23].

точно горячим, при этом температура составляла ~ 1 мК. После перегрузки дополнительное охлаждение не проводилось.

Потери из данной дипольной ловушки в основном будут вызваны нагревом, происходящим благодаря частому рэлеевскому рассеянию света на атомах, оказавшихся в контакте со стенками. Такое предположение можно сделать на основании малой отстройки  $\omega - \omega_0$ . Набор энергии атомом в единицу времени можно оценить, как

$$\dot{E} = \frac{\hbar\omega^2\Gamma\alpha U_{\max}}{2mc^2\omega - \omega_0},$$

где  $\alpha \approx 0.2$  – отношение объема стенок к объему ловушки, а  $U_{\max}$  – высота потенциала [25]. Отсюда, время жизни атома в ловушке  $U_{\max}/\dot{E} = 30$  мс.

Такой нагрев в принципе может быть преодолен быстрым охлаждением. Без потерь частиц охлаждение можно выполнить, наложив оптическую патоку [26]. Для  ${}^6\text{Li}$  охлаждение ниже предела Летохова–Миногоина–Павлика ( $\hbar\Gamma/2 = 150$  мкК) достигается в оптической патоке не на линии D2, используемой для магнитно-оптической ловушки, а на линии D1 и ведет к понижению температуры на масштабе ~ 1 мс до величины не более 40 мкК [27]. На следующем этапе квантовое вырождение газа может быть достигнуто при помощи испарительного охлаждения [22] после динамического увеличения расстройки  $\omega - \omega_0$ .

Оптический дипольный потенциал ловушки дополняется линейным полем тяготения, что дает перепад энергии между верхней и нижней стеной ловушки, равный 7 мкК. Этот потенциал может быть компенсирован градиентом дополнительного дипольного потенциала при помощи излучения, отстроенного далеко от резонанса.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Достижению фазы ФФЛО в газе атомов может способствовать использование крупномасштабной оптической дипольной ловушки с тонкими стенками и плоским потенциалом внутри. Однородный потенциал воспрепятствует конкурирующему эффекту разделения фаз, а увеличение размера ловушки позволит увеличить число атомов и, следовательно, уменьшить отношение температуры к энергии Ферми.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят за поддержку РФФИ (проект 19-29-11025), Росатом, Минобрнауки РФ (Госзадание ИПФ РАН 0030-2021-0002), РФФИ (проекты 19-02-00585, 20-02-00015).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Путаевский Л.П. // УФН. 2008. Т. 178. № 6. С. 633. <https://doi.org/10.3367/UFN.0178.200806i.0633>
2. Каган М.Ю., Турлапов А.В. // УФН. 2019. Т. 189. № 3. С. 225. <https://doi.org/10.3367/UFN.2018.10.038471>
3. Fulde P., Ferrell R.A. // Phys. Rev. 1964. V. 135. № 3A. P. A550. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.135.A550>
4. Ларкин А.И., Овчинников Ю.Н. // ЖЭТФ. 1964. Т. 47. С. 1136
5. Croitoru M.D., Buzdin A.I. // Condens. Matter. 2017. V. 2. № 3 P. 30. <https://doi.org/10.3390/condmat2030030>
6. Kasahara S., Sato Y., Licciardello S., Čulo M., Arsenijević S., Ottenbros T., Tominaga T., Böker J., Eremin I., Shibauchi T., Wosnitza J., Hussey N.E., Matsuda Y. //

- Phys. Rev. Lett. 2020. V. 124. № 10. P. 107001.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.107001>
7. *Caldas H., Chen Q.* // *Annalen der Physik.* 2020. V. 532. P. 2000222.  
<https://doi.org/10.1002/andp.202000222>
  8. *Hu H., Liu X.-J.* // *Phys. Rev. A.* 2006. V. 73. № 5. P. 051603.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.73.051603>
  9. *Kinnunen J.J., Baarsma J. E., Martikainen J.-P., Törmä P.* // *Reports on Progress in Physics.* 2018. V. 81. № 4. P. 046401.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6633/aaa4ad>
  10. *Partridge G.B., Li W., Kamar R.I., Liao Y., Hulet R.G.* // *Science.* 2006. V. 311. № 5760. P. 503.  
<https://doi.org/10.1126/science.1122876>
  11. *Shin Y., Zwierlein M.W., Schunck C.H., Schirotzek A., Ketterle W.* // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 97. № 3. P. 030401.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.030401>
  12. *Partridge G.B., Li W., Liao Y.A., Hulet R.G., Haque M., Stoof H.T.C.* // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 97. № 19. P. 190407.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.190407>
  13. *Gaunt A.L., Schmidutz T.F., Gottlibovych I., Smith R.P., Hadzibabic Z.* // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 110. № 20. P. 200406.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.200406>
  14. *Mukherjee B., Yan Z., Patel P.B., Hadzibabic Z., Yefsah T., Struck J., Zwierlein M.W.* // *Phys. Rev. Lett.* 2017. V. 118. № 12. P. 123401.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.123401>
  15. *Baird L., Wang X., Roof S., Thomas J.E.* // *Phys. Rev. Lett.* 2019. V. 123. № 16. P. 160402.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.160402>
  16. *Leanhardt A.E., Pasquini T.A., Saba M., Schirotzek A., Shin Y., Kielpinski D., Pritchard D.E., Ketterle W.* // *Science.* 2003. V. 301. № 5639. P. 1513.  
<https://doi.org/10.1126/science.1088827>
  17. *Zwierlein M.W., Schunck C.H., Schirotzek A., Ketterle W.* // *Nature.* 2006. V. 442. № 7098. P. 54.  
<https://doi.org/10.1038/nature04936>
  18. *Ku M.J.H., Sommer A.T., Cheuk L.W., Zwierlein M.W.* // *Science.* 2012. V. 335. № 6068. P. 563.  
<https://doi.org/10.1126/science.1214987>
  19. *Bozovic I.* // *J. Superconductivity.* 1991. V. 4. № 2. P. 193.  
<https://doi.org/10.1007/BF00617726>
  20. *Van der Stam K.M.R., van Ooijen E.D., Meppelink R., Vogels J.M., van der Straten P.* // *Review of Scientific Instruments.* 2007. V. 78. № 1. P. 013102.  
<https://doi.org/10.1063/1.2424439>
  21. *Ridinger A., Chaudhuri S., Salez T., Eismann U., Fernandes D.R., Magalhães K., Wilkowski D., Salomon C., Chevy F.* // *Eur. Phys. J. D.* 2011. V. 65. № 1–2. P. 223.  
<https://doi.org/10.1140/epjd/e2011-20069-4>
  22. *Luo L., Clancy B., Joseph J., Kinast J., Turlapov A., Thomas J.E.* // *New J. Phys.* 2006. V. 8. № 9. P. 213.  
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/8/9/213>
  23. *Виноградов В.А., Карпов К.А., Лукашов С.С., Турлапов А.В.* // *Квантовая электроника.* 2020. Т. 50. № 6. С. 520.  
<https://doi.org/10.1070/QEL17362>
  24. *Grimm R., Weidemüller M., Ovchinnikov Y.B.* // *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* 2000. V. 42. P. 95.  
<https://doi.org/10.1016/S1049-250X>
  25. *Виноградов В.А., Карпов К.А., Савельева С.В., Турлапов А.В.* // *Квантовая электроника.* 2019. Т. 49. № 5. С. 433.  
<https://doi.org/10.1070/QEL17009>
  26. *Kuga T., Torii Y., Shiokawa N., Hirano T., Shimizu Y., Sasa-da H.* // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. № 25. P. 4713.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4713>
  27. *Burchianti A., Valtolina G., Seman J.A., Pace E., De Pas M., Inguscio M., Zaccanti M., Roati G.* // *Phys. Rev. A.* 2014. V. 90. № 4. P. 043408.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.90.043408>

## The Search for the Fulde–Ferrell–Larkin–Ovchinnikov Superfluidity in an Ultracold Fermi Gas of Atoms

V. A. Vinogradov<sup>1</sup>, K. A. Karpov<sup>1, 2, 3</sup>, S. S. Lukashov<sup>1, 2</sup>, M. V. Platonova<sup>1</sup>, A. V. Turlapov<sup>1, 2, \*</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Applied Physics of the Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, 603950 Russia*

<sup>2</sup>*Russian Quantum Center, Moscow, 121205 Russia*

<sup>3</sup>*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701 Russia*

\*e-mail: [turlapov@appl.sci-nnov.ru](mailto:turlapov@appl.sci-nnov.ru)

The search for the Fulde–Ferrell–Larkin–Ovchinnikov superfluidity in an atomic Fermi gas is discussed. Possible obstacle on the way of achieving this superfluid phase is firstly the separation of the gas into a spin-balanced phase and a fully polarized phase. This phase separation of induced by the parabolic trapping potential. The second obstacle stems from the not low enough ratio of the temperature to the Fermi energy. Trapping the gas in a large-scale optical dipole trap with flat inner potential will let one avoid the phase separation. In addition, the trap will accommodate a bigger atom number, which in turn helps in reducing the temperature-to-the-Fermi-energy ratio. The initial experiment on loading such a trap from a magneto-optical trap is described.

**Keywords:** laser trapping and cooling, gas of atoms, optical dipole force, light scattering, Fermi gas, superfluidity, superconductivity.

УДК 53.087

## ПРОПУСКАНИЕ СВЕТА И ТОПОГРАФИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОПТИЧЕСКОГО КВАРЦА КУ-1 ПОСЛЕ РАСПЫЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ОТ ПЛЕНОК Al В ВЧ-РАЗРЯДЕ В СМЕСЯХ $H_2(D_2)$ –Ne

© 2021 г. А. Е. Городецкий<sup>а, \*</sup>, А. В. Маркин<sup>а, \*\*</sup>, В. Л. Буховец<sup>а</sup>, В. И. Золотаревский<sup>а</sup>,  
Р. Х. Залавутдинов<sup>а</sup>, Н. А. Бабинов<sup>б</sup>, А. М. Дмитриев<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, 119071 Россия

<sup>б</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, 194021 Россия

\*e-mail: aegorodetsky@mail.ru

\*\*e-mail: avmarkin@mail.ru

Поступила в редакцию 03.03.2021 г.

После доработки 25.04.2021 г.

Принята к публикации 29.04.2021 г.

В плазменных устройствах, в которых взаимодействие плазмы со стенкой и миграция материала являются значимыми, пропускание диагностических окон может уменьшаться из-за загрязнения материалами обращенных к плазме элементов конструкции. Рассматривается очистка плавленого кварца КУ-1, моделирующего диагностическое окно, от пленок алюминия в высокочастотной плазме, генерируемой в газах  $H_2(D_2)$ ,  $H_2(D_2)$ –0.23Ne и чистом Ne. Алюминий использовался в качестве химического аналога Ве – основного материала первой стенки ИТЭР. Морфология обработанной плазмой поверхности, исследованная с помощью атомно-силовой микроскопии, химический состав, проанализированный с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, и спектры пропускания в диапазоне 400–1000 нм показали, что плазменная очистка сопровождается слабым восстановлением кварца до субоксидов и одновременным уменьшением шероховатости  $R_q$  от 1.3 до 1.0 нм. После плазменной обработки поверхности кварца обнаружено снижение светопропускания на 1.5–2% в диапазоне длин волн 400–750 нм. Дальнейшее распыление очищенного кварца с удалением слоя толщиной более 300 нм сопровождалось постепенным сглаживанием поверхности и снижением  $R_q$  до 1 нм, но с сохранением пониженного светопропускания. Все исследуемые газы – изотопы водорода, неон и смесь  $D_2(H_2)$ –Ne подходят для удаления пленок Al с поверхности кварца при высокочастотной мощности несколько Вт/см<sup>2</sup> и температурах 20–100°C.

**Ключевые слова:** кварц КУ-1, пропускание света, алюминиевые пленки, высокочастотный разряд, дейтерий, водород, неон, очистка, атомно-силовая микроскопия.

DOI: 10.31857/S102809602110006X

### ВВЕДЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В термоядерном реакторе ИТЭР в качестве облицовочных материалов, контактирующих с горячей плазмой, будет использоваться Ве в главной камере [1] и W в диверторе [2]. В результате взаимодействия с плазмой Ве и W будут распыляться и уноситься плазмой в направлении откачивающих устройств. Распыление этих металлов при максимальной тепловой нагрузке 10 МВт/м<sup>2</sup> на диверторные пластины может оказать существенное влияние на рабочие режимы с горячей плазмой. В экспериментах на токамаке JET было продемонстрировано, что инъекция неона в пристеночную плазму стабилизирует рабочие режимы, уменьшает плазменные потоки на стенку и

диверторные пластины за счет радиационного охлаждения пристеночной плазмы [3, 4].

Полностью исключить распыление материалов стенки и дивертора не представляется возможным. Часть распыленного материала попадет в диагностические каналы, в которых расположены конструкционные элементы оптических диагностик плазмы, в том числе т. н. “первые” зеркала [5]. Бериллиевые осадки на поверхности зеркал будут изменять оптические характеристики и для их восстановления предлагаются различные методы очистки, в частности распыление в ВЧ-разряде [6]. В работе [5] предлагается установка перед “первым” зеркалом оптически прозрачной пластины, так называемого “защитного окна”.

Таким образом, как полагают авторы, проблема очистки зеркала переносится на такое окно.

При рассмотрении различных марок кварца [7], было показано, что российский плавленый кварц КУ-1 ( $\text{SiO}_2$ ) сохраняет свою прозрачность в условиях нейтронного облучения. Поэтому он является одним из перспективных материалов для защитных окон.

Вследствие высокой токсичности во многих лабораторных экспериментах, касающихся пересадки, Ве заменяют на Al [9]. В настоящей работе рассмотрена возможность удаления Al с поверхности КУ-1 с помощью специально организованного чистящего разряда. Основным отличием алюминия от бериллия как модельного материала является более низкая температура плавления. Он характеризуется меньшим сродством к кислороду, чем Ве.

Целью работы было исследование восстановления светопропускания пластин кварца КУ-1, как модели защитного окна, после очистки от предварительно осажденных пленок Al и при их распылении в высокочастотном разряде. С учетом опытов на токамаках [3, 4] в качестве рабочих газов были выбраны смеси изотопов водорода с неонами. В качестве основного критерия оптической стойкости выбран коэффициент пропускания света в интервале длин волн 400–1000 нм.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В предложенной схеме очистки разряд постоянного тока между полым катодом и заземленным анодом (30 мА) являлся источником плазмы в кварцевой трубе диаметром 19 мм и длиной 50 см. Высокочастотный (ВЧ) емкостной разряд формировался между двумя электродами: высоковольтным площадью  $2.27 \text{ см}^2$ , подключенным к ВЧ-генератору (13.56 МГц, 50 Вт) через емкость  $0.01 \text{ мкФ}$ , и электродом площадью  $10 \text{ см}^2$ , заземленным через емкость  $0.02 \text{ мкФ}$ . Электроды располагались напротив друг друга в центре положительного столба на стенке трубки в направлении, перпендикулярном оси положительного столба разряда постоянного тока. Во время опытов температура образца не превышала  $100^\circ\text{C}$  [10].

Массовые расходы  $\text{D}_2$ ,  $\text{H}_2$  и Ne задавали блоком регуляторов расхода газа с точностью  $0.1 \text{ мл/мин}$ . Во всех опытах давление  $15 \text{ Па}$  поддерживали дросселирующим вентилем, установленным перед форвакуумным насосом. Скорость распыления (нм/с) кварца КУ-1 (далее КУ) определяли методом взвешивания образцов (с точностью  $0.5 \text{ мкг}$ ) до и после экспозиции в плазме с учетом плотности кварца  $2.2 \text{ г/см}^3$ .

Тонкие пленки Al на поверхность кварца наносили методом термического испарения алюминия (чистотой 99.99 мас. %) с вольфрамовой спирали в вакууме при давлении  $(4-8) \times 10^{-4} \text{ Па}$ . Скорость напыления изменялась в интервале  $3-10 \text{ нм/с}$ .

Спектры пропускания света измеряли с помощью стенда, собранного с использованием оптоволоконных компонентов производства AVANTES ([www.avantes.com](http://www.avantes.com)). Образец кварца устанавливали на плоский участок корпуса интегрирующей сферы (AvaSphere-50). Источником света служила галогеновая лампа со стабилизацией мощности (AvaLight-HAL). Путем многократного повторения процедуры установки и удаления образца было получено, что погрешность измерения коэффициентов пропускания в диапазоне длин волн 400–1000 нм на данном стенде составляет  $\pm 0.5\%$ .

Элементный состав образцов определяли методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), используя твердотельный Si(Li)-детектор. Энергия электронного зонда составляла  $15 \text{ кэВ}$ . Валентное состояние атомов кремния в оксиде определяли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с зондирующим излучением  $\text{MgK}\alpha$  с энергией фотонов  $1253.6 \text{ эВ}$ .

На всех этапах исследований морфологию исходной и облученной поверхности контролировали с помощью оптической микроскопии. Рельеф и шероховатость поверхности кварцевых пластин анализировали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) EnviroScope (Bruker) в полуконтактном режиме с кремниевым кантилевером радиусом  $10 \text{ нм}$ . Исследовали топографию различных областей образцов площадью  $100 \text{ мкм}^2$ . Цифровую обработку изображений осуществляли в интервале пространственных частот  $0.1-25 \text{ мкм}^{-1}$  по программе Nanoscope Analysis фирмы Bruker.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### *Экспозиция пластин кварца КУ-1 в ВЧ-разряде изотопов водорода и смеси $\text{D}_2(\text{H}_2)-\text{Ne}$*

Используемые для плазменной чистки рабочие газы не должны уменьшать светопропускание кварца. Поэтому влияние распыления кварца в предполагаемых для чистки смесях требует отдельного рассмотрения.

Пластины кварца КУ толщиной  $2 \text{ мм}$  распыляли в смесях  $\text{H}_2(\text{D}_2)$  с Ne в ВЧ-разряде при установленной мощности генератора  $50 \text{ Вт}$  и отраженной мощности  $3-5 \text{ Вт}$ . В условиях ВЧ-разря-

**Таблица 1.** Скорости распыления кварца КУ в ВЧ плазме  $H_2$ ,  $D_2$ , Ne и в смесях изотопов водорода с Ne (массовая плотность кварца  $2.2 \text{ г/см}^3$ )

№ опыта	Состав смеси (время экспозиции, ч)	Убыль массы, $\text{мкг/см}^2 \text{ ч}$	Скорость утонения, $\text{нм/ч}$
1	$H_2$ (4)	$5.6 \pm 0.5$	$26 \pm 4.3$
2	$D_2$ (4)	$5.5 \pm 0.5$	$25 \pm 4.3$
3	Ne (1–10)	$18.7 \pm 2$	$85 \pm 9$
4	$H_2-0.23\text{Ne}$ (12)	$6.4 \pm 2$	$29 \pm 9$
5	$D_2-0.3\text{Ne}$ (3)	$12.8 \pm 2$	$58.2 \pm 9$

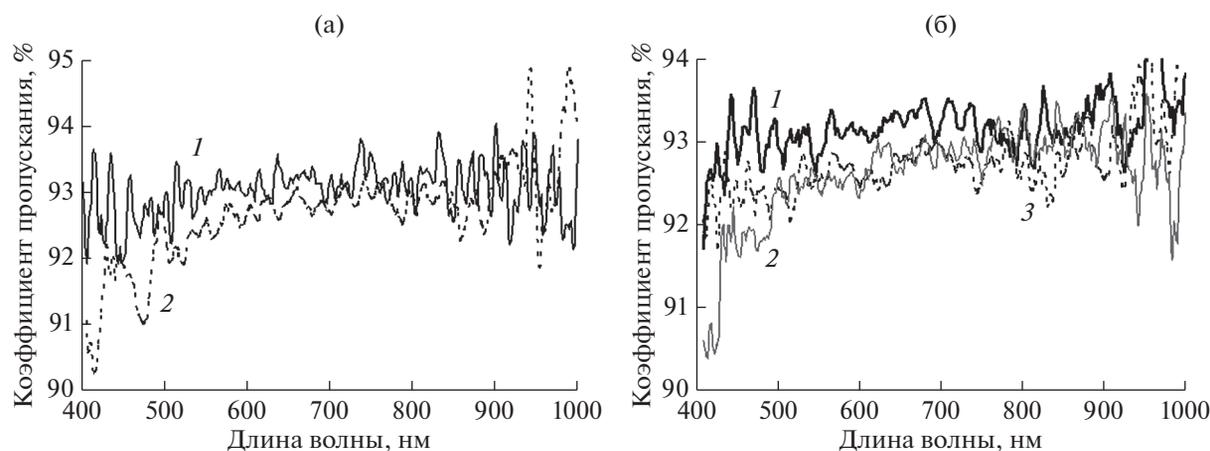
да на поверхности образца относительно плазмы создавалось автосмещение  $-300 \text{ В}$ . В табл. 1 представлены скорости распыления кварца в зависимости от состава смеси, поступающей в плазму. В различных опытах плотность ионного тока на образцы кварца составляла  $0.7-0.95 \text{ мА/см}^2$ . Как видно из табл. 1, добавление Ne к  $H_2$  или  $D_2$  увеличивает скорость распыления. Разница в скоростях распыления в опытах 4 и 5 может быть связана как с повышенной скоростью распыления самых верхних слоев оптически полированного кварца, так и с увеличенным содержанием неона в плазме.

После облучения кварцевой пластины КУ в ВЧ-плазме водорода или дейтерия в течение 4 ч коэффициент пропускания в диапазоне коротких длин волн понижался на  $1-2\%$  по сравнению с пропусканием исходной пластины (рис. 1а). При добавлении в водородную или дейтериевую плазму неона тенденция к уменьшению коэффициента пропускания в коротковолновом и средневолновом диапазонах сохранялась (рис. 1б).

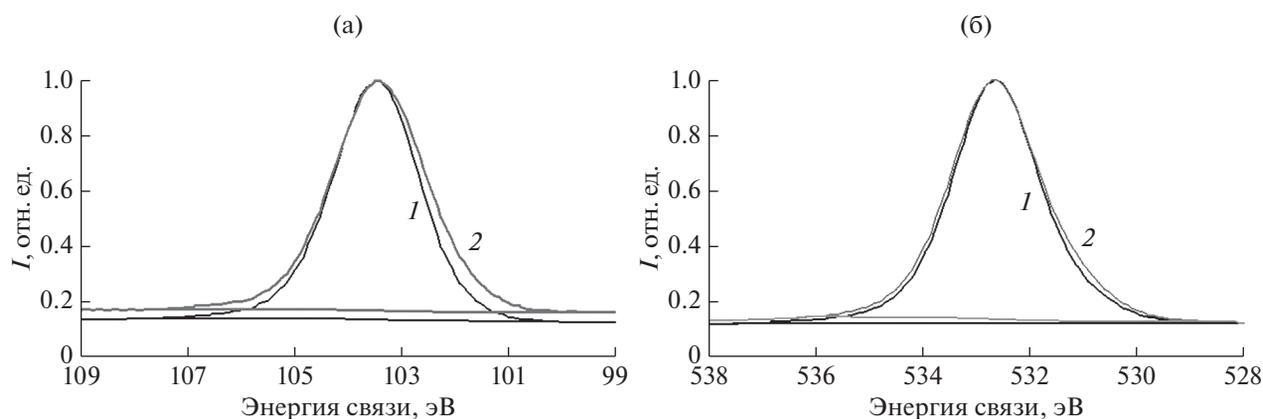
Для определения химического состава поверхностных слоев кварца авторы использовали метод

РФЭС [11] *ex situ*. Длина пробега фотоэлектронов с уровня  $Si2p$  с энергией  $1150 \text{ эВ}$  до неупругого рассеяния и, соответственно, толщина зондируемого слоя кварца не превышали  $3 \text{ нм}$ . Остовный пик  $Si2p$  с энергией связи в максимуме  $103.4 \text{ эВ}$  и шириной на полувысоте  $2.4 \text{ эВ}$  (рис. 2а), характерный для кремния в максимальной степени окисления (+4) в спектре исходного кварца, практически не сместился по энергии после экспозиции в плазме дейтерия (табл. 1, опыт 4). После экспозиции в плазме полуширина пика  $Si2p$  увеличилась до  $2.75 \text{ эВ}$ . Такое уширение пика связано с появлением в поверхностном слое кварца толщиной до  $3-5 \text{ нм}$  субоксидов кремния со степенью окисления +3 и +2 в количестве до  $3 \text{ ат. \%}$ .

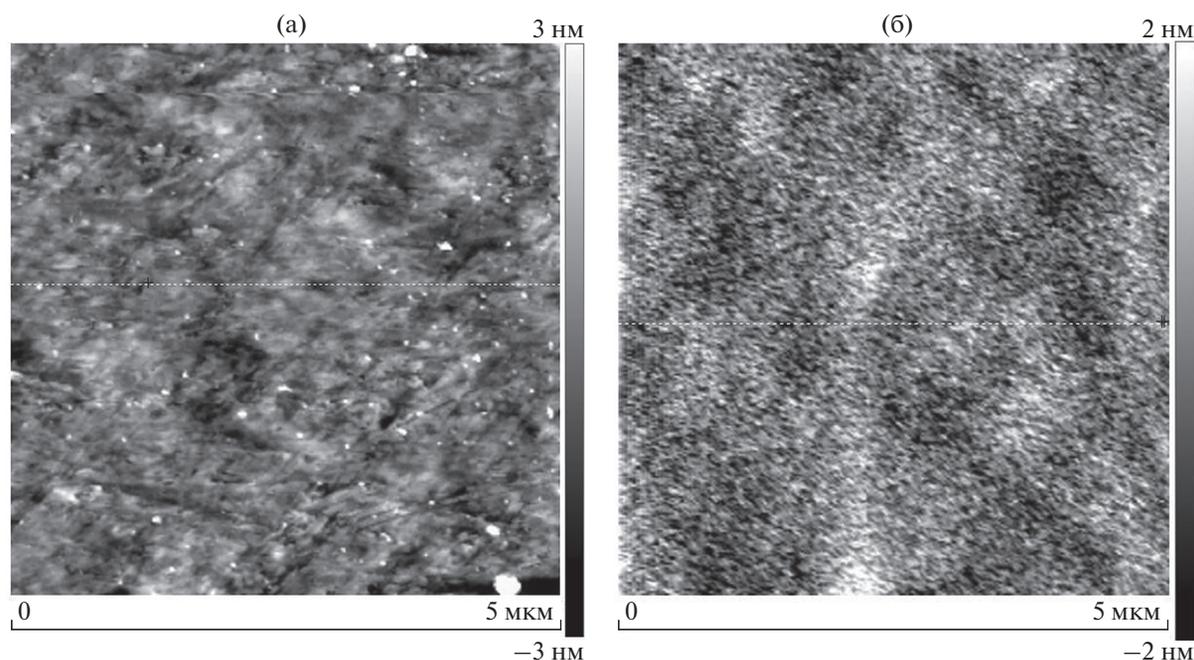
Пик кислорода  $O1s$  с энергией в максимуме  $532.6 \text{ эВ}$  и шириной на полувысоте  $2.4 \text{ эВ}$  (рис. 2б) в исходном кварце после экспозиции в плазме не сместился по энергии, но его полуширина увеличилась до  $2.5 \text{ эВ}$ . При небольшом содержании субоксидов в слое высшего оксида кварца изменения в положении и форме кислородного пика незначительны.



**Рис. 1.** Спектр пропускания: а – исходной пластины КУ (1), после распыления кварца в водороде в течение 4 ч (2); б – исходного КУ (1), после экспозиции в плазме смеси:  $H_2-0.23\text{Ne}$  в течение 12 ч (2),  $D_2-0.3\text{Ne}$  в течение 4 ч (3).



**Рис. 2.** Спектры фотоэлектронов Si2p (а) и O1s (б) исходного оптически полированного кварца (1), и кварца, экспонированного в плазме дейтерия (2) в течение 4 ч.



**Рис. 3.** АСМ-изображение исходной поверхности кварца (а) и поверхности после экспозиции в плазме  $H_2-0.23Ne$  в течение 12 ч (б).

На снижение пропускания может повлиять увеличение шероховатости поверхности в результате распыления. Однако топографический анализ поверхности этих же пластин в АСМ показал уменьшение среднеквадратичной шероховатости  $R_q$  от 0.75 до 0.65–0.7 нм на площади  $5 \times 5$  мкм<sup>2</sup> (рис. 3). Таким образом, при экспозиции в плазме изотопов водорода или их смесей с неоном пропускание уменьшается вследствие процессов частичного восстановления плавленного кварца в слоях толщиной до 4–8 нм.

В отличие от водорода после облучения кварцевой пластины КУ в ВЧ-плазме неона в течение первых 4 ч коэффициент пропускания света в интервале длин волн 400–1000 нм практически не изменился (рис. 4а). После 10 ч распыления коэффициент пропускания даже несколько превысил исходное значение для полированной пластины при практически неизменной шероховатости поверхности  $R_q = 1.3$  нм (рис. 4б). При экспозиции в плазме неона кварц показал меньшую склонность к восстановлению. При этом его

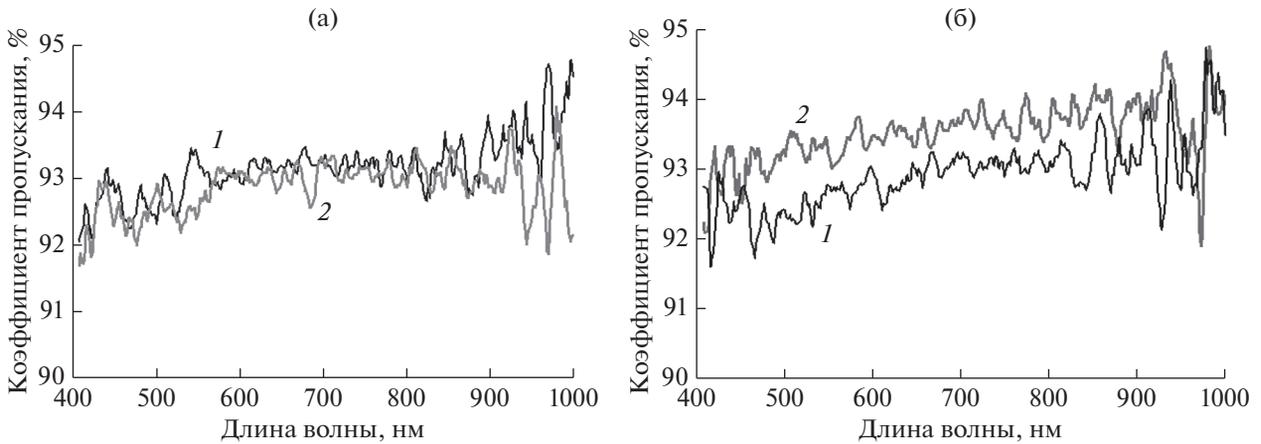


Рис. 4. Спектр пропускания: а – исходного кварца КУ (1), после распыления кварца в неоне в течение 4 ч (2); б – исходного КУ (1), после распыления в неоне в течение 10 ч (2).

поверхность осталась достаточно гладкой:  $R_q = 0.8–1.2$  нм, что сравнимо с  $R_q = 1.3$  нм для исходной механически полированной поверхности.

#### Плазменная очистка кварца от Al пленок в Ne и в смеси $H_2–0.23Ne$

Сплошные пленки Al толщиной 10–30 нм, полученные термическим осаждением при температуре 20°C на поверхности оптического плавленого кварца, представляют неустойчивую структуру. Ранее [12] было показано, что в процессе распыления ионами водорода и азота в пленках может происходить собирательная рекристаллизация (в английской литературе – агломерация) с увеличением толщины формирующихся островков металла. При распылении пленок Al в Ne имела место собирательная рекристаллизация.

Кварц с осажденной пленкой Al был слабо прозрачным для света во всем интервале длин волн (рис. 5, кривая 2). Толщина пленки, определенная по линии  $AlK_{\alpha} = 1486$  эВ в ЭДС, составила  $30 \pm 3$  нм. После десятиминутного выдерживания в плазме неона коэффициент пропускания увеличился до 15–20% (рис. 5, кривая 3), а толщина пленки, по данным ЭДС, уменьшилась до  $17 \pm 3$  нм. После 20 мин экспозиции (флуенс  $\approx 10^{23} \text{ м}^{-2}$ ) методика ЭДС не регистрировала сигнал Al. Коэффициент пропускания света пластины кварца был близок к коэффициенту пропускания этой же пластины до экспозиции в плазме (рис. 5, кривые 1 и 4). С учетом колебаний фона в спектрах пропускания можно полагать, что в результате очистки кварца от пленки алюминия в плазме неона поверхностный слой не претерпел фазовых превращений, влияющих на коэффициент пропускания.

После удаления алюминиевой пленки за 20 мин экспозиции в разряде облучение чистой пластины было продолжено в плазме неона в течение 10 ч. Толщина распыленного слоя составила около 2 мкм. Вновь сформированная поверхность кварца с шероховатостью  $R_q = 1.3$  нм была покрыта округлыми ямками (“сотами”) диаметром 0.5–1.0 мкм (рис. 6а) и глубиной 2–3 нм (рис. 6б). Расположенные рядом ямки объединялись, образуя канавки шириной, равной диаметру ямок. Вероятно, перемычки между ямками распылялись с большей скоростью, чем бортики по краям ямок. Коэффициент пропускания кварца с “сотовой” поверхностью превысил исходное значение для механически полированной пластины. Изменение стехиометрии в поверхностных слоях не обнаружено (рис. 4б).

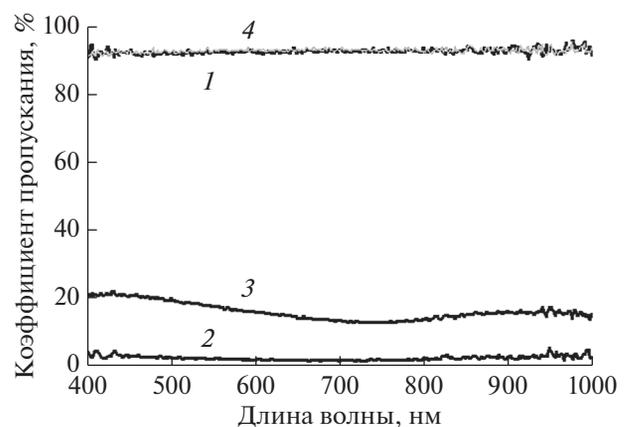


Рис. 5. Спектр пропускания света сквозь исходную пластину (1), пластину с нанесенной пленкой Al толщиной 30 нм (2) и после очистки в ВЧ-плазме Ne в течение 10 (3) и 20 мин (4) до исходного спектра пластины.

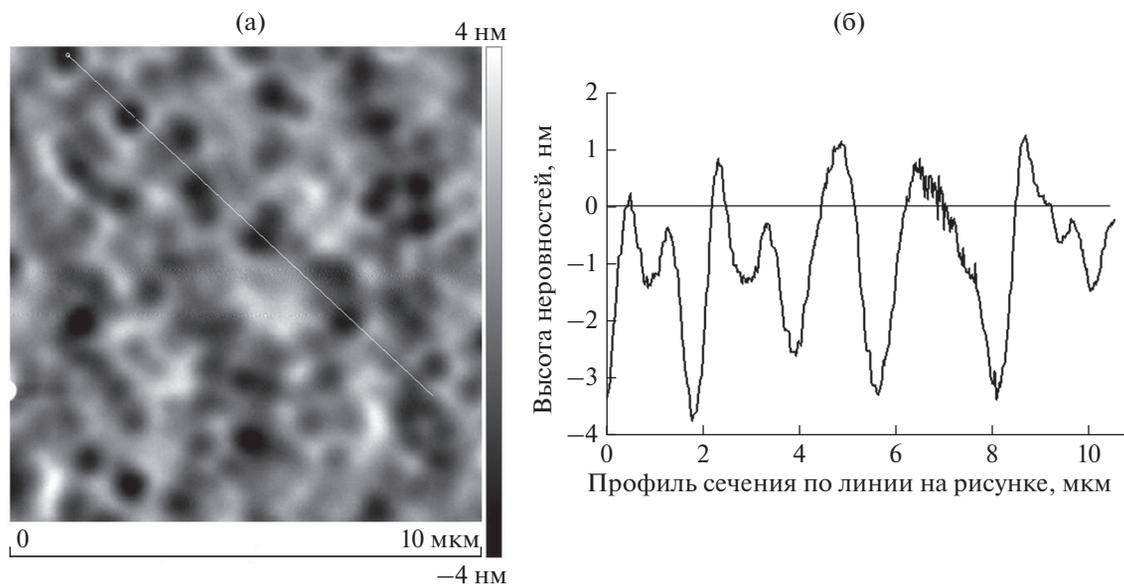


Рис. 6. Топография поверхности в АСМ пластины КУ, экспонированной в плазме Ne в течение 10 ч (а) и профиль сечения по линии, показанной на рисунке (б).

Проведенные эксперименты показали, что в ВЧ-разряде неона полное восстановление пропускательной способности кварца КУ после осаждения на поверхность пленки Al (толщина 30 нм) происходит достаточно быстро. Дальнейшее длительное облучение в плазме очищенной от металла поверхности и удаления слоя оксида толщиной 2 мкм сопровождалось развитием “сотовой” структуры с шероховатостью  $R_q = 1.3$  нм и сохранением светопрозрачности.

В реакторе ИТЭР, оперирующем с изотопами водорода, очистка защитных окон и зеркал в среде чистого инертного газа может осуществляться не чаще раза в неделю (или месяц). В зоне значительного распыления первой стенки, вблизи диверторных пластин, защитное окно, возможно, придется очищать от бериллия несколько раз в условиях работающего ИТЭР. Поэтому ниже описан опыт, в котором конденсацию пленки Al толщиной около 30 нм (данные ЭДС) и, соответственно, очистку в разряде смеси  $H_2-0.23Ne$  проводили три раза.

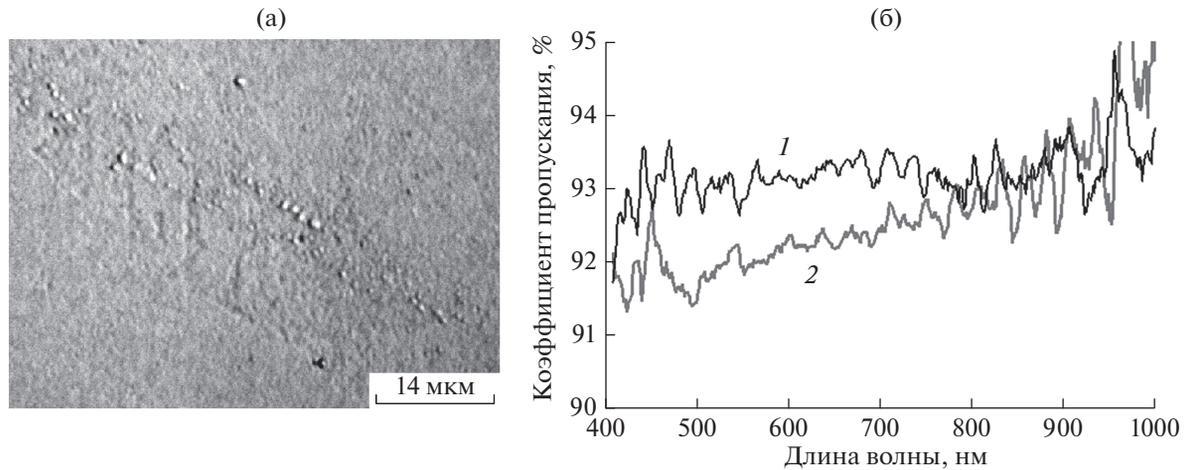
После первой очистки от Al образец хранился на воздухе около года. В конце этого срока коэффициент пропускания составил 82% в коротковолновой области и плавно возрастал до 91% в длинноволновой области. Далее на эту пластину еще два раза наносили пленки Al с последующей ВЧ-чисткой. После второй чистки в течение 20–30 мин и выемки пластины КУ из реактора алюминий на поверхности кварца методом ЭДС не регистрировали. Спектр пропускания был сме-

щен на 1–1.5% вниз по отношению к исходному спектру механически полированной пластины. Затем пластину вновь помещали в реактор и продолжали облучение в течение 1 ч. Далее на пластину в третий раз наносили пленку Al и вновь очищали в плазме ВЧ-разряда в течение 1 ч.

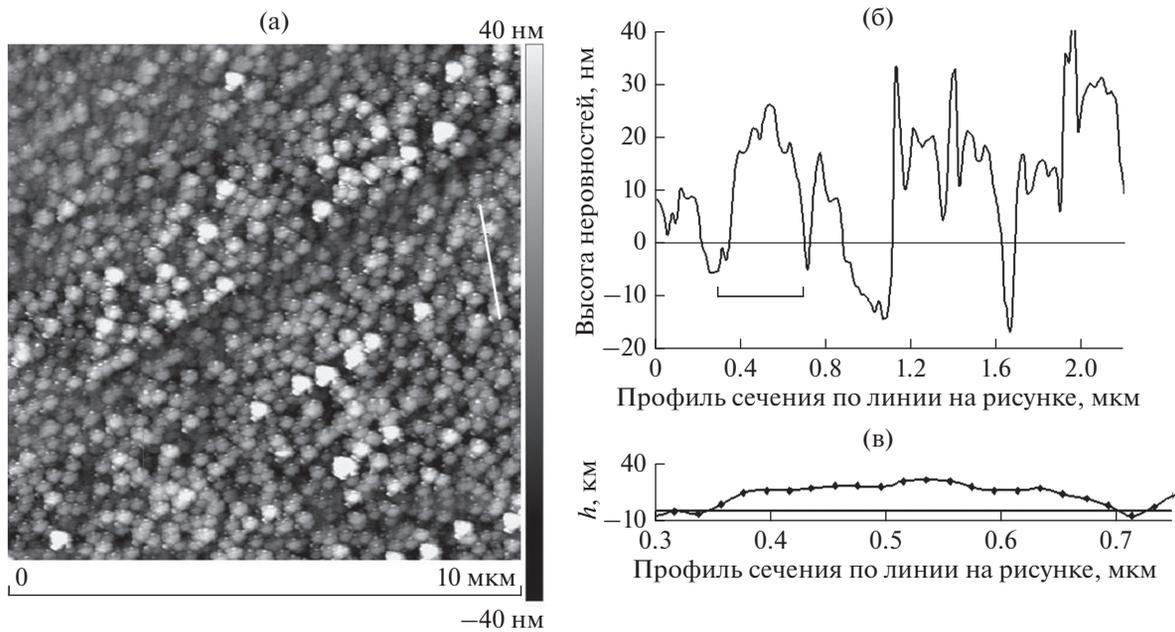
После трехкратного нанесения Al и трехкратной очистки и удаления слоя образца около 100 нм на изображении пластины в оптическом микроскопе появился контраст, связанный с возросшей шероховатостью поверхности (рис. 7а). Коэффициент пропускания кварца оказался ниже исходного (рис. 7б).

При просмотре очищенной пластины в АСМ можно видеть, что поверхность покрыта практически соприкасающимися холмиками высотой до 30 нм и диаметром 200–400 нм. Плотность островков  $(4-6) \times 10^8$  см<sup>-2</sup> (рис. 8а). Из-за разных масштабов по вертикальной и горизонтальной осям немного овальные островки кажутся сферическими (рис. 8б, 8в). Профиль рельефа поверхности из соприкасающихся компактных островков, разделенных в некоторых местах ямками (рис. 8а, белая линия), показан на рис. 8б. Профиль одного островка в масштабе долей микронметра показан на рис. 8в. В результате трехкратной ионной чистки физическая площадь поверхности увеличилась на 7%. Шероховатость поверхности  $R_q$  возросла от 1.3 до 16 нм.

Если увеличенные значения шероховатости связаны с предварительным осаждением на кварц пленки металла, то возникает вопрос об эволю-



**Рис. 7.** Изображение поверхности КУ в оптическом микроскопе после трехкратного осаждения пленки Al и последующей очистки в плазме смеси  $\text{H}_2$ –0.23Ne (а); спектр пропускания света пластиной КУ: 1 – исходный спектр; 2 – после трех циклов очистки (б). Общее время экспозиции в плазме 3.3 ч.



**Рис. 8.** АСМ-изображение поверхности кварца КУ после трехкратного нанесения пленки Al толщиной 30 нм и трехкратной очистки в ВЧ-плазме  $\text{H}_2$ –0.23Ne (общее время экспозиции в плазме 3.3 ч,  $R_q = 16$  нм) (а). Профиль рельефа по белой линии с правой стороны фото (б); профиль островка при одинаковом масштабе по вертикальной и горизонтальной осям (в).

ции поверхности при длительном распылении кварца после удаления алюминия. В следующем эксперименте кварцевую пластину экспонировали в ВЧ-плазме  $\text{H}_2$ –0.23Ne в течение 12 ч. Толщина удаленного слоя составила 348 нм. Шероховатость поверхности на площади  $5 \times 5 \text{ мкм}^2$  уменьшилась от 0.75 до 0.65–0.7 нм (рис. 3б).

Таким образом, в случае очистки кварца от Al в плазме смеси  $\text{H}_2$ –0.23Ne имеет место как изме-

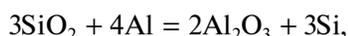
нение стехиометрии, так и значительное увеличение шероховатости непосредственно после удаления металла при толщине удаленного слоя кварца не более 20–25 нм. По мере дальнейшего распыления и удаления слоя очищенного кварца более 300 нм происходит постепенное сглаживание поверхности и уменьшение шероховатости от 16 до 1 нм. Однако небольшое уменьшение пропускания сохраняется (рис. 1б, кривая 2).

**Таблица 2.** Стандартные изменения энтальпии и свободной энергии Гиббса при 298.15 К при давлении 0.1 МПа для некоторых газов и оксидов кремния [17]

Параметр	SiO <sub>2</sub> (аморф.)	H <sub>2</sub> (газ)	H (газ)	Si	SiO (газ)	H <sub>2</sub> O (газ)
$\Delta H$ , кДж/моль	-903.5	0	+218	0	-99.6	-241.8
$\Delta G$ , кДж/моль	-850.7	0	+203.25	0	-126.4	-228.57
Уравнение реакции	Si + O <sub>2</sub> = SiO <sub>2</sub>		1/2H <sub>2</sub> = H		2Si + O <sub>2</sub> (г) = 2SiO(г)	2H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> = 2H <sub>2</sub> O

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В экспериментах экспозиция исходных кварцевых пластин в плазме H<sub>2</sub>(D<sub>2</sub>)–Ne сопровождалась уменьшением шероховатости поверхности, обращенной к плазме:  $R_q < 1$  нм. Однако при многократной периодической очистке поверхности от конденсированных пленок алюминия в плазме H<sub>2</sub>–Ne шероховатость резко возрастала до 16 нм. Возможными причинами роста  $R_q$  могут оказаться реакции обмена кислородом между SiO<sub>2</sub> и Al [12]:



Когда кварц с нанесенной пленкой алюминия подвергается ионному облучению, наряду с конечными соединениями, образовавшимися в результате приведенных реакций, могут возникнуть легко распыляемые и легко мигрирующие по поверхности промежуточные соединения алюминия и кремния с кислородом [13]. Уменьшение пропускания света в этом случае может быть связано как с изменением стехиометрии поверхностных слоев и увеличением коэффициента поглощения, так и с возрастанием шероховатости входной поверхности пластины и увеличением рассеяния проходящего света.

