

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 6, 2022

Влияние архитектуры и конформации цепи на особенности статистических распределений прочности ориентированных полимерных материалов <i>Ю. М. Бойко, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова</i>	3
Слоевые нанопроволоки Co/Cu и Ni/Cu: связь структуры и магнитных свойств <i>И. М. Долуденко, Д. Л. Загорский, П. Д. Мельникова, В. П. Менушенков, А. Р. Гилимьянова, Л. В. Панина, Д. А. Бизяев, Р. И. Хайбуллин</i>	9
Формирование приповерхностного слоя тройного твердого раствора в пластинах бинарных соединений III–V за счет твердофазных реакций замещения <i>В. И. Васильев, Г. С. Гагис, В. И. Кучинский</i>	17
О влиянии давления на температурную зависимость эффективной теплопроводности антимолида галлия с разной степенью упорядочения <i>Р. М. Алиев, А. А. Аливердиев, Ю. П. Заричняк, Э. Н. Рамазанова, В. Д. Бейбалаев</i>	23
Изменение электропроводности полипропилена модифицированного наночастицами оксидных соединений <i>М. М. Михайлов, В. А. Горончко</i>	29
Кинетические явления в полупроводнике, возбуждаемом ориентированным пучком быстрых частиц <i>Е. А. Мазур</i>	34
Определение предельных эксплуатационных характеристик линейки лазерных диодов путем анализа излучения в их ближнем поле <i>А. Н. Апарников, Е. В. Бурый, Н. Е. Орлов, В. Д. Шашурин</i>	47
Концепция “сложности” в радиационной физике <i>Б. Л. Оксенгендлер, А. Ф. Зацепин, А. Х. Аширметов, Н. Н. Тураева, С. Х. Сулейманов, Н. Н. Никифорова, Х. Б. Ашуров</i>	53
Роль температуры в радиационном повреждении карбид-кремниевых диодов заряженными частицами высоких энергий <i>В. В. Козловский, А. Э. Васильев, А. А. Лебедев, А. М. Стрельчук, М. Е. Левинштейн</i>	64
Полуэмпирический подход к объяснению механизма самоизоляции пучков протонов, скользящих вдоль диэлектрической поверхности <i>Л. А. Жиялков, В. С. Куликаускас</i>	71
Влияние процессов многократного упругого рассеяния в многокомпонентных мишенях на интенсивность пиков упруго отраженных электронов <i>В. П. Афанасьев, Л. Г. Лобанова</i>	76
Термоэлектрические свойства композитов $Cd_3As_2 + n$ моль. % MnAs ($n = 10, 20, 30, 44.7$) при высоких давлениях <i>Л. А. Сайпулаева, А. Г. Алибеков, Н. В. Мельникова, Г. В. Суханова, А. В. Тебеньков, А. Н. Бабушкин, М. М. Гаджиалиев, В. С. Захвалинский, А. И. Риль, С. Ф. Маренкин</i>	82
Влияние поверхностной пленки (третьего тела) на процесс трения и изнашивания углеродных волокнистых композитов <i>А. Г. Шпнев, Т. И. Муравьева, И. В. Шкалей, П. О. Буковский</i>	90
Исследование мемристоров на основе пленок оксида кремния, имплантированных цинком <i>В. В. Привезенцев, В. С. Куликаускас, В. В. Затекин, Д. А. Киселев, М. И. Воронова</i>	96
Наплавка на сталь 3X2B8Ф и 5XНМ пучком электронов в вакууме насыщающих смесей, содержащих V_4C и Al <i>У. Л. Мишигдоржийн, А. П. Семенов, Н. С. Улаханов, А. С. Милонов, Д. Э. Дашеев</i>	103
Изменение химического состава поверхностных слоев твердосплавного инструмента с покрытием системы Ti–Al–N в процессе резания <i>К. Н. Рамазанов, Э. Л. Варданян, В. Р. Мухамадеев, И. Р. Мухамадеев, А. А. Маслов</i>	108