Ниже приведены оценки уменьшения светопропускания пластины для использованной геометрии измерения с апертурой входного отверстия интегрирующей сферы 15° за счет увеличения рассеяния на ее входной поверхности. Подробно метод расчета приведен в [10]. Коротко, в расчетах используется формула для полного рассеяния в прямом направлении (Total Scattering –  $TS$ ), приведенная в [14, 15]:

$$TS = A[2(n-1)\pi\sigma_{\text{rel}}/\lambda]^2, \quad (1)$$

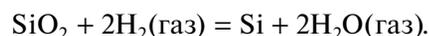
где  $A$  – коэффициент пропускания (для кварца он равен 0.965) и  $n$  – показатель преломления кварца, равный 1.46. В формуле (1)  $\sigma_{\text{rel}}$  – это шероховатость в диапазоне пространственных частот от нуля до  $1/\lambda$ . Шероховатость при частотах больше  $1/\lambda$  не вносит вклад в рассеяние света.

Величина  $\sigma_{\text{rel}}$  рассчитывается интегрированием двумерных функций спектральной плотности мощности [10] с помощью программного обеспе-

чения АСМ. При  $R_q = 16$  нм эта величина составила 14 нм. Подстановка значений  $\sigma_{\text{rel}}$  и  $n$  в формулу (1) при  $\lambda = 400$  нм дает величину  $TS = 9 \times 10^{-3}$ . Таким образом, даже после трехкратной очистки при наибольшей шероховатости вклад рассеяния в коротковолновой части спектра находится в пределах колебания фона при измерении пропускания. С ростом  $\lambda$  вклад рассеяния, обусловленный шероховатостью, уменьшается.

При экспозиции кварца в низкотемпературной плазме состав приповерхностного слоя может изменяться из-за преимущественного распыления кислорода как более легкого компонента или как компонента, склонного к образованию наиболее прочных химических комплексов с налетающими ионами и ослаблению связей с окружающими атомами кремния (энергия связи комплекса H–O равна 4.4 эВ, а комплекса H–Si – 3.26 эВ [16]) из-за накопления водорода в приповерхностных слоях.

При анализе возможности восстановления SiO<sub>2</sub> в атомарном водороде воспользуемся данными [17], приведенными в табл. 2. Восстановление оксида кремния в молекулярном водороде происходит по реакции:



Для реакции восстановления изменение энергии  $\Delta G$  равно:

$$\begin{aligned} \Delta G &= -2 \times 228.57 + 850.7 = -457.14 + 850.7 = \\ &= +393.56 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Положительное изменение потенциала  $\Delta G$  в результате реакции указывает на стабильность исходных компонентов. Такой же вывод следует и для реакции SiO<sub>2</sub> с водородом с образованием газообразного монооксида кремния:



Если же в реакции с SiO<sub>2</sub> принимает участие атомарный водород, как показывают термодинамические оценки, восстановление возможно:

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 + 4\text{H}(\text{газ}) &= \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{газ}), \\ \Delta G &= -2 \times 228.57 + 850.7 - 4 \times 203.25 = \\ &= +393.56 - 813 = -418.44 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

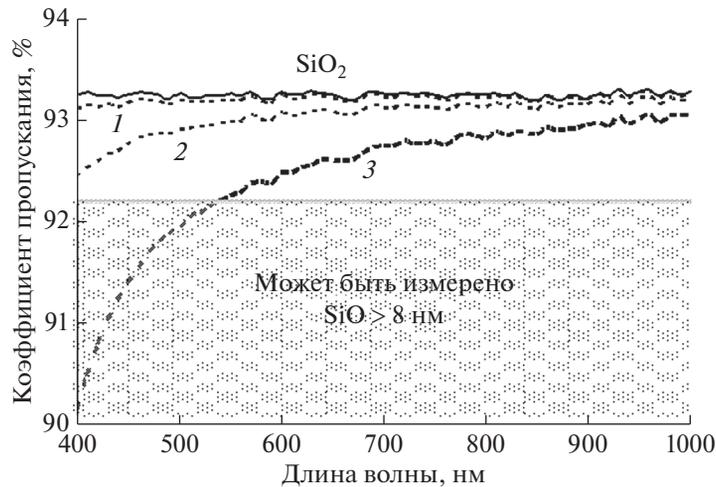


Рис. 9. Расчетные спектры пропускания кварца (сплошная кривая) с покрывающими тонкими слоями монооксида кремния толщиной 2 (1); 5 (2); 10 нм (3).

Однако реакция с образованием газообразного монооксида оказывается термодинамически невыгодной:



Возможно, образование монооксида осуществляется через промежуточные поверхностные соединения – силановые группы ( $-\text{OSiH}_n-\text{OH}_n$ ) [8, 18]. Образование поверхностных слоев кремния маловероятно из-за высокой скорости его травления атомарным водородом с образованием летучих силанов ( $\text{SiH}_n$ ) [8].

В приведенных экспериментальных данных изменения в спектрах пропускания и РФЭ-спектрах кварца после экспозиции в водородной плазме были сравнимы или превышали погрешности измерений в 1.5–2 раза. В связи с этим авторы оценили изменения светопропускания кварца, покрытого тонкой пленкой нестехиометрического оксида  $\text{SiO}_x$ , где  $x < 2$ . В качестве иллюстрации использованы данные о коэффициенте преломления монооксида кремния  $\text{SiO}$  [19]. Расчет пропускания пластины проведен по программе Optical [20].

На рис. 9 показаны расчетные спектры пропускания образца кварца толщиной 2 мм с покрывающими тонкими слоями монооксида кремния. Заштрихованная область графиков показывает значения коэффициента пропускания, отличающиеся более чем на 1% от чистого кварца. Расчеты показывают, что наличие слоя монооксида толщиной около 8 нм на поверхности  $\text{SiO}_2$  приводит к измеримому уменьшению пропускания кварца. Такое понижение коэффициентов пропускания было зарегистрировано в опытах по

экспозиции кварца в плазме изотопов водорода и в смесях водорода с неонам.

Полученные оценки позволили считать, что основной причиной уменьшения светопропускания в диапазоне длин волн света 400–1000 нм при экспозиции кварца в плазме  $\text{H}_2\text{--Ne}$  являются процессы восстановления кварца с формированием на его поверхности пленок субоксидов кремния или кремния.

В будущих экспериментах планируется определение толщины слоя, ответственного за снижение пропускания света после выдерживания в смесях, содержащих водород. Для этого образец будет подвергнут послойному распылению в плазме чистого неона, которая не приводит к снижению пропускания.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Скорости распыления кварца КУ-1 ( $\text{SiO}_2$ ) в ВЧ-плазме водорода и дейтерия практически одинаковы при температурах 20–120°C и составляют 5–6  $\text{мкг/см}^2 \cdot \text{ч}$ . В процессе распыления проявляется тенденция к частичному восстановлению поверхностных слоев до  $\text{SiO}$  и к уменьшению пропускания света в диапазоне длин волн 400–700 нм. В процессе распыления шероховатость поверхности  $R_q$  уменьшается от 1.2–1.3 до 0.8–1.0 нм.

Скорость распыления кварца в ВЧ-плазме неона с геометрическими и мощностными параметрами ВЧ-разряда такими же, как в эксперименте с водородной ВЧ-плазмой, составляет 18–20  $\text{мкг/см}^2 \cdot \text{ч}$ . В процессе распыления коэффициент пропускания света остается близким к

его стандартному значению. Стехиометрический состав поверхностных слоев соответствует  $\text{SiO}_2$ . При длительном распылении и удалении слоя кварца толщиной около 1 мкм проявляется тенденция к формированию ячеистой структуры поверхности с  $R_q = 1.0\text{--}1.5$  нм.

Скорости распыления кварца КУ-1 в ВЧ-разряде в смесях изотопов водорода с неонами увеличиваются с ростом содержания неона в смеси, но меньше, чем в чистом неоне. При увеличении длительности экспозиции в плазме шероховатость поверхности остается на уровне  $R_q < 1.0$  нм, однако тенденция к понижению пропускания в диапазоне длин волн 400–600 нм сохраняется.

В процессе периодической, многократной очистки кварца от пленок Al в плазме  $\text{H}_2\text{--}0.23\text{Ne}$  формируется глобулярная структура с шероховатостью  $R_q = 16$  нм, на порядок превышающей  $R_q$  оптически полированного кварца. Коэффициент пропускания света при этом понижается на 1–2%. После полного удаления Al и последующего распыления слоя кварца толщиной 2–3 мкм глобулярная структура сменяется слабо выраженной ячеистой структурой с небольшим понижением пропускания (менее 1%) в коротковолновой области.

Проведенные оценки уменьшения светопропускания из-за изменения стехиометрии и увеличения шероховатости позволили считать, что основной причиной уменьшения пропускания в диапазоне длин волн света 400–1000 нм при экспозиции кварца в плазме  $\text{H}_2\text{--Ne}$  являются процессы восстановления кварца с формированием на его поверхности пленок субоксидов кремния.

Общий итог экспериментальных исследований возможности использования в ИТЭР плазменной очистки кварцевых окон КУ-1 от металлических загрязнений сводится к утверждению, что изотопы водорода, неон и смеси  $\text{D}_2(\text{H}_2)\text{--Ne}$  являются приемлемыми газами, позволяющими очистить кварц от пленок Al при мощности разряда несколько Вт/см<sup>2</sup> и температурах 20–100°C. В таких разрядах уменьшение светопропускания кварца в интервале длин волн 400–1000 нм не превышает 2% при нормальном падении даже при удалении слоя кварца толщиной около 1 мкм.

Вопросы равномерной очистки больших площадей (масштаба 100 см<sup>2</sup>), возможные реакции восстановления кварца и его стабильности во время плазменной экспозиции при повышенных температурах (300–350°C) требуют дальнейшего экспериментального изучения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ITER Technical Basis // IAEA/ITER EDA/DS/24. IAEA. Vienna, 2002. P. 816.
2. Hirai T., Panayotis S., Barabash V. et al. // Nucl. Mater. En. 2016. № 9. P. 616622. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.07.003>
3. Van Rooij G.J., Coenen J.W., Aho-Mantila L. et al. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 438. P. S42.
4. Kallenbach A., Bernet M., Dux R. et al. // Plasma Phys. Control. Fusion. 2013. V. 55. P. 124041.
5. Mukhin E.E., Kurskiev G.S., Gorbunov A.V. et al. // Nucl. Fusion. 2019. V. 59. P. 086052. <https://doi.org/10.1088/1741-4326/ab/cd5>
6. Shigin P., Babinov N., De Temmerman G., Danisi A. et al. // Fusion Engineering and Design. 2021. V. 164. P. 112162.
7. Orlinski D.V., Gritsyna V.T. // Problems Atom. Sci. Technol. 2000. Iss. 3. P. 60.
8. Veprek S., Wang C., Veprek-Heijman M.G.J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2008. V. 26. № 3. P. 313.
9. Marot L., Linsmeier C., Eren B., Moser L., Steiner R., Meyer E. // Fusion Eng. Design. 2013. V. 88. Iss. 9010. P. 1718.
10. Городецкий А.Е., Буховец В.Л., Маркин А.В., Золотаревский В.И., Залавутдинов Р.Х., Бабинов Н.А., Дмитриев А.М., Раздобарин А.Г., Мухин Е.Е. // ЖТФ. 2021. Т. 91. Вып. 2. С. 299. <https://doi.org/10.21883/JTF2021.02.50366.180-20>
11. Grunthaler F.J., Lewis B.F., Zamini N. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1980. V. NS-27. P. 1640.
12. Городецкий А.Е., Буховец В.Л., Маркин А.В., Золотаревский В.И., Залавутдинов Р.Х., Мухин Е.Е., Раздобарин А.Г. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 7. С. 19. <https://doi.org/10.31857/S1028096021070050>
13. Zeng L.J., Greibe T., Nik S., Wilson C.M., Delsing P., Olsson E. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 143905. <https://doi.org/10.1063/1.4801798>
14. Harvey J.E., Schroder S., Choi N., Duparre A. // Opt. Eng. 2012. V. 519. № 1. P. 013402.
15. Pfisterer R.N. // Opt. Photon. News. 2011. № 10. P. 16.
16. Веденев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н., Медведев В.А., Франкевич Е.Л. Энергии разрыва химических связей. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 215 с.
17. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.S., Schumm R.H., Hallow I., Bailey S.M., Churley K.L., Nuttall R.L. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. V. 11. Suppl. № 2. P. 2.
18. Zhuravlev L.T. // Colloids and Surfaces. A. 2000. V. 173. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00556-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00556-2)
19. Hass G., Salzberg C. D. // J. Opt. Soc. Am. 1954. V. 44. Iss. 3. P. 181.
20. Centurioni E. // Appl. Opt. 2005. V. 44. Iss. 35. P. 7532.

## Light Transmission and Surface Topography of KU-1 Optical Quartz after Sputtering and Cleaning from Al Films in RF Discharge $H_2(D_2)$ –Ne Mixtures

A. E. Gorodetsky<sup>1,\*</sup>, A. V. Markin<sup>1,\*\*</sup>, V. L. Bukhovets<sup>1</sup>, V. I. Zolotarevsky<sup>1</sup>, R. Kh. Zalavutdinov<sup>1</sup>,  
N. A. Babinov<sup>2</sup>, A. M. Dmitriev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, 119071 Russia*

<sup>2</sup>*Ioffe Physical-Technical Institute RAS, St. Petersburg, 194021 Russia*

\**e-mail: aegorodetsky@mail.ru*

\*\**e-mail: avmarkin@mail.ru*

In plasma devices, in which the plasma–wall interaction and material migration are decisive, the diagnostic window transmission may decrease due to contamination of the plasma-facing components with materials. We discuss the cleaning of fused silica KU-1, which simulates the diagnostic window, from aluminum films in RF plasma generated in gases  $H_2(D_2)$ ,  $H_2(D_2)$ –0.23Ne and pure Ne. Aluminum was used as a chemical analogue of Be that is the main material of the first ITER wall. The morphology of the plasma-treated surface investigated by atomic force microscopy, the chemical composition analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy, and the transmission spectra in the range 400–1000 nm showed that the plasma cleaning was accompanied by a weak reduction of quartz to suboxides and a simultaneous decreasing in the roughness  $R_q$  from 1.3 up to 1.0 nm. After plasma treatment of the quartz surface, a decreasing in light transmission by 1.5–2% in the wavelength range 400–750 nm was observed. Further sputtering of purified quartz surface with the removal of a layer with a thickness of more than 300 nm was accompanied by a gradual smoothing of the surface and a decrease in  $R_q$  to 1 nm, but with the preservation of reduced light transmission. All investigated gases – hydrogen isotopes, neon and a  $D_2(H_2)$ –Ne mixture – are suitable for removing Al films from the quartz surface at a RF power of several  $W/cm^2$  and temperatures of 20–100°C.

**Keywords:** KU-1 quartz, light transmission, aluminum films, RF-discharge, deuterium, hydrogen, neon, cleaning, atomic force microscopy.

УДК 53.07-09:542.8:681.7

## ФОТОЭЛЕКТРОННЫЙ КАНАЛ “НАНОФЭС” КУРЧАТОВСКОГО ИСТОЧНИКА СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2021 г. А. М. Лебедев<sup>а, \*</sup>, К. А. Меньшиков<sup>а</sup>, В. Г. Назин<sup>а</sup>, В. Г. Станкевич<sup>а</sup>,  
М. Б. Цетлин<sup>а</sup>, Р. Г. Чумаков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,  
Москва, 123182 Россия

\*e-mail: lebedev.alex.m@gmail.com

Поступила в редакцию 14.01.2021 г.

После доработки 22.03.2021 г.

Принята к публикации 25.03.2021 г.

Представлен фотоэлектронный канал “НаноФЭС”, установленный на Курчатовском источнике синхротронного излучения. Канал использует излучение из поворотного магнита накопительного кольца “Сибирь-2” и имеет в своем составе монохроматор скользящего падения с плоскими решетками для энергетического диапазона 25–1500 эВ, а также экспериментальную станцию, предназначенную для исследований с использованием методик фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии рентгеновского поглощения. Возможности экспериментальной станции расширены присоединенными модулями электронной спектроскопии для химического анализа и зондовой микроскопии.

**Ключевые слова:** синхротронное излучение, канал вывода излучения, монохроматор, фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия рентгеновского поглощения, зондовая микроскопия.

**DOI:** 10.31857/S1028096021100125

### ВВЕДЕНИЕ

Самым эффективным и универсальным методом исследования электронной структуры твердых тел и их поверхности является фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) [1, 2], интенсивно развивающаяся в последнее время благодаря применению источников синхротронного излучения (СИ). Применение ФЭС помогает успешно решать фундаментальные задачи физики твердого тела, физики поверхности, материаловедения, микроэлектроники, поверхностного катализа и ряда других областей науки, определяющих современный научно-технический прогресс [3, 4].

В 2015 г. на источнике синхротронного излучения “Сибирь-2” в Курчатовском комплексе синхротронно-нейтронных исследований (НИЦ “Курчатовский институт”, Москва) был установлен фотоэлектронный канал “НаноФЭС”, представленный в настоящей работе. Он включает оптический канал вывода излучения, в основе которого лежит оптическая схема с монохроматором скользящего падения для диапазона значений энергии возбуждения 25–1500 эВ, разработанная и изготовленная фирмой FMB-Berlin (Германия), и экспериментальная станция. На станции [5], изготовленной фирмой SPECS (Германия), реализованы методики ФЭС, в том числе с угловым разрешением, и спектроскопии рентгеновского поглощения. Возможности исследования образ-

цов *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума значительно расширены благодаря включенным в экспериментальную станцию модулям электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) и зондовой микроскопии.

### ОПТИЧЕСКИЙ КАНАЛ ВЫВОДА ИЗЛУЧЕНИЯ

Оптический канал вывода излучения предназначен для монохроматизации СИ, его фокусировки и достижения исследуемого образца. Оптическая схема канала показана на рис. 1, а параметры оптических элементов приведены в табл. 1. Источником излучения является поворотный магнит накопительного кольца “Сибирь-2” (энергия электронов 2.5 ГэВ) с магнитным полем 1.7 Тл и сечением электронного пучка  $800 \times 140$  мкм<sup>2</sup>. Начальная часть канала оборудована всеми узлами, необходимыми для безопасной и эффективной работы, а именно: прерывателем фотонного пучка, коллиматором, датчиком положения пучка, радиационным затвором, быстродействующим вакуумным затвором.

Первым оптическим элементом является охлаждаемое тороидальное зеркало М1, которое создает параллельный в вертикальной и горизонтальной плоскостях пучок СИ. Угловой размер пучка излучения, захватываемого первым зерка-

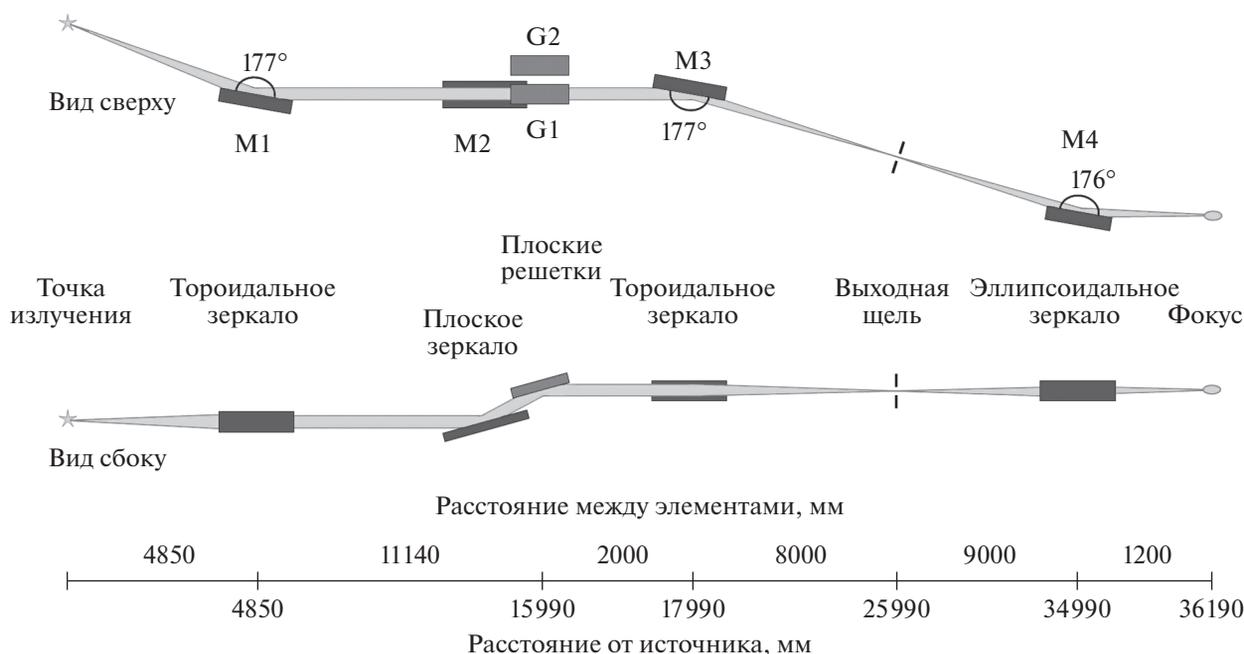


Рис. 1. Оптическая схема канала вывода излучения.

лом, составляет  $5 \times 5$  мрад. За счет большого угла скольжения пучка на зеркале ( $1.5^\circ$ ) вся жесткая составляющая рентгеновского излучения поглощается, что приводит к значительной тепловой нагрузке (более 50 Вт), отводимой системой водяного охлаждения.

Далее коллимированный пучок попадает в монохроматор скользящего падения с плоскими решетками, спроектированный по схеме типа SX700 [6, 7] с комбинацией охлаждаемых плоского зеркала M2 и двух решеток G1 и G2, используемых попеременно. Угол скольжения пучка на плоском зеркале изменяется в пределах  $0^\circ - 12.2^\circ$ , а на решетках – от  $2.2^\circ$  до  $16.1^\circ$ . В монохроматоре используются решетки с плотностью штрихов 600 и  $1200 \text{ мм}^{-1}$ . Смена решеток осуществляется при их смещении в горизонтальной плоскости без нарушения вакуума. Первая решетка рассчитана для работы в диапазоне 25–900 эВ, а вторая – 50–1500 эВ. Перед монохроматором пучок излучения дополнительно коллимируется четырехножевой

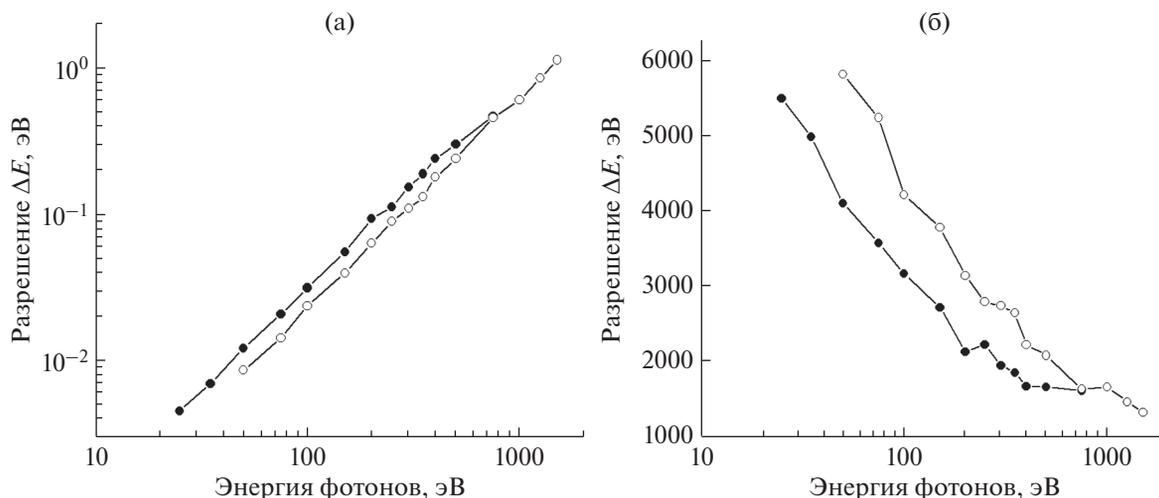
входной апертурной диафрагмой, также охлаждаемой водой.

После монохроматора дифрагированный параллельный пучок излучения фокусируется тороидальным зеркалом M3 на выходную щель, ширину которой можно изменять в пределах от нуля до 5 мм с точностью 0.05 мкм. На рис. 2 показаны рассчитанные зависимости разрешения  $\Delta E$  и разрешающей силы  $E/\Delta E$  от энергии при стандартной ширине щели 100 мкм и константе монохроматора  $c = 2$ . Видно, что при увеличении энергии фотонов разрешение монохроматора меняется от 4.5 мэВ до 1.1 эВ, в то время как разрешающая сила меняется от 5800 до 1325. Узел выходной щели оборудован средствами наблюдения и диагностики пучка. Перед щелью имеется подвижный люминофорный экран для визуального наблюдения пучка. После щели установлены подвижный калиброванный фотодиод и ионизационная ячейка для измерения поглощения монохроматизированного излучения напускаемых газов. Далее

Таблица 1. Параметры оптических элементов канала вывода излучения

Оптический элемент	Зеркало M1	Зеркало M2	Решетка G1	Решетка G2	Зеркало M3	Зеркало M4
Форма поверхности	Тороид	Плоскость	Плоскость		Тороид	Эллипсоид
Параметры поверхности, мм	$R = 370555$ $\rho = 254$	–	–	–	$R = 955027$ $\rho = 654$	$A = 3600$ $B = 70.2$
Плотность штрихов, $\text{мм}^{-1}$	–	–	600	1200	–	–
Материал	Si	Si	Si		Si	Zerodur
Покрытие	Au	Pt	Au		Au	Au
Размер, мм	$1000 \times 100$	$450 \times 50$	$200 \times 50$		$1000 \times 100$	$900 \times 90$

Примечание.  $R$  и  $\rho$  – большой и малый радиусы кривизны тороида соответственно;  $A$ ,  $B$  – полуоси эллипсоида.



**Рис. 2.** Зависимости от энергии разрешения  $\Delta E$  (а) и разрешающей силы  $E/\Delta E$  (б) монохроматора, рассчитанная для решетки 600 (закрашенные кружки) и  $1200 \text{ мм}^{-1}$  (пустые кружки) при константе монохроматора  $c = 2$  и ширине выходной щели 100 мкм.

изображение выходной щели фокусируется эллипсоидальным зеркалом М4 на исследуемый образец в камере фотоэлектронного спектрометра.

Каналом вывода излучения управляют с помощью программного обеспечения, разработанного в среде EPICS (Experimental Physics and Industrial Control System). Оно позволяет осуществлять управление механическим перемещением оптических элементов (зеркал, решеток, щели), автоматическое сканирование пучка по энергии и по углам отклонения оптических элементах, контроль и защиту оборудования по различным параметрам, включая напряжение питания насосов, уровень вакуума, давление в гидросистемах.

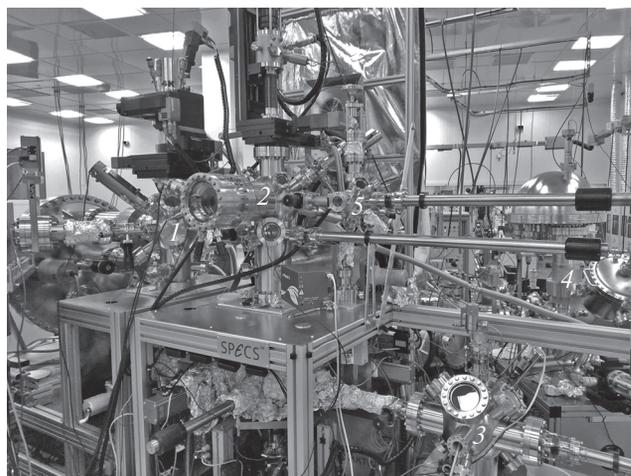
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ СТАНЦИЯ

Экспериментальная станция представляет собой стационарный сверхвысоковакуумный многофункциональный комплекс. Общий вид показан на рис. 3. Станция состоит из трех основных модулей: фотоэлектронного спектрометра 1, камеры подготовки образцов 2 и зондового микроскопа 3. Все модули, включая модуль ЭСХА 4, соединены между собой и механически сопряжены. Имеется шлюз для загрузки образцов из атмосферы 5. Для проведения исследований различными методами *in situ* и передачи образцов между модулями станция оснащена набором сверхвысоковакуумных манипуляторов. Во всех модулях поддерживаются вакуум не хуже  $5 \times 10^{-10}$  мбар.

### Фотоэлектронный спектрометр

Фотоэлектронный спектрометр является основным модулем экспериментальной станции «НаноФЭС». Он оснащен полусферическим энергоанализатором Phoibos 225 (энергетическое

разрешение 1 мэВ, угловое разрешение  $0.1^\circ$ ) с двумерным позиционно-чувствительным детектором на основе микроканальной пластины и ПЗС-камеры (ПЗС — прибор с зарядовой связью). Измеряемый образец устанавливают на манипулятора с пятью степенями свободы, совмещенный с гелиевым криостатом замкнутого цикла, позволяющим получить температуры до 4 К. Образец электрически изолирован от корпуса, поэтому имеется возможность измерения тока утки с образца для записи спектров рентгеновского поглощения в режиме полного выхода фотоэлектронов. Также имеется дополнительный вторичный электронный умножитель для измерения спектров поглощения в режиме частичного



**Рис. 3.** Общий вид экспериментальной станции: 1 — фотоэлектронный спектрометр; 2 — подготовительная камера; 3 — модуль зондового микроскопа; 4 — модуль ЭСХА; 5 — шлюз загрузки образцов.

выхода электронов. Спектрометр оснащен альтернативным источником излучения — газоразрядной гелиевой лампой с монохроматором, дающей монохроматизированное излучение HeI (21.2 эВ) и HeII (40.8 эВ). Для компенсации эффекта зарядки поверхности при измерении непроводящих образцов в спектрометре установлена электронная пушка с энергией электронов до 500 эВ.

#### *Камера подготовки образцов*

В этой камере образец устанавливается на манипулятор с четырьмя степенями свободы, совмещенный с проточным азотным криостатом, который позволяет получить температуру до 100 К. Имеется набор инструментов для модификации и анализа образцов: нагрев электронным ударом до температуры 1270 К, ионные пушки для очистки поверхности и профилирования образцов по глубине, дифракция медленных электронов для контроля качества поверхности и ориентации монокристаллических образцов, масс-спектрометр для анализа газового состава, напылительные ячейки испарения порошков и металлов, кварцевые микровесы для определения толщины напыленных пленок. В камере также имеются дополнительные свободные фланцы для установки другого оборудования, необходимого для проведения конкретного эксперимента. Загрузка образцов из атмосферы осуществляется через шлюз со временем выхода на рабочий вакуум порядка 1.5–2 ч.

#### *Модуль зондовой микроскопии*

В основе этого модуля находится зондовый микроскоп SPM Aarhus 150, массивная измерительная головка которого обеспечивает хорошую стабильность — менее 10 пм. В зависимости от типа установленного зонда можно получать изображения как в туннельном режиме, так и в атомно-силовом при максимальной площади сканирования  $1.5 \times 1.5$  мкм<sup>2</sup>. Измерительная головка через гибкие медные косички соединена с азотным проточным криостатом, что позволяет проводить измерения при температурах образца от 130 до 300 К.

#### *Управление и автоматизация*

Управление станцией осуществляется с помощью фирменного программного обеспечения SPECS. Набор программ позволяет измерять и записывать фотоэлектронные спектры в различных режимах при сканировании по кинетической энергии фотоэлектронов, получать микроскопические изображения в туннельном и атомно-силовом режимах, просматривать и анализировать измеренные спектры и изображения, осуществлять дистанционное управление положением образца в спектрометре и подготовительной камере, управлять экспериментом через интегрирование различных узлов экспериментальной установки

(монохроматор, ионная и электронная пушки, манипуляторы и другие узлы).

#### *Модуль ЭСХА*

Несмотря на то, что модуль ЭСХА является составной частью экспериментальной станции, он может использоваться самостоятельно. Модуль имеет собственный шлюз загрузки образцов и независимую систему управления оборудованием для проведения измерений и записи фотоэлектронных спектров. Возбуждающим источником излучения является рентгеновская трубка с монохроматором, дающим излучение линии  $AlK_{\alpha}$  (энергия фотонов 1486.6 эВ) с энергетическим разрешением  $\Delta E = 0.2$  эВ. Модуль оснащен энергоанализатором Phoibos 150 (энергетическое и угловое разрешение 2 мэВ и  $0.5^{\circ}$  соответственно) с двумерным позиционно-чувствительным детектором на основе микроканальной пластины и ПЗС-матрицы. Для очистки поверхности образцов и их профилирования по глубине имеется ионная пушка. Диаметр держателя образцов, смонтированного на манипуляторе с четырьмя степенями свободы, составляет 100 мм, что дает возможность одновременно установить 10–15 образцов небольших размеров или получать спектры в различных точках образца большой площади.

#### ОСНОВНЫЕ РАБОЧИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАНАЛА

Основные параметры фотонного пучка, измеренные при стандартных параметрах: константа монохроматора  $c = 2$ , ширина выходной щели 100 мкм. На рис. 4 представлены зависимости потока излучения в точке конечного фокуса на образце от энергии падающего излучения для обеих решеток. Зависимости измерены на образце Au(111), поверхность которого была очищена в ходе нескольких циклов ионной бомбардировки и отжига при  $800^{\circ}C$ . Кривые приведены с учетом квантового выхода материала [8] и нормировки на ток источника СИ 100 мА. Видно, что в среднем поток излучения на образце составляет  $\sim 10^{11}$  фотон/с с максимальным значением  $5.5 \times 10^{11}$  фотон/с, что является обычной величиной для каналов в области мягкого рентгена, использующих излучение из поворотного магнита [9, 10]. В приведенных спектрах при энергии около 285 эВ наблюдается значительный провал, который обусловлен поглощением излучения углеродным загрязнением, образующимся на поверхности оптических элементов. Еще один небольшой провал около 530 эВ связан с кислородным загрязнением.

Для оценки энергетического разрешения был измерен спектр поглощения в области резонанса  $1s^{-1}\pi^*$  газообразного  $N_2$  (рис. 5). Спектр измерен с использованием решетки  $1200$  мм<sup>-1</sup>. Широкий экспериментальный спектр был разложен на не-

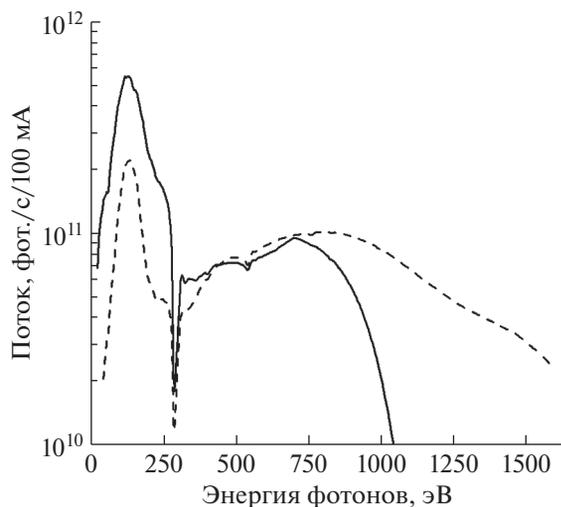


Рис. 4. Поток излучения на образце в зависимости от энергии для решетки 600 (сплошная линия) и 1200  $\text{мм}^{-1}$  (штриховая линия).

сколько пиков с помощью функций Фойгта, в которых Лоренцева составляющая ширины линий была принята равной  $0.12 \pm 0.01$  эВ [11]. В результате итераций вклад гауссовой составляющей ширины линий, т.е. инструментальное разрешение  $\Delta E$ , оказался равным  $0.18 \pm 0.03$  эВ. Это соответствует разрешающей силе монохроматора  $E/\Delta E = 2220$  при энергии 400 эВ, что согласуется с расчетными значениями.

На рис. 6 показан фотоэлектронный спектр основной линии  $\text{Au}4f_{7/2}$ , полученный для чистой поверхности  $\text{Au}(111)$  при энергии возбуждения 785 эВ с использованием решетки 600  $\text{мм}^{-1}$ . Ширина линии на полувысоте составляет 0.59 эВ, что с учетом разрешения энергоанализатора и естественной ширины линии золота 0.3 эВ [12] соответствует разрешению монохроматора  $\Delta E = 0.49$  эВ и разрешающей силе  $E/\Delta E = 1602$ , что также хорошо согласуется с расчетными значениями.

Размер пятна излучения на образце был определен методом двух сечений с использованием края монокристаллической подложки золота и равен  $270 \times 80$  мкм, что полностью соответствует расчетным параметрам.

### ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Как показано выше (рис. 4), углеродное загрязнение поверхности оптических элементов приводит к значительному снижению потока фотонов. Опираясь на мировой опыт [13–15], для удаления углеродного загрязнения ученые предлагают оборудовать оптический канал вывода излучения системой напуска кислорода в вакуумные объемы оптических элементов с высокой плотностью излучения, а именно первого входного зеркала и монохроматора. Этот достаточно

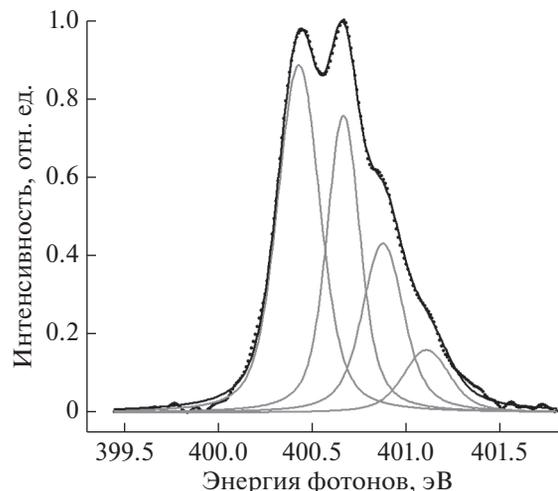


Рис. 5. Спектр поглощения в области резонанса  $1s^{-1}\pi^*$  газообразного  $\text{N}_2$ : точки — экспериментальная кривая, черная линия — подгоночная кривая, серые линии — элементарные подгоночные кривые.

простой и эффективный метод очистки оптических элементов основан на диссоциации под пучком СИ молекул  $\text{O}_2$  с последующим их химическим взаимодействием с углеродом на поверхности и дальнейшем удалении из вакуумного объема образующихся газов  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Метод применяется *in situ*, причем можно использовать как чистящий режим при повышенном давлении кислорода  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  мбар, так и профилактический режим, т.е. постоянное поддержание избыточного давления кислорода  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  мбар во время сеансов работы с пучком СИ.

Также в перспективе предполагается установка узла измерения опорного входного сигнала, который будет не только учитывать количественно

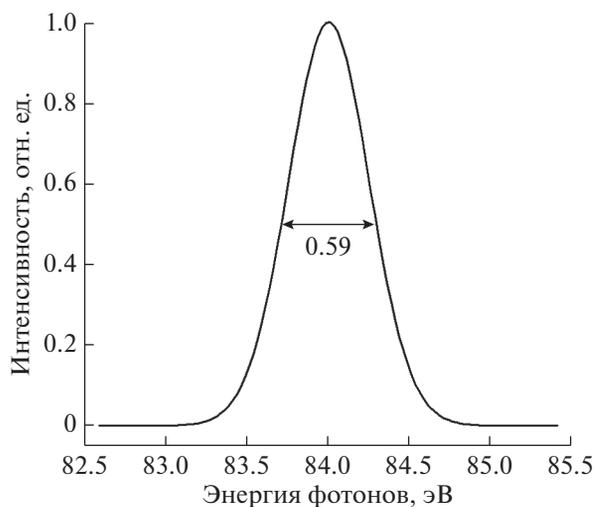


Рис. 6. Фотоэлектронный спектр линии  $\text{Au}4f_{7/2}$ .

ные характеристики пучка, падающего на образец, но и обладать спектральной чувствительностью, что особенно важно при измерениях спектров поглощения.

Улучшение энергетического разрешения монохроматора возможно в случае уменьшения нынешнего размера электронного пучка в источнике СИ. В полной же мере потенциал канала удастся раскрыть при модернизации накопительного кольца с установкой высокопоточного источника излучения ондуляторного типа.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен синхротронный канал “НаноФЭС” для исследований поверхности с использованием методик фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии рентгеновского поглощения, зондовой микроскопии. Приведенные результаты измерения параметров канала демонстрируют законченность юстировки оптической схемы и достижение расчетных значений энергетического разрешения и размера пятна на образце.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность коллективу Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований за активное содействие при наладке и запуске канала и станции, а также благодарят сотрудников фирм FMB-Berlin и SPECS за хорошую работу и консультации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fibelman P.J., Eastman D.E.* // *Phys. Rev. B.* 1974. V. 10. № 12. P. 4932. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.4932>
2. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / Ред. Фирменс Л. и др. М.: Мир, 1981. 468 с.
3. *Damascelli A., Hussain Z., Shen Z.-X.* // *Rev. Modern Phys.* 2003. V. 75. № 2. P. 473. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.473>
4. *Lev L.L., Maiboroda I.O., Husanu M.-A., Grichuk E.S., Chumakov N.K., Ezubchenko I.S., Chernykh I.A., Wang X., Tobler B., Schmitt T., Zhanaveskin M.L., Valeev V.G., Strocov V.N.* // *Nature Commun.* 2018. V. 9. P. 2653. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04354-x>
5. *Chumakov R., Menshikov K., Lebedev A., Svechnikov N., Stankevich V., Nazin V., Tsetlin M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2017. V. 73. P. C567. <https://doi.org/10.1107/S2053273317090064>
6. *Petersen H.* // *Opt. Commun.* 1982. V. 40. № 6. P. 402. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(82\)90040-2](https://doi.org/10.1016/0030-4018(82)90040-2)
7. *Follath R., Senf F.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 1997. V. 390. № 3. P. 388. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(97\)00401-4](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(97)00401-4)
8. *Henneken H., Scholze F., Krumrey M., Ulm G.* // *Metrologia.* 2000. V. 37. P. 485. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/37/5/31>
9. *Molodtsov S.L., Fedoseenko S.I., Vyalikh D.V., Iossifov I.E., Follath R., Gorovikov S.A., Brzhezinskaya M.M., Dedkov Y.S., Püttner R., Schmidt J.-S., Adamchuk V.K., Gudat W., Kaindl G.* // *Appl. Phys. A.* 2009. V. 94. P. 501. <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4916-1>
10. *Muntwiler M., Zhang J., Stania R., Matsui F., Oberta P., Flechsig U., Patthey L., Quitmann C., Glatzel T., Widmer R., Meyer E., Jung T. A., Aebi P., Fasel R., T. Greberet* // *J. Synchr. Rad.* 2017. V. 24. P. 354. <https://doi.org/10.1107/S1600577516018646>
11. *Prince K. C., Blyth R. R., Delaunay R., Zitnik M., Krem-pasky J., Slezak J., Camilloni R., Avaldi L., Coreno M., Stefani G., Furlani C., de Simone M., Stranges S.* // *J. Synchr. Rad.* 1998. V. 5. P. 565. <https://doi.org/10.1107/S090904959800065x>
12. *Citrin P.H., Wertheim G.K., Bae Y.* // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 27. № 6. P. 3160. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.3160>
13. *Koide T., Shidara T., Tanaka K., Yagashita A., Sato S.* // *Rev. Sci. Instrum.* 1989. V. 60. № 7. P. 2034. <https://doi.org/10.1063/1.1140869>
14. *Hansen R.W.C., Bissen M., Wallace D., Wolske J., Miller T.* // *Appl. Opt.* 1993. V. 32. № 22. P. 4114. <https://doi.org/10.1364/AO.32.004114>
15. *Watts B., Pilet N., Sarafimov B., Witteand K., Raabe J.* // *J. Instrum.* 2018. V. 13. P. C04001. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/13/04/C04001>

## Photoelectron Beamline “NanoPES” of the Kurchatov Synchrotron Radiation Source

A. M. Lebedev<sup>1,\*</sup>, K. A. Menshikov<sup>1</sup>, V. G. Nazin<sup>1</sup>, V. G. Stankevich<sup>1</sup>, **M. B. Tsetlin**<sup>1</sup>, R. G. Chumakov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

\*e-mail: lebedev.alex.m@gmail.com

The photoelectron beamline “NanoPES” installed at the Kurchatov synchrotron radiation source is presented. The beamline uses radiation from the bending magnet of the Siberia-2 storage ring and includes a grazing incidence monochromator with plane gratings for the energy range 25–1500 eV, as well as an experimental station designed for research using photoelectron spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy. The capabilities of experimental station are expanded by the attached modules of electronic spectroscopy for chemical analysis and probe microscopy.

**Keywords:** synchrotron radiation, beamline, monochromator, photoelectron spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy, probe microscopy.

УДК 621.315.61

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБЛУЧЕНИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ НА ВОЛЬТ-ФАРАДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ SiO<sub>2</sub>

© 2021 г. Ю. О. Куланчиков<sup>a, b, \*</sup>, П. С. Вергелес<sup>a</sup>, Е. Б. Якимов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов  
Российской академии наук, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

<sup>b</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, 119049 Россия

\*e-mail: kul\_ura@mail.ru

Поступила в редакцию 30.12.2020 г.

После доработки 22.02.2021 г.

Принята к публикации 28.02.2021 г.

Методом измерения вольт-фарадных (С–V) характеристик исследовано влияние облучения электронным пучком на свойства структур металл–диэлектрик–полупроводник Al/SiO<sub>2</sub>/n-Si. Обнаружено, что эффекты зарядки и образование новых центров на границе раздела SiO<sub>2</sub>–Si в структурах на основе n-Si проявляются при значительно больших дозах облучения, чем в случае p-Si. Выявлено понижение эффективной концентрации доноров в результате облучения, которое объясняется пассивацией фосфора водородом. Отжиг в течение 10 мин при температуре 100°C приводил к восстановлению эффективной концентрации доноров, а после отжига при 250°C наблюдалось полное восстановление С–V-кривых до исходного состояния.

**Ключевые слова:** SiO<sub>2</sub>, МДП-структура, С–V-характеристики, электронный пучок, облучение, объемный заряд, водород.

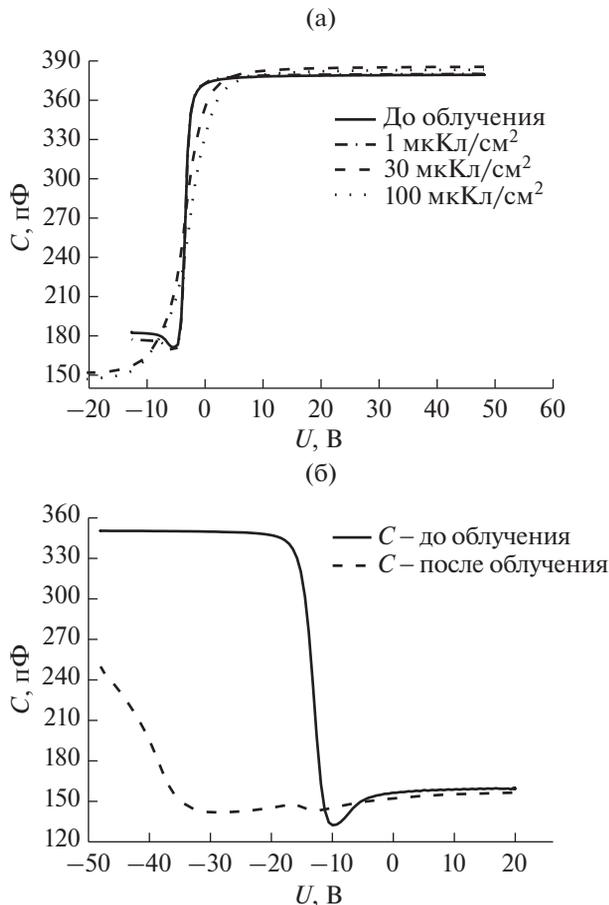
**DOI:** 10.31857/S1028096021100113

### ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение изолирующих и диэлектрических материалов в современной полупроводниковой технологии порождает интерес к исследованию процессов накопления электрического заряда и его релаксации в этих материалах при их облучении различными типами ионизирующего излучения (гамма и рентгеновские, нейтронные и другие пучки) [1, 2]. Исследования процессов накопления заряда в диэлектриках необходимы также для повышения радиационной стойкости полупроводниковых приборов, разработки изоляционных материалов для защиты спутников и космических аппаратов и т.д. Кроме того, понимание кинетики накопления электрического заряда играет важную роль для коррекции влияния эффектов зарядки при количественной характеристики изолирующих материалов методами растровой электронной микроскопии (РЭМ). В последнем случае основное влияние оказывает поверхностный потенциал, формирующийся в результате зарядки, и значительная часть работ была посвящена исследованию этого потенциала [3, 4]. Было показано [3], что он может достигать значений в несколько килоэлектронвольт, при этом, как следует из работы [4], формирование

поверхностного потенциала не может быть объяснено без учета распределения в диэлектрическом слое неравновесных электрон-дырочных пар, рождаемых падающим пучком. В другой группе работ проводились исследования фиксированного заряда в оксидном слое и ловушек на границе раздела диэлектрик/полупроводник, формирующихся в тонком слое диэлектрической пленки при облучении ионизирующими пучками [1, 2, 5, 6].

Однако, несмотря на многочисленные исследования, динамика зарядки диэлектриков при облучении электронным пучком до сих пор не до конца понятна. В частности, формирование новых состояний на границе раздела SiO<sub>2</sub>/Si объяснялось в работах [1, 2] переносом рожденных при облучении дырок к границе раздела с последующим преобразованием захваченных дырок в ловушки на границе раздела. В [5] было показано, что формирование ловушек может происходить и с участием электронов. В ряде других работ (например, [7]) формирование ловушек на границе раздела объясняли реакциями с участием водорода. В случае исследования влияния облучения ионизирующего излучения на свойства металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) структур на



**Рис. 1.**  $C$ - $V$ -характеристики исследуемых структур до и после облучения: а – подложка Si  $n$ -типа, б – подложка Si  $p$ -типа (доза облучения 2.5 мкКл/см<sup>2</sup>). Энергия падающего пучка 10 кэВ.

основе SiO<sub>2</sub>/Si подавляющее число работ было выполнено на образцах с подложкой  $p$ -типа и лишь малая часть – на структурах с кремниевой подложкой  $n$ -типа проводимости. В то же время электрическое поле в пленке SiO<sub>2</sub> может зависеть от типа проводимости подложки. Поэтому представляло интерес сравнить влияние облучения ионизирующего облучения на накопление заряда в оксидном слое на подложках  $n$ - и  $p$ -типа проводимости при воздействии ионизирующего облучения.

В данной работе мы представляем результаты исследования накопления заряда в слое SiO<sub>2</sub> при облучении низкоэнергетическим электронным пучком и релаксации этого заряда методом измерения вольт-фарадных профилей ( $C$ - $V$ -характеристики), для структур на подложках Si  $n$ -типа. Для сравнения часть измерений проводилась на МДП-структурах на подложках с проводимостью  $p$ -типа.

## МЕТОДИКА И ОБРАЗЦЫ

В исследовании использовались образцы на подложке Si  $n$ -типа с толщиной слоя SiO<sub>2</sub> порядка 300 нм, легированные фосфором до концентрации  $4.6 \times 10^{14}$  см<sup>-3</sup>. Для сравнения часть измерений проводилась на структурах с подложкой Si  $p$ -типа проводимости, легированной бором до концентрации  $3 \times 10^{14}$  см<sup>-3</sup>, и толщиной диэлектрического слоя SiO<sub>2</sub> 200 нм. Оксидный слой получали термическим окислением кремния. Облучение проводилось в растровом электронном микроскопе JSM-840A в телевизионном режиме сквозь напыленные площадки металлизации при значении энергии первичных электронов 10 кэВ и максимальном токе пучка  $3 \times 10^{-9}$  А. Во всех экспериментах металлический контакт был заземлен либо на него подавалось напряжение. Доза облучения составляла от  $6.25 \times 10^{-2}$  до 100 мкКл/см<sup>2</sup>. Как было показано в [5], при используемой энергии падающего пучка первичные электроны достигают кремниевой подложки. Изучение релаксации эффектов облучения при термическом отжиге проводилось в интервале температур 395–483 К.

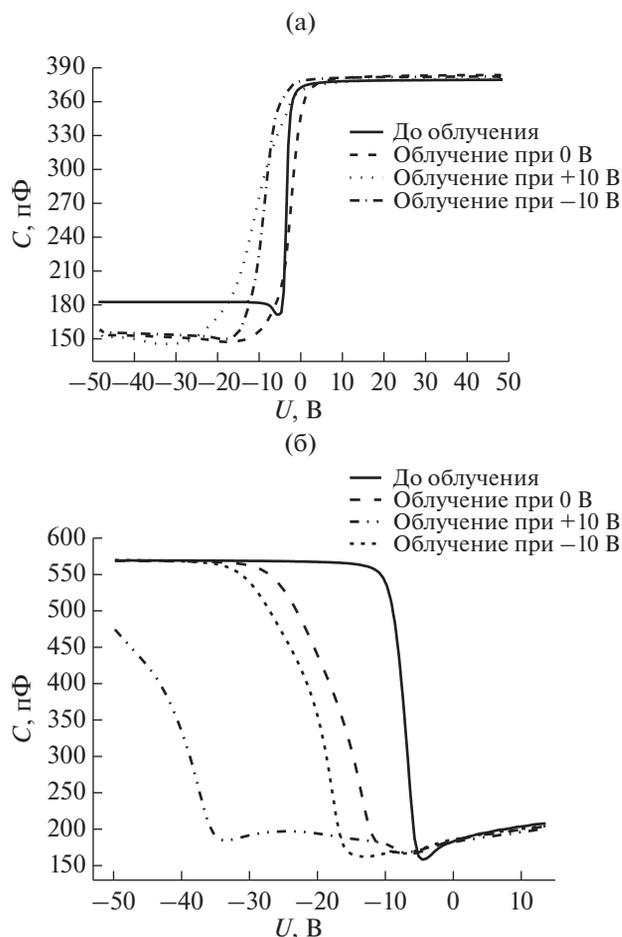
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вольт-фарадные ( $C$ - $V$ ) характеристики структуры на  $n$ -Si, облученной электронами, представлены на рис. 1а. Для сравнения аналогичные характеристики на  $p$ -Si представлены на рис. 1б. Видно, что на  $n$ -Si даже при дозе 100 мкКл/см<sup>2</sup> объемный заряд в оксиде, который проявляется в сдвиге  $C$ - $V$ -характеристики по оси напряжений, небольшой, и основной эффект облучения заключается в изменении наклона характеристик и уменьшении емкости при отрицательном смещении в режиме инверсии. Изменение наклона характеристики свидетельствует об образовании новых состояний на границе раздела полупроводник/диэлектрик, а уменьшение емкости в режиме инверсии свидетельствует об увеличении ширины области объемного заряда в кремнии, т.е. о понижении эффективной концентрации доноров. Чувствительность структур на  $p$ -Si к облучению электронами была существенно выше (рис. 1б), что хорошо согласуется с результатами, полученными ранее в работах [5, 6, 8]. Заметный сдвиг характеристики в сторону отрицательных напряжений и изменение ее наклона на  $p$ -Si наблюдалось уже при дозах облучения, меньших 1 мкКл/см<sup>2</sup>. Кроме того, на структурах на  $p$ -Si даже облучение с дозой порядка 100 мкКл/см<sup>2</sup> не приводило к заметному изменению емкости в режиме инверсии, т.е. уменьшения эффективной концентрации акцепторов не наблюдалось.

В работе [5] было показано, что приложенное к исследуемой структуре во время ее облучения

напряжение может существенным образом влиять на эффекты накопления заряда как в объеме оксидного слоя, так и на интерфейсе  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Поэтому представляло интерес сравнить влияние напряжения, приложенного во время облучения, на эффект накопления заряда в структурах с подложкой  $n$ -типа проводимости. На рис. 2 представлены  $C-V$ -характеристики, демонстрирующие влияние приложенного напряжения в процессе облучения для структур  $n$ - и  $p$ -типа проводимости. Прежде всего, следует отметить, что качественно влияние приложенного напряжения в обоих типах структур подобно. При приложении отрицательного напряжения к металлическому электроду кривые немного смещаются в сторону отрицательных напряжений, а при положительном напряжении они также смещаются в сторону отрицательных напряжений. Следует отметить, что, если на структуре  $n$ -Si приложенное положительное напряжение в основном изменяло наклон  $C-V$ -кривых, т.е. увеличивало плотность состояний на границе раздела, на структуре  $p$ -Si такое напряжение приводило к существенному сдвигу  $C-V$ -кривых в сторону отрицательных напряжений, т.е. к увеличению положительного заряда в оксиде. Повышение эффективности процесса генерации ловушек на границе раздела  $\text{SiO}_2/n$ -Si можно объяснить инжекцией горячих электронов из подложки  $n$ -типа [9, 10]. Действительно, поскольку, согласно [11], пленка  $\text{SiO}_2$  при облучении становится проводящей, доля напряжения, приложенная к полупроводнику, увеличивается. А деградация полевых транзисторов наблюдалась уже при приложенных к затвору напряжениях порядка нескольких вольт [9, 10]. Генерация неравновесных носителей заряда электронным пучком и их последующая диффузия, и дрейф приводят к тому, что распределение электрических полей в  $\text{SiO}_2$  может отличаться от сформировавшегося после окончания облучения, что существенно усложняет анализ результатов, особенно результатов с приложенным внешним полем.

Для исследования стабильности изменения свойств структур в результате облучения низкоэнергетичным электронным пучком, была исследована релаксация  $C-V$ -кривых при термическом отжиге.  $C-V$ -кривые измерялись после 10 мин изохронного отжига структур, облученных электронами с энергией 10 кэВ дозой 90 мкКл/см<sup>2</sup>. Как и в случае МДП-структур с подложкой  $p$ -типа [5], при температуре 250°C происходило полное восстановление  $C-V$ -кривых до исходного состояния, и соответственно происходили как релаксация накопленного объемного заряда, так и отжиг или пассивация образованных при облучении состояний на границе раздела (рис. 3). Похожие температуры отжига наблюдались и в других работах [12, 13]. В то же время для восстановления



**Рис. 2.** Изменение  $C-V$ -характеристик исследуемой структуры при облучении с напряжением смещения +10, 0, -10 В. а – подложка Si  $n$ -типа (доза облучения 100 мкКл/см<sup>2</sup>); б – подложка Si  $p$ -типа (доза облучения  $6.25 \times 10^{-2}$  мкКл/см<sup>2</sup>). Энергия падающего пучка  $E_b = 10$  кэВ.

емкости в режиме инверсии достаточно было отжиги при 100°C.

Уменьшение эффективной концентрации доноров (фосфора) в кремнии при облучении электронным пучком можно было бы объяснить его пассивацией водородом. Водород может генерироваться как за счет стимулированной горячими электронами депассивации дефектов на интерфейсе  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  [14], так и стимулированной электронным пучком диссоциации молекул водорода или воды на границе раздела металл- $\text{SiO}_2$  [15, 16]. Атомарный водород легко диффундирует в  $\text{SiO}_2$  [14] и в кремнии [17], поэтому он вполне может достичь границы раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  даже при его образовании на поверхности  $\text{SiO}_2$ . Температуры диссоциации пар фосфор-водород также близки к температуре восстановления эффективной концентрации доноров в настоящей работе [18]. Воз-

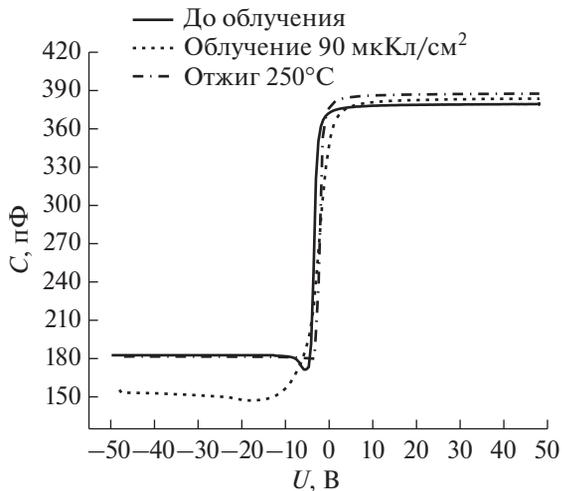


Рис. 3. C–V-характеристики до облучения, после облучения и после отжига.

никает вопрос, почему в наших экспериментах наблюдалась только пассивация водородом фосфора, хотя известно, что водород более эффективно взаимодействует с бором [19]. Одно из объяснений может быть связано с тем, что, как видно на рис. 1б, в структуре  $\text{SiO}_2/p\text{-Si}$  в Si образуется инверсный слой, и при облучении концентрация электронов в этом слое возрастает. Поэтому при проникновении водорода в кремний он может заряжаться отрицательно, и тогда электрическое поле будет препятствовать его проникновению вглубь подложки и пассивации бора.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияние облучения электронным пучком с энергией 10 кэВ на вольт-фарадные характеристики МДП-структур  $\text{Al}/\text{SiO}_2/p\text{-Si}$ . Показано, что для появления заметного объемного заряда и образования новых центров на границе раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  доза облучения должна превышать несколько десятков  $\text{мкКл}/\text{см}^2$ , в то время как в структурах на основе  $p\text{-Si}$  влияние облучения заметно уже при дозах порядка  $10^{-2} \text{мкКл}/\text{см}^2$ . Выявлено понижение эффективной концентрации доноров в результате облучения, которое может свидетельствовать о пассивации фосфора водородом, освободившимся в результате облучения. Отжиг в течение 10 мин при температуре  $100^\circ\text{C}$  приводил к восстановлению эффективной концентрации доноров, а после отжига при  $250^\circ\text{C}$  наблюдалось полное восстановление C–V-кривых до исходного состояния.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа финансировалась в рамках Государственного задания № 075-00355-21-00.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oldham T.R., McLean F.B. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2003, V. 50. № 3. P. 483. <https://doi.org/10.1109/tns.2003.812927>
2. Schwank J.R., Shaneyfelt M.R., Fleetwood D.M., Felix J.A., Dodd P.E., Paillet P., Ferlet-Cavrois V. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2008. V. 55 № 4. P. 1833. <https://doi.org/10.1109/tns.2008.2001040>
3. Rau E.I., Fakhfakh S., Andrianov M.V., Evstafeva E.N., Jbara O., Rondot S., Mouze D. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 2008. V. 266. P. 719. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.12.093>
4. Pay Э.И., Евстафьева Е.Н., Андрианов М.В. // ФТТ. 2008. Т. 50. № 4. С. 599.
5. Vergeles P.S., Kulanchikov Yu.O., Yakimov E.B. // J. Electron. Mater. 2020. V. 49. № 9. P. 5178. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08080-3>
6. Куланчиков Ю.О., Вергелес П.С., Якимов Е.Б. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22. № 2. С. 112. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2019-2-111-116>
7. Brown D.B., Saks N.S. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. P. 3734. <https://doi.org/10.1063/1.349226>
8. Sedlovets D.M., Knyazev M.A., Trofimov O.V., Koveshnikov S.V. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. V. 28. P. 309. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1708731>
9. Vuillaume D., Bravaix A., Goguenheim D. // Microel. Reliab. 1998. V. 38. P. 7. [https://doi.org/10.1016/S0026-2714\(97\)00179-0](https://doi.org/10.1016/S0026-2714(97)00179-0)
10. Cho M., Roussel P., Kaczer B., Degraeve R., Franco J., Aoulaiche M., Chiarella T., Kauerauf T., Horiguchi N., Groeseneken G. // IEEE Trans. Electron Dev. 2013. V. 60. P. 4002. <https://doi.org/10.1109/TED.2013.2285245>
11. Борисов С.С., Вергелес П.С., Якимов Е.Б. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. Т. 9. С. 62.
12. Lelis A.J., Oldham T.R., Boesch H.E. Jr, McLean F.B. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1989. V. 36. P. 1808. <https://doi.org/10.1109/23.45373>
13. Zhang J., Pintilie I., Fretwurst E., Klanner R., Perrey H., Schwandt J. // J. Synchrotron Rad. 2012. V. 19. P. 340. <https://doi.org/10.1107/S0909049512002348>
14. Tuttle B.R., McMahon W., Hess K. // Superlattices and Microstructures. 2000. V. 27. № 2/3. P. 229. <https://doi.org/10.1006/spmi.1999.0804>
15. Феклисова О.В., Якимов Е.Б., Ярыкин Н.А. // ФТП. 1994. Т. 28. С. 2179.
16. Feklisova O.V., Yakimov E.B., Yarykin N.A. // Mater. Science & Engineering B. 1996. V. 42. P. 274. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(96\)01953-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(96)01953-8)
17. Феклисова О.В., Якимов Е.Б., Ярыкин Н.А. // ФТП. 2002. Т. 36. № 3. С. 301.
18. Fukata N., Sasaki S., Fujimura S., Haneda H., Murakami K. // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. V. 35. P. 3937. <https://doi.org/10.1143/JJAP.35.3937>
19. Weber J., Knack S., Feklisova O.V., Yarykin N.A., Yakimov E.B. // Microelectronic Engineering. 2003. V. 66. P. 320. [https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(02\)00926-7](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(02)00926-7)

## Investigation of the Low Energy Electron Beam Irradiation Effect on Capacitance–Voltage Characteristics of SiO<sub>2</sub>

Yu. O. Kulanchikov<sup>1, 2, \*</sup>, P. S. Vergeles<sup>1</sup>, E. B. Yakimov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

<sup>2</sup>*National Research Technological University MISIS, Moscow, 119049 Russia*

\**e-mail: kul\_ura@mail.ru*

Electron beam irradiation effect on the properties of metal-insulator–semiconductor structures Al/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si have been studied by the measurements of capacitance–voltage (C–V) characteristics. It is observed that charging and a formation of new centers on the SiO<sub>2</sub>/Si interface manifest themselves at much larger irradiation doses as compared with *p*-Si. A decrease of effective donor concentration due to irradiation is revealed, which is explained by hydrogen passivation of phosphorus. Annealing at 100°C for 10 min. leads to recovery of effective donor concentration while after annealing at 250°C a total recovery of C–V curves to their initial state is observed.

**Keywords:** SiO<sub>2</sub>, MIS structure, C–V characteristics, electron beam, irradiation, bulk charge, hydrogen.

УДК 538.91;539.531

## МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И НАНОТВЕРДОСТЬ ПЛЕНОК ФУЛЛЕРИТ–АЛЮМИНИЙ

© 2021 г. Л. В. Баран\*

Белорусский государственный университет,  
Минск, 220030 Беларусь

\*e-mail: brlv@mail.ru

Поступила в редакцию 20.01.2021 г.

После доработки 25.03.2021 г.

Принята к публикации 30.03.2021 г.

Методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и наноиндентирования исследованы морфология поверхности, элементный состав и нанотвердость тонких пленок фуллерит–алюминий с разной атомной долей металла. Пленки получены методом резистивного испарения в вакууме из совмещенного атомно-молекулярного потока атомов Al и молекул C<sub>60</sub> на подложках монокристаллического кремния с ориентацией поверхности (111). Установлено, что при осаждении на неподогретые подложки формируется нанокристаллическая структура пленок с атомной долей металла 20, 25 и 35% со средним размером структурных элементов 10, 15 и 25 нм соответственно. При этом в пленках возникают внутренние механические напряжения, релаксация которых приводит к отслаиванию отдельных участков пленки. При осаждении пленок на подогретые до  $T = 420$  К подложки формируются пленки со средним размером структурных элементов 50–100 нм без отслаиваний, но при этом нанотвердость пленок уменьшается по сравнению с пленками, полученными на неподогретых подложках.

**Ключевые слова:** пленки фуллерит–алюминий, атомно-силовая микроскопия, внутренние механические напряжения, морфология поверхности, наноиндентирование, фазовый состав, отслаивание пленок.

DOI: 10.31857/S1028096021100046

### ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые сплавы нашли широкое применение в различных областях науки и техники: космической и авиационной отрасли, приборостроении, машиностроении и других. Для улучшения физико-механических свойств композитных материалов на основе алюминия в матрицу металла вводятся легирующие добавки углеродных фаз [1–8]. Так, в ряде работ установлено [2–6], что добавление фуллеренов в алюминий приводит к уменьшению размера зерен, повышению микротвердости композита за счет образования ковалентных связей и зернограничного упрочнения, снижению плотности по сравнению с чистым алюминием вследствие низкой плотности фуллеритовой фазы (1.72 г/см<sup>3</sup>). В работах [9–12] синтезированные при высоком давлении композитные материалы фуллерит–алюминий также показали улучшенные механические характеристики. Авторами работы [13] исследована электропроводность нанофрагментированного алюминия, модифицированного различными массовыми долями фуллерена C<sub>60</sub>, и показана возможность оптимизации его электрических и механических свойств. Предложенная оболочечная модель структуры позволила оценить электропроводность такого материала.

Усовершенствование существующих и разработка новых материалов на основе алюминия по-прежнему является актуальной задачей совре-

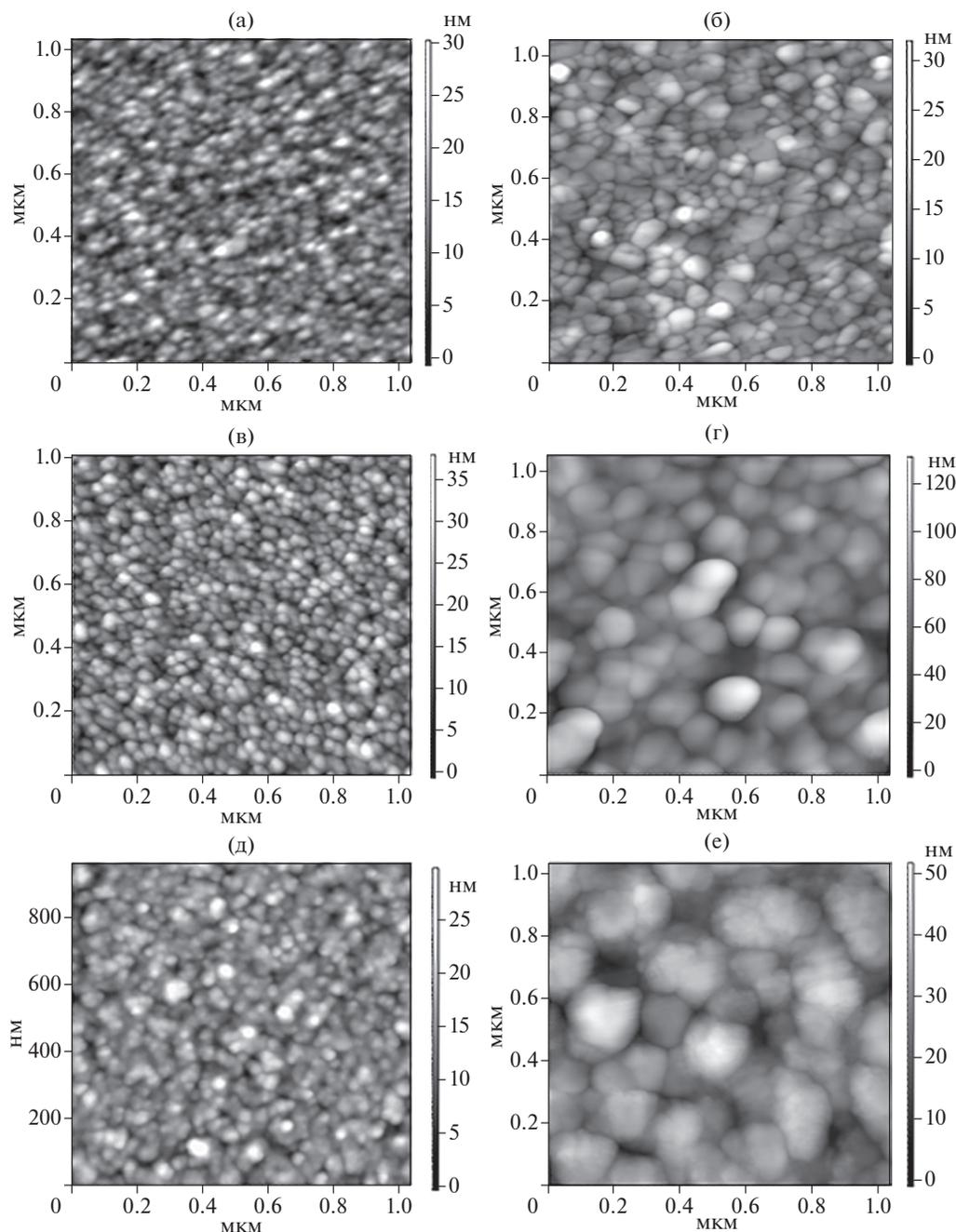
менного материаловедения. В работах [14, 15] установлено, что допирование фуллерита атомами алюминия до 10% приводит к улучшению физико-механических свойств композитов.

Целью настоящей работы является исследование морфологии поверхности, элементного состава и нанотвердости пленок фуллерит–алюминий с высоким содержанием металла ( $\geq 20$  ат. %).

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки получены методом термического испарения в вакууме на установке “ВУП-5М”. Из совмещенного атомно-молекулярного потока пленки C<sub>60</sub>–Al осаждались на неподогретые и подогретые до  $T = 420$  К подложки из окисленного монокристаллического кремния с ориентацией поверхности (111). Атомная доля металла в пленках составила 20, 25 и 35%, толщина пленок – 600 нм.

Исследования структуры и элементного состава проводили с использованием растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP (Carl Zeiss, Германия) и энергодисперсионного безазотного спектрометра Aztec Energy Advanced X-Max 80 (Oxford Instruments, Англия). Морфология поверхности исследовали с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 Pro (NT-MDT, Россия) в режиме амплитудно-частотной модуляции

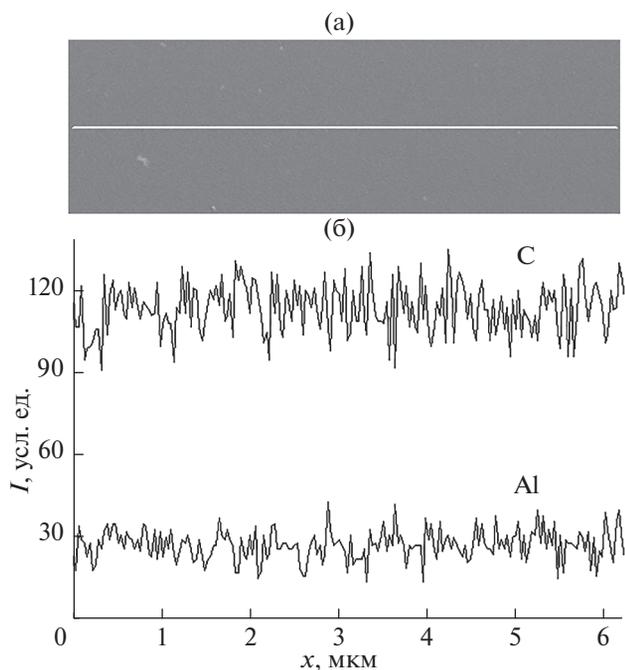


**Рис. 1.** АСМ-изображения пленок  $C_{60}$ -Al с различной атомной долей металла, осажденных на неподогретые (а, в, г) и подогретые до  $T = 420$  К (б, г, е) подложки: а, б – 20 ат. % Al; в, г – 25 ат. % Al; д, е – 35 ат. % Al.

методом постоянной силы [16]. Использовались кремниевые зонды с радиусом кривизны кончика иглы 1–3 нм. Нанотвердость образцов определяли методом наноиндентирования [17] с помощью ультрамикротвердомера Shimadzu DUN-202. Использовался трехгранный индентор Берковича. На каждом образце наносились десять отпечатков на расстоянии не менее 50 мкм друг от друга при нагрузке на индентор 5 мН. Погрешность измерений нанотвердости не превышала 10%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При осаждении пленок фуллерит–алюминий с разной атомной долей металла как на неподогретые, так и подогретые до  $T = 420$  К подложки формируется нанокристаллическая структура. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что при увеличении атомной доли алюминия размер структурных элементов в пленках, осажденных на неподогретую подложку, увеличивается и составляет 10, 15, 25 нм в пленках фуллерит–алюминий с атомной долей металла 20, 25,

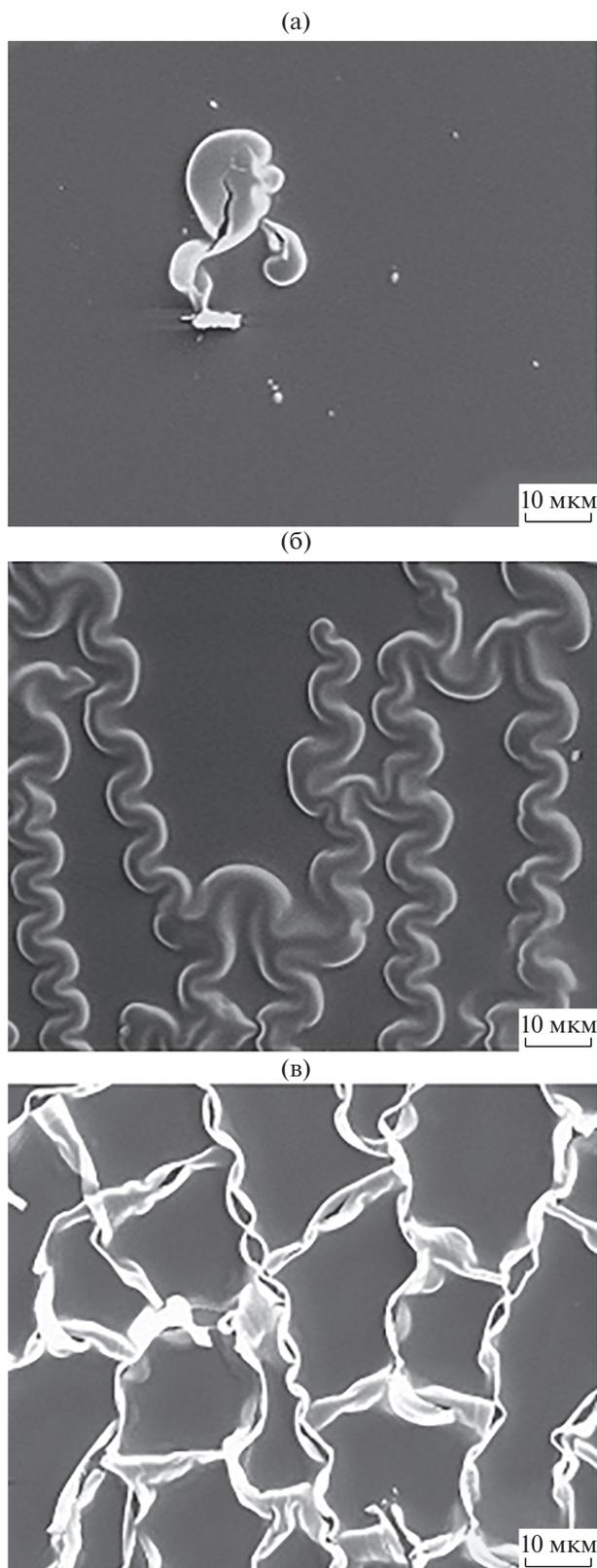


**Рис. 2.** РЭМ-изображение пленки  $C_{60} + 35$  ат. % Al (а) и распределение интенсивности характеристического излучения элементов (б) при сканировании электронным лучом вдоль заданной линии.

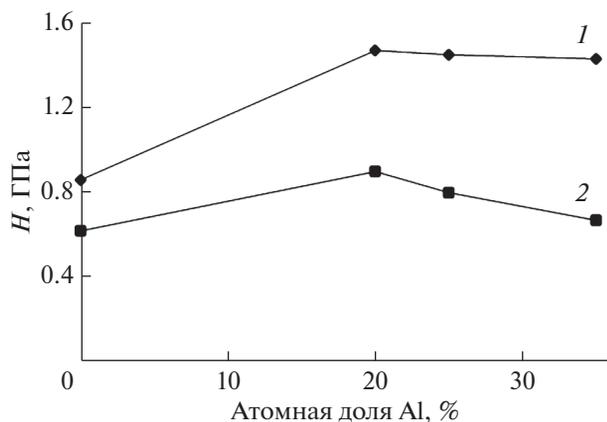
35% соответственно (рис. 1а, 1в, 1д). При осаждении пленок на подогретые подложки размер структурных элементов также зависит от атомной доли алюминия и составляет 50, 65 и 100 нм в пленках фуллерит–алюминий с атомной долей металла 20, 25, 35% соответственно (рис. 1б, 1г, 1е). Увеличение размера структурных элементов при повышении концентрации алюминия обусловлено увеличением времени осаждения пленок. Для получения пленок одинаковой толщины и равномерного распределения алюминия по толщине пленки скорость поступления атомов металла для всех концентраций поддерживалась постоянной, соответственно увеличивалось время осаждения пленки с большим содержанием Al, что способствовало укрупнению зародышей. Осаждение пленок на подогретую подложку увеличивает подвижность поступающих на подложку молекул  $C_{60}$  и атомов Al, что также приводит к росту крупных частиц.

Методом рентгеноспектрального микроанализа выявлено, что алюминий равномерно распределен в пленках фуллерита при всех исследуемых концентрациях металла (рис. 2).

Анализ морфологии поверхности пленок фуллерит–алюминий, осажденных на неподогретые подложки, показал наличие отдельных отслоившихся участков в виде вспученных зигзагообразных форм. Степень отслаивания зависит от атомной доли металла. Из рис. 3 видно, что увеличение концентрации алюминия в пленках фуллерита



**Рис. 3.** Морфология пленок  $C_{60}$ –Al с различной атомной долей металла, осажденных на неподогретые подложки: а – 20 ат. % Al, б – 25 ат. % Al, в – 35 ат. % Al.



**Рис. 4.** Зависимость нанотвердости пленок фуллерит–алюминий от атомной доли металла: 1 – осажденных на неподогретые подложки, 2 – осажденных на подогретые до  $T = 420$  К подложки.

приводит к росту площади отслоившихся участков. Наличие вспученных участков свидетельствует о релаксации сжимающих внутренних механических напряжений в пленках, обусловленных несоответствием параметров гранецентрированной кубической решетки алюминия ( $a = 0.40494$  нм) и гексагональной плотноупакованной решетки фуллерита ( $a = 1.002$  нм,  $c = 1.638$  нм), структурными дефектами, а также внедрением атомов алюминия в решетку фуллерита и образованием зародышей новых фаз. Формирование гетерофазных структур в пленках фуллерит–металл было установлено и при совместном осаждении молекул  $C_{60}$  и атомов олова, висмута в работах [18, 19].

При конденсации пленок фуллерит–алюминий с разной атомной долей металла на подогретые до  $T = 420$  К подложки формируется нанокристаллическая структура без отслоения. Нагрев подложки способствует увеличению адгезии пленки к подложке и уменьшению структурных дефектов.

Методом наноиндентирования установлено, что нанотвердость пленок фуллерит–алюминий, полученных из совмещенного атомно-молекулярного потока на неподогретых подложках из окисленного монокристаллического кремния, практически не изменяется при изменении атомной доли алюминия в пленках от 20 до 35% (рис. 4) и составляет в среднем 1.45 ГПа, что значительно превосходит значения нанотвердости для чистых пленок фуллерита (0.86 ГПа) и алюминия (0.32 ГПа). Зернограничное упрочнение связано с малым размером зерна исследуемых материалов, а также внутренними механическими напряжениями, возникающими на границе раздела слоев. При осаждении пленок на подогретые подложки нанотвердость образцов уменьшается почти на 40%, что можно объяснить увеличением размера структурных элементов и частичной релаксацией внутренних механических напряжений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пленках фуллерит–алюминий с атомной долей металла 20, 25 и 35 ат. %, полученных в вакууме из совмещенного атомно-молекулярного потока атомов металла и молекул  $C_{60}$  на подложках из окисленного монокристаллического кремния, формируется нанокристаллическая структура со средним размером структурных элементов 20–100 нм и повышенной нанотвердостью по сравнению с чистыми пленками фуллерита и алюминия. При осаждении пленок на неподогретые подложки в пленках возникают сжимающие внутренние механические напряжения, релаксация которых приводит к отслаиванию отдельных участков пленки. Осаждение пленок на подогретые до  $T = 420$  К подложки приводит к формированию пленки без отслаиваний.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hou J.G., Li Y., Wang Y., Xu W., Zuo J., Zhang Y.H. // Phys. Stat. Sol. A. 1997. V. 163. P. 403.
2. Popov M., Medvedev V., Blank V., Denisov V., Kirichenko A., Tat'yanin E., Akseenkov V., Perfilov S., Lomakin R., D'yakov E., Zaitsev V. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. № 9. P. 094317. <https://doi.org/10.1063/1.3505757>
3. Khalid F.A., Beffort O., Klotz U.E., Keller B.A., Gasser P., Vaucher S. // Acta Materialia. 2003. V. 51. P. 4575. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00294-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00294-5)
4. Hamed Asgharzadeh, Hamid Faraghi, Hyoung Seop Kim. // Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.). 2017. V. 30. № 10. P. 973. <https://doi.org/10.1007/s40195-017-0629-9>
5. Jaehyuck Shin, Kwangmin Choi, Serge Shiko, Hyunjoo Choi, Donghyun Bae. // Composites. Part B: Engineering. 2015. V. 77. P. 194. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.03.006>
6. Nishinaga Jiro, Aihara Tomoyuki, Yamagata Hiroshi and Horikoshi Yoshiji. 2005. V. 278. № 1–4. P. 633. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.12.083>
7. Borisovaa P.A., Blanterb M.S., and Somenkov V.A. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. 2014. V. 78. №. 11. P. 1205. <https://doi.org/10.3103/S1062873814110069>
8. Golovin Yu.I., Vasyukov V.M., Isaeva E.Yu., Kolmakov A.V., Stolyarov R.A., Tikhomirova K.V., Tkachev A.G., and Shuklinov A.V. // Russian Metallurgy (Metally). 2011. № 4. P. 334. <https://doi.org/10.1134/S0036029511040069>
9. Asgharzadeh H., Joo S.-H., Kim H.S. // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. 2015. V. 46. № 5. P. 1838. <https://doi.org/10.1007/s11661-015-2804-9>
10. Aeran Roh, Ho Yong Um, Daeyoung Kim, Seungjin Nam, Hyoung Seop Kim, Hyunjoo Choi // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. P. 11988. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1230-3>
11. Tokunaga T., Kaneko K., Sato K., Horita Z. // Scripta Materialia. 2008. V. 58. № 9. P. 735. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.12.010>
12. Евдокимов И.А., Пивоваров Г.И., Бланк В.Д., Аксеев В.В., Кириченко А.Н., Ваганов В.Е. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 7. С. 58.

13. *Замешин А.А., Попов М.Ю., Медведев В.В., Перфилов С.А., Ломакин Р.Л., Буга С.Г., Денисов В.Н., Кириченко, А.Н., Татьянин Е.В., Аксенков В.В., Бланк В.Д.* // Труды Московского физико-технического института. 2012. Т. 4. № 3. С. 74.
14. *Баран Л.В.* // Перспективные материалы. 2014. № 12. С. 51.
15. *Baran L.V.* // Nanotechnologies in Russia. 2016. V. 11. № 9–10. P. 641. <https://doi.org/10.1134/S1995078016050037>
16. *Миронов В.Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии. Москва: Техносфера, 2004. 144 с.
17. *Бульчев С.И., Алехин В.П.* Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора. М.: Машиностроение, 1990. 224 с.
18. *Baran L.V.* // J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2010. V. 4. № 4. P. 691. <https://doi.org/10.1134/S1027451010040294>
19. *Baran L.V.* // J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2019. V. 13. № 4. P. 695. <https://doi.org/10.1134/S1027451019040219>

## Surface Morphology and Nanohardness of Fullerite–Aluminum Films

L. V. Baran\*

*Belarusian State University, Minsk, 220030 Belarus*

*\*e-mail: brlv@mail.ru*

The surface morphology, elemental composition, and nanohardness of thin fullerite–aluminum films with different atomic fractions of metal have been investigated by scanning electron and atomic force microscopy, X-ray spectral microanalysis and nanoindentation. The films were obtained by the method of resistive evaporation in vacuum from a combined atomic-molecular flux of Al atoms and C<sub>60</sub> molecules on single-crystal silicon substrates with a surface orientation (111). It was established that during deposition on unheated substrates, a nanocrystalline structure of films with an atomic fraction of metal of 20, 25 and 35%, with an average size of structural elements of 10, 15 and 25 nm respectively is formed. At the same time, internal mechanical stresses arise in the films, the relaxation of which leads to the exfoliation of significant sections of the film. During the deposition of films on substrates heated to 420 K, films with an average size of structural elements of 50–100 nm without exfoliation areas are formed, but in this case the nanohardness of the films decreases compared to the films obtained on unheated substrates.

**Keywords:** fullerite–aluminum films, atomic force microscopy, internal mechanical stresses, surface morphology, nanoindentation, phase composition, exfoliation of films.

УДК 537.533

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК MgO ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ ИОНАМИ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ

© 2021 г. Д. А. Ташмухамедова<sup>а</sup> \*, М. Б. Юсупжанова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Ташкентский государственный технический университет,  
Ташкент, 100095 Узбекистан

\*e-mail: fmet@mail.ru

Поступила в редакцию 26.01.2021 г.

После доработки 28.02.2021 г.

Принята к публикации 05.03.2021 г.

Нанопленки Mg толщиной 1–2 нм получены на поверхности MgO/Mg при бомбардировке ионами Ag<sup>+</sup>. Показано, что для получения однородных пленок Mg наиболее оптимальными режимами ионной имплантации являются: энергия  $E_0 = 1–5$  кэВ, доза  $D = 8 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup>, угол падения ионов  $\alpha = 0^\circ–10^\circ$  относительно нормали. Исследованы состав, электронная структура и морфология поверхности полученных пленок. Установлено, что на границе Mg–MgO появляется переходной слой толщиной ~20–25 Å, что в 4–5 раз больше толщины пленки Mg. Во всех случаях структура пленки Mg была близка к аморфной. Построена примерная зонно-энергетическая диаграмма системы Mg/MgO. Полученные тонкие слои Mg потенциально пригодны в создании приборных структур типа металл–диэлектрик–полупроводник, наноразмерных контактов и барьерных слоев на поверхности полупроводниковых и диэлектрических пленок.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, оже-пик, электронная структура, доза, ионная имплантация, отжиг, кристаллическая структура, состав.

**DOI:** 10.31857/S1028096021100198

### ВВЕДЕНИЕ

Создание наноразмерных структур с новыми физическими свойствами на основе диэлектрических пленок является одной из основных задач современной микро-, опто- и наноэлектроники. В частности, пленки MgO характеризуются высокой энергией связи, что определяет их химическую устойчивость и широкую запрещенную зону [1–3]. Эти пленки в сочетании с металлическими и полупроводниковыми пленками используются в создании уникальных электронных приборов. Кроме того, MgO является одним из компонентов первой стенки термоядерных реакторов [2, 3]. В настоящее время хорошо изучено влияние бомбардировки электронами, нейтронами и ионами инертных газов высокой энергии на состав поверхности диэлектрических пленок [4–9]. В частности, установлено [4], что бомбардировка SiO<sub>2</sub> ионами Ag<sup>+</sup> приводит к разрыву связей Si–O, десорбции кислорода и появлению “свободного” кремния на поверхности. Одним из методов создания наноразмерных структур и направленного изменения свойств поверхности материалов различной природы является метод низкоэнергетической ионной имплантации [10–13]. В частности, при бомбардировке SiO<sub>2</sub> ионами Ag<sup>+</sup> в зависимости от дозы ионов на их поверхности

образовались нанокристаллические фазы и пленки кремния. [14]. Ширина запрещенной зоны нанокристаллического Si увеличивается на 0.4–0.5 эВ.

Однако, электронная структура системы SiO<sub>2</sub> с нанокристаллами Si и ее зависимость от размеров нанокристаллических фаз до конца не изучены, что касается пленок MgO, подобные исследования практически не проводились.

Данная работа посвящена изучению состава, структуры и электронных свойств наноразмерных структур, образующихся в поверхностном слое MgO при бомбардировке ионами Ag<sup>+</sup>.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использованы как монокристаллические, так и аморфные пленки MgO. Основные исследования проводились в аморфных пленках, полученных методом термического окисления. Термическое окисление в условиях высокого вакуума осуществлялось следующим образом: в экспериментальный прибор, откаченный до вакуума  $P = 10^{-7}$  Па, напускали кислород до давления  $P = 10^{-3}$  Па и образец Mg нагревался до 1200 К. Этим методом получены пленки MgO толщиной 100–500 Å. Окисление поверхности Mg проводи-

лось при температуре  $T = 1000$  К. Были получены пленки MgO/Mg толщиной от  $\sim 150\text{--}200$  Å.