Contents

No. 6, 2022

Impact of Chain Architecture and Conformation on the Specific Features of Strength Statistical Distributions of Oriented Polymer Materials <i>Yu. M. Boiko, V. A. Marikhin, L. P. Myasnikova</i>	3
Layered Nanowires Co/Cu and Ni/Cu: Relation of Structure and Magnetic Properties <i>I. M. Doludenko, D. L. Zagorskiy, P. D. Melnikova, V. P. Menushenkov, A. R. Gilimianova, L. V. Panina, D. A. Bizjaev, R. I. Chaibullin</i>	9
Formation of a Near-Surface Layer of a Ternary Solid Solution in Plates of Binary Compounds III–V due to Solid-Phase Substitution Reactions <i>V. I. Vasil'ev, G. S. Gegis, V. I. Kuchinskii</i>	17
On the Effect of Pressure on the Temperature Dependence of the Effective Thermal Conductivity of Gallium Antimonide with Different Degrees of Ordering <i>R. M. Aliev, A. A. Aliverdiev, Yu. P. Zarichnyak, E. N. Ramazanova, V. D. Beybalaev</i>	23
Change in the Electrical Conductivity of Polypropylene Modified with Nanoparticles of Oxide Compounds <i>M. M. Mikhailov, V. A. Goronchko</i>	29
Kinetic Phenomena in a Semiconductor Excited by an Oriented Beam of Fast Particle Beam <i>E. A. Mazur</i>	34
Determination of the Limiting Characteristics of a Laser Diode Bar by Analyzing Radiation in the Near Field <i>A. N. Aparnikov, E. V. Buryi, N. E. Orlov, V. D. Shashurin</i>	47
The Concept of “Complexity” in Radiation Physics <i>B. L. Oksengendler, A. F. Zaitsepin, A. Kh. Ashirmetov, N. N. Turaeva, S. Kh. Suleimanov, N. N. Nikiforova, Kh. B. Ashurov</i>	53
Role of Temperature in Radiation Damage of Silicon Carbide Diodes by High-Energy Charged Particles <i>V. V. Kozlovski, A. E. Vasil'ev, A. A. Lebedev, A. M. Strel'chuk, M. E. Levinshtein</i>	64
A Semi-Empirical Approach to the Explanation of the Self-Isolation Mechanism of Proton Beams Sliding along a Dielectric Surface <i>L. A. Zhilyakov, V. S. Kulikauskas</i>	71
Influence of Multiple Elastic Scattering Processes in Multicomponent Targets on the Intensity of Elastic Peak Electron Spectra <i>V. P. Afanas'ev, L. G. Lobanova</i>	76
Thermoelectric Properties of $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol } \% \text{ MnAs}$ ($n = 10, 20, 30, 44.7$) at High Pressures <i>L. A. Saypulaeva, A. G. Alibekov, N. V. Melnikova, G. V. Sukhanova, A. V. Tebenkov, A. N. Babushkin, M. M. Gadzhialiev, V. S. Zakhvalinskii, A. I. Ril, S. F. Marenkin</i>	82
Influence of the Surface Film (Third Body) on the Carbon Fiber Composites Friction and Wear Process <i>A. G. Shpenev, T. I. Muravyeva, I. V. Shkalei, P. O. Bukovskiy</i>	90
Study of Memristors Based on Silicon Oxide Films Implanted with Zn <i>V. V. Privezentsev, V. S. Kulikauskas, V. V. Zatekin, D. A. Kiselev, M. I. Voronova</i>	96
Surface Alloying of 3Kh2V8F and 5KhNM Die Steels by Means of Electron Beam in Vacuum with B_4C and Al Treatment Pastes <i>U. L. Mishigdorzhiiyn, A. P. Semenov, N. S. Ulakhanov, A. S. Milonov, D. E. Dasheev</i>	103
Chemical Composition Change of Carbide Tool with Ti–Al–N Coating Surface Layers during Machining <i>K. N. Ramazanov, E. L. Vardanyan, V. R. Mukhamadeev, I. R. Mukhamadeev, A. A. Maslov</i>	108

УДК 678.01.541.6

ВЛИЯНИЕ АРХИТЕКТУРЫ И КОНФОРМАЦИИ ЦЕПИ НА ОСОБЕННОСТИ СТАТИСТИЧЕСКИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ПРОЧНОСТИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. Ю. М. Бойко^а, *, В. А. Марихин^а, Л. П. Мясникова^а^аФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: yuri.boiko@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 14.05.2021 г.

После доработки 20.07.2021 г.

Принята к публикации 25.07.2021 г.