Ионная бомбардировка, исследования состава, профилей распределения атомов по глубине и электронной структуры проводились в одном и том же сверхвысоковакуумном приборе, состоящем из двух смежных камер. Принцип получения ионов  $\text{Ar}^+$  основан на ионизации атомов (молекул) при столкновении их с быстрыми электронами. Аргон в прибор напускался через цельнометаллический натекатель. Ионный источник работал при давлении аргона  $\sim 10^{-2}$  Па, при этом в измерительной части прибора давление не превышало  $\sim 10^{-6}$  Па. Плотность тока ионов составляла  $(1\text{--}10) \times 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>. Диаметр пучка ионов в мишени лежал в пределах 1.5–2 мм. Перед ионной имплантацией поверхность MgO очищались прогревом до  $T = 800$  К в течение  $\sim 10$  ч и кратковременным (импульсным) прогревом до  $T = 1200$  К.

Лазерный отжиг проводился с помощью твердотельного ( $\text{Nd}^{3+}$ ) импульсного лазера типа ЛТИ-403. Этот лазер имеет следующие параметры: длина волны составляет 1.06 мкм и 0.53 мкм (вторая гармоника), длительность импульсов на полувысоте – 10–50 нс, плотность энергии импульса на поверхности образца – 0.1–0.3 Дж · см<sup>-2</sup>, частота повторения импульсов – 1–50 Гц, нестабильность энергий импульса – 3–5%. Лазерные лучи направлялись на поверхность мишени через кварцевое окошко [15].

Элементный и химический состав исследуемых образцов определялся методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Погрешность при определении концентрации атомов составляла  $\sim 5\text{--}8$  ат. %. Для определения профиля распределения примесей по глубине проводился послойный оже-анализ, путем распыления поверхности образца ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 3 кэВ при угле падения  $\sim 85^\circ$  относительно нормали, скорость травления составляла  $\sim (5 \pm 1)$  Å/мин.

Электронные состояния поверхности исследовались с использованием методов спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС). Источником фотонов служила стандартная ртутная и газоразрядная водородная лампы [15]. РЭМ-изображения получали на стандартной установке типа SUPRA – 40, а АСМ-изображения – на установке типа ХЕ-200.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ) аморфной пленки MgO, полученные после бомбардировки ионами  $\text{Ar}^+$  с  $E_0 = 1$  кэВ разными дозами. Чтобы получить информацию только о поверхностных слоях толщиной 5–10 Å, эти спектры по-

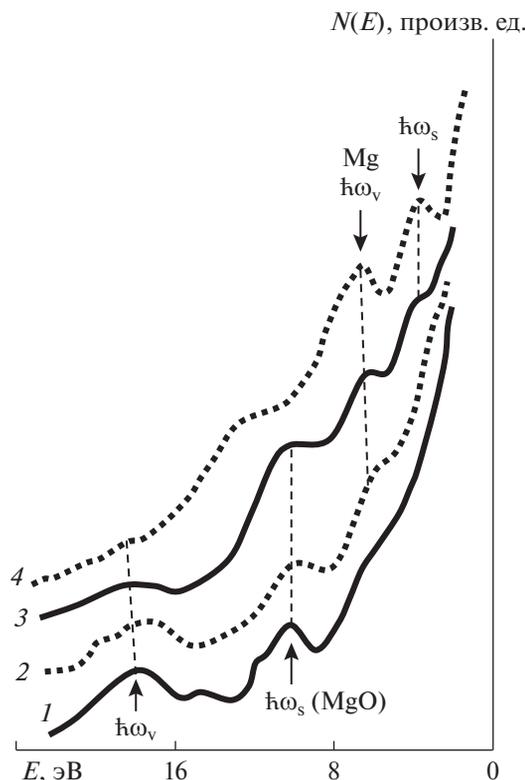


Рис. 1. Спектры ХПЭЭ для MgO, имплантированного ионами  $\text{Ar}^+$  с  $E_0 = 1$  кэВ при  $D$ , см<sup>-2</sup>: 1 – 0; 2 –  $10^{15}$ ; 3 –  $6 \times 10^{15}$ ; 4 –  $4 \times 10^{16}$ .

лучали при малых энергиях ( $E_p = 100$  эВ). При анализе спектров рассматривали поведение пиков поверхностных ( $\hbar\omega_s$ ) и объемных ( $\hbar\omega_v$ ) плазменных колебаний MgO и Mg (для MgO:  $\hbar\omega_s = 10.5$  эВ,  $\hbar\omega_v = 17$  эВ, для Mg:  $\hbar\omega_s = 3.8$  эВ,  $\hbar\omega_v = 6.2$  эВ). Бомбардировка ионами  $\text{Ar}^+$  приводила к изменению интенсивности и положения пиков спектра ХПЭЭ. Совместный анализ с результатами ОЭС показал, что это обусловлено с разрывом связи Mg–O и появлением на поверхности атомов свободного Mg. Уже при  $D = 10^{15}$  см<sup>-2</sup> формируются кластерные участки магния, которые образуют связи типа Mg–Mg, а атомы (молекулы) кислорода из этих участков практически полностью распыляются. С дальнейшим ростом дозы облучения наблюдается уменьшение интенсивности пиков  $\hbar\omega_v$  и  $\hbar\omega_s$  окиси магния, появление и увеличение интенсивности пиков плазменных колебаний, характерных для Mg. Увеличение последних эквивалентно увеличению поверхностной концентрации Mg. Эти изменения происходят до  $D = (4\text{--}6) \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Дальнейшее увеличение  $D$  не приводит к заметному изменению спектра ХПЭЭ. Как видно из РЭМ и АСМ-изображений поверхности, приведенных на рис. 2а, 2б, при  $D = 10^{15}$  см<sup>-2</sup> поверхностные размеры кластерных участков Mg составляют 50–100 нм

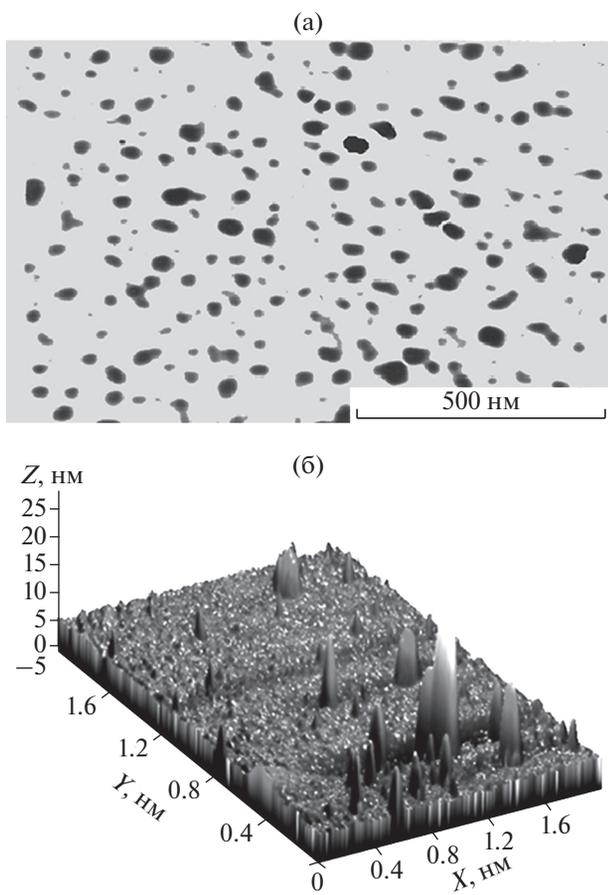


Рис. 2. РЭМ и АСМ-изображения поверхности Mg/MgO.

(рис. 2а), а их высота – 20–25 нм (рис. 2б). С ростом дозы облучения поверхностные размеры этих участков увеличиваются и при  $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  поверхность MgO полностью покрывается атомами Mg. При этом поверхность становится более гладкой и ее шероховатость не превышает 0.5–1 нм.

На рис. 3 приведены изменения интенсивности оже-пика  $L_{23}VV\text{Mg}$  по глубине MgO (профили распределения атомов) после бомбардировки ионами  $\text{Ar}^+$  с  $E_0 = 1 \text{ кэВ}$  при дозе насыщения  $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  при разных условиях отжига (оже-пик Mg в соединении MgO не учитывается). После прогрева при  $T = 1100 \text{ К}$  образуется однородный слой Mg с толщиной 5–6 Å. На границе Mg–MgO появляется переходной слой с толщиной ~20–25 Å, что в 4–5 раз больше толщины слоя Mg. В случае лазерного отжига с плотностью энергии  $W = 3.2 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$  толщина слоя Mg уве-

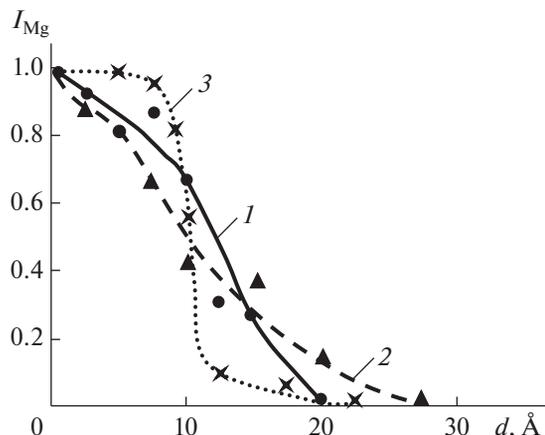


Рис. 3. Изменение интенсивности оже-пика Mg  $L_{23}VV$  ( $E = 46 \text{ эВ}$ ) по глубине для MgO, бомбардированного ионами  $\text{Ar}^+$  с  $E_0 = 1 \text{ кэВ}$  и  $D = 8 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ : 1 – после бомбардировки, 2 – после отжига при  $T = 1100 \text{ К}$ , 3 – после лазерного отжига при  $W = 3.2 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$  и дополнительного кратковременного отжига при  $T = 1000 \text{ К}$ .

личивается до 8–10 Å, а глубина переходного слоя резко сужается и не превышает 5–10 Å. Однако при этой оптимальной плотности энергии лазерного отжига не наблюдается полной однородности по глубине слоя Mg. Поэтому после лазерного отжига проводили кратковременный прогрев при  $T = 1000\text{--}1100 \text{ К}$ . Дальнейший рост  $W$  приводит к испарению Mg с поверхности. Во всех случаях структура пленки Mg была близка к аморфной.

Методом УФЭС определены параметры энергетических зон MgO и нанопленки Mg (табл. 1):  $E_v$  – потолок валентной зоны,  $E_F$  – положение уровня Ферми,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $\chi$  – сродство к электрону. На основе данных таблицы построена примерная энергетическая диаграмма нанопленочной системы Mg/MgO (рис. 4).

Увеличивая энергию ионов до 5 кэВ можно увеличить толщину пленки Mg до 15–20 Å. Дальнейшее увеличение энергии ионов приводит к интенсивной десорбции Mg с поверхностного слоя. Изменяя угол падения бомбардирующих ионов можно в определенных пределах регулировать эффективности распыления кислорода и толщину пленки магния. Анализ показывает, что для получения однородных пленок Mg наиболее оптимальными режимами ионной имплантации являются: энергия  $E_0 = 1\text{--}5 \text{ кэВ}$ , доза  $D = 8 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , угол падения ионов  $\alpha = 0^\circ\text{--}10^\circ$  относительно нормали. Во всех случаях после бомбардировки требуется

Таблица 1. Параметры энергетических зон MgO и нанопленки Mg

Пленки	Толщина, Å	$E_v$ , эВ	$E_F$ , эВ	$E_g$ , эВ	$\chi$ , эВ
Mg	15–20	2.6	2.6	0	2.6
MgO	200	8.2	2.8	7.2	1.0

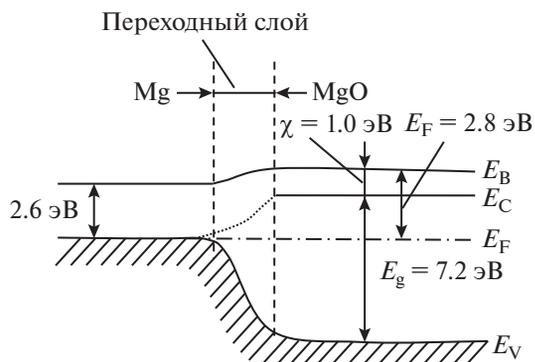


Рис. 4. Энергетическая диаграмма нанопленочной системы Mg/MgO.

дополнительный отжиг. Отметим, что в случае монокристаллического MgO/Mg получена эпитаксиальная система типа Mg–MgO. Отжиг при оптимальной температуре в случае монокристаллов способствует кристаллизации поверхности и отжигу дефектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, низкоэнергетическая высокодозная бомбардировка ионов Ar<sup>+</sup> в MgO в сочетании с отжигом позволяет создать нанопленочные многослойные структуры типа Mg–MgO–Mg. Варьируя энергию ионов в пределах от 1 до 5 кэВ можно получить слой Mg толщиной от 1 до 2 нм. Полученные результаты могут использоваться при создании МДП-структур, наноконтактов и барьерных слоев на поверхности полупроводниковых и диэлектрических пленок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьев М.С., Буров А.В., Егоров В.К., Лучников П.А., Чучева Г.В. // Вестник науки Сибири. 2012. № 1(2). С. 126.

2. Булл П., Неврейтил Дж.Д., Оуэттинг Ф.Л., О'Харе П.А.Г. // Бюллетень МАГАТЭ. Т. 24. № 3. С. 29.  
 3. Zeyneb C., Sema E., Sabriye Y. // Environmental Progress & Sustainable Energy. 2012. V. 31. № 4. P. 536. <https://doi.org/10.1002/ep.10575>  
 4. Лифшиц В.Г. Электронная спектроскопия и атомные процессы на поверхности кремния. М.: Наука, 1985. 200 с.  
 5. Hezel R., Lieske N. // J. Appl. Phys. 1980. V. 5. № 51. P. 2566. <https://doi.org/10.1063/1.327981>  
 6. Johannessen J.S., Spicer W.E., Strausser Y.E. // Physica Scripta. 1979. V. 19. P. 355.  
 7. Müller M. Electronic structure of ferromagnet-insulator interfaces: Fe/MgO and Co/MgO. Forschungszentrum Jülich GmbH. Zentraibibliothek: Verlag, 2007. 98 p.  
 8. Wang S., Wang Y., Ramasse Q., Fan Zh. // Metallurgical and Materials Transactions A. 2020. V. 51(6). P. 2957.  
 9. Шварц К.К., Экманис Ю.А. Диэлектрические материалы: радиационные процессы и радиационная стойкость. Рига: Зинатне, 1989. 187 с.  
 10. Болтаев Х.Х., Содикжанов Ж.Ш., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 12. С. 1884.  
 11. Эргашов Ё.С., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 4. С. 104. <https://doi.org/10.7868/S0207352817040084>  
 12. Ташмухамедова Д.А., Юсупжанова М.Б. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 12. С. 89. <https://doi.org/10.7868/S0207352816100231>  
 13. Умирзаков Б.Е., Ташатов А.К., Ташмухамедова Д.А., Нормурадов М.Т. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2004. № 12. С. 90.  
 14. Эргашов Ё.С., Ташмухамедова Д.А., Раббимов Э. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 4. С. 38. <https://doi.org/10.7868/S0207352815040083>  
 15. Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А. Электронная спектроскопия нанопленок и наноструктур, созданных ионной имплантацией. Ташкент: ТашГТУ, 2004. 147 с.

Formation of Nanodimensional Structures on MgO Film Surface under Bombardment by Low-Energy Ions

D. A. Tashmukhamedova<sup>1</sup> \*, M. B. Yusupjanova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tashkent State Technical University, Tashkent, 100095 Uzbekistan

\*e-mail: ftmet@mail.ru

By method of bombardment by ions Ar<sup>+</sup> on surface MgO/Mg are received nanofilms Mg with a thickness 1–2 nanometers. Analysis shows that for homogeneous Mg films to be produced the following more optimal parameters of ion implantation are used: energy  $E_0 = 1–5$  keV, dose  $D = 8 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>, incident angle relative to the normal  $\alpha = 0^\circ–10^\circ$ . The composition, electronic structure and morphology of a surface of investigated films are studied. At the Mg–MgO boundary there is a transition layer with the thickness ~20–25 Å which is 4–5 times greater than the Mg film thickness. For all the cases the Mg film structure was close to amorphous one. The approximate-power diagramme of system Mg/MgO is constructed. Received thin layers Mg are potentially suitable in creation of instrument structures of type metal–dielectric–semiconductor, nanosized contacts and barrier layers on a surface of semiconductor and dielectric films.

**Keywords:** thin films, auger-peak, electronic structure, dose, ion implantation, annealing, crystal structure, composition.

УДК 538.91,538.971,539.419

## ВЛИЯНИЕ ОБРАТИМОГО ВОДОРОДНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ ДИФФУЗИОННЫХ ФИЛЬТРОВ-МЕМБРАН

© 2021 г. О. В. Акимова<sup>а</sup>, \*, И. С. Терешина<sup>а</sup>, Т. П. Каминская<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, 119991 Россия

\*e-mail: akimova@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 14.01.2021 г.

После доработки 28.02.2021 г.

Принята к публикации 02.03.2021 г.

Проведены исследования поверхности диффузионных фильтров-мембран из сплава Pd–5.3 ат. %–In–0.5 ат. % Ru методом атомно-силовой микроскопии. Мембранный сплав востребован в процессах сепарации водорода высокой степени чистоты, поэтому в работе исследована поверхность мембран до гидрирования и после него. До гидрирования определена относительно гладкая поверхность мембранного фильтра и установлено наличие в ее структуре микрообластей локального повышения твердости, окруженных значительной дислокационной плотностью. Установлено, что обратимое легирование мембранного сплава водородом (как из газовой фазы, так и электрохимическим методом) не устранило наличия подобных областей. В обоих случаях выявлено диспергирование структуры поверхности диффузионных фильтров-мембран, но большая степень изменения состояния гладкости поверхности определена при электрохимическом методе обратимого легирования водородом.

**Ключевые слова:** поверхность, мембранные сплавы на основе палладия, водород, атомно-силовая микроскопия.

**DOI:** 10.31857/S1028096021100022

### ВВЕДЕНИЕ

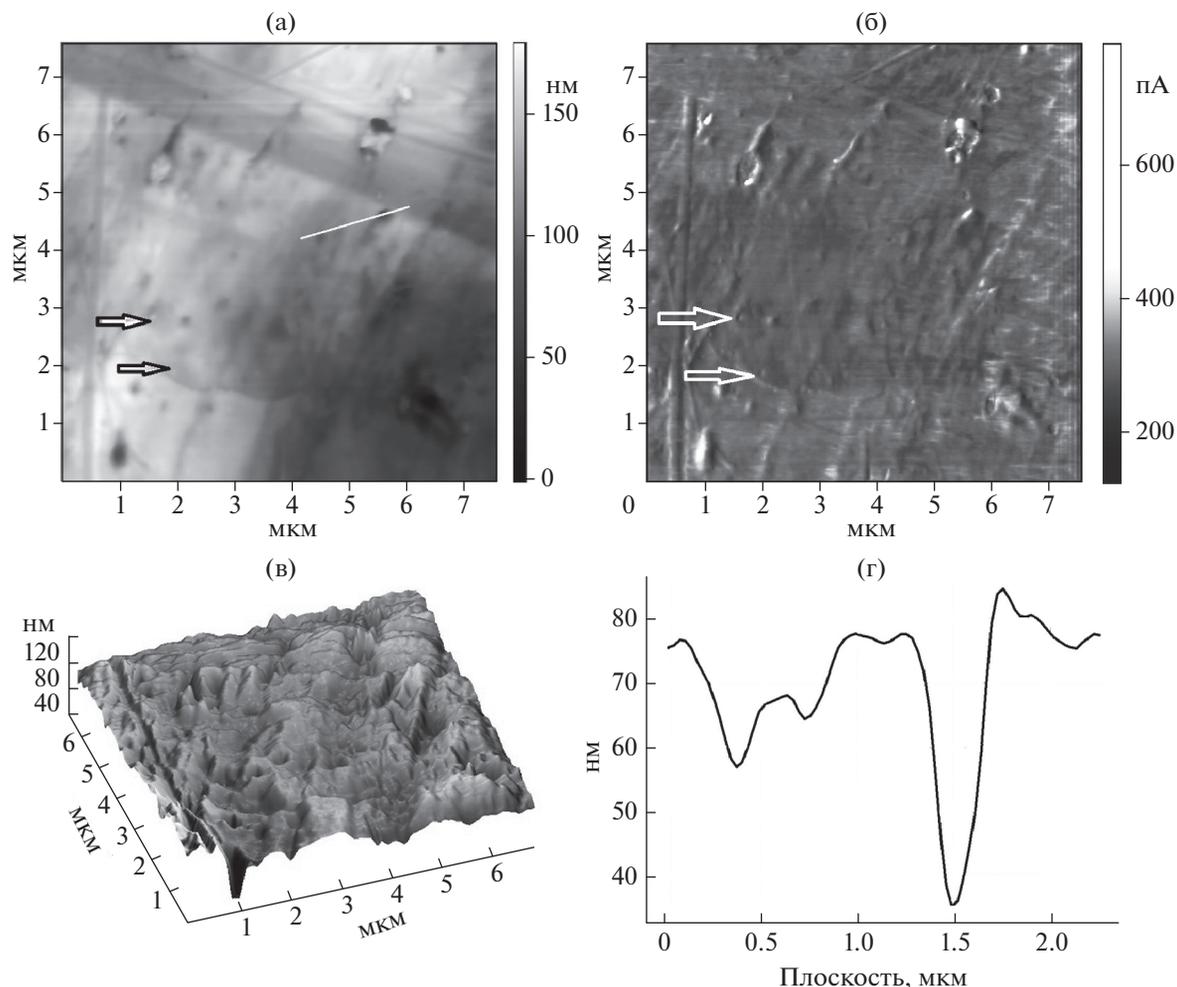
Известно, что обратимое легирование водородом металлических систем может привести к изменениям их структурно-чувствительных свойств, зарождению и развитию дефектов различной этиологии [1–3]. В этом аспекте исследования поверхности диффузионных фильтров-мембран, востребованных в процессах сепарации водорода высокой степени чистоты [4], имеют особое значение, так как обеспечивают расширение экспериментальной базы данных о процессах, происходящих в гидрированных металлических системах, и способствуют развитию технологически безопасного производства водорода.

Мембранный сплав Pd–5.3 ат. %–In–0.5 ат. % Ru разработан и выполнен из материалов высокой степени чистоты исследовательской группой Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ РАН) [4].

Цель настоящей работы состояла в получении сведений об изменениях дефектной структуры и упругих полей деформаций поверхности металлических мембран, работающих в агрессивных газовых средах [4], а также в углублении понимания процессов транспортировки атомов водорода в металлических системах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования методом атомной силовой микроскопии (АСМ) проведены на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) “Smena-A” (платформа “Solver” производства ЗАО НТ-МДТ, Россия) с применением стандартных кремниевых кантилеверов HA\_NC ETALON длиной 80–110 мкм с резонансными частотами 130–250 кГц и радиусом закругления острия менее 10 нм. АСМ-изображения поверхности мембранного сплава Pd–5.3 ат. %–In–0.5 ат. % Ru получены до и после его обратимого водородного легирования, которое проводилось из газовой фазы при температуре 300°C и давлении 16 атм. в установке типа Сивертса и электролитическим методом (электролит – 4%-водный раствор NaCl) при плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup>. Информация о поверхности получена в контактной (рис. 1, 2) и полуконтактной моде (рис. 3). Отображение топографии поверхности в АСМ связано с использованием резонансных колебаний кантилевера [5]. В контактной моде кантилевер механически взаимодействует с поверхностью образца, и на изменение его фазы колебаний существенно влияет локальная жесткость поверхности. Но такое взаимодействие возможно лишь при очень гладкой поверх-



**Рис. 1.** АСМ-изображение поверхности мембранного сплава Pd–5.3 ат. %–In–0.5 ат. % Ru в исходном состоянии: а – 2D-вид поверхности в амплитудном контрасте; б – 2D-вид поверхности, полученный методом ЛС; в – 3D-вид поверхности сплава на площади в 49 мкм<sup>2</sup>; г – глубина воронок на поверхности.

ности, в противном случае приходится переходить к исследованиям в полуконтактной моде. Обработывались АСМ-изображения программными средствами визуализации и анализа Nova 873.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

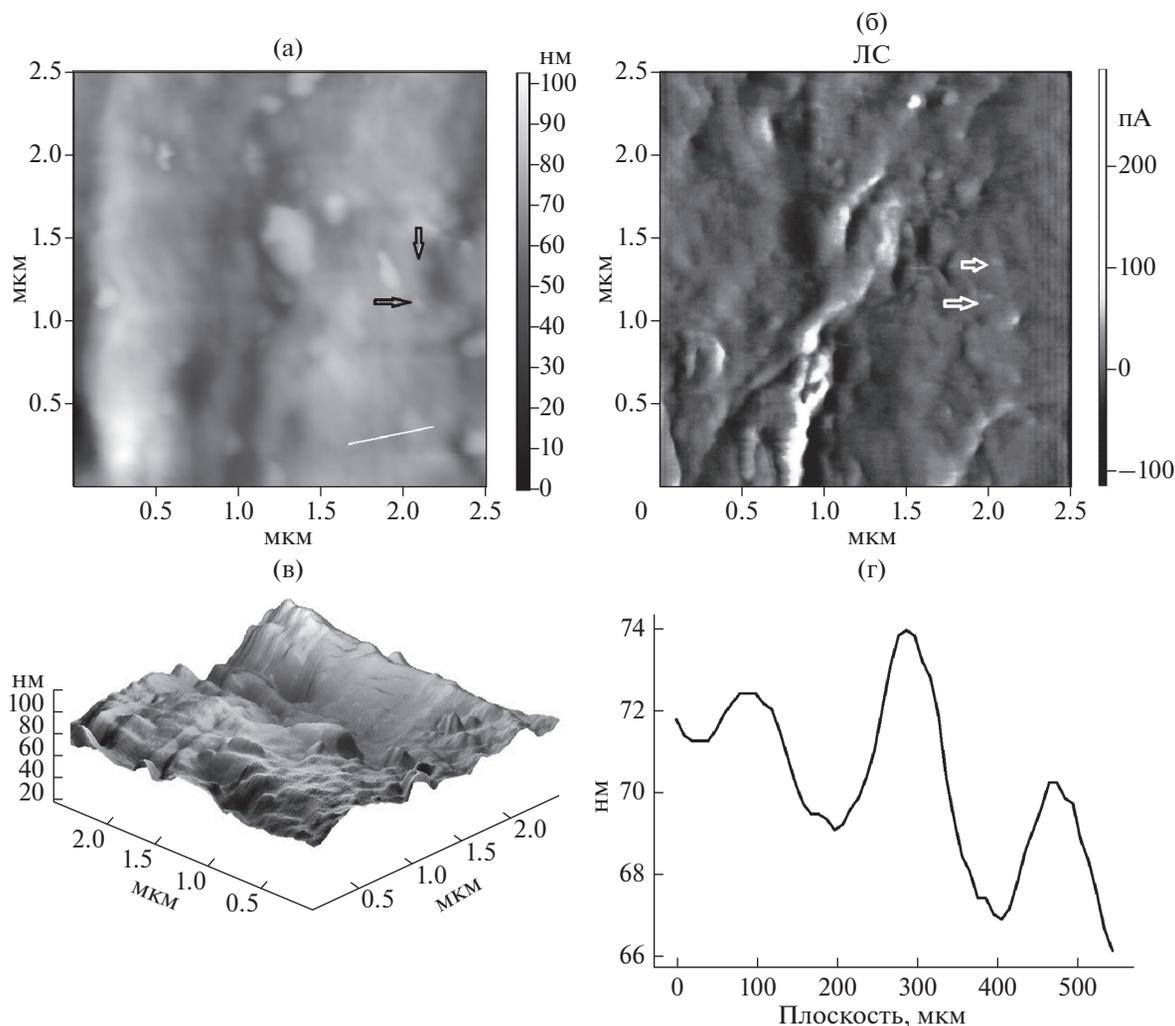
Особенности топологии поверхности мембран до обратимого легирования водородом показаны на рис. 1. Высоте каждой точки поверхности на 2D-амплитудном снимке ставится в соответствие цвет визуализации (в нашем случае оттенки серого, рис. 1а, шкала оси соответствия справа).

Выявление петель Орована [6] на снимках поверхности (рис. 1а, 1б) означает наличие в материале элементов повышенной твердости, по сравнению с основной фазой. Дифракционный контраст выделил изгибный контур и повышенную дислокационную плотность, окружающую эти локальные выделения, два из которых отме-

чены темными стрелками на рис. 1а и светлыми на рис. 1б. Определено, что наиболее часто эти выделения имеют диаметр 100 нм. В верхней части снимка, выполненного в контактной моде методом латеральных сил (ЛС), наблюдаем каналы деформаций с плотной укладкой практически равноосных элементов, диаметр которых составил 200 нм.

Как следует из 3D-изображения поверхности (рис. 1в), максимальная высота пологих выступов и максимальная глубина воронок не превышают 40 нм (рис. 1в, 1г). Соотношение количества глубоких воронок (40 нм) по отношению к неглубоким (15 нм) составляет 1 : 10 на площади в 49 мкм<sup>2</sup> (рис. 1а). Глубина воронок определена методом секущей плоскости (рис. 1г).

В табл. 1 приведены параметры структурно-фазового состояния сплава перед гидрированием, полученные методом рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излуче-



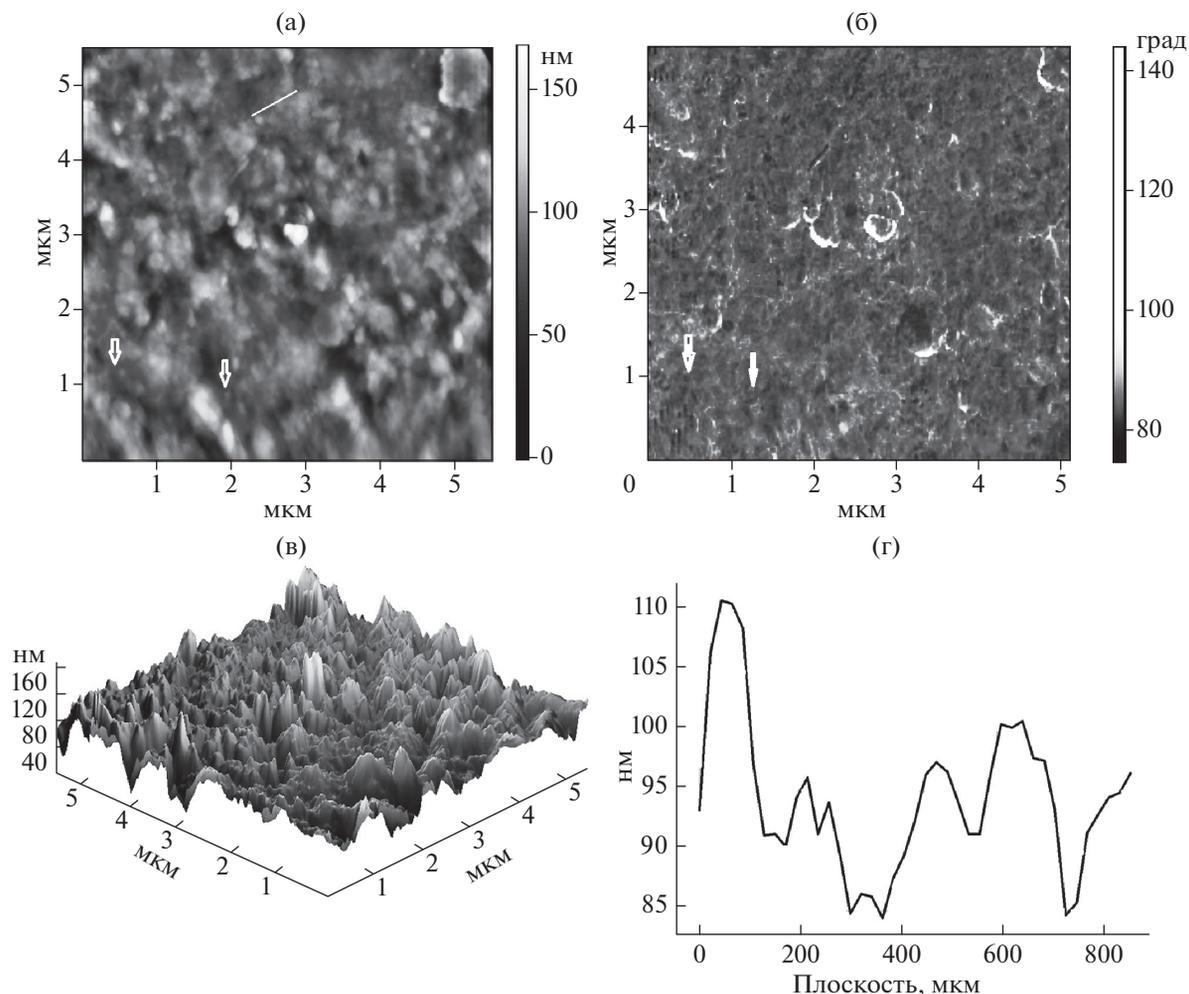
**Рис. 2.** АСМ-изображения поверхности мембранного сплава Pd–5.3 ат. %–In–0.5 ат. % Ru, гидрированного из газовой фазы: а – 2D-вид поверхности в амплитудном контрасте; б – 2D-вид поверхности, полученный методом ЛС; в – 3D-вид поверхности сплава на площади в 6 мкм<sup>2</sup>; г – вид по плоскости сечения.

ния [7, 8] на станции рентгеноструктурного анализа Курчатовского научно-исследовательского центра [9]. Установлено наличие основной фазы с гранцентрированной элементарной ячейкой (ГЦК), параметр которой  $0.3908 \pm 0.0001$  нм. Также выявлены фазы малой объемной доли, до 5%, с частично когерентными к основной фазе границами и увеличенным параметром ячейки:  $0.4047 \pm \pm 0.0022$  нм. Различие объемов элементарных ячеек фаз составляет 10%. Параметр дополнительной фазы свидетельствует об обогащении ее индием, который является расширяющим кристаллическую решетку палладия элементом легирования. Различие размеров атомов палладия и индия составляет 19% (табл. 2). Размеры атомов палладия и рутения имеют близкие значения (табл. 2) [10], несоответствие порядка 2%.

В структуре определено и наличие доменов сверхструктурного упорядочения [7], на форми-

рование и развитие которых могли оказать влияние дополнительные (помимо размерного несоответствия атомов) факторы различия компонент сплава (табл. 2): температура плавления, температура Дебая, электроотрицательность (по Полингу [11]). Эти факторы, как правило, обуславливают диспергирование зерен металла-растворителя [12, 13] и упрочняют сплав интерметаллидными включениями [10–13].

Полагаем, что АСМ-изображения поверхности мембраны перед гидрированием (рис. 1а, 1б) подтвердили наличие в сплаве областей сверхструктурного упорядочения, выявленных ранее рентгеновскими методами с использованием синхротронного излучения [7, 8]. Наличие таких доменов в мембранном сплаве означает, что квазиоднородное распределение атомов сплава по узлам кристаллической решетки испытывает пространственно-периодическую модуляцию, и



**Рис. 3.** АСМ-изображения поверхности мембранного сплава Pd–5.3 ат. %–In–0.5 ат. % Ru, гидрированного электролитически: а – 2D-вид поверхности в амплитудном контрасте; б – 2D-вид поверхности в фазовом контрасте; в – 3D-визуализация поверхности сплава на площади в 10 мкм<sup>2</sup>; г – вид по плоскости сечения.

воздействие водорода при обратимом легировании мембран усилит потерю устойчивости твердого раствора относительно образования статических концентрационных волн [14].

После обратимого водородного легирования материала из газовой фазы [7] АСМ-изображения поверхности показаны на рис. 2, в случае легирования электрохимическим методом [15] – на рис. 3. Водород в структуру в обоих случаях входил при близких давлениях: 16 и 17 атм. соответственно.

Металлические системы Pd–In–Ru–H после гидрирования как из газовой фазы, так и электролитического, находились в двухфазной области несмешиваемости ( $\beta + \alpha$ ) ( $\beta$ -гидрид водорода в сплавах палладия,  $\alpha$ -разбавленный твердый раствор [16]). После гидрирования содержание водорода в  $\beta$ -фазах мембран по отношению к атомам металлов сформировалось близкое: до 0.37 и 0.36 долей для областей когерентного рассеяния по кристаллографическому направлению  $\langle 100 \rangle$ .

**Таблица 1.** Параметры фазового состояния мембран до гидрирования, определенные структурными отражениями при рентгенографическом методе исследования [7]

Соединение	$a$ , нм	$V$ , нм <sup>3</sup> ( $\pm 0.0001$ )	$\langle D_{100} \rangle$ , нм	$\langle D_{111} \rangle$ , нм	$\rho_{100}$ , $\times 10^{11}$ см <sup>-2</sup>	$\rho_{111}$ , $\times 10^{11}$ см <sup>-2</sup>
Pd–5.3 ат. %–In–0.5 ат. % Ru	$0.3908 \pm 0.0001$	0.0597	26	34	2.9	2.4
Pd–5.3 ат. %–In–0.5 ат. % Ru <sub>доп</sub>	$0.4047 \pm 0.0022$	0.0663	20	10	7.7	28

**Таблица 2.** Характеристики химических элементов сплава Pd–5.3 ат. %–In–0.5 ат. % Ru

Химический элемент	$T_{\text{плавл.}}^{\circ}\text{C}$	$\Theta_{\text{Дебая}}, \text{K}$	Электроотрицательность (по Полингу)	Тип элементарной ячейки	Размер атома, Å
Ru	2334	600	2.20	Гексагональная	1.34
Pd	1554	274	2.20	ГЦК	1.37
In	156.6	129	1.78	Тетрагональная	1.66

Количество  $\beta$  фазы для гидрирования составило: из газовой среды 96% [7] и 98% для электрохимического гидрирования [15].

После обратимого гидрирования из газовой фазы поверхность мембраны стала существенно более рельефной (рис. 2) в сравнении с ее исходным состоянием (рис. 1) и с поверхностью мембраны, прошедшей электролитическое гидрирование (рис. 3). Установлено сохранение в прошедшей водородное воздействие структуре областей, отличных по показателям прочности и твердости от матрицы сплава (отмечены стрелками на рис. 2 (а, б)). Значительный изгиб поверхности при гидрировании из газовой фазы заметен и на секущей плоскости (рис. 2г), свидетельствующей о диспергировании структуры поверхности сплава. Размер блоков субструктуры уменьшился до 100 нм и прошло “залечивание” неглубоких (15 нм) воронок, наблюдавшихся в исходном состоянии материала (рис. 1в, 1г) до 3 нм.

Электролитическое обратимое гидрирование также не устранило наличие областей дальнего упорядочения атомов сплава (рис. 3а, 3б) и способствовало диспергированию структуры, уменьшив размер блоков до 40–100 нм (рис. 3в, 3г). Условия водородного воздействия повлияли на образование микрограней (фасеток) и появление дополнительных дефектов в виде кластеров (рис. 3в).

Следует отметить большую степень нанодиспергирования поверхности мембраны, прошедшей электролитическое гидрирование (рис. 3). Полученный результат выявляет дополнительные деформационные процессы, обусловленные направленным потоком водорода в металле.

В обоих случаях обратимого легирования сплава водородом следует отметить отсутствие декогезии и флекинга на поверхности. Эти проявления обратимого водородного легирования были выявлены для поверхности диффузионных фильтров из другого мембранного сплава на основе палладия, Pd–9.2 ат. % Y [17], при аналогичном режиме гидрирования из газовой фазы. Полученный результат подтверждает высокую пластичность мембранного сплава Pd–5.3 ат. %–In–0.5 ат. % Ru [4].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное АСМ-исследование показало отсутствие декогезии и флекинга на поверхности мембранного сплава Pd–5.3 ат. %–In–0.5 ат. % Ru при обратимом легировании водородом как из газовой фазы, так и при направленном электрохимическом.

Установлены интенсивная пластическая деформация и диспергирование структуры поверхности диффузионных фильтров-мембран под влиянием водорода.

Выявлены отличия деформации поверхности мембранного сплава при направленном (электрохимическом) гидрировании по сравнению с деформацией при гидрировании из газовой фазы.

Определено наличие в структуре поверхности сплава микрообластей локального повышения твердости и установлено, что обратимое легирование водородом не устраняет их наличия.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность научно-исследовательской группе ИМЕТ РАН за предоставленные для исследований образцы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tiegel M.C., Martin M.L., Lehmborg A.K., Deutes M., Borchers C., Kirchheim R. // *Acta Materialia*. 2016. V. 115. P. 24.
2. Belyaev A.K., Polyanskiy V.A., Yakovlev Y.A. // *Acta Mechanica*. 2012. V. 223. P. 1611.
3. Wagner S., Pundt A. // *AIMS Materials Science*. 2020. V. 7. № 4. P. 399.
4. Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R. // *Platinum Metals Rev.* 2011. V. 55. № 1. P. 3.
5. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Н. Новгород: Ин-т физики микроструктур РАН, 2004. 110 с.
6. Венгреневич Р.Д., Москалюк А.В., Ярема С.В. // *Физика твердого тела*. 2007. Т. 49. Вып. 1. С. 13.
7. Akimova O.V., Svetogorov R.D. *Materials Today: Proceedings*. 2021. V. 38 (4). P. 1416. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.117>
8. Akimova O.V., Veligzhanin A.A. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2018. № 9(6). P. 741.
9. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // *Crystal Research and Technologies*. 2020. V. 55. № 5.

- P. 1900184.  
<https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
10. Вол А.Е., Каган И.К. // Структура и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1976. Т. 3. С. 743.
  11. Филиппов Г.Г., Горбунов А.И. // Российский химический журн. 1995. Т. 39. Вып. 2. С. 39.
  12. Ning Y. // Platinum Metals Review. 2002. V. 46. № 3. P. 106.
  13. Ning Y. // Gold Bulletin. 2005. V. 38. № 1. P. 3.
  14. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Изд-во Наука, 1967. 338 с.
  15. Avdyukhina V.M., Akimova O.V., Levin I.S., Revkevich G.P. // Russian Metallurgy (Metally). 2011. № 7. P. 646.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029511070032>
  16. Алефельд Г., Фелькл И. Водород в металлах. М.: Мир, 1981. 430 с.
  17. Акимова О.В., Велигжанин А.А., Светогоров Р.Д. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 9. С. 3.  
<https://doi.org/10.31857/S1028096020090022>

## Influence of a Reversible Hydrogen Alloying on the Surface of the Diffusion Filters-Membranes

O. V. Akimova<sup>1,\*</sup>, I. S. Tereshina<sup>1</sup>, T. P. Kaminskaya<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: [akimova@physics.msu.ru](mailto:akimova@physics.msu.ru)

In this paper the surface of diffusion filter membranes of alloy Pd–5.3 at. %–In–0.5 at. % Ru is studied by atomic force microscopy. This alloy is in demand in the diffusion separation processes of high-purity hydrogen. The membranes surface was studied before and after hydrogenation. Prior before hydrogenation, it was determined that the surface structure of the membrane alloy contains regions of local increase in hardness. These regions are surrounded by a significant dislocation density. It was found that the reversible doping with hydrogen of the membrane alloy both from the gas phase and by the electrochemical method did not eliminate the presence of such regions. The dispersion of the surface structure of diffusion filter membranes was revealed and a large degree of surface changes was determined during electrochemical hydrogenation compared to gas-phase hydrogenation.

**Keywords:** surface, palladium-based membrane alloys, hydrogen, atomic force microscopy.

УДК 541.64:539.2

## ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ ГРАНИЧНОГО СЛОЯ СВЯЗУЮЩЕГО ОТ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

© 2021 г. Г. В. Козлов<sup>а</sup>, И. В. Долбин<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,  
Нальчик, 360004 Россия

\*e-mail: i\_dolbin@mail.ru

Поступила в редакцию 02.02.2021 г.

После доработки 22.04.2021 г.

Принята к публикации 25.04.2021 г.

Исследована взаимосвязь прочности граничного слоя и структуры поверхности наполнителя для суспензий углеродных волокон в растворе эпоксидной смолы с применением представлений фрактального анализа. Показано, что повышение фрактальной размерности поверхности волокон приводит к росту площади контакта компонент исследуемых суспензий. Предел текучести для суспензий зависит от размера частиц нанонаполнителя и увеличивается по мере снижения этого размера. В случае наночастиц наблюдается существенный рост межфазных взаимодействий, трактуемый как эффект наноадгезии. Предложенная модель позволяет прогнозировать уровень межфазной адгезии твердофазных композитов по результатам, полученным для суспензий.

**Ключевые слова:** суспензия, эпоксидная смола, углеродное волокно, межфазная адгезия, поверхность, структура, площадь контакта.

DOI: 10.31857/S1028096021100101

### ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействия полимерная матрица–нано-наполнитель оказывают существенное влияние на свойства полимерных композитов [1]. Так, авторы работы [2] показали, что для увеличения модуля упругости композитов  $E_k$  относительно этого же показателя для матричного полимера  $E_m$  требуется достаточно высокий уровень межфазной адгезии, а ее отсутствие приводит к условию  $E_k < E_m$ , нежелательному для практического применения композитов. В рамках общего постулата [3], заключающегося в том, что любое свойство полимерных материалов определяет их структурные характеристики, представляется очевидным, что структура поверхности наполнителя в полимерных композитах должна видоизменять структуру связующего на границе их раздела, что определяет, как структуру и свойства граничных слоев, так и свойства полимерных композитов в целом [1]. В настоящее время наиболее строго и точно структуру твердого тела можно охарактеризовать с помощью ее фрактальной размерности, которая дает распределение элементов структуры в пространстве [4]. Широкое распространение фрактального анализа для описания структуры полимерных композитов [5] обусловлено объективным фактором: большинство естественных и искусственных твердых тел обладают фрактальными свойствами [6].

Целью настоящей работы является исследование свойств граничного слоя как функции структурного состояния поверхности наполнителя (углеродных волокон) [7] с привлечением представлений фрактального анализа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны углеродные волокна (УВ) отечественного производства: Элур-0.08П, ЛУП-0.1, ЛУ-3 и ВМН-4. Их использовали в виде “непрерывных” образцов, а также в виде дискретных волокон, которые получали измельчением в шаровой мельнице с последующим просеиванием с коэффициентом вариации длины 25–32% [7].

В качестве связующего использовали спирто-ацетоновый раствор смолы ЭД-20 с отвердителем аминного типа. Прочность граничных слоев растворов этого связующего определяли методом “капиллярной трубки”, измеряя в режиме фильтрации предел текучести  $P_T$ . Величину удельной поверхности  $S_u$  углеродных волокон определяли методом БЭТ по данным низкотемпературной адсорбции криптона на двух образцах, массой 1 г каждый. Площадь, занимаемую адсорбированной молекулой криптона, принимали равной  $0.185 \text{ нм}^2$ . Геометрическую поверхность волокон рассчитывали по данным измерений плотности и

Таблица 1. Физико-механические характеристики исследованных углеродных волокон

Наименование показателя	Углеродное волокно			
	ВМН-4	ЛУ-3	ЛУП-0.1	Элур-0.08П
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1700	1700	1720	1730
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	0.52	0.70	1.30	6.90
Диаметр, мкм	7.8	6.0	6.0	8.0
Геометрическая поверхность, м <sup>2</sup> /г	0.30	0.39	0.39	0.29
Фрактальная размерность поверхности волокна	2.06	2.07	2.15	2.38

эквивалентного диаметра (волокна ЛУ-3 и ЛУП-0.1 имеют бобовидную форму поперечного сечения) [7].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [8], фрактальную размерность поверхности  $d_n$  углеродного волокна можно определить с помощью соотношения:

$$S_u = K (r_b)^{d_n - d}, \quad (1)$$

где  $S_u$  – удельная поверхность волокна (м<sup>2</sup>/г),  $K$  – константа,  $r_b$  – радиус волокна (нм),  $d$  – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае  $d = 3$ ).