В рамках модели Вейбулла, проанализирован большой массив данных (300 измерений) по статистическому распределению значений прочности σ ориентированных образцов сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), найлона-6 (ПА-6) и полипропилена (ПП). Путем варьирования конформации цепи (плоский транс-зигзаг в СВМПЭ и ПА-6, спиральная конформация в ПП), степени ориентационного удлинения λ (от $\lambda \approx 10$ для ПА-6 и ПП до $\lambda \approx 120$ для СВМПЭ) и типа образца (мононить, полифиламент) удалось проанализировать разрывные прочности в широком интервале значений от 0.2 ГПа (ПП) до 6 ГПа (СВМПЭ), т.е. при их существенном 30-кратном различии. Показано, что модель Вейбулла, ранее предложенная для описания статистических распределений σ в хрупких высокопрочных неорганических материалах (стеклянные и кварцевые волокна и др.), может применяться для корректного описания статистических распределений σ во всех исследованных ориентированных полимерных моно- и полифиламентных волокнах при обработке большого массива данных (не менее 50 параллельных измерений для каждого исследованного материала). Обнаружена идентичность закономерностей статистических распределений σ по Вейбуллу для квазихрупких высокомолекулярных полимерных и хрупких неорганических материалов (по литературным данным). Это может свидетельствовать о едином механизме разрушения высокопрочных материалов различной природы.

Ключевые слова: высокопрочные полимерные материалы, разрушение, прочность, статистика, модель Вейбулла, модуль Вейбулла, поверхностные трещины, полосы сброса, мононити, полифиламентные волокна, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, полиамид-6, полипропилен.

DOI: 10.31857/S1028096022060073

ВВЕДЕНИЕ

Современные высокопрочные материалы, представляющие собой преимущественно низкомолекулярные материалы неорганической природы, например, стеклянные, кварцевые и углеродные волокна, нанотрубки [1–4], высокопрочные стали [5] и др., являются одними из основных конструкционных материалов широкого спектра применения. Они используются в различных современных областях, требующих высокую эксплуатационную надежность, например, при бронезащите живой силы и техники, в ракетостроении, авиации и т.д. Поскольку эти материалы являются хрупкими или квазихрупкими, наблюдается большой разброс результатов измерений их механических свойств. Поэтому для надежного определения их эксплуатационной пригодности необходимо проведение большого числа параллельных измерений (нескольких десятков

[1–4, 6]) вместо обычно используемых на практике около пяти измерений. Действительно, в этом случае (наряду с надежным определением средней величины характеристики, например прочности σ) открываются возможности определения дополнительных параметров: параметров статистического распределения σ , предоставляющих важную дополнительную информацию для лучшего понимания механизмов процесса разрушения и прогнозирования механических свойств.

В ходе многочисленных исследований статистического распределения σ высокопрочных низкомолекулярных материалов было установлено, что оно корректно описывается в рамках модели Вейбулла [1–4, 6]. Такое поведение не представляется неожиданным, так как данная модель была изначально предложена именно для описания распределения σ типичного хрупкого материала – бетона [6].

В статистике Вейбулла кумулятивная функция вероятности $P(\sigma)$, описывающая вероятность разрушения идентичных образцов при данном или более низком напряжении σ , определяется как

$$P(\sigma) = 1 - \exp[-(\sigma/\sigma_0)^m], \quad (1)$$

где m – так называемый модуль Вейбулла, σ_0 – масштабный параметр. При анализе j -му результату в массиве данных из n образцов присваивается совокупная вероятность разрушения $P_j = (j - 0.5)/n$. После замены $P(\sigma)$ на P_j и преобразований уравнения (1) получаем уравнение (2):

$$\ln \ln [1/(1 - P_j)] = -m \ln \sigma_0 + m \ln \sigma. \quad (2)$$

В упрощенном виде, уравнение (2) представляет собой линейное уравнение (3), которое обычно используется для анализа статистики прочности хрупких материалов:

$$y = a + bx, \quad (3)$$

где $y = \ln \ln [1/(1 - P_j)]$, $a = -m \ln \sigma_0$, $b = m$ и $x = \ln \sigma$.

Однако, не менее перспективными для анализа в рамках подхода Вейбулла представляются также высокопрочные материалы органической природы – полимерные волокна и пленочные нити. В особенности, принимая во внимание тот факт, что по удельным характеристикам (отношенными к плотности материала ρ) такие материалы, как гель-волокна на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) являются “рекордсменами” среди всех типов сверхпрочных материалов. Например, для высокопрочной стали с достигнутыми в настоящее время рекордными значениями $\sigma = 1\text{--}2$ ГПа [5] при плотности стали $\rho \approx 8000$ кг/м³ отношение σ к ρ составляет $\sigma/\rho = (0.13\text{--}0.25) \times 10^{-3}$ ГПа · м³/кг, в то время как для ультраориентированных гель-волокон СВМПЭ с $\sigma = 6$ ГПа [7] и $\rho \approx 1000$ кг/м³ величина σ/ρ может достигать 6×10^{-3} ГПа · м³/кг, т.е. может быть в $\sim 25\text{--}50$ раз больше, чем для стали. При этом статистические механические свойства высокопрочных полимерных материалов, в частности, их соответствие распределению Вейбулла [7–11], исследованы явно недостаточно в широком интервале прочностей.

Таким образом, целью настоящей работы является выяснение применимости модели Вейбулла для корректного описания статистического распределения прочности высокопрочных полимерных материалов при 30-кратной вариации значений прочности.

Естественно предположить, что параметры статистического распределения Вейбулла могут существенным образом зависеть не только от химической структуры и конформации цепи (взаимного расположения в пространстве участков цепи), но и от того, представляет ли собой высокопрочный образец единичное (моно-) волокно

или состоит из множества (сотен) тонких волокон. Следовательно, для выяснения общих закономерностей статистического распределения прочности полимерных материалов необходимо провести исследования материалов с различной химической структурой, конформацией цепи и различным типом образца. В рамках выбранной статистической модели на базе большого массива измерений (не менее 50 параллельных измерений для каждого материала) анализируется распределение прочности ориентированных моно- и полифиламентных волокон на основе СВМПЭ, полиамида-6 (ПА-6) и полипропилена ПП. Выбранные полимеры представляют собой карбо- (СВМПЭ и ПП) и гетероцепные (ПА-6) с конформациями линейной цепи (СВМПЭ и ПА-6) и спиральной конформацией (ПП).

Как было показано в работах А.Ф. Иоффе [12], ключевую роль в разрушении неорганических твердых тел играют поверхностные трещины, удаление которых приводило к беспрецедентному, 300-кратному росту прочности кристаллов поваренной соли. Наличие специфических поверхностных трещин (так называемых полос сброса) наблюдалось нами и в высокопрочных полимерных материалах [13]. Поэтому в настоящей работе будет проведено исследование морфологии поверхности таких материалов с целью выяснения вопроса о единстве механизмов разрушения высокопрочных материалов органической и неорганической природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы

Исследовали шесть серий образцов высокопрочных ориентированных полимерных материалов. Первая серия образцов представляла собой ультраориентированные пленочные мононити СВМПЭ со степенью вытяжки $\lambda = 120$, полученные в лабораторных условиях методом многостадийной высокотемпературной зонной вытяжки [13] ксерогелей СВМПЭ, сформованных из раствора в декалине. Для этих целей использовался СВМПЭ со средневязкостной молекулярной массой 3×10^6 г/моль, синтезированный в Институте катализа им. Г.К. Борескова РАН, г. Новосибирск. Вторая серия образцов представляла собой сформованные из гелей СВМПЭ полифиламентные волокна *Dyneema SK60*, состоящие из нескольких сотен единичных волокон, либезно предоставленные фирмой DSM, Нидерланды. Третья и четвертая серии образцов представляли собой промышленные моно- и полифиламентные волокна ПА-6, а пятая и шестая серии – промышленные моно- и полифиламентные волокна ПП.

Механические испытания

Для определения прочности волокон при разрыве образцы длиной 50 см подвергались растяжению на разрывной машине *Instron-1122* при комнатной температуре при скорости растяжения 200 мм/мин (ГОСТ 6611.2-73), что соответствовало скорости деформирования 0.4 мин^{-1} . Для образцов в виде волокон использовались специальные фирменные цилиндрические зажимы, предусматривающие закрепление и намотку нескольких витков волокна на поверхность цилиндров. Для образцов пленочных нитей СВМПЭ, полученных в лабораторных условиях, длина рабочей части составляла 10 мм, а скорость растяжения – 10 мм/мин (ГОСТ 10213.2-2002), что соответствовало скорости деформирования 1 мин^{-1} , т.е. она была сопоставимой для двух использованных режимов деформирования. Для предотвращения выскальзывания этих образцов они предварительно клеивались в специально изготовленные бумажные рамки. Для получения статистически достоверных результатов было протестировано по 50 идентичных образцов с определением среднего значения σ ($\sigma_{\text{ср}}$) для каждого из шести исследуемых материалов, т.е. всего 300 образцов.