Величину коэффициента  $K$  можно определить с помощью уравнения (1), используя геометрическую или евклидову удельную поверхность и соответствующую ей евклидову  $S_u$  рассматриваемых углеродных волокон, что приводит к росту  $d_n$  в интервале 2.06–2.38 (табл. 1). Увеличение размерности  $d_n$  (грубо говоря, шероховатости поверхности волокон) влечет за собой рост площади контакта  $S_k$  между волокном и связующим. Для фрактальных поверхностей площадь контакта  $S_k^{\text{фр}}$  определяется следующим образом [9]:

$$S_k^{\text{фр}} = r_b^{d_n} a^{2 - d_n}, \quad (2)$$

где  $a$  – линейный масштаб, определяемый согласно соотношению [1]:

$$a = 0.02r_b. \quad (3)$$

На рис. 1 приведена зависимость площади контакта  $S_k$  для евклидовых поверхностей и  $S_k^{\text{фр}}$  для фрактальных как функция размерности  $d_n$  для исследуемых углеродных волокон. Как следует из приведенных графиков, изменение структуры поверхности волокна, характеризуемой ее размерностью  $d_n$ , приводит к существенному (более чем в 4 раза) росту площади контакта волокно–связующее  $S_k^{\text{фр}}$ . Следует ожидать, что этот эффект существенно изменит характеристики гранично-

го слоя в области контакта, например, предел текучести  $P_T$ . На рис. 2 приведена зависимость предела текучести граничного слоя  $P_T$  от площади контакта  $S_k^{\text{фр}}$  в логарифмических координатах для рассматриваемых систем. Как можно видеть, наблюдается линейное и достаточно сильное снижение  $P_T$  по мере роста  $S_k^{\text{фр}}$ , которое аналитически можно описать следующим эмпирическим уравнением:

$$P_T = 80.5 - 5.8 \ln S_k^{\text{фр}}, \text{ н/м}^2. \quad (4)$$

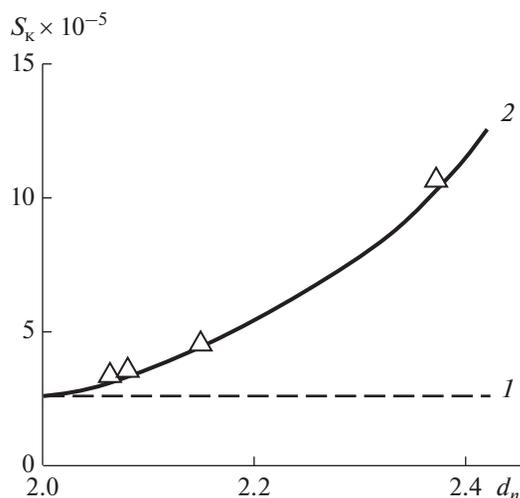
Отметим важный методологический аспект. Уравнение (4) имеет такую же функциональную форму, как и используемые для описания напряжения–сдвига в зоне контакта полимерная матрица–наполнитель  $\tau_k$  соотношения для твердофазных композитов [1]:

$$\tau_k = A - B \ln S_k^{\text{фр}}, \text{ МПа}, \quad (5)$$

где коэффициенты  $A$  и  $B$  являются функцией характеристик каждой конкретной системы. Это обстоятельство будет использовано далее.

Согласно уравнению (4) максимальное значение  $P_T = 8.29 \text{ н/м}^2$  достигается в случае евклидовой поверхности углеродного волокна или  $d_n = 2.0$ . Кроме того, уравнение (4) предсказывает, что для пористых поверхностей этих же волокон ( $d_n < 2.0$ ) величина  $P_T$  будет еще выше вследствие снижения фрактальной площади контакта  $S_k^{\text{фр}}$ .

На рис. 3 приведена зависимость предела текучести  $P_T$  от размера частиц наполнителя  $r_b$ , рассчитанная согласно уравнениям (2) и (4). Указанную зависимость можно разделить на три участка: а) при  $r_b \geq 3.0 \text{ мкм}$  наблюдается очень слабый рост  $P_T$  по мере снижения  $r_b$ , что соответствует интервалу размеров микрочастиц; б) в области от  $r_0 = 3.0 \text{ мкм}$  до  $r_b \approx 120 \text{ нм}$  указанный рост происходит гораздо быстрее (промежуточные размеры частиц наполнителя); в) при  $r_b \leq 120 \text{ нм}$  наблюдается очень сильный рост  $P_T$  при снижении  $r_b$ . Напомним, что указанная граничная величина  $r_b \approx 120 \text{ нм}$  хорошо согласуется с верхним граничным значе-



**Рис. 1.** Зависимость площади контакта волокно—связующее  $S_k$  от размерности поверхности волокна  $d_n$  для евклидовой (1) и фрактальной (2) поверхностей.

нием интервала наночастиц (хотя и достаточно условным), а именно:  $r_b = 100$  нм [10]. Следует указать, согласно уравнению (5), последний эффект определяется приблизительным критерием  $S_k^{\text{фр}} < 1.0$ , что приводит к изменению знака перед членом  $B \ln S_k^{\text{фр}}$  на противоположный, и при выполнении этого условия уравнение (5) можно записать следующим образом:

$$\tau_k = A + B \ln S_k^{\text{фр}}, \text{ МПа.} \quad (6)$$

Следовательно, указанный эффект резкого увеличения контактной прочности при  $r_b \leq 120$  нм, т.е. в интервале размеров наночастиц, является хорошо известным размерным эффектом адгезионных характеристик [11] или наноэффектом [1], который авторы [8] обозначили как наноадгезия.

Уравнение (4) по аналогии с формулой (5) можно переписать в следующей обобщенной форме:

$$P_T = C - D \ln S_k^{\text{фр}}, \text{ Па,} \quad (7)$$

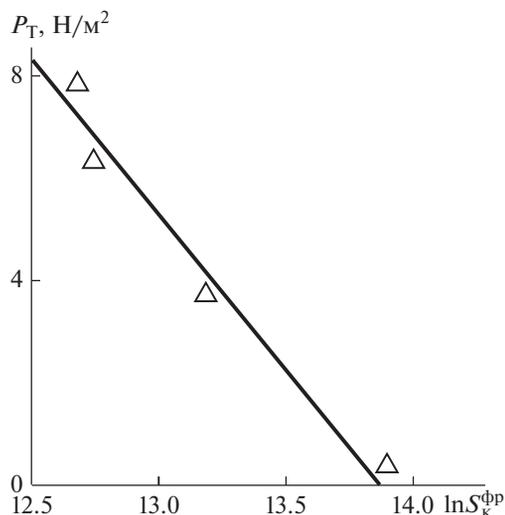
где  $C$  и  $D$  — коэффициенты, зависящие от характеристик конкретной системы.

Сочетание уравнений (5) и (7) позволяет получить следующую взаимосвязь параметров  $\tau_k$  и  $P_T$ :

$$\tau_k = \frac{B}{D}(P_T - C) + A, \quad (8)$$

где  $\tau_k$  дается в МПа, а  $P_T$  — в Па с целью упрощения математических действий.

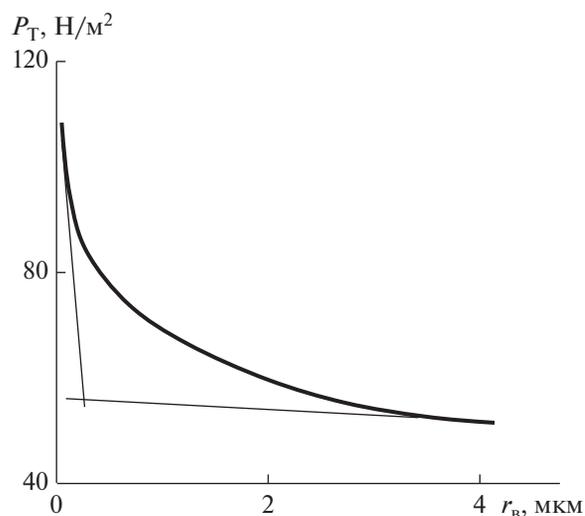
Оценки, согласно уравнению (8), для системы эпоксиполимер/углеродное волокно в предположении, что поведение суспензии этой системы подчиняется формуле (4), дают величины



**Рис. 2.** Зависимость предела текучести  $P_T$  от фрактальной площади контакта  $S_k^{\text{фр}}$  в логарифмических координатах для суспензий углеродных волокон.

$\tau_k = 125$ – $143$  МПа, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [1].

Уравнение (8) предполагает, что величину  $\tau_k$  для твердофазных композитов можно прогнозировать по результатам испытаний суспензий, используя значения  $P_T$ . Учитывая, что экспериментальные методики определения  $\tau_k$  достаточно сложны и трудоемки [12], приведенный метод позволяет избежать их и ограничиться теоретическим расчетом. Укажем также, что параметр  $\tau_k$  для адгезии полимерных пар описывается по существу аналогичным соотношением, в котором



**Рис. 3.** Зависимость предела текучести  $P_T$  от размера частиц наполнителя  $r_b$ , рассчитанная согласно уравнениям (2) и (4).

константы могут быть оценены теоретически, а это означает, что такой подход открывает возможность теоретического прогнозирования  $\tau_k$  и  $P_T$  в полном объеме [13].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предложена новая методика теоретической оценки прочности граничного слоя для суспензий “полимерный раствор–наполнитель” с использованием представлений фрактального анализа. Результаты настоящей работы продемонстрировали, что увеличение фрактальной размерности структуры поверхности углеродных волокон означает рост поверхности контакта волокно–связующее. Это обстоятельство определяет сильное (более чем в четыре раза) различие площадей указанного контакта для объектов одного размера с фрактальной и евклидовой поверхностями. Предел текучести суспензии снижается по мере роста поверхности контакта в рамках общих соотношений такого рода. Между контактной прочностью на сдвиг волокно–связующее и пределом текучести получено простое функциональное соотношение. Величина предела текучести является функцией размера частиц наполнителя и в случае наночастиц наблюдается сильный рост межфазных взаимодействий или эффект наноадгезии. Прочность на сдвиг исследуемого контакта демонстрирует сильный масштабный эффект, особенно в размерном интервале наночастиц. Предложенная модель позволяет прогнозировать уровень межфазной адгезии в твердофазных композитах по данным для полимерных суспензий.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Микитаев А.К., Козлов Г.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 2. С. 96. <https://doi.org/10.7868/S02073528116020062>
2. *Кнуныц Н.Н., Ляпунова М.А., Маневич Л.И., Ошмян В.Г., Шаулов А.Ю.* // Механика композитных материалов. 1986. Т. 22. № 2. С. 231. <https://doi.org/10.1007/BF00610317>
3. *Бартевев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. 432 с.
4. *Козлов Г.В., Долбин И.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 8. С. 97. <https://doi.org/10.1134/S0207352819080080>
5. *Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н.* Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. М.: Альянс-трансатом, 2008. 363 с.
6. *Козлов Г.В., Долбин И.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 11. С. 81. <https://doi.org/10.1134/S1028096019110116>
7. *Nelyub V.A., Borodulin A.S., Kobets L.P., Malysheva G.V.* // Polymer Science. Series D. 2016. V. 9. № 3. P. 286. <https://doi.org/10.1134/S1995421216030187>
8. *Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е.* Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
9. *Van Damme H., Levitz P., Beraya F., Alcover J.F., Catincau L., Fripiat J.J.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 1. P. 616.
10. *Бучаченко А.Л.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 5. С. 419.
11. *Фрейдун А.С., Турусов Р.А.* Свойства и расчет адгезионных соединений. М.: Химия, 1990. 256 с.
12. *Nelyub V.B.* // Polymer Science. Series D. 2015. V. 8. № 1. P. 6. <https://doi.org/10.1134/S1995421215010116>
13. *Yakhyaeva Kh.Sh., Kozlov G.V., Magomedov G.M.* // Polymer Science – Series D. 2013. V. 6. № 2. P. 93–95. <https://doi.org/10.1134/S1995421213020160>

## The Dependence of Strength of Boundary Layer of Binder of Structure of Surface of Carbon Fibers

G. V. Kozlov<sup>1</sup>, I. V. Dolbin<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>*Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Kabardino-Balkarian Republic, Nalchik, 360004 Russia*

\*e-mail: [i\\_dolbin@mail.ru](mailto:i_dolbin@mail.ru)

The interconnection of strength of boundary layer and structure of filler surface for suspensions of carbon fibers in solution of epoxy resin was studied with application of the fractal analysis notions. It has been shown that enhancement of fractal dimension of fiber surface leads to growth of contact area of studied suspensions components. This circumstance defines strong (larger than four times) difference of areas of the indicated contact for objects having the same size, but with fractal and Euclidean surfaces. The yield strength for suspensions depends on size of filler particles and increases at this size reduction. The simple functional relationship was obtained between shearing contact strength fiber – binder and yield strength. In the case of nanoparticles essential growth of interfacial interactions, treated as effect of nanoadhesion is observed. The shearing strength of the studied contact demonstrated strong scaling effect, particularly in the range of nanoparticle sizes. The proposed model allows to predict the level of interphase adhesion of solid-phase composites according to results, obtained ones for suspensions.

**Keywords:** suspension, epoxy resin, carbon fiber, interfacial adhesion, surface, structure, contact area.

УДК 54.01,546.06

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ ПОРОШКОВОГО СПЛАВА TiNi, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

© 2021 г. С. Г. Аникеев<sup>а</sup>, \*, Н. В. Аргюхова<sup>а</sup>, М. И. Кафтаранова<sup>а</sup>, В. Н. Ходоренко<sup>а</sup>,  
Е. В. Яковлев<sup>б</sup>, А. Б. Марков<sup>б</sup>, В. В. Промахов<sup>а</sup>, О. Р. Мамазакиров<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Томск, 634050 Россия

<sup>б</sup>Томский научный центр СО РАН, Томск, 634055 Россия

\*e-mail: Anikeev\_Sergey@mail.ru

Поступила в редакцию 27.01.2020 г.

После доработки 28.02.2020 г.

Принята к публикации 05.03.2021 г.

Выполнено исследование влияния электронно-пучковой обработки на структурные особенности порошкового сплава TiNi, полученного методом гидридно-кальциевого восстановления. Установлено, что электронно-пучковая обработка приводит к гомогенизации фазово-химического состава поверхностного слоя порошкового сплава TiNi, сглаживанию рельефа поверхности частиц порошка TiNi и залечиванию дефектов на их поверхности. Методом энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа показано, что в поверхностном слое возрастает концентрация Ti. Это связано с перекристаллизацией данного слоя, содержащего частицы Ti<sub>2</sub>Ni, в процессе его переплава под действием высокой плотности энергии электронного пучка при обработке.

**Ключевые слова:** TiNi, порошковый сплав ПВ–Н55Т45, низкоэнергетический сильноточечный электронный пучок, микроструктура, растровая электронная микроскопия.

**DOI:** 10.31857/S1028096021100034

### ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе никелида титана (TiNi) успешно используются при решении различных задач в науке и технике с момента открытия их уникальных свойств, в основе которых лежат мартенситные превращения [1]. Особое развитие использования материалов на основе TiNi получило в медицинской практике благодаря высоким параметрам их биохимической совместимости, коррозионным свойствам и циклостойкости [2]. Биомеханическая совместимость материала с тканями организма за счет реализации гистерезисного характера формоизменения под нагрузкой делает сплав на основе никелида титана наиболее предпочтительным для создания имплантируемых конструкций [3].

С развитием методик воздействия концентрированными потоками энергии с целью достижения комплекса высоких физических свойств материалов стало возможным создание новых функциональных материалов для использования в имплантологии [4–7]. Примером может служить развитие технологии получения стентов на основе никелида титана с помощью лазерной рез-

ки. Это позволило создавать сложнейшие устройства с особой конфигурацией стенок для успешной фиксации в полых органах человека с сохранением возможности восстановления просвета в поперечном сечении. С точки зрения технологии быстрого прототипирования, данная методика может быть описана субстративным процессом получения [6]. Другим (противоположным) направлением успешного применения высокоэнергетических пучков стало получение пористых материалов методами аддитивных технологий [8, 9]. Применение комплексной технологии высокоэнергетических пучков и различных порошковых материалов сформировало основы для развития селективного лазерного спекания (SLM), объемной лазерной наплавки (3D Laser Cladding), трехмерной печати (3D printing), электронно-пучкового плавления (EBM) и др. Применение технологий с концентрированным потоком энергии, одним из которых является EBM, является основополагающим при инжиниринге интеллектуальных устройств [6]. Электронно-пучковая обработка порошкового сплава на основе TiNi на поверхности монолитного материала TiNi позволит увеличить удельную поверхность последнего,

что повысит интеграционные свойства имплантируемого устройства. Известно, что поверхность с развитой объемной структурой имплантата более предпочтительна для прикрепления, развития и жизнедеятельности окружающих биологических тканей при имплантации по сравнению с гладкой структурой поверхности. Использование порошкового сплава никелида титана, полученного методом гидридно-кальциевого восстановления, в данном случае является оптимальным выбором за счет неправильной формы и развитой структуры губчатых частиц порошка.

Целью настоящей работы является исследование влияния электронно-пучковой обработки на структурные особенности порошкового сплава TiNi, полученного методом гидридно-кальциевого восстановления.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом настоящего исследования стал порошковый сплав TiNi, полученный методом гидридно-кальциевого восстановления марки ПВ–Н55Т45, который подвергался электронно-пучковому воздействию. Структурные особенности исходного порошкового сплава TiNi описаны в работе [10]. Порошок имеет двойную морфологию частиц: губчатую и компактную. Губчатые частицы преимущественно состоят из соединения TiNi, которое находится в двухфазном состоянии В2 и В19'. Компактные частицы состоят из укрупненных зерен TiNi, которые окружены соединением Ti<sub>2</sub>Ni. Размер частиц порошка находится в интервале 100–140 мкм.

Электронно-пучковую обработку проводили на установке РИТМ–СП (ООО Микросплав, г. Томск) [11]. В состав установки входит источник низкоэнергетических (10–30 кэВ) сильноточных (до 25 кА) электронных пучков (НСЭП) с длительностью импульса 2–4 мкс и диаметром пучка до 80 мм.

Экспериментальные образцы состояли из однородного слоя порошкового сплава TiNi на монокристаллических пластинах. Чтобы исключить миграцию частиц порошка в процессе электронно-пучковой обработки, полученную заготовку с порошком нагревали в электровакуумной печи СНВЭ–1.31/16–И4 до температуры 1200°C при времени выдержки 15 мин. В процессе нагрева между частицами порошка формируются межчастичные контакты, достаточные для того, чтобы исключить его перемещение под действием обработки. Электронно-пучковую обработку полученных заготовок образцов проводили с длительностью импульса 2–4 мкс. Образцы облучались при высокой энергии электронов, равной 30 кэВ, при этом плотность энергии составляла  $E_s \approx 6 \text{ Дж/см}^2$ , количество импульсов обработки

равно 30. Энергия и количество импульсов электронно-пучкового воздействия определялась экспериментально.

Исследована структура поверхности экспериментальных образцов, а также структура поперечного сечения металлографических образцов, полученных по стандартной методике. Изучение макро- и микроструктуры проводили методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на системе с электронным и сфокусированным ионным пучками Quanta 200 3D в режиме вторичных электронов при ускоряющих напряжениях 20–30 кВ. Элементный состав фаз определяли с помощью энергодисперсионного спектрометра EDAX ECON IV в составе растрового электронного микроскопа.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-пучковая обработка порошкового сплава на основе никелида титана, полученного методом гидридно-кальциевого восстановления, приводит к формированию более однородной структуры поверхности материала по сравнению с исходной макро- и микроструктурой (рис. 1). Отмечается изменение морфологии поверхности отдельных частиц порошка, что выражается в сглаживании рельефа поверхности и залечивании макродефектов (поры, трещины) на их поверхности. Под действием высокой плотности энергии пучка происходит образование расплава на поверхности частиц порошка, площадь межчастичных контактов увеличиваются и после охлаждения формируются новые поверхности перекристаллизованного слоя. В объеме пористого образца участки с выпуклой структурой сглаживаются, а с вогнутой укрупняются, мелкие поры в структуре губчатых частиц порошка залечиваются.

В зависимости от кривизны участка, подвергнутого воздействию, перекристаллизованный слой имеет неравномерную толщину (от 5 до 20 мкм). В металлографических образцах на поперечном сечении после электронно-пучкового воздействия отмечается исходная микроструктура частиц гидридно-кальциевого порошка TiNi, которая характеризуется разориентированным мартенситным рельефом, состоящим из множества кристаллов мартенсита TiNi-B19' с пакетно-пирамидальной морфологией (рис. 2б, участок 2). Размеры благоприятно ориентированных кристаллов лежат в интервале от 7–15 мкм. Структура мартенсита подобной морфологии свидетельствует о наличии полей внутренних напряжений в объеме частицы порошка. Данные кристаллы минимизируют упругие напряжения в объеме зерна за счет разнообразия ориентаций и размеров кристаллов мартенсита [12].

Кристаллы мартенсита TiNi-B19' образуются под действием напряжения, связанного с наличием частиц  $Ti_3Ni_4$  в структуре порошка TiNi [13]. Данные напряжения внутри кристаллов фазы TiNi-B2 возникают вследствие несовпадения параметров кристаллической решетки мелкодисперсных частиц  $Ti_3Ni_4$  и матрицы. Дополнительная причина наличия упругих напряжений во внутреннем пространстве кристалла связана с тем, что фаза  $Ti_3Ni_4$ , в отличие от фазы TiNi-B2, не способна к реализации мартенситных превращений [14].

Исследование химического состава перекристаллизованного слоя и основного объема порошкового сплава TiNi показало обогащение поверхностных участков по Ti (рис. 2б–2г). Содержание Ti в приповерхностных слоях возрастает по сравнению с участками в объеме порошкового материала до 52,79 ат. % Ti. При этом на спектрах рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) не отмечаются максимумы интенсивности легких примесных элементов O, N, C, что объясняется десорбцией легких элементов с поверхности при высокоэнергетическом электронно-пучковом воздействии.

Установлено, что в условиях электронно-пучковой обработки происходит формирование принципиально новой структуры поверхностного слоя пористой структуры образца (участок 1, рис. 2б), свободной от выделений вторичных фаз (в отличие от участка 2). Повышенное содержание Ti в поверхностном слое связано с плавлением частиц  $Ti_2Ni$  и  $Ti_4Ni_2(O,N,C)$  под действием высоких температур электронно-пучковой обработки и образованием однородной структуры, обогащенной Ti в ходе кристаллизации. Таким образом, показано, что частицы вторичных фаз  $Ti_2Ni$  и  $Ti_4Ni_2(O,N,C)$  растворяются в основной матричной фазе в процессе перекристаллизации.

Полученные результаты согласуются с данными работами [15–17], где также установлен факт гомогенизации поверхностных слоев монолитных материалов на основе TiNi в результате электронно-пучкового воздействия. Также находит подтверждение явление смещения атомного состава поверхностных слоев, подвергнутых воздействию НСЭП, в сторону обогащения титаном. Отмечается, что в перекристаллизованном слое образуется аустенитная фаза с отличающимся параметром решетки за счет изменения химического состава по сравнению с исходной B2 фазой. Обнаруженная особенность влияет на ход мартенситных превращений в полученном модифицированном порошковым сплаве TiNi.

Предложенная обработка поверхности эффективно влияет на поверхностную структуру частиц порошка размером 5–20 мкм. Использование смеси порошков с фракцией 100–140 мкм или бо-

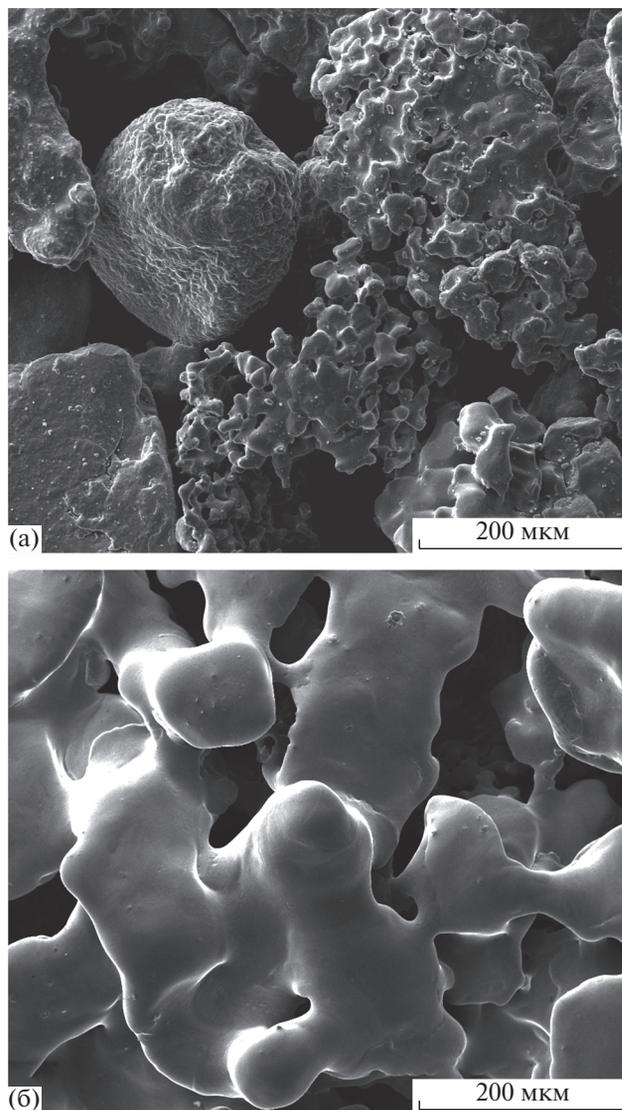
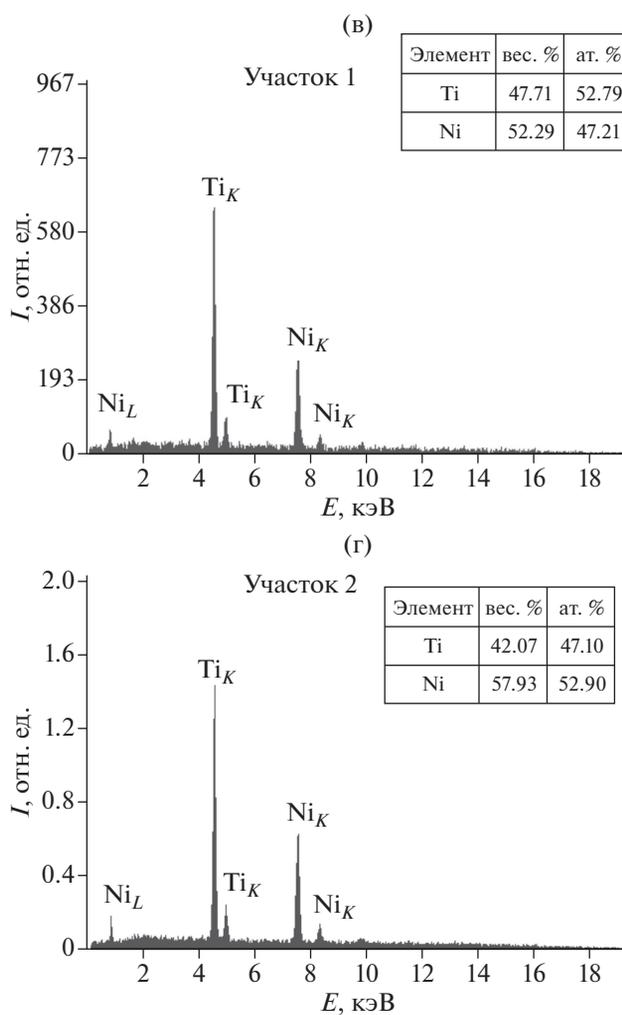
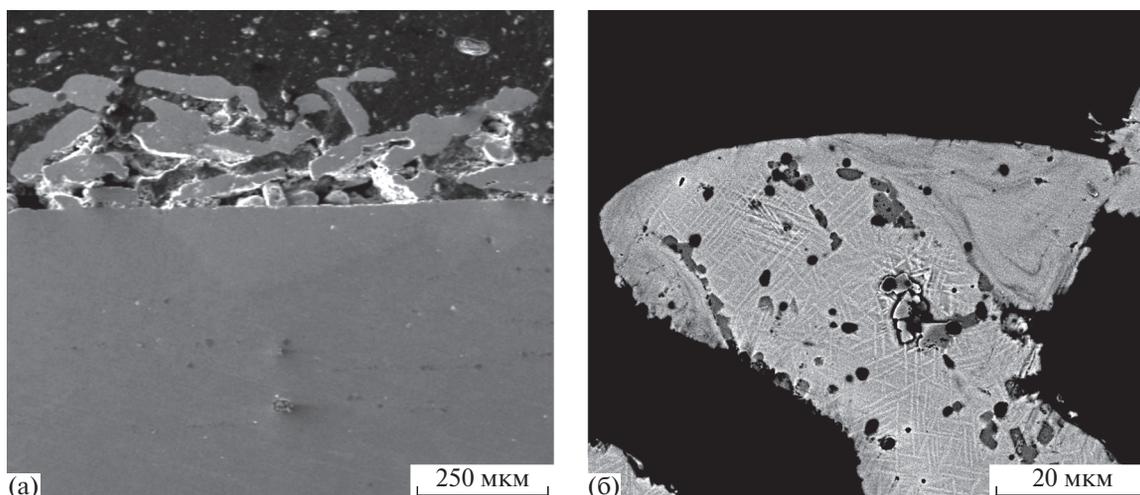


Рис. 1. РЭМ-изображения порошкового сплава на основе никелида титана до (а) и после (б) электронно-пучкового воздействия ( $\times 500$ ).

лее приведет к получению дифференцированной структуры поверхности материала. А именно, созданию материала со сглаженной макро- и микроструктурой поверхности от взаимодействия с электронным пучком. При этом в недоступной для модификации области сохранилась развитая макроструктура губчатых частиц порошка TiNi со сложной микроструктурой поверхности за счет террасовидного рельефа и фаз  $Ti_2Ni$ . Предложенная разработка позволяет создавать на поверхности монолитного материала пористый порошковый массив с различной комбинацией структурных элементов на разном масштабном уровне. С точки зрения воздействия предложенной электронно-пучковой обработки на структурные особенности получаемого порошкового материала



**Рис. 2.** РЭМ-изображения металлографического образца из порошкового сплава TiNi на монолитной пластине: общий вид (а), увеличенный фрагмент порошковой части (б). Данные РСМА для участков на поверхности (в) и объеме (г) порошкового сплава на основе никелида титана после электронно-пучкового воздействия.

на основе никелида титана, можно сделать ряд предположений:

1. Использование различных режимов НСЭП и различного гранулометрического состава порошковой смеси создаст предпосылки для разработки эффективного инструмента для управления параметрами шероховатости в широком диапазоне значений.

2. Растворение частиц вторичных фаз  $Ti_2Ni$  и  $Ti_4Ni_2(O,N,C)$  в процессе перекристаллизации в перспективе должно положительно повлиять на коррозионные свойства материала, так как данные частицы являются источниками питтинговой коррозии при знакопеременных нагрузках в агрессивных средах, к которым в том числе относятся тканевые жидкости организма человека. Обогащенные по титану включения не способны совместно деформироваться с основным соединением  $TiNi$ , что приводит к появлению трещин на некогерентной межфазной границе  $Ti_2Ni-TiNi$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследовании показано влияние электронно-пучковой обработки на структурные особенности порошкового сплава  $TiNi$ , полученного методом гидридно-кальциевого восстановления. Электронно-пучковая обработка приводит к гомогенизации фазово-химического состава поверхностного слоя порошкового сплава  $TiNi$ . Микроструктура при электронно-пучковой обработке имеет явные преимущества перед микроструктурой без нее, так как представляет собой однородный твердый раствор фазы  $TiNi$  без вторичных выделений  $Ti_2Ni$  и  $Ti_4Ni_2(O,N,C)$ . Установлено, что в поверхностном слое переменной толщины происходит повышение концентрации  $Ti$  до 52.79 ат. % за счет плавления частиц  $Ti_2Ni$  и перекристаллизации структуры под действием высокой плотности энергии пучка при обработке. Показано, что электро-пучковое воздействие приводит к сглаживанию микрорельефа поверхности частиц порошкового сплава  $TiNi$  и залечиванию дефектов на их поверхности.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-10045).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buehler W.J., Gilfrich J.W., Wiley R.C.* // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. P. 1475. <https://doi.org/10.1063/1.1729603>
2. *Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Чекалкин Т.Л. и др.* Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Медицинские материалы с памятью формы. Т. 1. Томск: Изд-во МИЦ, 2011. 534 с.
3. *Гюнтер В.Э.* Термодинамические закономерности и особенности деформационного поведения биологических тканей и металлических материалов: Методическое пособие. Томск: Изд-во МИЦ, 2017. 50 с.
4. *Yan X.J., Gugel H., Huth S., Theisen W.* // Mater. Lett. 2011. V. 65. P. 2934. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.06.040>
5. *Zhu S.L., Yang X.J., Hu F., Deng S.H., Cui Z.D.* // Mater. Lett. 2004. V. 58. P. 2369. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.02.017>
6. *Шишковский И.В.* Лазерный синтез функциональных мезоструктур и объемных изделий. М.: Физматлит, 2009. 424 с.
7. *Bartolo P.J., Bidanda B.* Bio-Materials and Prototyping Applications in Medicine. Springer, 2008. P. 216.
8. *Chua C.K., Leong K.F., Lim C.S.* Rapid Prototyping: Principles and Applications. 3rd Edition. World Scientific Pub Co, 2010. P. 540.
9. *Shishkovsky I.V., Scherbakov V.I., Morozov Y.G., Kuznetsov M.V., Parkin I.P.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 91. P. 427. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8353-8>
10. *Anikeev S.G., Garin A.S., Artyukhova N.V., Khodorenko V.N., Gunther V.E.* // Russ. Phys. J. 2018. V. 61. P. 749. <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1456-9>
11. *Markov A.B., Mikov A.V., Ozur G.E., Padei A.G.* // Instrum. Exp. Tech. 2011. V. 54. P. 862. <https://doi.org/10.1134/S0020441211050149>
12. *Wayman C.M.* // Proc. Int. Symp. SMA-86. Beijing, China. 1986. P. 59.
13. *Панченко Е.Ю.* Закономерности термоупругих мартенситных превращений, механизмы эффекта памяти формы и сверхэластичности в гетерофазных монокристаллах никелида титана: автореф. Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Томск: ТГУ, 2004. 17 с.
14. *Khalil-Allafi J., Dlouhy A., Eggeler G.* // Acta Mater. 2002. V. 50. P. 4255. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00257-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00257-4)
15. *Миронов Ю.П., Мейснер Л.Л., Лотков А.И.* // ЖТФ. 2008. Т. 78. № 7. С. 118.
16. *Мейснер Л.Л., Остапенко М.Г., Лотков А.И., Нейман А.А.* // Известия вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 5. С. 77.
17. *Мейснер С.Н., Дьяченко Ф.А., Яковлев Е.В., Мейснер Л.Л.* // Известия вузов. Физика. 2016. Т. 59. № 7/2. С. 159.

## Influence of Electron-Beam Treatment on the Structure of Powder TiNi Alloy Obtained by Calcium Hydride Reduction

S. G. Anikeev<sup>1, \*</sup>, N. V. Artyukhova<sup>1</sup>, M. I. Kaftaranova<sup>1</sup>, V. N. Khodorenko<sup>1</sup>, E. V. Yakovlev<sup>2</sup>,  
A. B. Markov<sup>2</sup>, V. V. Promakhov<sup>1</sup>, O. R. Mamazakirov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia

<sup>2</sup>Tomsk Scientific Center SB RAS, Tomsk, 634055 Russia

\*e-mail: Anikeev\_Sergey@mail.ru

The study of the influence of electron-beam treatment on the structural features of TiNi powder alloy obtained by the method of hydride-calcium reduction is carried out. It was found that electron-beam processing leads to homogenization of the phase-chemical composition of the surface layer of the TiNi powder alloy, smoothing of the surface relief of TiNi powder particles, and healing of defects on their surface. It was shown by energy dispersive X-ray spectral microanalysis that the Ti concentration in the surface layer increases. This is due to the recrystallization of this layer containing Ti<sub>2</sub>Ni particles during its remelting under the influence of the high energy density of the electron beam during processing.

**Keywords:** TiNi, powder alloy ПВ–H55Т45, low-energy high-current electron beam, microstructure, scanning electron microscopy.

УДК 537.636

## МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИТОПЛАСТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В СПЛАВЕ Cu–Ni

© 2021 г. Д. С. Синеглазов<sup>a, \*</sup>, С. В. Дивинский<sup>a, b, \*\*</sup>, А. В. Покоев<sup>a, \*\*\*</sup>

<sup>a</sup>Самарский университет, Самара, 443086 Россия

<sup>b</sup>Университет Мюнстера, Мюнстер, 86692 Германия

\*e-mail: [dima.cineglazov@yandex.ru](mailto:dima.cineglazov@yandex.ru)

\*\*e-mail: [divin@uni-muenster.de](mailto:divin@uni-muenster.de)

\*\*\*e-mail: [a.v.pokoev46@mail.ru](mailto:a.v.pokoev46@mail.ru)

Поступила в редакцию 17.01.2021 г.

После доработки 03.03.2021 г.

Принята к публикации 07.03.2021 г.

Методом молекулярной динамики было выполнено численное моделирование процессов в металлических сплавах меди и никеля с целью уточнения механизмов магнитоэластического эффекта, экспериментально наблюдаемого в медных, титановых, алюминиевых и магниевых сплавах. Проведен численный эксперимент деформации растяжением для различных исходных структур в системе Cu–10% Ni при наложении внешнего магнитного поля. Получены результаты, показывающие, что наложение магнитного поля разной величины приводит к разному взаимодействию дислокаций между собой, при условии, что в дислокациях находятся атомы с отличной магнитной проницаемостью.

**Ключевые слова:** Lammps, внешнее магнитное поле, диамагнетика, дислокации, магнитоэластический эффект, молекулярная динамика, искусственное старение.

**DOI:** 10.31857/S1028096021100186

### ВВЕДЕНИЕ

Наложение слабого магнитного поля (МП) в процессе искусственного старения может приводить к изменению прочностных свойств диамагнитных сплавов. Данное явление было названо магнитоэластическим эффектом (МПЭ). На данный момент МПЭ был обнаружен в ряде диамагнитных металлов и сплавов на основе меди, алюминия, титана [1–5]. Те не менее, удовлетворительная модель МПЭ в диамагнитных металлах и сплавах пока отсутствует. В связи с этим в данной работе предлагается численный эксперимент для обнаружения возможных механизмов МПЭ.

### МЕТОДИКА

В работе исследовалась идеальная ГЦК-решетка с наложением периодических граничных условий и добавлением четырех симметричных винтовых дислокаций по краям кристалла и дислокационного кольца в центре (рис. 1). В частном случае число атомов равно 1728.

Для данной структуры рассматривались случаи: чистого никеля; чистой меди, Cu–10 ат. % Ni со случайным распределением никеля; Cu–10 ат. % Ni с никелем, сегрегированным на дислокациях;

Ni–10 ат. % Cu со случайным распределением никеля; Ni–10 ат. % Cu с медью, сегрегированной на дислокациях.

В программе Lammps [6, 7] методом молекулярной динамики был поставлен численный эксперимент на растяжение данной структуры при разных величинах индукции внешнего МП и при температуре равновесия энергии тепловых колебаний атомов и спинового обменного интеграла для никеля, равной ~700 К для выбранных потенциалов обменного взаимодействия.

Для расчетов использовался EAM-потенциал, разработанный для системы FeCuNi [8]. Взаимодействие спинов (атомов никеля) учитывалось согласно работе [6]. Так как исходный EAM-потенциал был оптимизирован для описания структуры никеля при температуре 0 К без учета спин-спин взаимодействий, вклад коллинеарных спинов был вычтен добавлением эффективного парного Ni–Ni-потенциала, который компенсирует спиновые взаимодействия в ферромагнитном состоянии. Показано, что когезионная энергия, энергия точечных и протяженных дефектов при  $T = 0$  К описывается правильно.

Выполнены предварительные расчеты коэффициента теплового расширения рассматриваемой

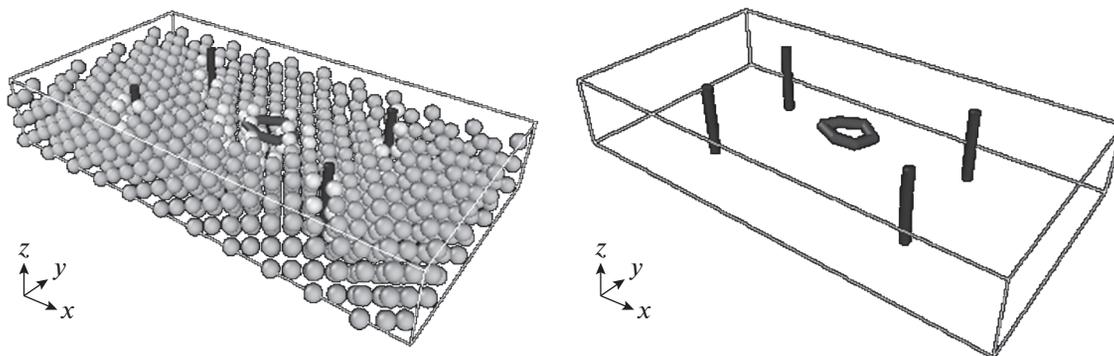


Рис. 1. Моделируемая структура: а – положение атомов, б – дислокационная структура.

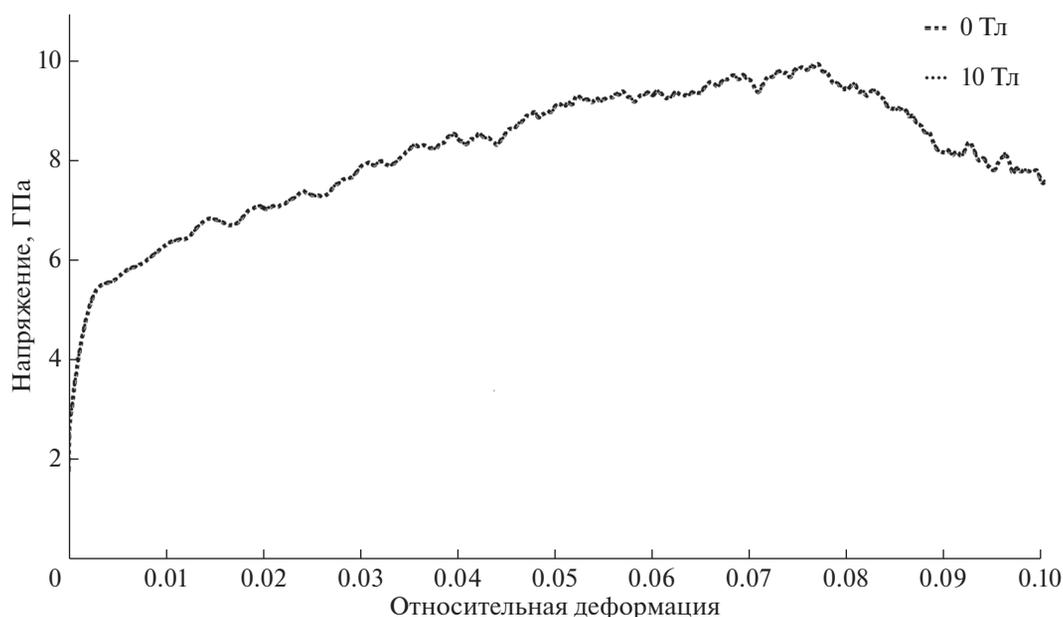


Рис. 2. Диаграмма деформирования чистого никеля.

мых материалов без учета и с полным учетом спинного взаимодействия. Показано, что учет взаимодействия спинов приводит к улучшенному соответствию результатов расчетов и эксперимента. Все эти предварительные расчеты были выполнены при отсутствии внешнего поля.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате анализа расчетов с учетом приложенного внешнего магнитного поля были получены следующие результаты. Наложение МП разной величины фактически не приводило к каким-либо изменениям структуры, дислокаций, скорости движения дислокаций, напряжений для чистого никеля, меди и сплавов Cu–Ni со случайным распределением добавки (рис. 2). Линии для

других значений поля не приведены, так как близки к данным значениям.

Для структур Cu с сегрегированной на дислокациях добавкой Ni и для структур Ni с сегрегированной добавкой Cu МП также не повлияло на скорость движения дислокаций. Но при этом изменились напряжения (рис. 3).

Изменение напряжений не коррелирует с величиной поля. Начало изменения напряжений связано с первыми взаимодействиями дислокаций между собой. При разной величине индукции внешнего МП это взаимодействие слегка отличается и после него изменяется дислокационная структура. Так, первое взаимодействие дислокаций для Cu–10 ат. % Ni с атомами Ni, сегрегированными в дислокациях, произошло при относительной деформации 0.034. А спустя какое-то время при относительной деформации, равной

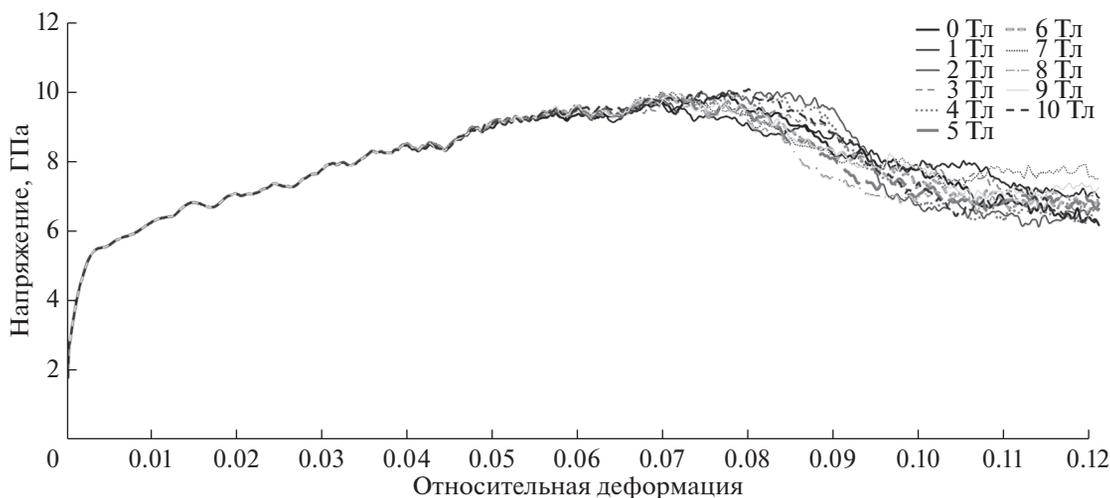


Рис. 3. Диаграмма деформирования никеля, сегрегированного в дислокациях.