Электронно-микроскопические исследования поверхности

Морфологию поверхности образцов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). В первом случае использовали просвечивающий электронный микроскоп JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением 0.2 нм при ускоряющем напряжении 100 кВ и применяли метод реплик, которые напыляли на образцы из смеси платиновой черни с кварцевым порошком. Во втором случае исследования проводили с помощью растрового электронного микроскопа JSM-7001F (JEOL, Япония). При этом для предотвращения накопления заряда на поверхности образцов последние помещались на специальные проводящие подложки и покрывались тонким слоем золота (не более 10 нм) методом катодного распыления. Кроме того, для уменьшения деградирующего воздействия на полимерные образцы электронного зонда исследования проводили при ускоряющем напряжении не более 5 кВ, разрешение микроскопа составляло 5 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кривые деформирования исследованных ориентированных полимерных материалов, на основании которых определялись

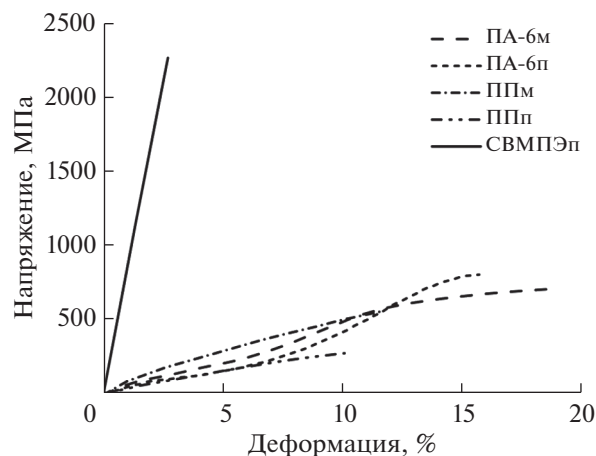


Рис. 1. Диаграммы растяжения исследованных образцов при рабочей длине 50 см и скорости растяжения 200 мм/мин.

значения разрывных прочностей при соответствующих значениях разрывных удлинений (от 3 до 19%) и достигнутых значениях напряжений на образцах. На рис. 2 приведены зависимости прочности σ от номера образца (от 1 до 50) в порядке возрастания величины σ для всех шести исследованных высокопрочных полимерных материалов. Как следует из рис. 2, выбор данных объектов исследования позволил впервые охватить широкий интервал анализируемых прочностей, от 0.2 до 6 ГПа, для материалов этого класса. Видно, что кривые распределения идут симбатно, причем максимальные значения прочности ($\sigma = 4\text{--}6$ ГПа) характерны для мононитей СВМПЭ, а минимальные ($\sigma \approx 0.3$ ГПа) – для полифиламентов ПП. Следовательно, наличие в материалах линейной углерод-углеродной цепи с конформацией плоского транс-зигзага оказывает наиболее эффективное сопротивление механической нагрузке, а углерод-углеродной цепи со спиралевидной конформацией – наименее эффективное. При включении гетероатома в углеродную цепь с конформацией плоского транс-зигзага наблюдаются промежуточные значения σ (ПА-6).

С целью выяснения соответствия модели Вейбулла распределениям прочностей, приведенных для шести исследованных материалов на рис. 2, проанализируем эти данные в координатах $\ln[-\ln[1/(1 - P_j)]] = f(\ln \sigma)$ и определим статистические параметры m и σ_0 . Результаты проведенного анализа представлены на рис. 3 и в таблице 1. Видно, что полученные зависимости являются линейными во всем исследованном интервале прочностей, причем значения коэффициента детерминации R^2 являются достаточно высокими ($R^2 > 0.95$). Кроме того, значения отношения $\sigma_0/\sigma_{\text{ср}}$ являются близкими к единице. Поскольку физи-

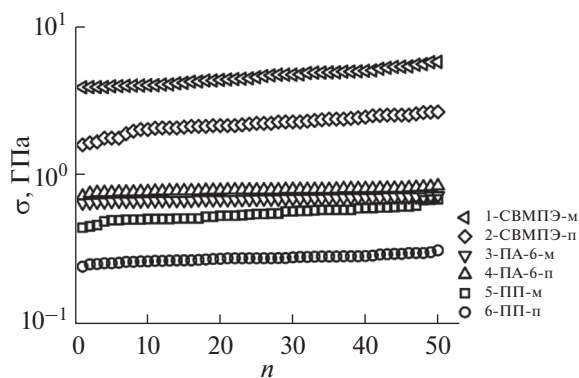


Рис. 2. Прочность при растяжении σ в порядке возрастания в зависимости от номера образца n для моно- (1) и полифиламентов СВМПЭ (2), моно- (3) и полифиламентов ПА-6 (4), и моно- (5) и полифиламентов ПП (6).

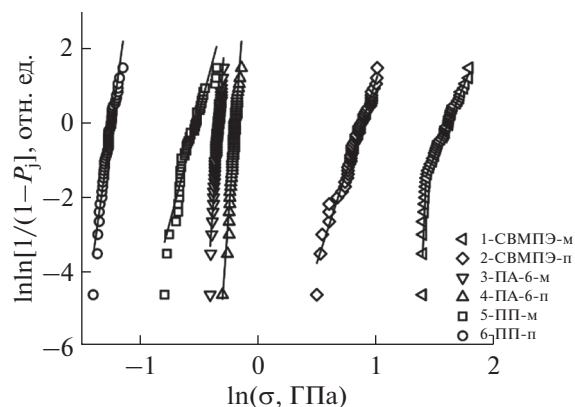


Рис. 3. Графики Вейбулла для распределения прочностей 6-ти полимерных материалов, представленных на рис. 1. Обозначения те же, что на рис. 1. Прямыми линиями показаны результаты анализа методом наименьших квадратов.

ческий смысл σ_0 заключается в его соответствии $\sigma_{ср}$, то величина σ_0 , полученная в результате анализа, является корректной. Следовательно, модель Вейбулла оказалась применимой для корректного описания прочности различных высокопрочных полимерных материалов.

Вместе с тем наблюдается различное поведение параметра m , характеризующего степень разброса экспериментальных значений прочности. Например, для наиболее прочных мононитей СВМПЭ наблюдается отклонение от единой линейной зависимости в области малых прочностей для 20% измеренных образцов. Причем эта область характеризуется очень высоким значением $m = 74$. Это означает, что разброс экспериментальных значений в области минимальных σ существенно (на один десятичный порядок), ниже, чем для большинства (80%) исследованных образцов этой серии. Следовательно, эксплуатация таких материалов является потенциально более опасной по сравнению с полифиламентами СВМПЭ при сопоставимой прочности. Действи-

тельно, наличие одиночных дефектов (трещин) на поверхности единичного волокна играет критическую роль в разрушении всего образца. Однако для полифиламента, который содержит несколько десятков-сотен моноволокон, данное обстоятельство может и не приводить к разрушению всего образца, так как разрыв одного волокна не приводит к разрыву всей совокупности волокон. Авторы полагают, что корректность сопоставления значений m для двух образцов СВМПЭ различной длины подтверждается слабой зависимостью величины m при изменении длины образца на десятичный порядок для углеродных волокон [2].

Необходимо отметить, что значения модуля Вейбулла m для образцов со сверхвысокими прочностями 2–6 ГПа (моно- и полифиламенты СВМПЭ) оказались, во-первых, существенно ниже ($m = 7.7$ и 9.9), чем для ПП ($m = 12.0$ и 23.0) и, в особенности, для ПА-6 ($m = 45.3$ и 43.4), и, во-вторых, близкими к значениям m для хрупких неорганических кварцевых, керамических, стек-

Таблица 1. Результаты анализа распределения прочности высокопрочных полимерных моно- (м) и полифиламентов (п) в рамках модели Вейбулла

Полимер/ тип образца	$y = a + bx$	R^2	m	σ_0 , ГПа	$\sigma_{ср}$, ГПа	$\sigma_0/\sigma_{ср}$
СВМПЭ/м	$y = -106.12 + 73.98x^*$	0.856	73.98	4.20	4.70	0.89
	$y = -12.28 + 7.69x^*$	0.996	7.69	4.96	4.70	1.06
СВМПЭ/п	$y = -8.62 + 9.89x$	0.987	9.89	2.39	2.23	1.07
ПА-6/м	$y = 15.14 + 45.32x$	0.976	45.32	0.72	0.71	1.02
ПА-6/п	$y = 8.44 + 43.41x$	0.982	43.41	0.83	0.81	1.02
ПП/м	$y = 28.54 + 12.02x$	0.973	12.02	0.59	0.57	1.04
ПП/п	$y = 6.34 + 23.02x$	0.954	23.02	0.29	0.28	1.04

* Аппроксимация при использовании двух линейных участков.