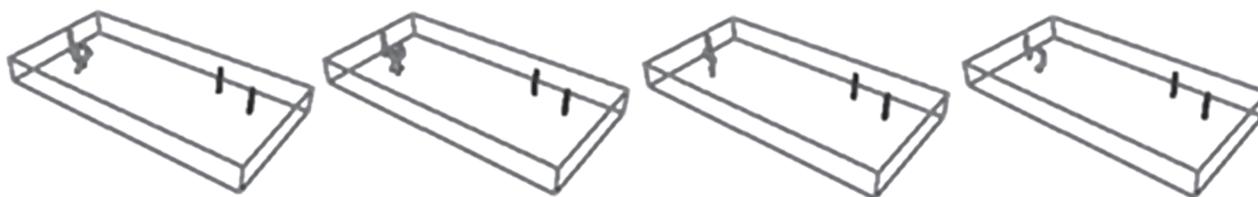


Рис. 4. Дислокационная структура при различных значениях индукции внешнего поля в Тл: а – 0, б – 1 в – 5, г – 10 Тл.

0.051, уже очевидно (рис. 4), что изменения дислокационной структуры напрямую зависят от величины индукции внешнего МП.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен численный эксперимент на растяжение Cu–Ni разного состава во внешнем МП. Показано отсутствие влияния МП на структуры с равномерным распределением атомов и на скорость движения дислокаций в исследованных структурах. Для структур с отличной магнитной проницаемостью атомов, сегрегированных на дислокациях, установлен эффект разного взаимодействия дислокаций, зависящего от величины индукции МП. Показано, что данные взаимодействия приводят к разным дислокационным структурам. На основании всего вышесказанного логично заключить, что данный эффект многофакторный, и для его реализации должны соблюдаться ряд условий: наличие магниточувствительных атомов, элементная и дислокационная структура, величина МП, определенная температура.

Таким образом, данные работы могут быть полезны для определения одного из механизмов МПЭ с помощью сопоставления условий наблю-

дения эффекта в реальном и численном эксперименте.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zagulyaev D.V., Konovalov S.V., Yaropolova N.G., Ivanov Y.F., Komissarova I.A., Gromov V.E. // J. Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2015. № 2. P. 410. <https://doi.org/10.1134/S1027451015010188>
2. Осинская Ю.В., Покоев А.В. // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. №. 2. С. 58. <https://doi.org/10.7868/S0207352818020026>
3. Сейдаметов С.В., Лоскутов С.В., Щетинина М.О. // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2015. V. 37. № 5. P. 615.
4. Краев М.В. // Физика металлов и металловедение. 2016. Т. 117. № 5. С. 528.
5. Pokoev A.V., Osinskaya J.V. // Defect and Diffusion Forum. 2018. № 383. P. 180. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.383.180>
6. Tranchida J., Plimpton S., Thibaudeau P., Thompson A. // Journal of Computational Physics. 2018. № 372. P. 406. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2018.06.042>
7. URL: <http://lammps.sandia.gov/>.
8. Bonny G., Pasianot R., Castin N., Malerba L. // Philosophical Magazine. 2009. № 89. P. 3531. <https://doi.org/10.1080/14786430903299824>

9. *Andoh C.N., Gyeabour A., Banini G.* // J. Appl. Sci. Technol. 2017. № 22. P. 1.
10. *Daw M., Foiles S., Baskes M.* // Materials Science Reports. 1993. № 9. P. 251.
11. *Konovalov S., Zagulyaev D., Chen X.-Z., Gromov V., Ivanov Y.* // Chinese Physics B. 2017. № 26, P. 126203. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/26/12/126203>
12. *Soika A.K., Sologub I.O., Shepelevich V.G., Sivtsova P.A.* // Phys. Solid. State. 2015. № 57. P. 1997.
13. *Pokoev A., Osinskaya J., Shakhbanova S., Yamtshikova K.* // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2018. № 82. P. 870. <https://doi.org/10.3103/S106287381807033X>
14. *Alshits V., Darinskaya E., Koldaeva M., Kotowski R., Petrzhik E., Tronczyk P.* // Polish Journal of Applied Sciences. 2016. № 2. P. 21.
15. *Davoudi K., Vlassak J.* // J. Applied Physics. 2014. № 116. P. 123. <https://doi.org/10.1063/1.5013213>

## Simulation Magnetoplastic in Cu–Ni Alloy

D. S. Sineglazov<sup>1,\*</sup>, S. V. Divinski<sup>1,2,\*\*</sup>, A. V. Pokoev<sup>1,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>*Samara University, Samara, 443086 Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Materials Physics, University of Münster, Münster, 86692 Germany*

\**e-mail: dima.cineglazov@yandex.ru*

\*\**e-mail: divin@uni-muenster.de*

\*\*\**e-mail: a.v.pokoev46@mail.ru*

In this paper, we introduce a numerical study of the magnetoplastic effect. Molecular dynamics simulation of deformation processes in Cu–Ni metal alloys are performed, in order to clarify the mechanisms of magnetoplastic effect, which has experimentally been observed in copper, titanium, aluminum and magnesium alloys. A numerical experiment with tensile deformation of various initial structures under external magnetic field is carried out. It is shown that the application of a constant magnetic field does not lead to any changes in the structure and velocity of dislocations. However, the obtained results substantiate that the application of a constant magnetic field of different magnitudes influences dislocation interactions provided that the dislocation structures contain atoms with different magnetic moments.

**Keywords:** Lammmps, external magnetic field, diamagnets, dislocations, magnetoplastic effect, molecular dynamics, artificial aging.

УДК 537.9:538.913

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДВУМЕРНЫХ СТРУКТУРАХ, ОПИСЫВАЕМЫХ ПРИМЕСНЫМИ МОДЕЛЯМИ ПОТТСА

© 2021 г. А. К. Муртазаев<sup>а</sup>, А. Б. Бабаев<sup>б, в, \*</sup>, Г. Я. Агаева<sup>а</sup>, А. А. Муртазаева<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, 367010 Россия

<sup>б</sup>Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, Махачкала, 367000 Россия

<sup>в</sup>Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала, 367003 Россия

\*e-mail: b\_albert78@mail.ru

Поступила в редакцию 12.12.2020 г.

После доработки 22.02.2021 г.

Принята к публикации 25.02.2021 г.

На основе численных методов вычислительной физики исследованы фазовые переходы в двумерной примесной модели Поттса на квадратной решетке. Расчеты проводились для слабо разбавленных систем с периодическими граничными условиями при концентрации спинов  $p = 0.95$ . Были рассмотрены системы с линейными размерами  $L \times L = N$ ,  $L = 10-160$ . Изучено влияние незначительного беспорядка, реализованного в виде замороженных немагнитных примесей, на фазовые переходы первого рода. Приведены температурные зависимости теплоемкости, восприимчивости и намагниченности в зависимости от линейных размеров изучаемых систем. С применением метода кумулянтов Биндера четвертого порядка и гистограммного анализа данных показано, что небольшая концентрация примесей  $c = 5\%$  ( $c = 1 - p$ ) достаточна для изменения рода фазового перехода – с первого на второй.

**Ключевые слова:** немагнитная примесь, беспорядок, модель Поттса, квадратная решетка, алгоритм Вольфа, метод Монте-Карло, численные методы, фазовый переход, кумулянты Биндера, аппроксимация численных данных

DOI: 10.31857/S1028096021090119

### ВВЕДЕНИЕ

К настоящему моменту известно, что немагнитные примеси и дефекты структуры влияют на тепловые и магнитные характеристики спиновых систем, если критический индекс теплоемкости, соответствующий “чистой” системе, положителен, т.е.  $\alpha > 0$ . В противоположном случае, когда  $\alpha < 0$ , слабый беспорядок не влияет на критическое поведение (критерий Харриса [1]). В то же время имеются основания предполагать, что примеси оказывают совершенно другое влияние, вплоть до изменения рода фазового перехода в случае спиновых систем, испытывающих в однородном состоянии фазовый переход первого рода [2].

В работе исследованы фазовые переходы в двумерной слабо разбавленной модели Поттса с числом состояний спина  $q = 5$  на квадратной решетке при концентрации спинов  $p = 0.95$ . Исследования проведены на основе кластерного алгоритма Вольфа метода Монте-Карло [3]. Для двумерной модели Поттса с  $q = 5$  до сих пор нет достоверных данных о влиянии незначительной концентрации немагнитных примесей на тепловые и магнитные свойства, не исследовано их

влияние на фазовые переходы, нет сведений о зависимости критических индексов от концентрации немагнитных примесей [4]. Единственным надежно установленным фактом является, то, что в “чистой” модели реализуется фазовый переход первого рода согласно аналитическим методам [5].

### МОДЕЛЬ И ЧИСЛЕННЫЙ МЕТОД

В узлах  $i$  квадратной решетки  $L \times L$  с периодическими граничными условиями расположены спины  $S_i$ , которые могут находиться в одном из состояний  $q = 1, 2, 3, 4, 5$ , и немагнитные примеси ( $S_i = 0$ ). Немагнитные примеси неподвижны. Энергия связи между двумя узлами равна нулю, если хотя бы в одном узле находится немагнитная примесь или если взаимодействующие спины находятся в различных состояниях, и равна  $J$ , если оба узла заняты магнитными атомами, находящимися в одинаковых состояниях. Гамильтониан такой системы можно записать в следующем виде [5]:

$$H = -\frac{1}{2} J \sum_{i,j} \rho_i \rho_j \delta(S_i, S_j), \quad S_i = 1, 2, 3, 4, 5, \quad (1)$$

где  $\delta(S_i, S_j) = \begin{cases} 1, & \text{если } S_i = S_j, \\ 0, & \text{если } S_i \neq S_j, \end{cases}$   $\rho_i = \begin{cases} 1, & \text{если в узле расположен спин} \\ 0, & \text{если в узле расположена немагнитная примесь} \end{cases}$ ,

и  $J$  – параметр обменного ферромагнитного взаимодействия ближайших соседей (в дальнейшем считаем  $J = 1$  и работаем с безразмерной температурой). Концентрация магнитных атомов определяется суммированием всех состояний атомов во всех узлах решетки:

$$p = \frac{(N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5)}{L^2}, \quad (2)$$

где  $N_\alpha = \{N_1, N_2, N_3, N_4, N_5\}$ ,  $N_1$  – число спинов в состоянии с  $q = 1$ ,  $N_2$  – число спинов в состоянии с  $q = 2$ ,  $N_3$  – число спинов в состоянии с  $q = 3$ ,  $N_4$  – число спинов в состоянии с  $q = 4$ ,  $N_5$  – число спинов в состоянии с  $q = 5$ . Были рассмотрены системы с линейными размерами  $L \times L = N$ ,  $L = 10-160$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

За температурным поведением теплоемкости и восприимчивости наблюдали с использованием флуктуационных соотношений [6]:

$$C = (NK^2) (\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2), \quad (3)$$

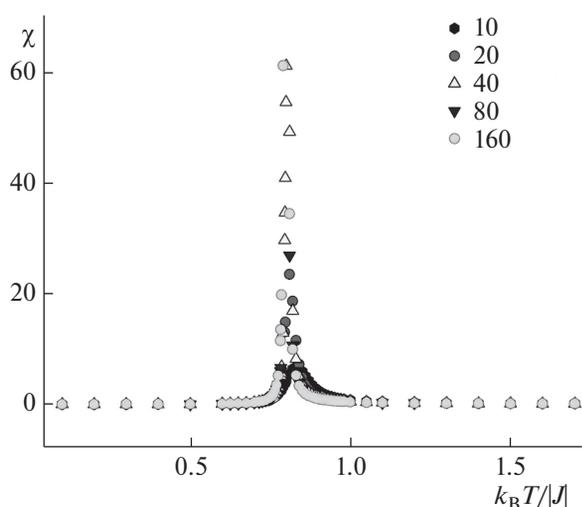
$$\chi = (NK) (\langle m_F^2 \rangle - \langle m_F \rangle^2), \quad (4)$$

где  $K = |J|/k_B T$ ,  $N = pL^2$  – число магнитных узлов,  $U$  – внутренняя энергия,  $m_F$  – намагниченность системы, угловые скобки обозначают усреднение по ансамблю. В качестве намагниченности ( $m_F$ ) для ферромагнитной модели Поттса с числом состояний спина  $q = 5$  использовали следующее выражение [7]:

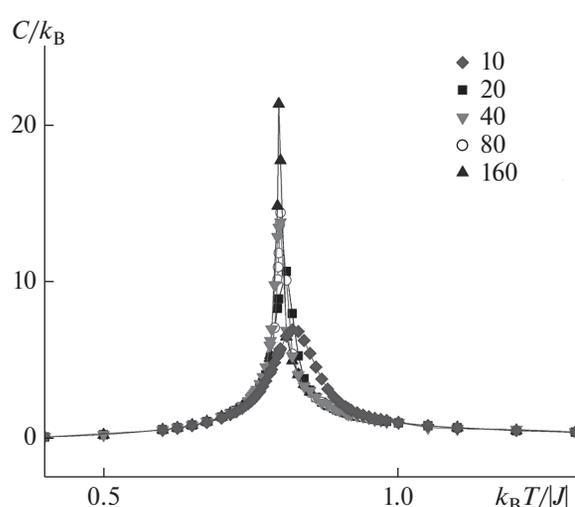
$$m_F = \frac{\left[ q \left( \frac{N_{\max}}{N} \right) - 1 \right]}{q - 1}, \quad (5)$$

где  $N_{\max} = \max\{N_1, N_2, N_3, N_4, N_5\}$ ,  $N_i$  – число спинов в состоянии с  $q = i$ ,  $N = pL^2$ .

На рис. 1 и 2 представлены характерные зависимости восприимчивости  $\chi$  и теплоемкости  $C$  от температуры  $T$  для двумерной слабо разбавленной ферромагнитной модели Поттса с числом состояний спина  $q = 5$  на квадратной решетке для систем с линейными размерами  $L = 10-160$  при концентрации спинов  $p = 0.95$ . Здесь и далее на всех рисунках погрешность данных не превышает размеров символов, используемых для построения графиков. Отметим, что на зависимостях восприимчивости  $\chi$  и теплоемкости  $C$  от температуры всех исследуемых систем проявляются четко выра-



**Рис. 1.** Температурная зависимость восприимчивости  $\chi$  для двумерной примесной модели Поттса с числом состояний спина  $q = 5$  для систем с линейными размерами  $L = 10-160$  при концентрации спинов  $p = 0.95$ .



**Рис. 2.** Температурная зависимость теплоемкости  $C$  для двумерной примесной модели Поттса с числом состояний спина  $q = 5$  для систем с линейными размерами  $L = 10-160$  при концентрации спинов  $p = 0.95$ .

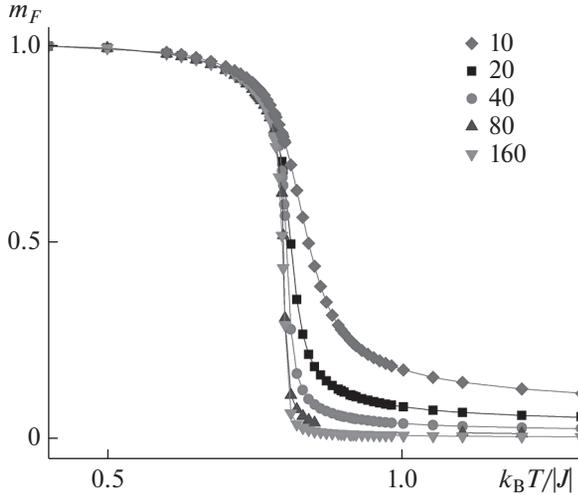


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности  $m_F$  для двумерной примесной модели Поттса с числом состояний спина  $q = 5$  для систем с линейными размерами  $L = 10-160$  при концентрации спинов  $p = 0.95$ .

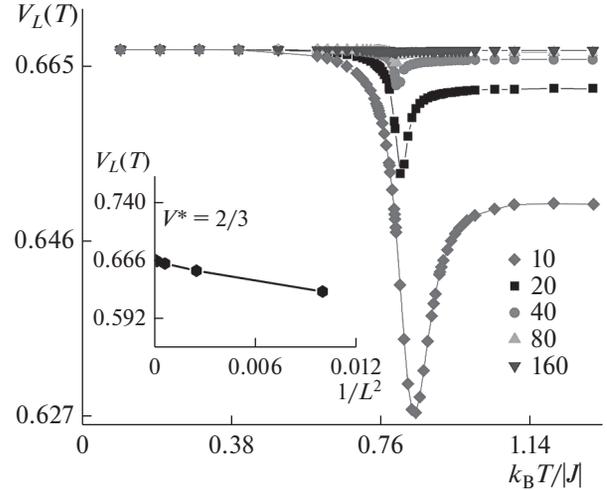


Рис. 4. Температурная зависимость кумулянтов Биндера  $V_L(T, p)$  для примесной модели Поттса для систем с линейными размерами  $L = 10-160$  при концентрации спинов  $p = 0.95$ . На вставке — аппроксимация кумулянтов Биндера  $V_L(T, p)$  в соответствии с выражением (8).

женные максимумы, и эти максимумы в пределах погрешности соответствуют одной температуре.

На рис. 3 представлены температурные зависимости намагниченности  $m_F$  для двумерной трехвершинной слабо разбавленной модели Поттса при  $p = 0.95$ . Как видно из рисунка, наблюдается монотонное уменьшение  $m_F$  с ростом температуры и заметное уменьшение высокотемпературных “хвостов” при увеличении линейного размера  $L$ .

Для анализа характера фазового перехода применялся метод кумулянтов Биндера четвертого порядка [8]:

$$V_L(T, p) = 1 - \frac{\langle E^4(T, p; L) \rangle_L}{3 \langle E^2(T, p; L) \rangle_L^2}, \quad (6)$$

$$U_L(T, p) = 1 - \frac{\langle m^4(T, p; L) \rangle_L}{3 \langle m^2(T, p; L) \rangle_L^2}, \quad (7)$$

где  $E$  — энергия и  $m$  — намагниченность системы с линейным размером  $L$ . Выражения (6) и (7) позволяют определить температуру фазового перехода  $T(p)$ , соответственно, первого и второго рода с большой точностью. Данный метод хорошо зарекомендовал себя и при определении рода фазового перехода [9]. Характерные зависимости энергетических

кумулянтов Биндера  $V_L(T, p)$  от температуры для слабо разбавленных систем с разными линейными размерами при концентрации спинов  $p = 0.95$  приведены на рис. 4. Из рисунка видно, что нетривиальная величина  $V^* \rightarrow 2/3$  в соответствии с выражением  $V(T, p) = V^* + bL^{-d}$  при  $L \rightarrow \infty$ . Такое поведение, как известно, характерно для фазового перехода второго рода. Кроме того, для кумулянтов Биндера  $U_L(T, p)$  (рис. 5) в

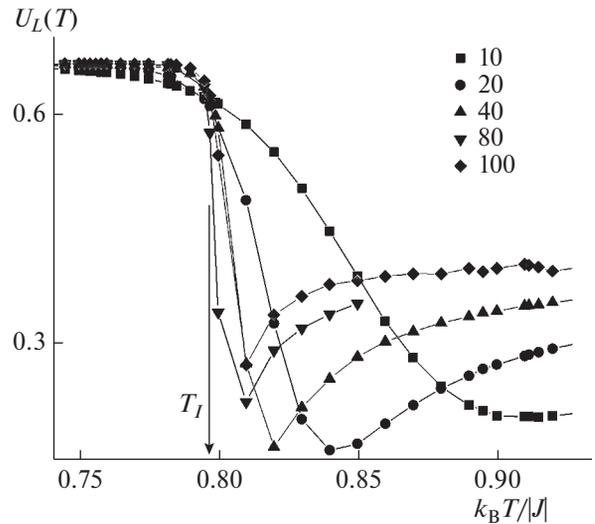
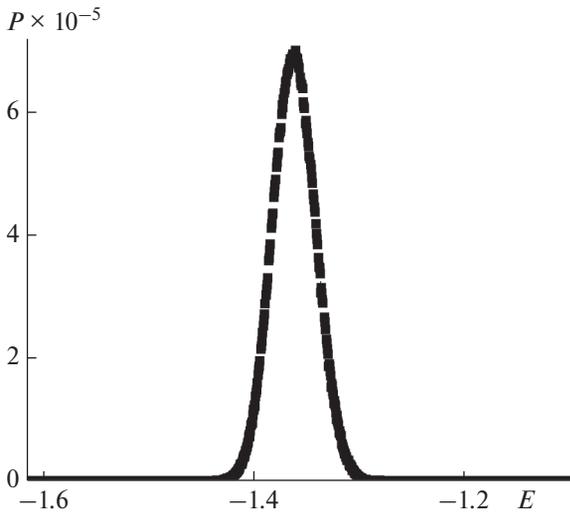


Рис. 5. Температурная зависимость кумулянтов Биндера  $U_L(T, p)$  для примесной модели Поттса для систем с линейными размерами  $L = 10-100$  при концентрации спинов  $p = 0.95$ .  $T_I = 0.796$ .



**Рис. 6.** Гистограмма распределения энергии для двумерной примесной модели Поттса с числом состояний спина  $q = 5$  при концентрации спинов  $p = 0.95$ .  $P$  – вероятность,  $L = 120$ .

критической области наблюдается четко выраженная точка пересечения, и  $U_L(T, p)$  не стремится к  $-\infty$  при  $L \rightarrow \infty$ , что также свидетельствует о фазовом переходе второго рода. Определенная методом кумулянтов Биндера температура фазового перехода  $T_f(p)$  при  $p = 0.95$  в единицах  $|J|/k_B$  равна:  $T_f(0.95) = 0.796(2)$ . Температуры фазовых переходов для других концентраций спинов  $p = 1.00, 0.90, 0.80$  были получены в [10, 11].

Кроме кумулянтов Биндера для анализа рода фазового перехода был использован и гистограммный анализ данных метода Монте-Карло [12, 13]. Гистограммный анализ, проведенный для двумерной слабо разбавленной ферромагнитной модели Поттса с числом состояний спина  $q = 5$  на квадратной решетке при концентрации спинов  $p = 0.95$ , также свидетельствует о фазовом переходе второго рода. На рис. 6 представлена гистограмма распределения энергии вблизи точки фазового перехода  $T_f$  для систем с линейным размером  $L = 120$ . Как видно из рисунка, бимодальность гистограммы распределения энергии, наблюдаемую в “чистой” неразбавленной двумерной модели Поттса [14, 15], в случае внесения незначительной концентрации примесей порядка 5% обнаружить не удалось. На зависимости вероятности  $P$  от энергии  $E$  системы с  $L = 120$  наблюдается один хорошо выраженный максимум (рис. 6), что является одним из достаточных условий фазового перехода второго рода.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, данные, полученные на основе вычислительного эксперимента, свидетельствуют о том, что в двумерной ферромагнитной модели Поттса с  $q = 5$  внесение небольшого беспорядка в виде немагнитных примесей концентрацией  $c = 5\%$  ( $c = 1 - p$ ) каноническим способом достаточно для изменения порядка фазового первого рода – с первого на второй.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Harris A.B.* // J. Phys. C. 1974. V. 7. P. 1671.
2. *Aizenman M., Wehr J.* // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 2503.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.2503>
3. *Wolff U.* // Phys. Lett. 1989. V. 62. P. 361.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.361>
4. *Qian X., Deng Y., Blöte W.J.* // Phys. Rev. E. 2005. V. 72. P. 056132.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.056132>
5. *Wu. F.Y.* Exactly Solved Models: A Journey in Statistical Mechanics. London: World Scientific, 2009.
6. *Peczac P., Ferrenberg A.M., Landau D.P.* // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 6087.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.6087>
7. *Chatelain C., Berche B.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 1670.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.1670>
8. *Eichhorn K., Binder K.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 5209.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/8/28/005>
9. *Murtazaev A.K., Babaev A.B.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. P. 727.  
<https://doi.org/10.1134/S1027451020030350>
10. *Murtazaev A.K., Babaev A.B.* // Phys. Solid State. 2020. V. 62. № 5. P. 851.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783420050042>
11. *Murtazaev A.K., Babaev A.B.* // Mater. Lett. 2020. V. 258. P. 126771.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126771>
12. *Alves N.A., Berg B.A., Villanova R.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 383.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.383>
13. *Wang F., Landau D.P.* // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. P. 056101.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.64.056101>
14. *Babaev A.B., Murtazaev A.K.* // Low Temp. Phys. 2020. V. 46. P. 688.  
<https://doi.org/10.1063/10.0001365>
15. *Murtazaev A.K., Babaev A.B., Ataeva G.Ya.* // Phys. Solid State. 2020. V. 62. № 7. P. 1228.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783420070185>

## Phase Transitions in Two-Dimensional Structures Described by Impurity Potts Models

A. K. Murtazaev<sup>1,\*</sup>, A. B. Babaev<sup>2,3,\*\*</sup>, G. Y. Ataeva<sup>1</sup>, and A. A. Murtazaeva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*H. Amirkhanov Institute of Physics of the Daghestan Federal Research Centre RAS, Makhachkala, 367010 Russia*

<sup>2</sup>*Daghestan Federal Research Centre RAS, Makhachkala, 367000 Russia*

<sup>3</sup>*Dagestan State Pedagogical University, Makhachkala, 367003 Russia*

\**e-mail: akai2005@mail.ru*

\*\**e-mail: b\_albert78@mail.ru*

The phase transitions in the two-dimensional impurity Potts model on a square lattice were investigated on the basis of numerical methods of computational physics. The calculations were performed for weakly dilute systems with periodic boundary conditions at a spin concentration  $p = 0.95$ . Systems with linear dimensions  $L \times L = N$ ,  $L = 10-160$  were considered. The effect of insignificant disorder in the form of quenched-in non-magnetic impurities on first-order phase transitions was studied. Temperature dependences of heat capacity, susceptibility, and magnetization are given as functions of the linear dimensions of the systems under study. Using the fourth-order Binder cumulant method and histogram analysis of the data, it was shown that a small impurity concentration of  $c = 5\%$  ( $c = 1 - p$ ) was sufficient to change the order of the phase transition from the first to the second.

**Keywords:** nonmagnetic impurity, disorder, Potts model, square lattice, Wolf algorithm, Monte Carlo simulation, numerical methods, phase transition, Binder cumulants, numerical data approximation.

УДК 539.261,539.24

## МИКРОСТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СУБСТРУКТУРА И ОСТАТОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АК5М7 ПОСЛЕ ЕГО ЭЛЕКТРОИСКРОВОЙ ОБРАБОТКИ

© 2021 г. И. Х. Хасан<sup>а, \*</sup>, Н. А. Панькин<sup>б, \*\*</sup>

<sup>а</sup>Ministry of Science and Technology, Baghdad, Iraq

<sup>б</sup>Институт физики и химии, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, 430005 Россия

\*e-mail: srorismael@gmail.com

\*\*e-mail: panjkinna@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.01.2021 г.

После доработки 12.03.2021 г.

Принята к публикации 22.03.2021 г.

Представлены результаты исследования микроструктуры, фазового состава, параметров субструктуры и остаточных напряжений поверхностного слоя сплава марки АК5М7 после его электроискровой обработки (ЭИО) с использованием медно-фосфорного электрода. Основным изменяющимся параметром являлась энергия ЭИО. Исследуемый материал представляет собой многофазную систему. Основными являются фазы: алюминия,  $Al_2Cu$  и  $Cu_3Al$ . Увеличение энергии электроискровой обработки сопровождается ростом долей  $Al_2Cu$  и  $Cu_3Al$ , величины микродеформаций и остаточных напряжений, а также уменьшением размеров субблоков. Для фазы алюминия остаточные напряжения носят растягивающий характер, а для  $Al_2Cu$  – сжимающий. Анализ интенсивностей дифракционных линий указывает на возможность текстуры в обрабатываемом слое. Повышение энергии электроискровой обработки приводит к хаотическому распределению ориентации зерен формируемых кристаллографических фаз. Полученные результаты объясняются неравновесными процессами в приповерхностном слое при высоких механических и термических воздействиях, сопровождающихся микрометаллургическими процессами.

**Ключевые слова:** микроструктура, электроискровая обработка, фазовый состав, субструктура, макронапряжения, преимущественная ориентация.

**DOI:** 10.31857/S1028096021100071

### ВВЕДЕНИЕ

В ходе эксплуатации приборов/агрегатов детали, входящие в их состав, подвергаются различным видам воздействий: термо- и мехациклическим, трибологическим и т.д. При длительной работе в них возникают (в большинстве случаев) разнообразные микро- или макроразрушения, которые в дальнейшем могут привести к выходу из строя данной детали. В большинстве случаев это требует полной замены испорченного компонента прибора на аналогичный. Иногда возможно восстановить разрушенную поверхность изделия различными физико-химическими способами. Среди них можно назвать следующие: электроконтактная приварка ленты, напыление покрытий газотермическими, газодинамическими и газоплазменными методами, электроискровое легирование и т.д. К одному из перспективных методов относится электроискровая обработка/легирование (ЭИО) поверхностного слоя [1].

В ее основе лежит разрушение материала анода и его перенос через газовую среду на обрабатываемое изделие (катод). При этом температура в межэлектродном пространстве (искровом канале) находится в интервале от 5000 до 10000°C. Несмотря на относительную простоту реализации метода ЭИО и множество литературных данных (например, [2–8]) по его исследованию, остаются вопросы о физических и химических процессах, протекающих при формировании структуры и свойств материала, модифицированного электроискровой обработкой.

Целью настоящей работы являлось исследование алюминиевого сплава АК5М7 после его электроискровой обработки медным электродом с фосфором. При этом решались следующие задачи: выявление фазового состава модифицированного слоя; расчет параметров субструктуры из уширения дифракционных линий и определение величины остаточных напряжений.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроискровая обработка образцов алюминиевого сплава АК5М7 проводилась на установке ALIER-31 в ручном режиме. Исходные образцы имели форму параллелепипеда с размерами  $20 \times 20 \times 5$  мм. Состав сплава по данным рентгенофлуоресцентного анализа, проведенного на спектрометре ARL PERFORM'X 4200, был следующий, в ат. %: Al – 88, Si – 5 и Cu – 7. При ЭИО в качестве анода использовали проволочные электроды из сплава меди с фосфором марки МФ9. Доля фосфора составляла порядка 8 ат. %.

Для исследования микроструктуры использовали растровый электронный JEOL JSM-6480LV и оптический METAM PB-21 микроскопы.

Рентгенографические исследования проводили с помощью рентгеновского дифрактометра “Empyrean PANalytical” (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ). Обработку исходных рентгенограмм (определение фазового состава и параметров дифракционных линий) осуществляли в программном комплексе High Score Plus. Используя его, можно работать с базой рентгенографических данных порошковых материалов PDF-2.

Оценку остаточных напряжений проводили по значениям параметров кристаллической решетки, для которых разные плоскости отражения параллельны поверхности образца [9, 10]. В этом случае величину макронапряжений  $\sigma$  можно рассчитать по формуле:

$$\sigma = \frac{a_1 - a_2}{2(a_2 K_1 - a_1 K_2)},$$

где  $K_1, K_2$  – рентгеновские упругие константы для направлений  $h_1 k_1 l_1$  и  $h_2 k_2 l_2$ , которые соответствуют периодам  $a_1$  и  $a_2$  кристаллической решетки. Значения  $K = (\mu/E)_{hkl}$ , где  $\mu, E$  – коэффициент Пуассона и модуль Юнга для заданного кристаллографического направления  $(hkl)$  соответственно, определяли с помощью программы IsoDEC [11]. Исходными данными для нее являлись монокристалльные константы упругой податливости  $S_{ij}$  исследуемых фаз. Их значения для кристаллографических фаз, выявленных в ходе настоящего исследования можно найти в источниках [12, 13].

Для кубического кристалла параметр кристаллической решетки  $a$  можно рассчитать через межплоскостное расстояние  $d$  в направлении  $(hkl)$  по формуле:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$

В случае тетрагональной и гексагональных фаз можно использовать приведенные значения  $x = c/a$  периодов  $a$  и  $c$  кристаллической решетки [10]:

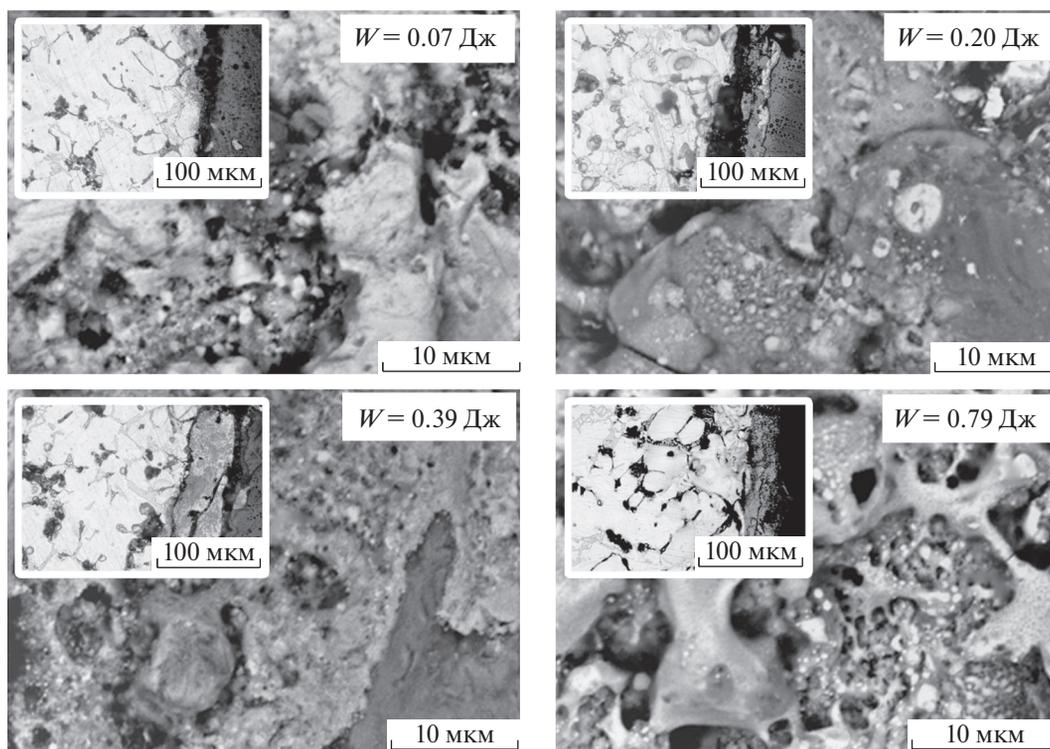
$$a = \frac{d\sqrt{(h^2 + k^2)x^2 + l^2}}{x}.$$

Параметры субструктуры (микрдеформации  $\epsilon$  и размер субблоков  $D$ ) определялись из результатов полнопрофильного анализа рентгенограмм методом Ритвельда [14].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.

На рис. 1 представлены фотографии поверхности образцов после их электроискровой обработки. Они получены методами оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Их анализ свидетельствует о наличии сильно неоднородного по микроструктуре поверхностного слоя с возможным образованием покрытия. Согласно результатам исследований РЭМ, поверхности образцов после электроискровой обработки имеют большую шероховатость. Данные факты определяются процессами при ЭИО. В частности, ЭИО сопровождается высокими механическими и термическими воздействиями на обрабатываемые участки поверхности образца [1, 3]. Вследствие этого могут возникать локальные давления до нескольких МПа при температуре в месте контакта  $\sim 10^4$ °С, которая существенно превышает соответствующие температуры кипения основных материалов подложки (алюминий) и электрода (медь). Такое термомеханическое воздействие приводит к образованию пластических течений и деформаций в обрабатываемом и близлежащих участках образца, а также переносу вещества в виде больших жидких капель. Хотя не исключается отрыв от медно-фосфорного электрода твердых частиц. Высокие значения коэффициента теплопроводности основных компонентов рассматриваемой системы ( $\sim 390$  Вт/(м·К) для меди и  $\sim 210$  Вт/(м·К) для алюминия) способствуют большой скорости теплоотвода от места электроискровой обработки. Данный факт приводит к появлению градиента температур между обрабатываемой поверхностью и нижележащими слоями. При этом в слое толщиной порядка нескольких микрометров, температура быстро убывает до соответствующих температур фазовых переходов и превращений материалов электрода и подложки. Вследствие этого интенсифицируются микрометаллургические процессы с турбулентным движением перемешивающихся масс. Данный факт способствует образованию неравновесных структур с малым размером зерна, высокой гетерогенностью по составу, структуре, высокими макронапряжениями и т.д.

Повышение энергии электроискровой обработки  $W$  сопровождается ростом джоулева тепла, что способствует увеличению масс контактирующих материалов (подложки и электрода), переходящих в парообразное состояние. При этом преимущественно испаряется материал обрабатываемого сплава – алюминий, что обусловлено различиями в температурах кипения меди и алю-

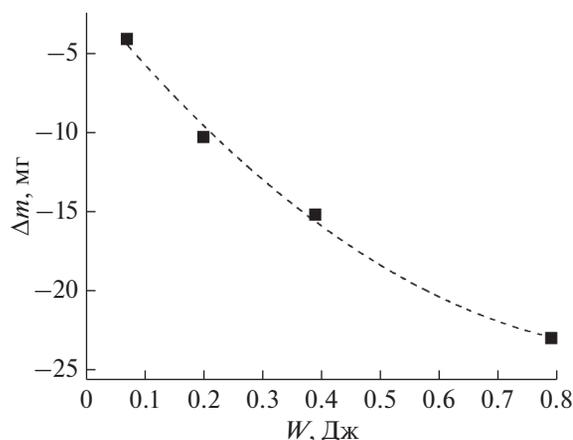


**Рис. 1.** Микроструктура поверхности сплава АК5М7 после его электроискровой обработки по данным электронной и оптической (вкладка) микроскопий.

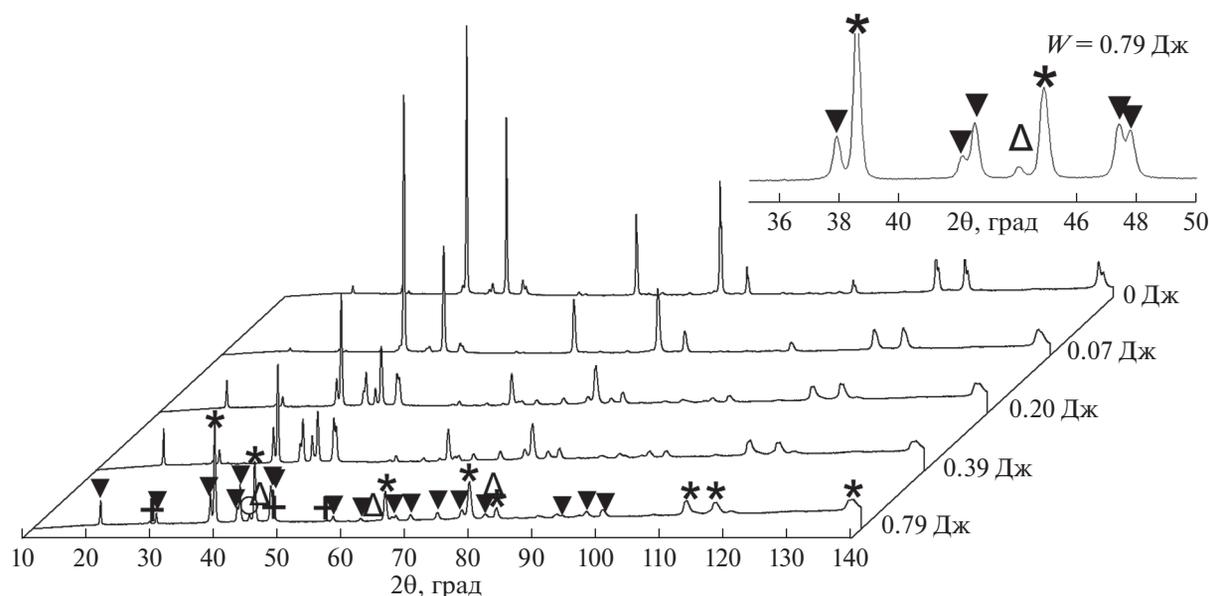
миния. Об этом свидетельствуют значения изменения массы образца  $\Delta m$  после электроискровой обработки, представленные на рис. 2. Она принимает отрицательные значения при различных энергиях ЭИО и увеличивается по мере роста  $W$ . Данный факт говорит об эрозии поверхностного слоя вследствие электроискровой обработки. Об интенсификации процесса испарения с ростом  $W$  свидетельствуют значения изменения массы  $\Delta m$  (рис. 2). Подобный результат наблюдался также при обработке сплава АК5М7 электродом из чистой меди [2]. Отрицательные значения прироста массы характерны для процесса электроискровой обработки с использованием электродов другого элементного состава [15]. Такое поведение связано с различием вкладов в массоперенос двух основных конкурирующих процессов: увеличения массы катода из-за полярного переноса вещества и разрушения электроискрового покрытия за счет накопления в нем дефектов, а также образования хрупких оксидов и нитридов металлов подложки и электрода [16]. На начальном этапе происходит преимущественный перенос вещества с анода на катод, а затем более интенсивно теряется масса покрытия в результате его разрушения.

Повышение энергии ЭИО приводит к росту зоны, подвергающейся значительным термомеханическим воздействиям. При этом происходит

интенсивное перемешивание компонентов подложки и электрода, сопровождающееся ростом площади контакта материалов подложки и электрода. Данный факт способствует интенсификации образования интерметаллических соединений системы “медь–алюминий”. При этом интенсивнее происходит перенос на подложку материала медно-фосфорного электрода, что подтверждается результатами рентгенофазового исследования, представленными на рис. 3. Ана-



**Рис. 2.** Зависимость изменения массы образца от энергии электроискровой обработки.

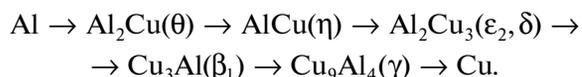


**Рис. 3.** Участки рентгеновской дифракционной картины от поверхностного слоя сплава АК5М7 после его электроискровой обработки (линии фаз: + – Si, ▼ – Al<sub>2</sub>Cu, \* – Al, Δ – Cu<sub>3</sub>Al). На вкладке (вверху справа) увеличенный участок дифрактограммы для энергии ЭИО  $W = 0.79$  Дж.

лиз дифрактограмм от сплава АК5М7 в исходном состоянии и после его электроискровой обработки указывает на многофазность в рассматриваемых системах. Отмечается после ЭИО присутствие в поверхностном слое следующих основных фаз: Al, Si, Al<sub>2</sub>Cu и Cu<sub>3</sub>Al (при  $W \geq 0.29$  Дж). Фазовый набор Al, Si, Al<sub>2</sub>Cu характерен и для исходного сплава АК5М7. Возможно также существование кристаллографических фаз системы Cu–Al–P. Их объемное содержание, скорее всего, меньше предела обнаружения рентгенографического метода. В табл. 1 представлены доли основных фаз присутствующих в поверхностном слое алюминиевого сплава АК5М7 до и после его ЭИО. Они вычислены из анализа интегральных интенсивностей.

Увеличение доли фаз Al<sub>2</sub>Cu и Cu<sub>3</sub>Al с повышением энергии электроискровой обработки свидетельствует об интенсификации процессов массопереноса в рассматриваемой системе. преимуще-

ственное испарение алюминия, отмеченное выше, также вносит определенный вклад в значения содержания интерметаллических соединений в обрабатываемом объеме. Образование интерметаллических соединений системы Cu–Al происходит преимущественно за счет объемной диффузии в жидкофазных материалах [17, 18]. В этом случае возможно формирование структуры, состоящей из чередующихся слоев различного фазового состава. Их порядок и состав будет определяться диаграммой состояния системы Cu–Al:



При этом  $\theta$ -фаза возникает из пересыщенного раствора меди в алюминии посредством появления зон Гинье–Престона через промежуточную метастабильную  $\theta'$ -фазу. Последующее остывание области, подвергнутой ЭИО, приводит к уменьшению скорости объемной диффузии. И массоперенос осуществляется за счет зернограничной диффузии. При этом понижение температуры приводит к выделению фаз в виде частиц, а не слоев [18].

Исходя из роста интенсивности фазы Cu<sub>3</sub>Al в поверхностном слое при увеличении энергии  $W$ , можно говорить о формировании на поверхности сплава электроискрового покрытия. Хотя анализ микроструктуры (рис. 1) не дает на это однозначного ответа. Увеличение доли меди сопровождается ростом числа центров кристаллизации (у меди более высокая температура плавления) с формированием мелкодисперсной структуры. Вслед-

**Таблица 1.** Фазовый состав поверхности сплава АК5М7 после его электроискровой обработки

$W$ , Дж	Доля фаз, об. %			
	Al	Al <sub>2</sub> Cu	Si	Cu <sub>3</sub> Al
АК5М7	94	2	4	—
0.07	94	3	2	—
0.20	70	22	5	1
0.39	65	25	5	3
0.79	59	28	5	5

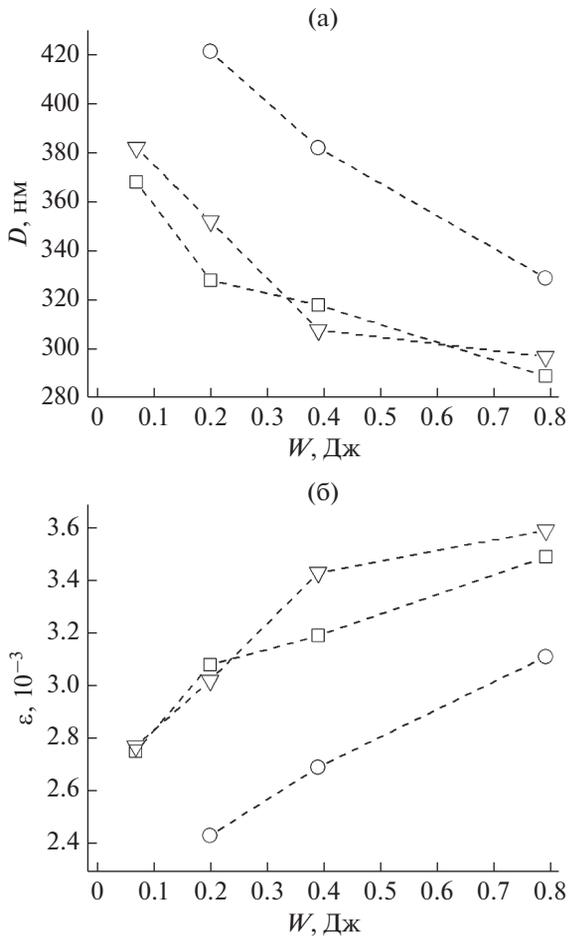


Рис. 4. Зависимость размера субблоков  $D$  (а) и величины микродеформаций  $\epsilon$  (б) от энергии электроискровой обработки  $W$  ( $\square$  – Al,  $\nabla$  –  $Al_2Cu$ ,  $\circ$  –  $Cu_3Al$ ).