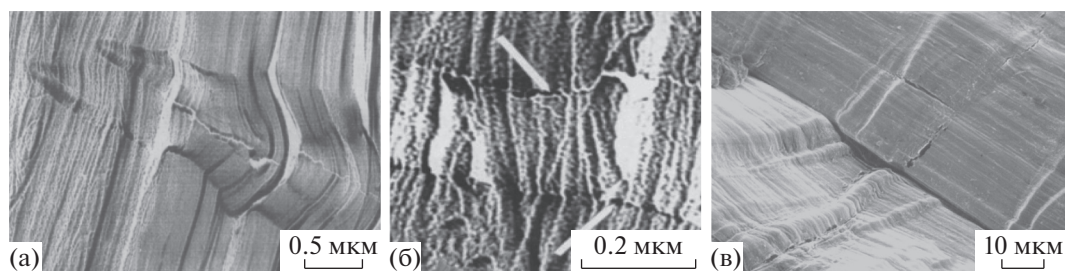


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки поверхностей сверхпрочного ориентированного СВМПЭ: а – растущие полосы сброса (РЭМ), б – возникновение субмикро- и микротрещин на границах полос сброса (ПЭМ), в – строение поверхности сверхориентированной пленочной нити СВМПЭ с многочисленными полосами сброса (РЭМ).

лянных и углеродных волокон ($m = 3–12$) [1–4]. Первое обусловлено квазихрупкостью материала на основе СВМПЭ (деформация при разрыве 3–5%) и сохранением пластичности материалов на основе ПА-6 и ПП (деформация при разрыве 10–20%), а второе – общим характером процесса разрушения хрупких и квазихрупких материалов различной химической природы. Действительно, в предельно ориентированном полимере, к числу которых относится исследованная монополь СВМПЭ, вытянутая в 120 раз, пластичность которой практически исчерпана, могут возникать дополнительные крупномасштабные ротационные дефекты, так называемые полосы сброса [13]. Растущая полоса сброса хорошо видна на микрофотографии высокоориентированной полиэтиленовой пленки на рис. 4а. Резкий изгиб жестких микрофибрилл с модулем упругости $E \approx 250$ ГПа [13] на границах полос сброса приводит к их хрупкому разрушению и образованию множественных, близко расположенных субмикротрещин (показанных стрелками на микрофотографиях на рис. 4б). Коалесценция последних на границах полос сброса хорошо видна на снимке, полученном при использовании РЭМ, на рис. 4в. Естественно предположить, что материал с такими ярко выраженными поверхностными дефектами будет разрушаться хрупко. Поэтому не удивительно, что его прочностные свойства корректно описываются в рамках модели Вейбулла, изначально предложенной именно для этого класса материалов [6]. Как отмечалось выше, такую же важную (негативную) роль играют поверхностные трещины в разрушении неорганических материалов. Это и определяет общность роли поверхностных дефектов в закономерностях статистических механических свойств высокопрочных материалов различной химической природы.

В табл. 1 можно выделить два интервала значений модуля Вейбулла: $m = 8–23$ и $m = 43–74$. Следует отметить, что, по определению [6], значения модуля Вейбулла m характеризуют степень сброса экспериментальных данных. Оказалось, что для сверхпрочных неорганических материа-