ствие этого получается структура с большими деформациями и высокой плотностью дислокаций в кристаллических решетках формирующихся фаз. На это указывают значения уширения дифракционных линий, которое обусловлены параметрами субструктуры: микродеформациями  $\epsilon$  и малостью размеров субблоков  $D$ . На рис. 4 представлены зависимости  $D$  и  $\epsilon$  от энергии электроискровой обработки  $W$  для трех основных фаз: Al,  $Al_2Cu$  и  $Cu_3Al$ . Можно отметить, что увеличение  $W$  сопровождается ростом величины микродеформаций и уменьшением размеров субблоков. Для других кристаллографических фаз, обнаруженных в ходе настоящего исследования, определение параметров субструктуры крайне затруднительно. Это обусловлено малой интенсивностью отдельных рефлексов данных фаз, а также их взаимным перекрытием с другими дифракционными линиями. Данный факт приводит к большой ошибке в определении значений  $D$  и  $\epsilon$ .

Наблюдаемые изменения положений дифракционных линий относительно порошкового мате-

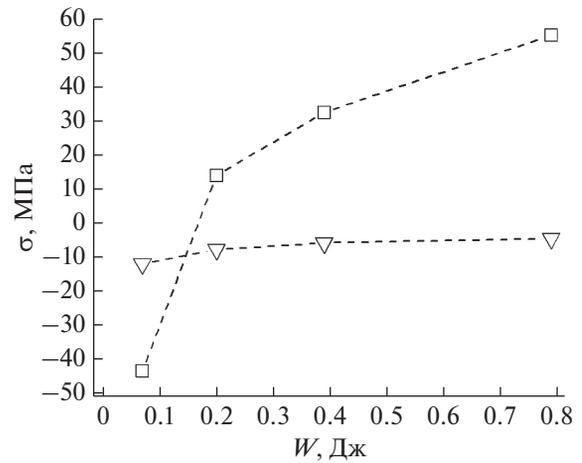


Рис. 5. Зависимость остаточных напряжений в алюминии ( $\square$ ) и интерметаллическом соединении  $Al_2Cu$  ( $\nabla$ ) от энергии электроискровой обработки.

риала (данные базы PDF-2) обусловлены, прежде всего, наличием внутренних сжимающих и растягивающих напряжений. На рис. 5 представлены зависимости остаточных напряжений  $\sigma$  для фаз алюминия и интерметаллического соединения  $Al_2Cu$  поверхностного слоя сплава АК5М7 от энергии  $W$  электроискровой обработки. Данные результаты получены усреднением по глубине порядка 15–17 мкм (определяется проникновением рентгеновского излучения в соответствующий материал для рассматриваемых береговых углов [14]). Можно отметить, что для алюминия остаточные напряжения носят (в основном) растягивающий характер. Макронапряжения в интерметаллическом соединении  $Al_2Cu$  для всего исследуемого диапазона энергий ЭИО носят сжимающий характер. Для кремния Si дифракционные линии находятся в области малых береговых углов и имеют небольшую интенсивность. Вследствие этого оценка величины макронапряжений для него крайне затруднительна из-за большой ошибки в определении параметров дифракционных линий.

Среди причин возникновения остаточных напряжений можно назвать большой градиент температур по толщине модифицированного слоя, обусловленного процессами, происходящими при ЭИО (говорилось выше по тексту). В данном случае, появление макронапряжений связано с температурной зависимостью линейного коэффициента теплового расширения (КТР). Как было указано выше, рассматриваемая система состоит из многих фаз, различающихся значениями КТР. Вследствие этого на границе фаз будут присутствовать термические напряжения, обусловленные различиями КТР контактирующих материалов. Кроме того, возможен также вклад разли-

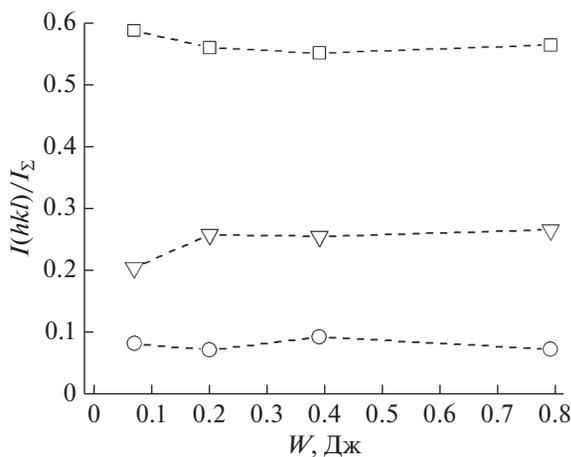


Рис. 6. Зависимость отношения интенсивности рефлекса  $I(hkl)$  в направлении  $(hkl)$  к суммарной интенсивности всех рефлексов данной фазы  $I_\Sigma$  для алюминия:  $\square$  – (111),  $\nabla$  – (200),  $\circ$  – (220).

чия элементного и фазового составов по глубине модифицированного ЭИО слоя (в настоящей статье данные исследования не проводились).

Изменение размеров зерен/субблоков и доли фаз  $\text{Al}_2\text{Cu}$  и  $\text{Cu}_3\text{Al}$  по мере роста  $W$ , как отмечалось выше, сопровождается ростом площади межфазных и межзеренных границ. Вышеуказанный факт приводит к изменению остаточных напряжений (наблюдается их рост). На это указывает достаточно хорошая корреляция между зависимостями  $\sigma(W)$  и  $D(W)$  для различных фаз. Средний коэффициент корреляции составляет порядка 0.98.

Образование интерметаллического соединения сопровождается также изменениями в удельном объеме/плотности. Данный факт также способствует возникновению макронапряжений в исследуемых материалах.

Значения отношений интенсивностей  $I(hkl)$  рефлекса с индексами  $(hkl)$  к суммарной интенсивности  $I_\Sigma$  всех дифракционных максимумов рассматриваемой фазы представлены на рис. 6. Приведены данные лишь для трех самых сильных линий (на них приходится более 95% всей интенсивности). Можно отметить, что для алюминия значение отношения интенсивности рефлекса (111) к суммарной интенсивности рассматриваемой фазы ( $I(111)/I_\Sigma$ ) изменяются от 0.65 до 0.52 по мере повышения  $W$ ) несколько выше соответствующих данных для порошкового материала (0.44, согласно данным PDF-2). Данный факт свидетельствует о возможности наличия преимущественной ориентации роста зерен алюминия в направлении (111). Особенно это касается модификации поверхности с малыми энергиями  $W$ . Стоит отметить, что в настоящей работе не про-

водились текстурные исследования путем построения соответствующих полюсных фигур. Повышение энергии электроискровой обработки  $W$  сопровождается формированием хаотической ориентацией зерен: отношения  $I(hkl)/I_\Sigma$  приближаются к соответствующим данным порошкового материала. Для интерметаллического соединения наблюдается более сложное поведение интенсивностей рефлексов для различных кристаллографических направлений. При этом тенденция к устранению преимущественного направления при кристаллизации с ростом  $W$  такая же, как и для алюминиевой фазы.

Появление той или иной преимущественной ориентации в покрытиях качественно позволяет объяснить энергетическая модель, предложенная в работе [19] и развитая авторами публикаций [20, 21]. В рамках модели, наличие текстуры соответствующего направления  $(hkl)$  связано с соотношением между поверхностной  $S_{hkl}$  и деформационной  $U_{hkl}$  энергиями. Значения  $S_{hkl}$  могут быть оценены из энергии сублимации  $L_S$  и числа разорванных связей  $N_{hkl}$  на атом в направлении  $(hkl)$  по формуле:

$$S_{hkl} = \frac{N_{hkl}L_S}{ZN_A A_{hkl}},$$

где  $Z$  – координационное число,  $N_A$  – постоянная Авогадро;  $A_{hkl}$  – площадь поверхности, приходящаяся на атом. При этом  $L_S$  не зависит от кристаллографического направления. Вследствие этого  $N_{hkl}$  – единственный фактор, определяющий значение поверхностной энергии.

Энергия деформации  $U_{hkl}$ , обусловленная напряжениями, возникающими в процессе формирования покрытия, может быть оценена из соотношения:

$$U_{hkl} = \varepsilon_{hkl}^2 E_{hkl} (1 - \mu_{hkl}),$$

где  $\varepsilon$  – величина деформации в направлении  $(hkl)$ ,  $E_{hkl}$ ,  $\mu_{hkl}$  – модуль Юнга и коэффициент Пуассона для соответствующего направления  $(hkl)$ . Согласно данному уравнению,  $U_{hkl}$  зависит от значений модуля Юнга и (в меньшей степени) коэффициента Пуассона.

Таким образом, при малых энергиях электроискровой обработки, в нашем случае (рис. 4), величина микродеформаций минимальна, а размер субблоков максимален. Следовательно, значение  $N_{hkl}$  минимально. А так как наблюдается квадратичная зависимость энергии деформации от  $\varepsilon$ , то она преобладает над поверхностной. Согласно [21], данная ситуация способствует для кубической фазы (алюминия) формированию преимущественной ориентации в направлении (111), что и наблюдалось при  $W = 0.07$  Дж. Уменьшение размера субзерен приводит к росту числа разо-

рванных связей и, естественно,  $S_{hkl}$ . Как следствие, постепенно поверхностная энергия будет сравниваться с деформационной. Данный факт будет способствовать хаотической ориентации зерен. В случае преобладания поверхностной энергии будет формироваться (для кубического кристалла) преимущественная ориентация в направлении (200) [21].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам настоящей статьи можно сделать следующие выводы:

1. Рентгенографическим методом обнаружено присутствие в модифицированном слое следующих фаз: Al, Si, Al<sub>2</sub>Cu, и Cu<sub>3</sub>Al. Рост энергии электроискровой обработки сопровождается ростом доли интерметаллических фаз Al<sub>2</sub>Cu и Cu<sub>3</sub>Al.

2. Уширение дифракционных линий обнаруженных фаз обусловлено параметрами субструктуры. Отмечается, что увеличение энергии обработки сопровождается ростом величин микродеформаций и размеров субблоков.

3. Остаточные напряжения в алюминии носят растягивающий характер, а в интерметаллическом соединении Al<sub>2</sub>Cu – сжимающий. Увеличение энергии обработки приводит к росту их значений. Их появление обусловлено градиентом температур при электроискровой обработке, многофазностью рассматриваемых систем и изменениями в удельном объеме.

4. При малых энергиях обработки для алюминиевой фазы отмечается преимущественная ориентация в направлении (111). Повышение энергии электроискровой обработки приводит к хаотическому распределению ориентации зерен кристаллографических фаз алюминия и интерметаллического соединения Al<sub>2</sub>Cu. Для рассматриваемых кристаллографических направлений появление той или иной текстуры объясняется соотношениями между поверхностной и деформационной энергиями.

Результаты настоящей статьи могут быть использованы при оптимизации процесса электроискровой обработки алюминиевых сплавов и совершенствованию теорий модификации поверхности и создания покрытий различного назначения.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают особую благодарность заведующему кафедрой физики твердого тела профессору Фомину Н.Е. и доценту кафедры физики твердого тела МГУ им. Н.П. Огарева Кяшкину В.М. за проведение рентгенографических исследований и обсуждение полученных результатов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Величко С.А., Сенин П.В., Чумаков П.В.* Повышение долговечности поршневых гидроцилиндров с применением электроискровой технологии. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2016. 108 с.
2. *Фомин Н.Е., Хасан И.Х., Кяшкин В.М.* // Вестник Донского государственного технического университета. 2019. Т. 19. № 2. С. 138. <https://doi.org/10.23947/1992-5980-2019-19-2-138-142>
3. *Игнатков Д.А.* // Электронная обработка материалов. 2001. № 4. С. 9.
4. *Бурумкулов Ф.Х., Лялякин В.П., Пушкин И.А., Фролов С.Н.* // Механизация и электрификация сельского хозяйства. 2001. № 4. С. 23.
5. *Магин С.И., Власенко В.Д., Мулин Ю.И.* // Вычислительные технологии. 2009. Т. 14. № 3. С. 79.
6. *Верхотуров А.Д., Иванов В.И., Коневцов Л.А.* // Труды ГОСНИТИ. 2011. Т. 107. № 2. С. 131.
7. *Vlasenko V.D., Kolisova M.V.* // Contemporary Engineering Sciences. 2016. V. 9. № 6. P. 249. <https://doi.org/10.12988/ces.2016.611>
8. *Юрченко Е.В., Иванов В.И.* // Труды ГОСНИТИ. 2014. Т. 117. С. 251.
9. *Бецофен С.Я., Петров Л.М., Ильин А.А.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2004. № 1. С. 39.
10. *Бецофен С.Я., Ашмарин А.А., Лозован А.А., Рябенко Б.В., Луценко А.Н., Мамонов А.М., Молоствов Д.Е.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2016. № 7. С. 33. <https://doi.org/10.7868/S0207352816070052>
11. *Gnaupel-Herold T.* // J. Appl. Cryst. 2012. V. 45. P. 573. <https://doi.org/10.1107/S0021889812014252>
12. *Wang S., Fan C.* // Metals. 2019. V. 9. P. 1037. <https://doi.org/10.3390/met9101037>
13. *Liu H., Papadimitriou I., Lin F.X., Lorca J.L.* // Acta Materialia. 2019. V. 167. P. 121. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.01.024>
14. *Уманский Я.С.* Рентгенография металлов. М.: Металлургия, 1967. 235 с.
15. *Пячин С.А., Аблесимов Н.Е., Ягодзинский Д.Л.* // Электронная обработка материалов. 2003. № 1. С. 19.
16. *Парканский Н.Я., Кац М.С., Гольдинер М.Г., Гутлевич А.Е.* // Электронная обработка материалов. 1982. № 3. С. 20.
17. *Dolgoplov N., Rodin A., Simanov A., Contar' I.* // Materials Letters. 2008. V. 62. P. 4477. <https://doi.org/10.3103/S1067821209020114>
18. *Гореславец Н.Н., Родин А.О.* // Физика металлов и металловедение. 2017. Т. 118. № 11. С. 1183. <https://doi.org/10.7868/S0015323017100060>
19. *Pelleg J., Zevin L.Z., Lungo S., Croitoru N.* // Thin Solid Films. 1991. V. 197. P. 117. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90225-M](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90225-M)
20. *Rauschenbach B., Gerlach J.W.* // Cryst. Res. Technol. 2000. V. 35. № 6–7. P. 675. [https://doi.org/10.1002/1521-4079\(200007\)35:6/7<675::AID-CRAT675>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-4079(200007)35:6/7<675::AID-CRAT675>3.0.CO;2-7)
21. *Zhao J.P., Wang X., Chen Z.Y.* // J. Phys. D. 1997. V. 30. P. 5.
22. *Афанасьев В.К., Горшенин А.В., Старостина М.А., Деятарева И.В., Первакова Е.В.* // Металлургия машиностроения. 2010. № 3. С. 30.

## Microstructure, Phase Composition, Substructure and Residual Stress of Aluminum Alloy AK5M7 after Its Electro Spark Treatment

I. K. Hasan<sup>1,\*</sup>, N. A. Pan'kin<sup>2,\*\*</sup>

<sup>1</sup>Ministry of Science and Technology, Baghdad, Iraq

<sup>2</sup>National Research Mordovian State University, Saransk, 430005 Russia

\*e-mail: srorismael@gmail.com

\*\*e-mail: panjkinna@yandex.ru

This paper presents the results of a study of the microstructure, phase composition, substructure parameters and residual stresses of the surface layer of the AK5M7 alloy after electrospark treatment (EST) using a copper-phosphorus electrode. EST energy constitutes the main variable parameter while the material under study is a multiphase alloy. The materials under phase study are: Al, Al<sub>2</sub>Cu and Cu<sub>3</sub>Al. It was found that an increase in the EST energy is accompanied by an increase in the proportions of Al<sub>2</sub>Cu and Cu<sub>3</sub>Al. As well as an increase in the magnitude of microstrains and residual stresses, followed by a decrease in the size of sub-blocks. For the aluminum phase, residual stresses are tensile, while for Al<sub>2</sub>Cu, they are compressive. Analysis of the intensities of the diffraction lines indicates the possibility of texture in the processed layer. An increase in the EST energy leads to a chaotic distribution of the grain orientation of the generated crystallographic phases. The results obtained are explained by nonequilibrium processes in the near-surface layer under high mechanical and thermal influences, accompanied by micrometallurgical processes.

**Keywords:** microstructure, electrospark treatment, phase composition, substructure, macro stresses, preferential orientation.

УДК 538.975:539.24:54.03

## ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН НА ПОВЕРХНОСТИ ФОТОРЕЗИСТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

© 2021 г. В. С. Ковивчак\*

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,  
Омск, 644077 Россия*

*\*e-mail: kvs\_docent@mail.ru*

Поступила в редакцию 30.12.2020 г.

После доработки 14.01.2021 г.

Принята к публикации 25.01.2021 г.

Исследовано воздействие мощного ионного пучка наносекундной длительности на слои позитивного фоторезиста ФП383 (в том числе с каталитической добавкой ферроцена), предварительно подвергнутого термической обработке на воздухе в течение 30 мин в диапазоне температур 100–350°C. Показано, что предварительная термообработка чистого фоторезиста при температуре 300°C с последующим облучением мощным ионным пучком приводит к формированию на его поверхности углеродных нановолокон (со средним диаметром 100 нм и длиной до 2.5 мкм) и листоподобных углеродных структур (с поперечным размером ~1.5 мкм). На поверхности фоторезиста с добавкой ферроцена, облученного после термообработки при температуре 150°C, обнаружено формирование углеродных нановолокон с наиболее вероятным диаметром 90 нм и длиной до 0.9 мкм. С увеличением температуры предварительной обработки на поверхности облученного фоторезиста (как чистого, так и с добавкой ферроцена) наблюдается образование, главным образом, листоподобных углеродных структур. Обсуждено возможное влияние температуры обработки и катализатора на образование углеродных наноструктур на поверхности фоторезиста при облучении мощным ионным пучком наносекундной длительности.

**Ключевые слова:** мощный ионный пучок, фоторезист, катализаторы, термическая обработка, морфология поверхности, углеродные нановолокна.

**DOI:** 10.31857/S1028096021100095

### ВВЕДЕНИЕ

Слои наноструктурированного углерода, сформированные на поверхности различных полимеров под действием лазерного излучения являются перспективным материалом для различных устройств носимой электроники [1–4]. Наиболее часто для этих целей используют высокотемпературный полимер – полиимид [5], реже другие полимеры [6]. Формирование необходимой пространственной топологии углеродного слоя достигается за счет локального сканирующего воздействия импульсного лазерного излучения. Однако из-за неоднородного распределения энергии лазерного излучения по сечению пучка (диаметром 50–100 мкм) получаемый углеродный слой имеет существенную неоднородность как по толщине, так и по площади. Поэтому для получения углеродных слоев с более высокой однородностью желателен использование импульсного источника энергии с большой площадью воздействия и более высокой однородностью распреде-

ления энергии по сечению пучка. В качестве такого источника был предложен мощный ионный пучок (МИП) наносекундной длительности [7], который позволяет сформировать на поверхности полимеров (ХПВХ, ПВХ и их композиций [8]) слой углеродных нановолокон. С точки зрения возможного промышленного использования важно формирование таких слоев на фоточувствительных полимерах – фоторезистах. В этом случае для формирования необходимой пространственной конфигурации углеродных слоев могут быть использованы стандартные методы фотолитографии с последующей карбонизацией фоторезиста. Использование для этих целей как стационарного высокотемпературного нагрева, так нагрева непрерывным лазерным излучением требует использования дорогих подложек из высокотемпературных материалов (например, монокристаллического кремния, поликристаллического оксида алюминия и др.) [9–11]. Для формирования углеродных слоев на поверхности фоторезиста, нанесенного на недорогие подлож-

ки (например, ситалл) может быть использовано импульсное термическое воздействие. При облучении фоторезиста мощным ионным пучком реализуется не только термическое, но и мощное радиационное воздействие. Проведенные ранее исследования показали, что воздействие МИП на слой фоторезиста, приготовленные по стандартной технологии, приводит лишь к образованию различных пор в поверхностном слое [12]. В то же время было установлено, что термообработка хлорполимеров с каталитическими добавками, проведенная перед их облучением МИП, существенно влияет на формирование углеродных нановолокон [13].

Целью настоящей работы является исследование воздействия МИП на фоторезист (в том числе содержащий каталитическую добавку), предварительно прошедший термическую обработку.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исследуемого фоторезиста был выбран позитивный фоторезист ФП-383 (ТУ 2378-082-06784466-2015). Слои фоторезиста, толщиной до 50 мкм наносили на подложки из натрий-силикатного стекла, ситалла СТ-50 и монокристаллического кремния. Часть образцов была приготовлена с использованием фоторезиста, в который был добавлен ферроцен ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) в количестве до 15% от массы полимера. Сушку фоторезиста проводили при комнатной температуре в течение 24 ч и далее – при температуре 50°C в течение 4 ч. Затем образцы подвергали термообработке на воздухе в течение 30 мин в диапазоне температур от 100 до 350°C. Облучение образцов проводили на ускорителе “Темп” (Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского) ионным пучком (30%  $\text{H}^+$  + 70%  $\text{C}^+$ ) длительностью 60 нс в диапазоне плотности тока 50–150 А/см<sup>2</sup>. Исследование морфологии и состава поверхностного слоя фоторезиста было выполнено методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-6610LV (фирма JEOL) с энергодисперсионным анализатором INCA-350. Поскольку фоторезист имеет низкую поверхностную проводимость, то на его поверхность перед электронно-микроскопическим исследованием методом магнетронного распыления на установке JFC-1600 наносили тонкий слой платины (до 10 нм).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изображение исходной поверхности фоторезиста, нанесенного на низкотемпературную подложку, полученное методом РЭМ, показано на вставке рис. 1а. В случае добавления в фоторезист ферроцена морфология его поверхности незна-

чительно отличается от показанной на вставке рис. 1а. Элементный состав поверхностного слоя чистого фоторезиста (с тонким слоем Pt), определенный с помощью энергодисперсионного анализа следующий: С – 84.85, О – 13.86, S – 1.14 и Pt – 0.15 ат. %. Изменение усредненного (по глубине пробега электронов зондирующего пучка) состава поверхностного слоя удобно характеризовать отношением С : S (ат. %), поскольку сера наиболее летучий элемент, входящий в состав фоторезиста. Для исходного материала С : S равно 1 : 0.013. Воздействие МИП как на чистый фоторезист, так и с добавкой ферроцена (до 0.3 ат. %), не подвергнутые термообработке, приводит к образованию пор различных размеров в облученном поверхностном слое (рис. 1а, 1б) и незначительному уменьшению содержания серы. Размер пор, образующихся в фоторезисте с добавкой ферроцена (~1.2 мкм), значительно меньше, чем в чистом (~6 мкм). Это свидетельствует об увеличении термостойкости фоторезиста с добавкой ферроцена после такой обработки. Предварительная термообработка на воздухе в течение 30 мин при темпе-

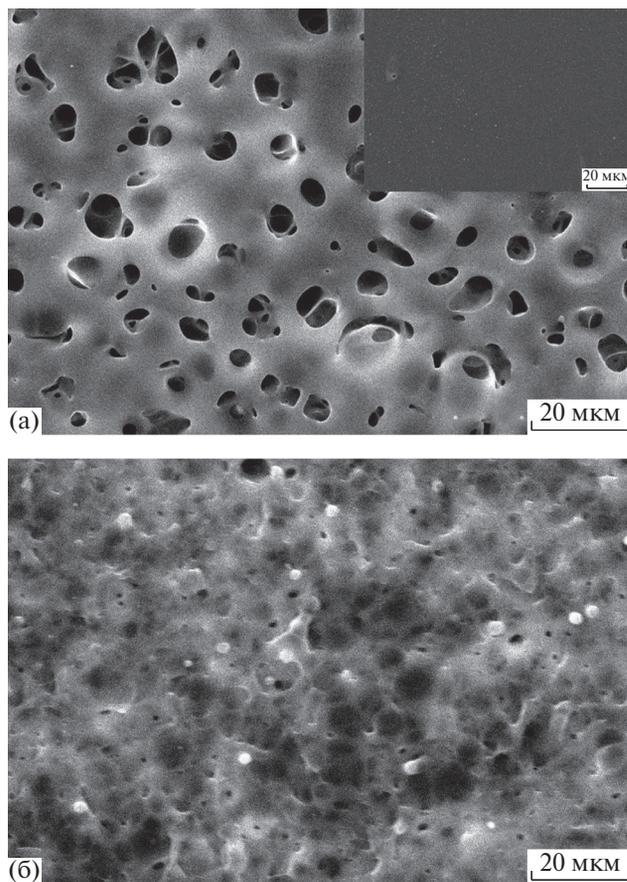
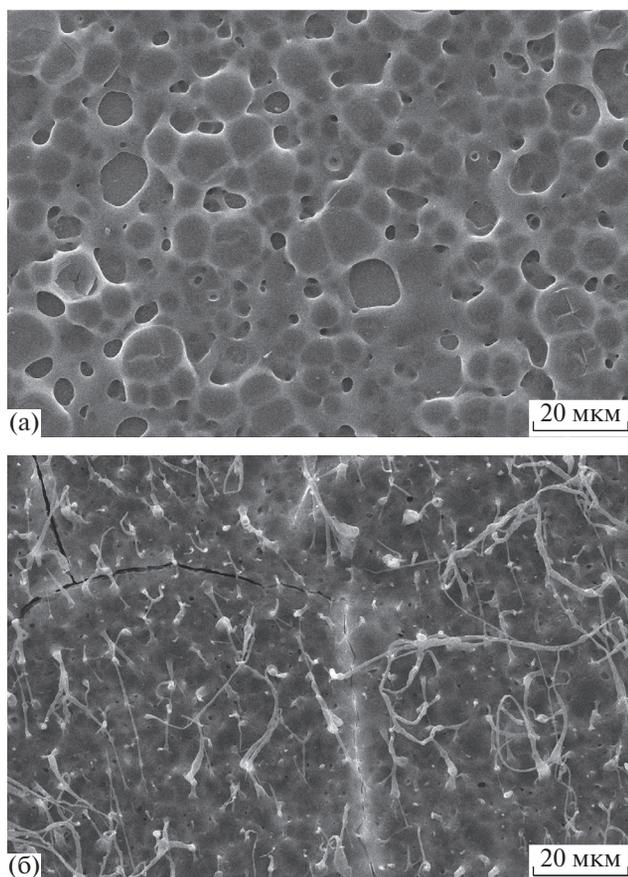
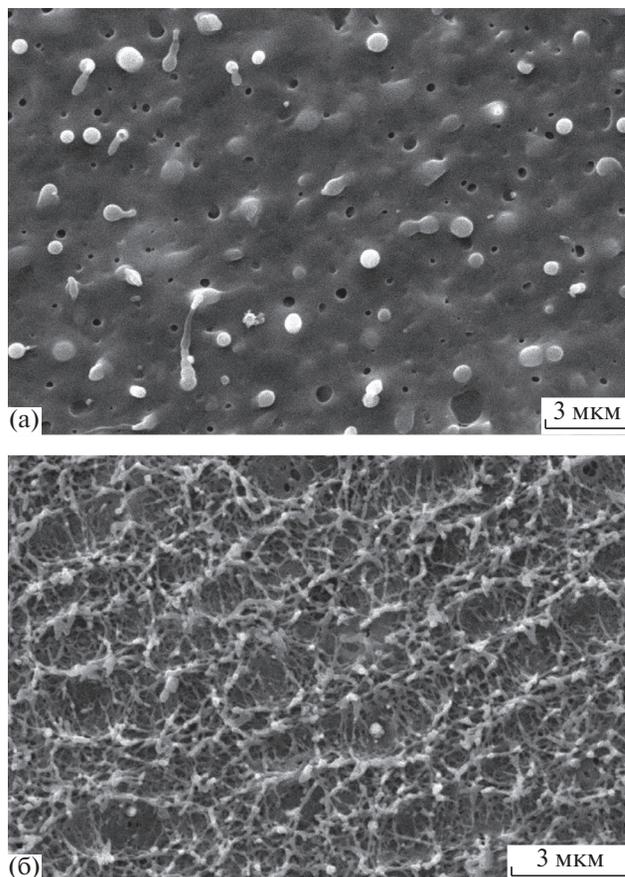


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности фоторезиста без предварительной термообработки после однократного воздействия МИП с  $j = 150$  А/см<sup>2</sup>: чистого (а), с добавкой ферроцена (б).



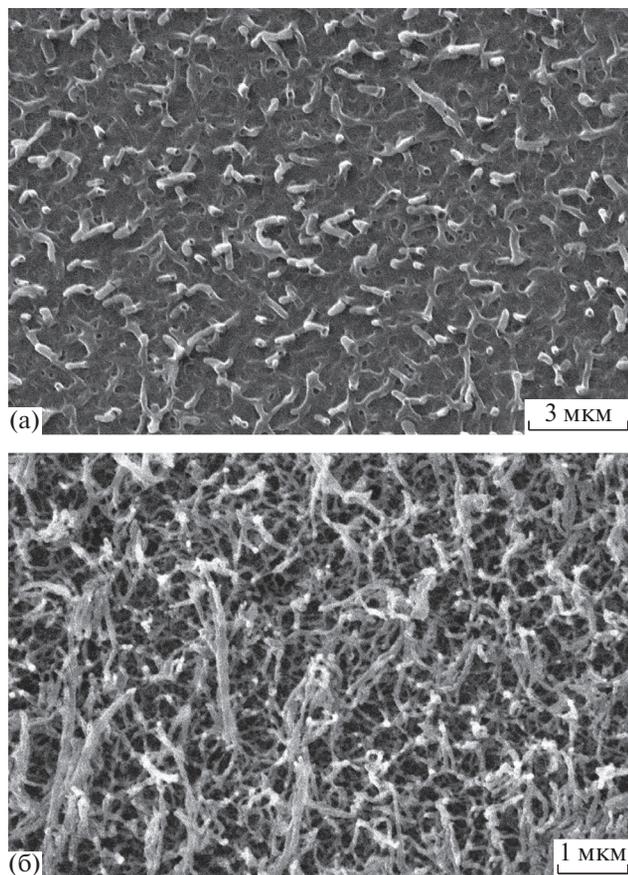
**Рис. 2.** РЭМ-изображение поверхности фоторезиста, прошедшего предварительную обработку при 100°C, после однократного воздействия МИП с  $j = 150 \text{ А/см}^2$ : чистого (а), с добавкой ферроцена (б).



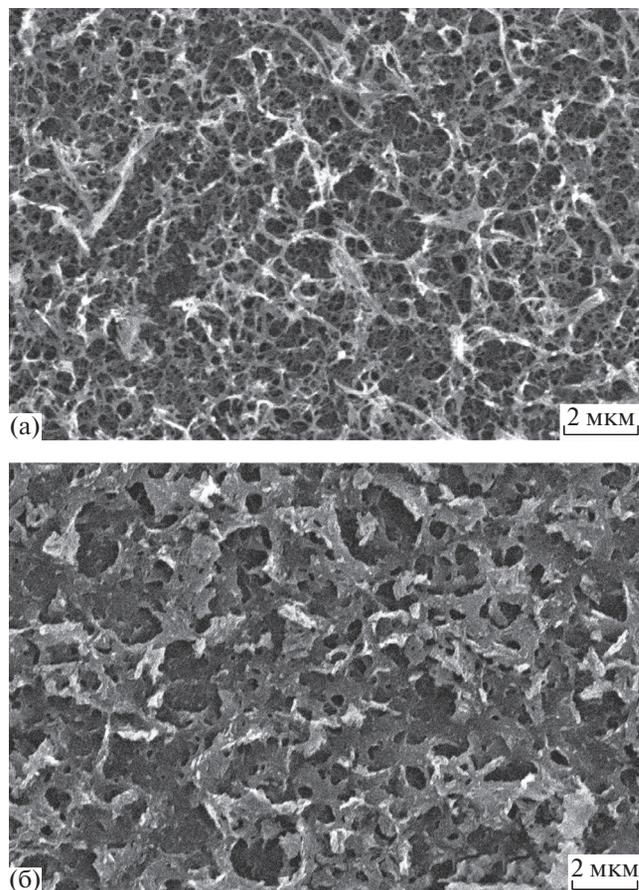
**Рис. 3.** РЭМ-изображение поверхности фоторезиста, прошедшего предварительную обработку при температуре 150°C, после однократного воздействия МИП с  $j = 150 \text{ А/см}^2$ : чистого (а), с добавкой ферроцена (б).

ратуре 100°C при облучении приводит к увеличению числа и диаметра не открывшихся пор в поверхностном слое чистого фоторезиста (рис. 2а). Наблюдается небольшое уменьшение содержания серы как для чистого фоторезиста ( $C : S = 1 : 0.011$ ), так и с добавкой ферроцена ( $C : S = 1 : 0.012$ ). В то же время на поверхности облученного фоторезиста, содержащего ферроцен, формируются полимерные нити длиной до 50 мкм и средним диаметром ~1.5 мкм (рис. 2б). После термообработки при температуре 150°C на облученной поверхности чистого фоторезиста образуются выступы и частицы со средним диаметром ~0.7 мкм, при этом средний диаметр пор уменьшается до 0.4 мкм (рис. 3а). В этом случае отношение  $C : S$  практически не изменяется. При этом режиме термообработки кардинальное изменение поверхностной морфологии наблюдается на облученной поверхности фоторезиста с добавкой ферроцена: формируются нановолокна (наиболее вероятный диаметр ~90 нм) небольшой длины (до ~0.9 мкм) из углеродсодержащего материала (рис. 3б) с малой концентрацией серы ( $C : S = 1 : 0.008$ ). Даль-

нейшее увеличение температуры предварительной обработки до 200°C для чистого фоторезиста и с добавкой ферроцена при облучении МИП не приводит к каким-либо значительным изменениям на облученной поверхности. Значительные изменения наблюдаются при увеличении температуры термообработки до 250°C. На поверхности облученного чистого фоторезиста наблюдается начальная стадия формирования волокон, диаметр которых достигает ~250 нм, а средняя длина ~1.1 мкм (рис. 4а). Происходит дальнейшее увеличение содержания углерода и снижение содержания серы ( $C : S = 1 : 0.006$ ). Облучение фоторезиста с ферроценом вызывает небольшое уменьшение наиболее вероятного диаметра нановолокон до 50 нм и увеличение их длины до 2.5 мкм (рис. 4б). При этих условиях  $C : S = 1 : 0.005$ . Формирование листоподобных структур и волокон на облученной поверхности чистого фоторезиста наблюдается при температуре предварительной обработки 300°C (рис. 5а). Наиболее вероятный диаметр волокон составляет 100 нм, а длина ~2.5 мкм. При аналогичных условиях термообра-



**Рис. 4.** РЭМ-изображение поверхности фоторезиста, прошедшего предварительную обработку при температуре 250°C, после однократного воздействия МИП с  $j = 150 \text{ A/cm}^2$ : чистого (а), с добавкой ферроцена (б).



**Рис. 5.** РЭМ-изображение поверхности фоторезиста, прошедшего предварительную обработку при 300°C, после однократного воздействия МИП с  $j = 150 \text{ A/cm}^2$ : чистого (а), с добавкой ферроцена (б).

ботки на поверхности облученного фоторезиста с ферроценом вместо нановолокон наблюдаются листоподобные углеродные структуры с поперечным размером  $\sim 1.5 \text{ мкм}$  и различной толщиной, и дефектностью (рис. 5б). Для чистого фоторезиста и с добавкой ферроцена после облучения отношение  $C : S = 1 : 0.005$ . При температуре обработки 350°C на облученной поверхности как чистого фоторезиста, так и с добавкой ферроцена наблюдаются дефектные листоподобные структуры углерода, аналогичные показанным на рис. 5б. Отношение  $C : S$  уже не изменяется, что свидетельствует о полном удалении серы из поверхностного слоя толщиной, равной пробегу ионов пучка, а имеющееся значение содержания серы обусловлено наличием серы в анализируемом слое за пределами пробега ионов пучка. Вероятно, переход от формирования углеродных нановолокон к формированию листоподобных структур связан с протекающей при этой температуре сшивкой молекул органических компонент фоторезиста и его значительным разложением в поверхностном слое при последующем облучении ионным пучком.

Проведенные ранее исследования показали, что для хлорполимеров (с добавкой катализатора — ферроцена) предварительная термообработка существенно влияет на образование углеродных нановолокон при облучении МИП [13]. При этом на чистом хлорполимере предварительная термообработка не приводит при облучении МИП к формированию ни углеродных нановолокон, ни углеродного слоя. В то же время на фоторезисте (чистом и с добавкой ферроцена) влияние предварительной термообработки совершенно иное: она способствует образованию углеродных нановолокон или листоподобных углеродных структур при воздействии МИП. Формирование углеродных нановолокон после облучения МИП наблюдается на поверхности фоторезиста с добавкой ферроцена при предварительной обработке при 150°C, а на чистом фоторезисте — при температуре 300°C. Более низкая температура обработки, способствующая образованию углеродных нановолокон на поверхности фоторезиста с добавкой ферроцена, вероятно, связана с его каталитическим действием на изменение термодинамиче-

ских характеристик и разложение фоторезиста. Наблюдаемые закономерности формирования поверхностной морфологии полимеров при облучении мощным ионным пучком, по-видимому, связаны с особенностями природы и структуры полимера и каталитической добавки.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что термообработка фоторезиста, как чистого, так и с добавкой ферроцена (как катализатора), проведенная при температуре 150–300°C, перед облучением мощным ионным пучком способствует формированию углеродных наноструктур на облученной поверхности. При этом оптимальная температура обработки, которая обеспечивает при облучении рост углеродных нановолокон на фоторезисте с добавкой ферроцена, ниже, чем на чистом фоторезисте, что, вероятно, связано с влиянием этого соединения на вязкостные и термодинамические свойства фоторезиста и процессы его разложения. Ранее на других полимерах (прежде всего хлорполимерах) такого эффекта не наблюдалось. Таким образом, можно сделать вывод, что влияние термообработки полимеров перед облучением мощным ионным пучком на формирование углеродных наноструктур на поверхности зависит от природы и структуры полимера, а также каталитической добавки.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang W., Lu L., Xie Y., Mei X., Tang Y., Wu W., Liang R. // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 504. P. 144487. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144487>
2. Zaccagnini P., Giovanni D.D., Gomez M.G., Passerini S., Varzi A., Lamberti A. // *Electrochimica Acta.* 2020. V. 357. P. 13838. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136838>
3. Romero F.J., Rivadeneyra A., Salinas-Castillo A., Ohata A., Morales D.P., Becherer M., Rodriguez N. // *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2019. V. 287. P. 459. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.02.043>
4. Chyan Y., Ye R., Li Y., Singh S.P., Arnusch C.J., Tour J.M. // *ACS Nano.* 2018. V. 12. P. 2176. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.7b08539>
5. Lin J., Peng Z., Liu Y., Ruiz-Zepeda F., Ye R., Samuel E.L.G., Yacaman M.J., Yakobson B.I., Tour J.M. // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. P. 5714. <https://doi.org/10.1038/ncomms6714>
6. Zhang Z., Song M., Hao, J. Wu K., Li C., Hu. C. // *Carbon.* 2018. V. 127. P. 287. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.014>
7. Kovivchak V.S., Kryazhev Yu.G., Trenikhin M.V., Arbutov A.B., Zapevalova E.S., Likholobov V.A. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 448. P. 642. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.093>
8. Ковивчак В.С. // *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.* 2019. № 7. С. 69. <https://doi.org/10.1134/S0207352819070084>
9. Singh A., Jayaram J., Madou M., Akbar S. // *J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 149. P. E78. <https://doi.org/10.1149/1.1436085>
10. Kim M.S., Hsia B., Carraro C., Maboudian R. // *Carbon.* 2014. V. 74. P. 163. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.03.019>
11. Kostecki R., Song X., Kinoshita K. // *Electrochemical and Solid-State Letters.* 2002. V. 5. P. E29. <https://doi.org/10.1149/1.1473256>
12. Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Мартыненко Е.С., Князев Е.В. // *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.* 2015. № 8. С. 57. <https://doi.org/10.7868/S0207352815080090>
13. Ковивчак В.С., Арбузов А.Б., Тренихин М.В. // *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.* 2020. № 7. С. 47. <https://doi.org/10.31857/S1028096020070134>

## Formation of Carbon Nanofibers on the Photoresist Surface under the Action of a High Power Ion Beam of Nanosecond Duration

V. S. Kovivchak\*

*Dostoevsky Omsk State University, Omsk, 644077 Russia*

\*e-mail: [kvs\\_docent@mail.ru](mailto:kvs_docent@mail.ru)

The effect of a high power ion beam of nanosecond duration on the layers of a FP383 positive photoresist (including with a catalytic addition of ferrocene) previously heat-treated in air for 30 min was studied in the temperature range of 100–350°C. It is shown that preliminary heat treatment of a pure photoresist at a temperature of 300°C and subsequent irradiation by a high power ion beam leads to the formation on its surface of carbon nanofibers (with an average diameter of 100 nm and a length of up to 2.5 microns) and sheet-like carbon structures (with a transverse size of ~1.5 microns) on its surface. On the surface of the photoresist with the addition of ferrocene irradiated after heat treatment at a temperature of 150°C the formation of carbon nanofibers with the most probable diameter of 90 nm and a length of up to 0.9 microns was found. With an increase in the pretreatment temperature, the formation of mainly sheet-like carbon structures is observed on the surface of the irradiated photoresist (both pure and with the addition of ferrocene). The possible influence of the treatment temperature and the catalyst on the formation of carbon nanostructures on the photoresist surface under irradiation by a high power ion beam of nanosecond duration is discussed.

**Keywords:** high-power ion beam, photoresist, catalysts, heat treatment, surface morphology, carbon nanofibers.

УДК 621.785.532

## ИОННОЕ АЗОТИРОВАНИЕ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2021 г. Р. С. Есипов<sup>1</sup>, Р. А. Абдуллин<sup>1</sup>, \* Ю. Г. Хусаинов<sup>1</sup>, А. А. Николаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет,  
Уфа, 450103 Россия

\*e-mail: ravab98@mail.ru

Поступила в редакцию 12.12.2020 г.

После доработки 25.02.2021 г.

Принята к публикации 28.02.2021 г.

Исследован перспективный способ повышения трибологических характеристик поверхности конструкционных высоколегированных сталей с ультрамелкозернистой структурой методом низкотемпературного ионного азотирования в многокомпонентной плазме тлеющего разряда низкого давления. Показано влияние обработки методом интенсивной пластической деформации кручения на структуру и механические свойства поверхности конструкционных материалов. Проанализированы особенности ионного азотирования таких материалов после их измельчения. Проведено сравнение характеристик поверхности образцов с крупнозернистой и ультрамелкозернистой структурами после химико-термической обработки при различной температуре выдерживания. Исследован структурно-фазовый состав поверхности материалов после насыщения азотом при низкой температуре. Показан и определен механизм изнашивания поверхности образцов после деформационной обработки и последующего азотирования в тлеющем разряде низкого давления.

**Ключевые слова:** легированные стали, низкотемпературное ионное азотирование, ультрамелкозернистая структура, износостокость, твердость, диффузия.

DOI: 10.31857/S1028096021100058

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в машиностроительной отрасли промышленности растет интерес к конструкционным материалам, которые получены методом интенсивной пластической деформации. Металлы и сплавы после интенсивной пластической деформации имеют ультрамелкозернистую структуру, размер зерен составляет от 100 до 500 нм. Такие материалы показывают высокие значения прочности по сравнению с крупнозернистыми аналогами [1, 2].

Несмотря на высокие физико-механические свойства конструкционных сталей с ультрамелкозернистой структурой, поверхность деталей, работающих в условиях контактных нагрузок, по-прежнему подвергается интенсивному изнашиванию. Поэтому с целью повышения эксплуатационных характеристик такие детали подвергают поверхностной упрочняющей химико-термической обработке. Большое распространение получило азотирование в тлеющем разряде (ионное азотирование) благодаря ряду преимуществ: возможности управления структурно-фазовым составом азотированных слоев, низкому расходу

рабочего газа и экологической чистоте процесса обработки [3, 4].

Известно, что эффективное повышение эксплуатационных характеристик поверхности конструкционных сталей происходит при температурах азотирования 550–600°C и длительном выдерживании (до 36 ч) [5]. Однако нагрев сталей, подвергнутых интенсивной пластической деформации до температур свыше 450–500°C, приводит к рекристаллизации и росту зерен структуры, что в свою очередь приводит к снижению механических свойств материала. Следовательно, для повышения эксплуатационных характеристик и сохранения заданных механических свойств основы материала ионное азотирование стали с ультрамелкозернистой структурой необходимо осуществлять в области низких температур (до ~450°C) [6–9]. Поэтому разработка новой технологии низкотемпературного ионного азотирования изделий из конструкционных сталей аустенитного (12X18H10T) и мартенситного (13X11H2B2MФ-Ш) классов с ультрамелкозернистой структурой является весьма актуальной задачей.

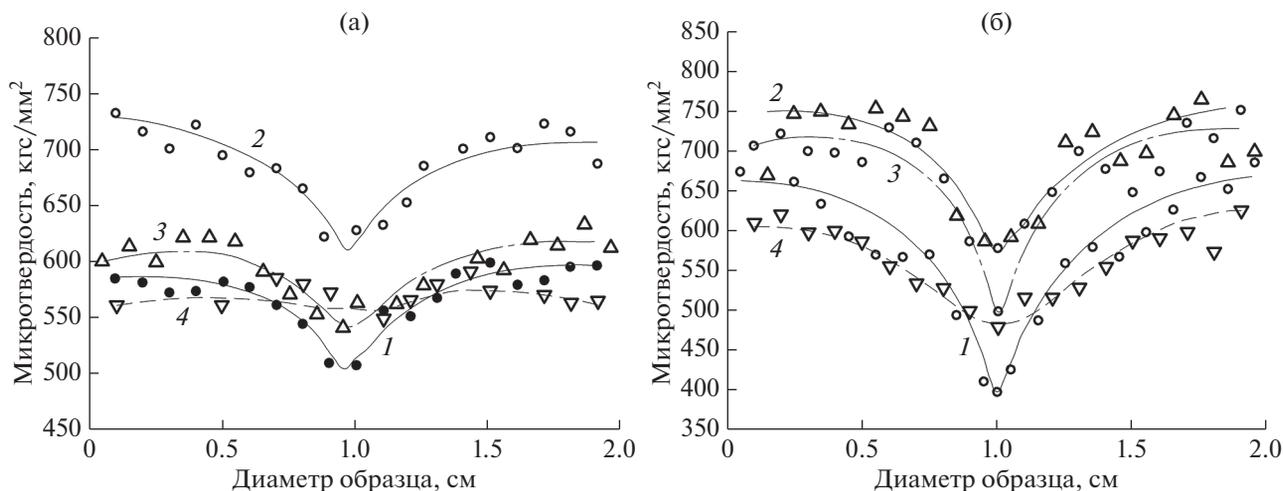


Рис. 1. Распределение поверхностной микротвердости по диаметру образцов сталей 12X18H10T (а) и 13X11H2B2MФ-Ш (б) с ультрамелкозернистой структурой до и после ионного азотирования при различных температурах ( $U = 430\text{--}470$  В,  $P = 150$  Па,  $t = 6$  ч): 1 – после интенсивной пластической деформации кручения; 2 – 450; 3 – 500; 4 – 550°C.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследований были подготовлены образцы конструкционных сталей аустенитного (12X18H10T) и мартенситного (13X11H2B2MФ-Ш) классов, вырезанные из калиброванных термообработанных прутков диаметром 20 мм. Термообработку стали 12X18H10T осуществляли путем закалки от 1050°C, а стали 13X11H2B2MФ-Ш – в ходе закалки от 1050°C с последующим отжигом при 800°C в течение 1 ч. Образцы с ультрамелкозернистой структурой получали на установке для интенсивной пластической деформации кручения СКРУДЖ-200 Института физики перспективных материалов при температуре 300°C, квазистатическом давлении 6 ГПа и количестве оборотов  $n = 10$ . Термическую стабильность сталей после деформации устанавливали методом отжига образцов при температурах 400, 450, 500, 550, 600°C в течение 1 ч.

Ионное азотирование проводили на модернизированной установке ЭЛУ-5М [10] при давлении 150 Па в многокомпонентной атмосфере, содержащей аргон, азот и водород. Диффузионное насыщение осуществляли при температурах 450, 500 и 550°C в течение 6 ч. Микротвердость измеряли методом Виккерса на приборе Struers Duhamin-1/-2 при нагрузке 9.8 Н (100 г) и выдерживании в течение 10 с. Испытания поверхности образцов на износостойкость проводили методом “шар по диску” на трибометре Nanovea в режиме сухого трения, в качестве контртела выступал шарик из стали ШХ-15 при нормально направленной к поверхности образца нагрузке 4 Н. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После термообработки сталь 12X18H10T в исходном состоянии была однофазной – структура представляла собой зерна  $\gamma$ -Fe с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой, средний размер которых составил 3–4 мкм. Сталь 13X11H2B2MФ-Ш в исходном состоянии имела структуру  $\alpha$ -Fe с размером зерен 1–1.5 мкм с однородно распределенными по объему частицами карбидов, размер которых составил 150 нм. Исследования в просвечивающем электронном микроскопе образцов сталей, прошедших интенсивную пластическую деформацию кручения, показали, что в результате деформации на поверхности стали 12X18H10T средний размер кристаллитов  $\gamma$ -Fe уменьшился до 150–180 нм. Произошло деформационно-индуцированное мартенситное превращение  $\gamma \rightarrow \alpha'$ , о чем свидетельствует появление рефлексов  $\alpha'$ -фазы. На поверхности стали 13X11H2B2MФ-Ш после интенсивной пластической деформации кручения размер кристаллитов  $\alpha$ -Fe и карбидов составил около 150–190 нм. В результате анализа полученных данных установлено, что после деформации образцы исследуемых сталей имеют ультрамелкозернистую структуру со средним размером зерен 150–90 нм. На рис. 1 приведены результаты радиального измерения поверхностной микротвердости образцов сталей с ультрамелкозернистой структурой, прошедших ионное азотирование в интервале температур 450–550°C.

В результате анализа полученных данных (рис. 1) установлено, что после деформации распределение микротвердости образцов неоднородно. На середине радиуса образцов твердость достигает максимальных значений: в случае

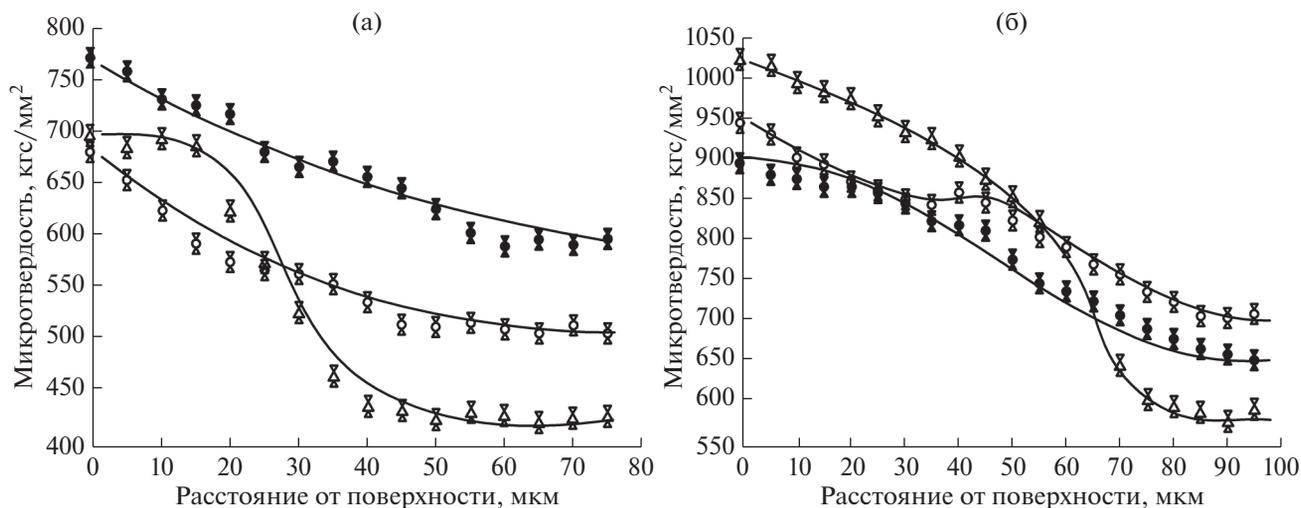


Рис. 2. Распределение микротвердости по глубине поверхностного слоя стали 12X18H10T (а) и 13X11H2B2MФ (б) с ультрамелкозернистой структурой после азотирования при различных температурах: 1 – 450; 2 – 500; 3 – 550°C.

стали 12X18H10T – около 580 кгс/мм<sup>2</sup>, в случае стали 13X11H2B2MФ-Ш – около 650 кгс/мм<sup>2</sup>. Максимальная степень упрочнения (22–25%) получена на образцах, прошедших азотирование при температуре 450°C. При увеличении температуры обработки до 500 и 550°C неоднородность распределения микротвердости уменьшается, а поверхностная твердость снижается вследствие начала процессов рекристаллизации ультрамелкозернистых сталей.

На рис. 2 приведены результаты измерения микротвердости по глубине образцов сталей с ультрамелкозернистой структурой после ионного азотирования в интервале температур 450–550°C. Установлено, что на поверхности образцов, прошедших ионное азотирование при температуре 450°C, глубина упрочненного слоя составляет ~70 мкм в случае стали 12X18H10T (рис. 2а) и ~90 мкм в случае стали 13X11H2B2MФ-Ш (рис. 2б). По мере проникновения вглубь материала микротвердость плавно снижается до исходного значения. При температуре 500°C микротвердость стали также плавно 12X18H10T уменьшается, а на поверхности стали 13X11H2B2MФ-Ш микротвердость увеличивается вследствие выделения карбидов из твердого раствора  $\alpha$ -Fe, которые выступают в качестве упрочняющей фазы. При температуре 550°C распределение микротвердости по глубине образцов приобретает вид, соответствующий сталям с крупнозернистой структурой.

В результате исследования микроструктуры образца стали 13X11H2B2MФ-Ш с крупнозернистой структурой, прошедшего низкотемпературное ионное азотирование, установлено, что на поверхности образца появляется модифицированный слой толщиной 35–40 мкм. На поверхности образца с ультрамелкозернистой структурой

толщина модифицированного слоя составляет 20–30 мкм в центре и 60–65 мкм на расстоянии ~9 мм от центральной оси образца. Поскольку на периферии образца структура ультрамелкозернистая, интенсификация процесса диффузии азота происходит именно в этой области. В результате анализа полученных данных установлено, что на поверхностях сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с ультрамелкозернистой структурой скорость роста модифицированного слоя при ионном азотировании при 450°C в 2–2.5 раза выше, чем в случае стали с крупнозернистой структурой. С ростом температуры ионного азотирования до 500, 550°C скорость роста диффузионного слоя на поверхностях образцов с ультрамелкозернистой и крупнозернистой структурой примерно одинакова. Приведенные данные не различаются и в случае стали 12X18H10T с ультрамелкозернистой структурой. Рост диффузии азота обусловлен наличием в структуре стали, прошедшей интенсивную пластическую деформацию кручения, множества дефектов (вакансий, дислокаций и их скоплений и субзерен). Эти дефекты приводят к низкой энергии активации диффузии азота, что способствует повышению коэффициента диффузии [8, 9, 11].

Результаты структурно-фазового анализа поверхности сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с ультрамелкозернистой структурой после ионного азотирования при температуре 450°C приведены на рис. 3. Рентгеноструктурные исследования показали, что низкотемпературное ионное азотирование приводит к формированию на поверхности аустенитной стали 12X18H10T нитридов  $\epsilon$ -фазы ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ), азотистого твердого раствора  $\gamma$ -Fe<sub>[N]</sub> с ГЦК-решеткой, CrN и мартенситной  $\alpha'$ -фазы; на поверхности мартенситной стали

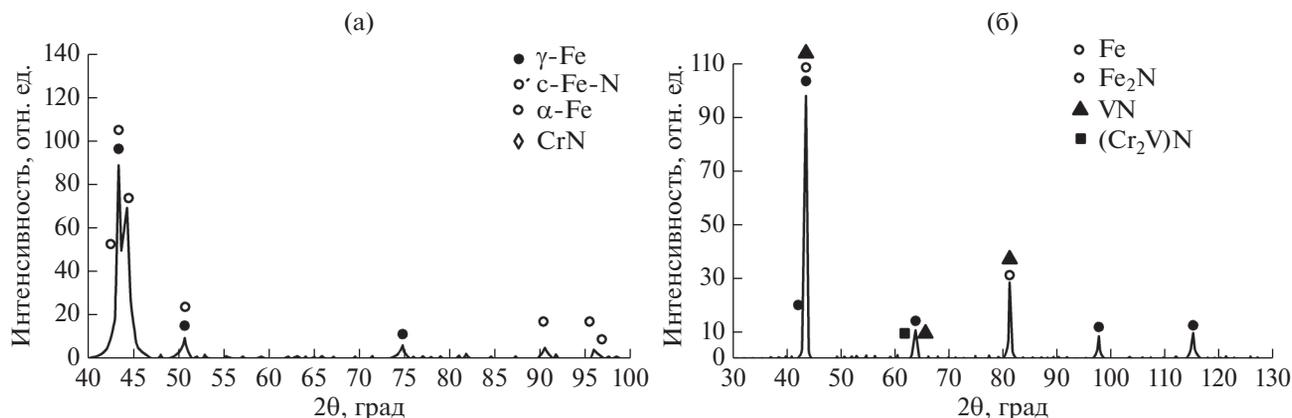


Рис. 3. Дифрактограммы образцов сталей 12X18H10T (а) и 13X11H2B2MФ-Ш (б) с ультрамелкозернистой структурой после ионного азотирования при температуре 450°C.

13X11H2B2MФ – нитридов  $\epsilon$ -фазы и легирующих элементов Cr, V(N). Поскольку обрабатываемая сталь имеет ультрамелкозернистую структуру, образующиеся фазы, предположительно, мелкодисперсные и выделяются в основном на границах зерен [12, 13]. С увеличением температуры до 500 и 550°C в случае стали 12X18H10T наблюдалось увеличение интенсивности пиков  $\epsilon$ -фазы в 1.5 раза. Происходил распад мартенситной фазы и ее превращение в твердый раствор  $\gamma$ -Fe, о чем свидетельствует уменьшение пиков  $\alpha'$ -фазы в два–три раза. В случае стали 13X11H2B2MФ-Ш с ростом температуры обработки до 500 и 550°C увеличивалась интенсивность пиков  $\epsilon$ -фазы и нитрида хрома CrN в 2–2.5 раза.

Анализ зависимости коэффициента трения от продолжительности изнашивания образцов (рис. 4) показал, что до азотирования стали 12X18H10T средний коэффициент трения  $K_f = 0.5$ ; в случае стали 13X11H2B2MФ-Ш  $K_f = 0.85$ . Длительность этапа приработки для сталей составила примерно 0.25 мин. После низкотемпературного ионного азотирования стали 12X18H10T средний коэффициент трения  $K_f = 0.4$ , а в случае стали 13X11H2B2MФ-Ш  $K_f = 0.85$ . Длительность этапа приработки для сталей с ультрамелкозернистой структурой, прошедших ионное азотирование, составила около 1 мин. Увеличение времени приработки объясняется образованием азотированного слоя повышенной твердости [14].

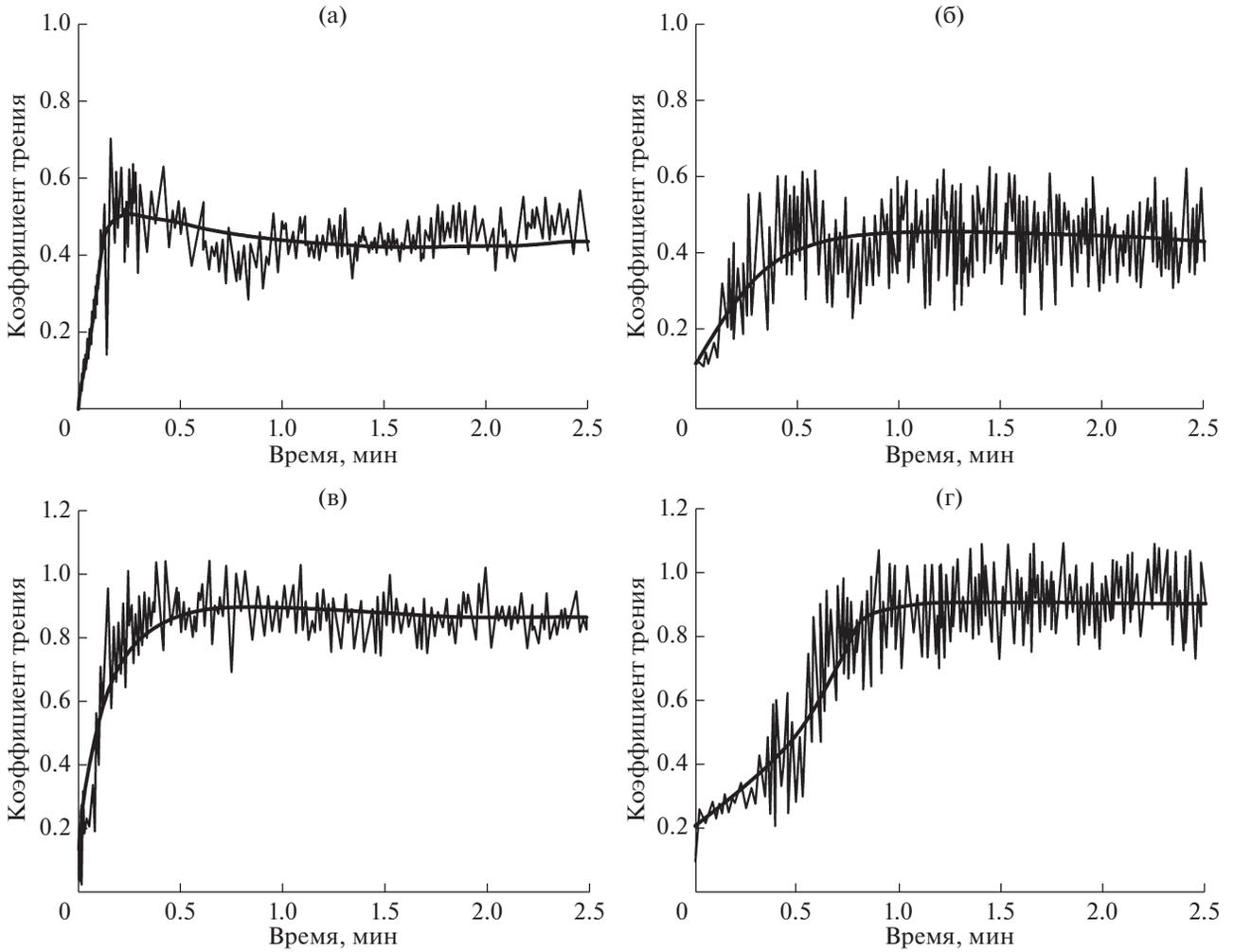
Результаты исследования треков износа с помощью оптического микроскопа показали, что основным механизмом изнашивания поверхности стали 12X18H10T с ультрамелкозернистой структурой является адгезионный износ, поскольку на поверхности наблюдались наплывы и вырывы материала. Преимущественным механизмом износа стали 13X11H2B2MФ-Ш с ультрамелкозернистой структурой также является адге-

зионный износ. Подробные исследования в атомно-силовом микроскопе треков износа образцов, прошедших низкотемпературное ионное азотирование, показали, что основным механизмом изнашивания является абразивный износ, о чем свидетельствует множество царапин. Абразивными частицами являются нитриды  $\epsilon$ -фазы и нитриды легирующих элементов [15].

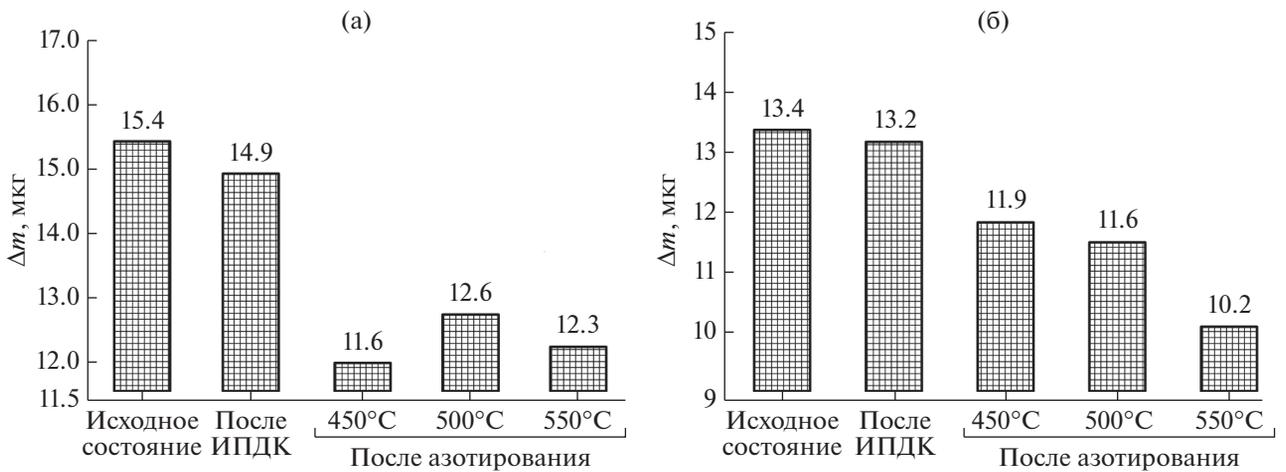
На рис. 5 представлены диаграммы убыли массы образцов после испытания на износ в зависимости от состояния и вида обработки стали. Анализ диаграмм показал, что низкотемпературное ионное азотирование ( $T = 450^\circ\text{C}$ ) приводит к повышению износостойкости стали 12X18H10T в 1.5, а стали 13X11H2B2MФ-Ш – в 1.2 раза. Повышение износостойкости вызвано образованием азотированного слоя, в состав которого входят нитриды  $\epsilon$ -фазы и нитрида хрома CrN. При повышении температуры азотирования наблюдается также увеличение износостойкости поверхности образцов. Однако, как было указано ранее, при температурах свыше 450°C происходит деградация ультрамелкозернистой структуры материала и снижение механических свойств.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый способ низкотемпературного ионного азотирования в тлеющем разряде при температуре 450°C, позволяющий повысить износостойкость поверхности сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с ультрамелкозернистой структурой до 1.2–1.5 раз. Установлено, что при увеличении содержания аргона от 10 до 70% температура катода растет экспоненциально, а напряжение между электродами уменьшается линейно. Выявлено, что рабочая газовая среда с концентрацией водорода более 15% способствует образованию в диффузионной зоне микротрещин по границам зерен основы. Однако наибольшее увеличение



**Рис. 4.** Зависимость коэффициента трения от продолжительности изнашивания образцов стали 12X18H10T (а, б) и 13X11H2B2MФ-Ш (в, г) до (а, в) и после (б, г) ионного азотирования при  $T = 450^{\circ}\text{C}$ .



**Рис. 5.** Убыль массы образцов сталей 12X18H10T (а) и 13X11H2B2MФ-Ш (б), прошедших различную обработку, после испытаний на износ. ИПДК – интенсивная пластическая деформация кручения.

скорости роста упрочненного слоя наблюдается при содержании в рабочем газе 25% водорода, при котором осуществляется эффективное химическое травление оксидной пленки на поверхности сталей. Установлено, что в сталях аустенитного и мартенситного классов с ультрамелкозернистой структурой, полученных методом интенсивной пластической деформации кручения, при низкотемпературном ионном азотировании (450°C) диффузия азота вглубь материала в 2–2.5 раза выше по сравнению с крупнозернистым аналогом. Установлено, что деформационная обработка сталей 12X18H10T и 13X11H2BMФ-Ш методом интенсивной пластической деформации кручения и последующее ионное азотирование приводит к изменению механизма изнашивания поверхности. Изнашивание поверхности стали с ультрамелкозернистой структурой после низкотемпературного ионного азотирования протекает в основном по абразивному механизму по сравнению с исходным состоянием, когда износ происходит по механизму адгезионного типа.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Академии наук Республики Башкортостан (грант № 10-07-00167а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zrník J., Dobatkin S.V., Raab G., Kraus L. // Mater. Sci. Forum. 2010. V. 654. P. 1223.
2. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. // Progress Mater. Sci. 2000. V. 45. № 2. P. 103.
3. Рамазанов К.Н. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2009. № 9. С. 47.
4. Пастух И.М. // Проблемы трибологии. 2001. № 2. С. 93.
5. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Машиностроение, 1965. 331 с.
6. Tong W.P., Han Z., Wang L.M., Lu J., Lu K. // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. № 20. P. 4957.
7. Laleh M., Kargar F., Velashjerdi M. // J. Mater. Eng. Performance. 2013. V. 22. № 5. P. 1304.
8. Manova D., Mändl S., Neumann H., Rauschenbach B. // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 201. № 15. P. 6686.
9. Xi Y., Liu D., Han D. // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. № 12. P. 2577.
10. Рамазанов К.Н., Будилов В.В., Вафин Р.К. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2010. № 5. С. 39.
11. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Шапошников В.Н. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1976. № 6. С. 2.
12. Лахтин Ю.М., Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Шпис Г.-Й., Бемер З. Теория и технология азотирования. М.: Металлургия, 1991. 320 с.
13. Бутенко О.И., Лахтин Ю.М. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1969. № 6. С. 21.
14. Будилов В.В., Рамазанов К.Н., Хусаинов Ю.Г., Золотов И.В. // Вестн. УГАТУ. 2015. № 2. С. 3.
15. Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов в активизированных газовых средах. М.: Машиностроение, 1979. 224 с.

## Ionic Nitrogening of High-Alloy Structural Steels with Ultrafine-Grained Structure at Different Temperatures

R. S. Esipov<sup>a</sup>, R. A. Abdullin<sup>a,\*</sup>, Yu. G. Husainov<sup>a</sup>, A. A. Nikolaev<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Ufa State Aviation Technical University, Ufa, 450103 Russia

\*e-mail: ravab98@mail.ru

A promising method for increasing the tribological characteristics of the surface of structural high-alloy steels with an ultrafine-grained structure by low-temperature ion nitriding in a multicomponent low-pressure glow discharge plasma has been investigated. The effect of processing by severe plastic torsional deformation on the structure and mechanical properties of the surface of structural materials is shown. The features of ionic nitriding of such materials after grinding are analyzed. A comparison of the surface characteristics of samples with coarse-grained and ultrafine-grained structures after chemical-thermal treatment at different holding temperatures is carried out. The structural-phase composition of the surface of materials after saturation with nitrogen at a low temperature is studied. The mechanism of wear of the surface of the samples after deformation treatment and subsequent nitriding in a low-pressure glow discharge is shown and determined.

**Keywords:** alloy steels, low temperature ion nitriding, ultrafine-grained structure, wear resistance, hardness, diffusion.

УДК 539.1.074.823

## ПРИМЕНЕНИЕ ДЕТЕКТОРА С АКТИВНЫМ СЛОЕМ $^{10}\text{B}$ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ТЕПЛОВЫХ И БЫСТРЫХ НЕЙТРОНОВ

© 2021 г. С. И. Поташев<sup>a, b, \*</sup>, Ю. М. Бурмистров<sup>a</sup>, Е. С. Конобеевский<sup>a</sup>,  
И. В. Мешков<sup>b</sup>, С. В. Зуев<sup>a</sup>, В. Н. Марин<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт ядерных исследований Российской академии наук,  
Москва, 117312 Россия

<sup>b</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
Москва, 119991 Россия

\*e-mail: potashev@inr.ru

Поступила в редакцию 22.12.2020 г.

После доработки 20.02.2021 г.

Принята к публикации 27.02.2021 г.

Представлены результаты изучения возможности использования позиционно-чувствительного детектора с активным слоем  $^{10}\text{B}$  и размерами чувствительной области  $100 \times 100$  мм для регистрации тепловых и быстрых нейтронов. Работа детектора исследовалась на вольфрам-бериллиевом фото-нейтронном источнике в Институте ядерных исследований РАН. Малая эффективность детектора позволяет использовать его при высоких потоках нейтронов. Проведены измерения с различным соотношением тепловых и быстрых нейтронов на выходе источника. Показана возможность выделения событий от тепловых и быстрых нейтронов.

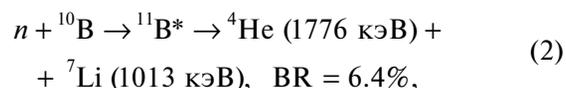
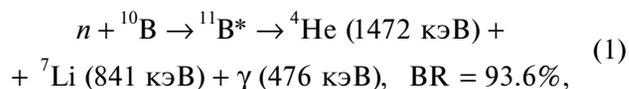
**Ключевые слова:** регистрация нейтронов, слой  $^{10}\text{B}$ , двухкоординатный детектор, пропорциональная камера.

DOI: 10.31857/S1028096021100162

### ВВЕДЕНИЕ

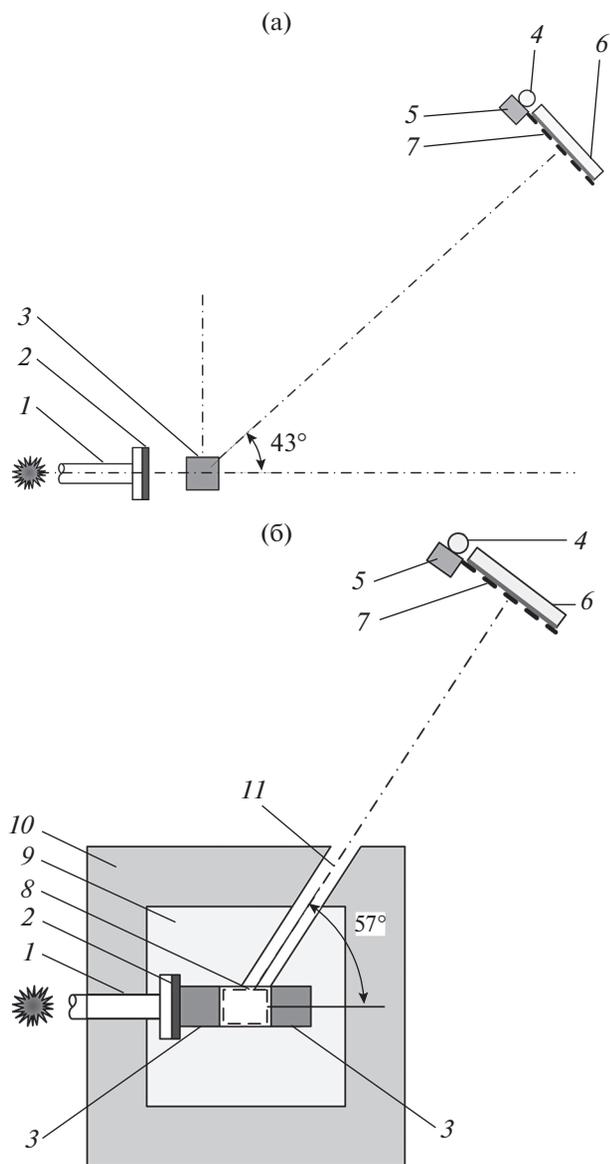
Рассеяние медленных нейтронов является важным инструментом для исследования структуры новых материалов. Малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) применяется при исследованиях субатомной структуры вещества. Наличие магнитного момента нейтрона позволяет исследовать магнитные структуры веществ [1]. Метод дейтериевого контраста, основанный на различии магнитного момента нейтрона и протона, используется при исследовании биологических объектов и полимеров в различных агрегатных состояниях [2]. Малоугловые нейтронные дифрактометры и рефлектометры используются для исследования наноструктур различной природы в сплавах, порошках, стеклах, композиционных материалах и т.д. [3]. Анализ данных МУРН позволяет определять характерные размеры, форму и концентрацию элементов наноструктуры. Основным элементом установок МУРН и нейтронных рефлектометров является позиционно чувствительный детектор нейтронов (ПЧДН), позволяющий определять интенсивность рассеянных нейтронов в зависимости от переданного импульса. В последнее время разрабатываются новые перспективные детекторы с твердым слоем, содержа-

щим  $^{10}\text{B}$  в качестве конвертера нейтронов [4–7], и газоразрядной камерой для регистрации вторичных ядер. В  $^{10}\text{B}$ -детекторе для регистрации нейтронов используются следующие реакции:



с регистрацией в детекторе заряженных частиц  $^7\text{Li}$  и  $^4\text{He}$ , где BR – вероятность реакции. Энергии заряженных частиц в реакциях (1) и (2) указаны для взаимодействия с  $^{10}\text{B}$  тепловых нейтронов. Для быстрых нейтронов энергии альфа-частиц и  $^7\text{Li}$  будут соответственно увеличены, что может позволить выделять события, вызванные нейтронами различных энергий.

Ранее нами был представлен гибридный ПЧДН на основе слоя  $^{10}\text{B}$ , совмещенного с пропорциональной камерой [8, 9]. Характеристики этого детектора были исследованы при регистрации нейтронов фотонейтронного источника ИЯИ РАН [10]. В качестве монитора нейтронов использовался  $^3\text{He}$ -счетчик с измерением ос-



**Рис. 1.** Конфигурация экспериментов на ускорителе: 1 – электроны с энергией от 4 до 9 МэВ, 2 – вольфрамовая мишень, 3 – бериллиевые мишени, 4 – гелий-3 счетчик, 5 – аттенюатор, 6 – ПЧДН, 7 – экран-маска из кадмия со щелями, 8 – центральная полость, 9 – замедлитель из чистого полиэтилена, 10 – поглотитель из борированного полиэтилена, 11 – открытый канал замедлителя для вывода нейтронов.

циллограммы сигналов, вызванных медленными нейтронами, относительно синхроимпульса ускорителя.

### КОНФИГУРАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ НА УСКОРИТЕЛЕ

Эксперименты выполнялись на фотонейтронном источнике нейтронов на базе промышленного ускорителя электронов ЛУЭ-8-5 ИЯИ РАН.

Схема эксперимента представлена на рис. 1 в двух конфигурациях: геометрия I (рис. 1а) и II (рис. 1б).

В геометрии I пучок электронов 1, падает на вольфрамовую тормозную мишень 2. Поток тормозных гамма-квантов из мишени 2 генерирует поток нейтронов в бериллиевой фотонейтронной мишени 3. Монитором нейтронов служит счетчик 4, наполненный гелием-3. Чтобы снизить загрузку счетчика, перед ним может быть установлен аттенюатор 5 из борированного полиэтилена. На расстоянии ~3 м под углом 43° по отношению к пучку электронов расположен ПЧДН 6, перед которым может быть установлена маска 7 из кадмия с прорезями для исследования позиционного разрешения детектора. Кроме того, поскольку эффективность ПЧДН для тепловых нейтронов на 3–4 порядка выше, чем эффективность для МэВ-ных нейтронов, установка маски позволяет также сбалансировать загрузку нейтронами различных энергий.

В геометрии II (рис. 1б) вольфрамовая 2, две бериллиевые фотонейтронные мишени 3 и центральная полость 8 окружены полиэтиленовым замедлителем нейтронов 9 и поглотителем нейтронов 10 из борированного полиэтилена в качестве защиты. Использование двух фотонейтронных мишеней увеличивает плотность потока тепловых нейтронов в центральной полости и на выходе источника. Детекторы ПЧДН 6 без маски 7 и <sup>3</sup>He-счетчик 4 установлены на выходе открытого канала 11 замедлителя. В этом случае на детекторы падает обогащенный тепловыми нейтронами поток, так как быстрые нейтроны из фотонейтронной мишени термализуются в замедлителе. Поэтому использование геометрии I позволяет работать с быстрыми нейтронами, а геометрия II – с нейтронами, энергетический спектр которых обогащен тепловыми нейтронами.

### ПОЛУЧЕНИЕ И АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Схема формирования триггера события ПЧДН изображена на рис. 2. Сигналы с выходов двух усилителей 1 и 2, подключенных к двум концам распределенного сопротивления координаты X, присоединенного к проволочным электродам детектора, и сигналы с двух усилителей 3 и 4, подключенных к двум концам распределенного сопротивления координаты Y, присоединенного к плоским электродам, подаются на аналоговые входы АЦП 6. Сигналы с двух дополнительных выходов усилителей 3 и 4 поступают на дискриминатор 5, на выходе которого по логической схеме “ИЛИ” формируется триггер события. Превышение порога дискриминатора 5 любым из импульсов с выхода усилителей 3 или 4 запускает АЦП 6 с кодированием всех четырех импульсов.

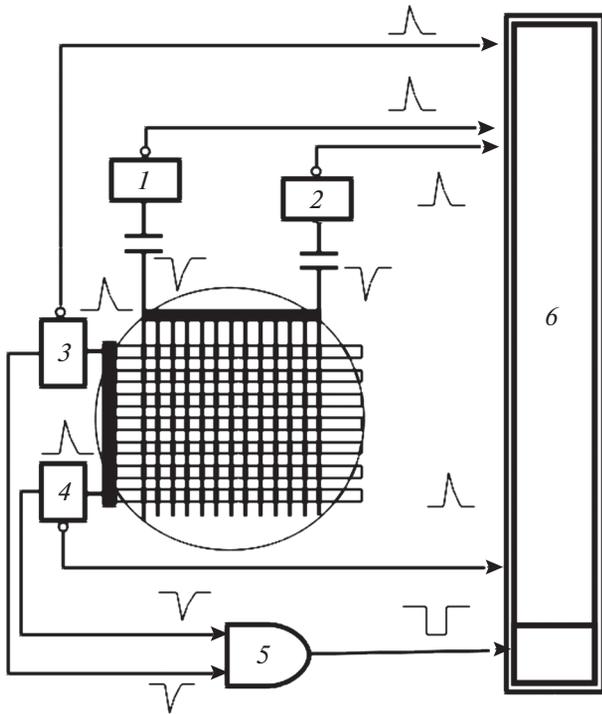


Рис. 2. Схема формирования триггера ПЧДН: 1–4 – усилители; 5 – дискриминатор; 6 – амплитудно-цифровой преобразователь (АЦП).

На рис. 3 и 4 представлены спектры суммы амплитуд сигналов  $Y_1$  и  $Y_2$  в газовом зазоре  $Y$  и суммы амплитуд сигналов  $X_1$  и  $X_2$  в газовом зазоре  $X$ , соответственно в геометрии II с обогащением падающего на детектор потока тепловыми нейтронами. Различие в форме спектра для зазоров  $Y$  и  $X$ , в частности, расширение спектра в зазоре  $X$  в сторону больших амплитуд можно объяснить событиями с суммарными потерями от  $^4\text{He}$  и  $^7\text{Li}$ . Хотя в основном угол разлета частиц составляет  $180^\circ$ , в реакции (1) из-за наличия в выходном канале третьей частицы ( $\gamma$ -кванта) существует вероятность вылета обеих частиц в переднюю полусферу, что, соответственно, приводит к большим ионизационным потерям в первом зазоре. В тоже время, вклад в ионизационные потери в зазоре  $Y$  дают только ядра  $^4\text{He}$ , а ядра  $^7\text{Li}$ , потеряв большую часть своей энергии в зазоре  $X$ , в зазор  $Y$  не попадают.

Спектр суммы амплитуд  $Y_1$  и  $Y_2$  для тепловых нейтронов в геометрии II представлен на рис. 5а. Он в основном обусловлен ионизационными потерями альфа-частиц с энергией 1.47 МэВ. Спектры сумм амплитуд  $Y_1$  и  $Y_2$  для быстрых нейтронов в геометрии I представлены на рис. 5б и 5в. Нейтроны с МэВ-ной энергией передают дополнительную энергию вылетающим ядрам  $^4\text{He}$  или  $^7\text{Li}$ . Ядро  $^4\text{He}$  при этом оставляет меньшую энергию в

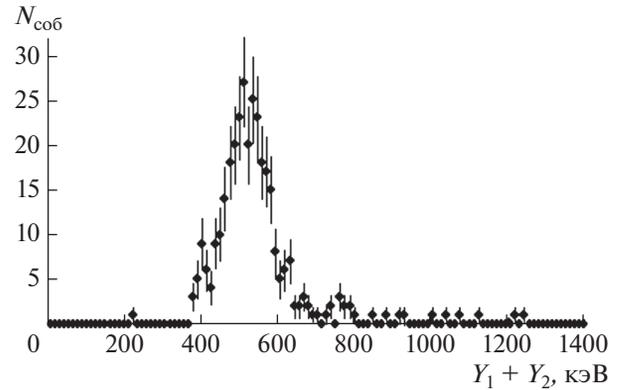


Рис. 3. Спектр суммы амплитуд сигналов  $Y_1$  и  $Y_2$  для тепловых нейтронов. По оси ординат отложено число событий ( $N_{\text{соб}}$ ).

газовом чувствительном зазоре и обуславливает левый пик в спектре на рис. 5б. Ядро  $^7\text{Li}$  при этом приобретает достаточную энергию, чтобы вылететь в зазор и оставить в нем большую энергию. Для замедления быстрых нейтронов в геометрии I перед окном ПЧДН устанавливался блок замедлителя из полиэтилена толщиной 8 см. Спектр суммы амплитуд  $Y_1$  и  $Y_2$  для этого случая представлен на рис. 5в. Видно, что особенности спектра, характерные быстрым нейтронам (рис. 5б), в спектре, показанном на рис. 5в, не наблюдаются.

Мониторинг нейтронов осуществлялся с помощью счетчиков тепловых нейтронов на основе гелия-3. Сигнал синхроимпульса ускорителя запускал регистрацию осциллограммы от  $^3\text{He}$ -счетчика сигнальным процессором L-783 фирмы “ЛКард”.

В геометрии I без полиэтиленового замедлителя была выполнена оценка потока нейтронов от Ве-мишени. Предполагая, что события с ано-

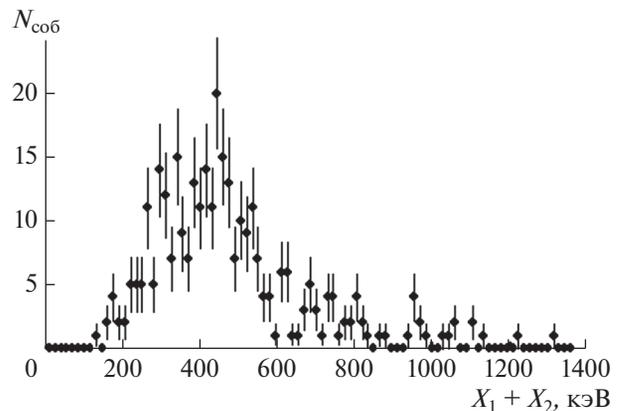
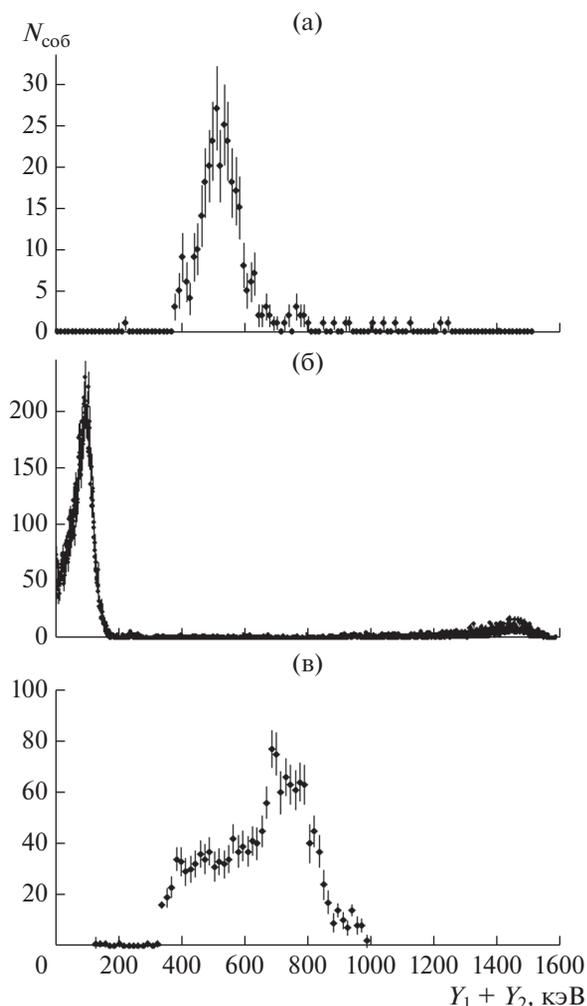


Рис. 4. Спектр суммы амплитуд сигналов для тепловых нейтронов  $X_1$  и  $X_2$ .



**Рис. 5.** Спектры сумм амплитуд сигналов  $Y_1$  и  $Y_2$  в случае нейтронов различных энергий: тепловые (а), быстрые (б) и с полиэтиленовым замедлителем перед ПЧДН (в).

мально высокой и низкой амплитудой в ПЧДН связаны с быстрыми нейтронами, оценка плотности потока быстрых нейтронов на расстоянии от мишени  $\sim 3$  м составила  $\sim 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ . Оценка плотности потока тепловых нейтронов ПЧДН (с полиэтиленовым блоком перед ним) составила  $\sim 2 \times 10^2 \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ . Оценка плотности потока тепловых нейтронов измеренного с помощью  $^3\text{He}$ -счетчика СНМ-18 на том же расстоянии составила  $\sim 2 \times 10^2 \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ .

Для повышения эффективности детектора предполагается структуру детектора выполнить многослойной с увеличением числа активных слоев до 10. Это позволит увеличить эффективность детектора до  $\sim 40\%$  для тепловых нейтронов и до  $\sim 70\%$  для холодных нейтронов. Оборудование для производства рам ПЧДН предоставляет возможность изготовить многослойные детекто-

ры с размерами до  $400 \times 400$  мм, что позволит на порядок увеличить телесный угол детектора. Компактные размеры источника, способность оперативного изменения спектра падающих на образец нейтронов позволит проводить исследования ядерных свойств и наноструктуры материалов с выделением вкладов тепловых и быстрых нейтронов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены спектры потерь заряженных частиц, вызванных нейтронами различных энергий в позиционно-чувствительном детекторе с активным слоем 10 В и размерами чувствительной области  $100 \times 100$  мм. Различия в спектрах указывают на возможность разделения событий, соответствующих тепловым и быстрым нейтронам (с энергией  $> 2$  МэВ). Это различие позволило измерить относительную плотность потока тепловых и быстрых нейтронов в W–Be-фотонейтронном источнике при максимальной энергии фотонов 7 МэВ (максимальная энергия нейтронов  $\sim 5$  МэВ). Относительно низкая эффективность детектора позволяет использовать его при высоких потоках нейтронов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Осинская Ю.В., Петров С.С., Покоев А.В. и др. // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 3. С. 486.
2. Gallova J., Uhrikova D., Islamov A. et al. // Gen. Physiol. Biophys. 2004. V. 23. P. 113.
3. Lebedev V.T., Kul'velis Yu.V., Orlova D.N. et al. // Polymer Science Series A. 2016. V. 58. № 5. P. 697. <https://doi.org/10.1134/S0965545X16050114>
4. Klein M., Schmidt Ch.J. // Nucl. Instrum. and Methods. A. 2011. V. 628. P. 9. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.06.278>
5. Uno S., Uchida T., Sekimoto M. et al. // Physics Procedia. 2012. V. 26. P. 142. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.03.019>
6. Kohli M., Allmendinger F., Haussler W. et al. // Nucl. Instrum. and Methods. A. 2016. V. 828. P. 242. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.05.014>
7. Piscitelli F., Messi F., Anastasopoulos M. et al. // IOP Science: J. Instrum. 2017. V. 12. P. 03013. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/12/03/P03013>
8. Караевский С.Х., Поташев С.И., Бурмистров Ю.М. и др. // Научное приборостроение. 2017. Т. 27. № 1. С. 10.
9. Potashev S.I., Burmistrov Yu.M., Drachev A.I. et al. // J. Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2018. V. 12. P. 627. <https://doi.org/10.1134/S102745101802012X>
10. Андреев А.В., Бурмистров Ю.М., Зуев С.В. и др. // Известия РАН Сер. физ. 2017. Т. 81. № 6. С. 824. <https://doi.org/10.7868/S0367676517060047>

## The Use of the Detector with $^{10}\text{B}$ Active Layer for Detection of Thermal and Fast Neutrons

S. I. Potashev<sup>1,2, \*</sup>, Yu. M. Burmistrov<sup>1</sup>, E. S. Konobeevski<sup>1</sup>, I. V. Meshkov<sup>2</sup>, S. V. Zuyev<sup>1</sup>, V. N. Marin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute for Nuclear Research of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 117312 Russia*

<sup>2</sup>*The P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

*\*e-mail: potashev@inr.ru*

The results of studying the possibility of using of  $100 \times 100$  mm position sensitive detector with an active layer of  $^{10}\text{B}$  for detection thermal and fast neutrons are presented. Detector operation is studied using tungsten-beryllium photoneutron source of INR RAS. Because of its low efficiency this detector may be used in high neutron flux. Measurements were made with different ratios of thermal and fast neutrons at the source output. The possibility of separate thermal and fast neutrons detected is demonstrated.

**Keywords:** neutron detector, Boron-10 layer, two-dimension chamber, gas discharge chamber.