лов (кварцевые волокна с $\sigma = 6$ ГПа [3, 14]) достигались также высокие значения m : $m = 43$ [3], и даже $m = 98$ [14]. Таким образом, в исследованных нами материалах есть образцы, характеризующиеся как широким разбросом экспериментальных значений прочности, так и существенно более узким, свидетельствующим о высокой степени однородности структуры материала. Иначе говоря, величина m может рассматриваться как мера качества продукции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На базе большого массива измерений (50 параллельных измерений для каждого из шести исследованных материалов) показано, что статистическое распределение прочности высокопрочных полимерных моно- и полифиламентов на основе СВМПЭ, ПА-6 и ПП в широком интервале анализируемых прочностей, от 0.2 до 6 ГПа, может быть корректно описано в рамках модели Вейбулла. Установлено, что минимальные значения статистического модуля Вейбулла ($m = 8–10$) характерны для сверхпрочных квазихрупких материалов на основе СВМПЭ, которые свидетельствуют о максимальном разбросе значений прочности по сравнению с более пластичными материалами на основе ПА-6 и ПП ($m = 12–45$). Выявленная близость значений m для сверхпрочных материалов на основе СВМПЭ ($m = 8–10$) и неорганических высокопрочных материалов ($m = 3–12$) свидетельствует о единстве механизмов процесса их квазихрупкого разрушения, инициируемого прорастанием поверхностных трещин через объем образца.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-29-17023-мк и № 19-03-00789-а).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wilson D.M.* // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. № 10. P. 2535. <https://doi.org/10.1023/A:1018538030985>
2. *Tanaka F., Okabe T., Okuda H., Kinloch I.A., Young R.J.* // Composites: Part A. 2014. V. 57. February. P. 88. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.11.007>
3. *Байкова Л.Г., Песина Т.И., Киреевко М.Ф., Тихонова Л.В., Kurkjian C.R.* // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 6. С. 83. <https://doi.org/10.1134/S1063784215060031>
4. *Nitta K.-H., Li C.-Y.* // Physica A. 2018. V. 490. P. 1076. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2017.08.113>
5. *Aguiari M., Palombo M., Rizzo C.M.* // Welding World. 2021. V. 65. P. 289. <https://doi.org/10.1007/s40194-020-01019-6>
6. *Weibull W.* // J. Appl. Mech. 1951. V. 18. September. P. 293.
7. *Boiko Yu.M., Marikhin V.A., Myasnikova L.P., Moskaljuk O.A., Radovanova E.I.* // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. № 3. P. 1727. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0464-9>
8. *Бойко Ю.М., Марихин В.А., Москалюк О.А., Мясникова Л.П., Цобкалло Е.С.* // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 8. С. 37. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.08.47620.17711>
9. *Бойко Ю.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Москалюк О.А., Радованова Е.И.* // ФТТ. 2016. Т. 58. № 10. С. 2065. <https://doi.org/10.1134/S1063783416100103>
10. *Boiko Yu.M., Marikhin V.A., Myasnikova L.P., Radovanova E.I.* // Colloid Polym. Sci. 2018. V. 296. № 10. P. 1651. <https://doi.org/10.1007/s00396-018-4384-x>
11. *Бойко Ю.М., Марихин В.А., Москалюк О.А., Мясникова Л.П.* // ФТТ. 2020. Т. 62. № 4. С. 590. <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.04.49125.637>
12. *Иоффе А.Ф.* Избранные труды. Т. 1. Механические и электрические свойства кристаллов. Ленинград: Наука, 1974. 326 с.
13. *Marikhin V.A., Myasnikova L.P.* Structural basis of high-strength high-modulus polymers. In: Oriented Polymer Materials, ed. *Fakirov S. Huthig & Wepf Verlag-Zug*, Heidelberg, 1996. P. 38–98.
14. *Van der Zwaag S.* // J. Test. Eval. 1989. V. 17. № 5. P. 292. <https://doi.org/10.1520/JTE11131J>

Impact of Chain Architecture and Conformation on the Specific Features of Strength Statistical Distributions of Oriented Polymer Materials

Yu. M. Boiko¹*, V. A. Marikhin¹, L. P. Myasnikova¹

¹Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021 Russia

*e-mail: yuri.boiko@mail.ioffe.ru

In the framework of the Weibull model, a large data set (300 measurements) has been analyzed on the statistical distribution of strength (σ) values of oriented samples of ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE), nylon-6 (PA-6), and polypropylene (PP). By varying the chain conformation (in-plane trans-zigzag in UHMWPE and PA-6, helical conformation in PP), the draw ratio λ (from $\lambda = 10$ for PA-6 and PP to $\lambda = 120$ for UHMWPE) and the sample type (monofilament, multifilament), it was possible to analyze the tensile strengths over a wide range of values, from 0.2 GPa (PP) to 6 GPa (UHMWPE), i.e. with a significant, 30-fold difference. It has been shown that the Weibull model, proposed earlier for describing the statistical distributions of σ in brittle high-strength inorganic materials (glass and quartz fibers, etc.), can be used to correctly describe the statistical distributions of σ in all the oriented polymer mono- and multifilament fibers investigated when processing a large data set (at least 50 measurements of identical samples for each material studied). The generality of statistical distributions σ according to Weibull is revealed for both quasi-brittle high-molecular-weight polymer and brittle inorganic materials. This is due to the unified mechanism of fracture of high-strength materials associated with the propagation of the surface fracture cracks through the entire bulk of the sample.

Keywords: high-strength polymeric materials, fracture, strength, statistics, Weibull's model, Weibull's modulus, surface cracks, kink bands, single fibers, multifilament fibers, ultra-high-molecular-weight polyethylene, polyamide-6, polypropylene.

УДК 669.587

СЛОЕВЫЕ НАНОПРОВОЛОКИ Co/Cu И Ni/Cu: СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

© 2022 г. И. М. Долуденко^а, Д. Л. Загорский^{а, *}, П. Д. Мельникова^{а, b},
В. П. Менушенков^b, А. Р. Гилимьянова^{а, b}, Л. В. Панина^b, Д. А. Бизяев^с, Р. И. Хайбуллин^с

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

^бНИТУ “МИСиС”, Москва, 119049 Россия

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

*e-mail: dzagorskiy@gmail.com

Поступила в редакцию 27.07.2021 г.

После доработки 24.09.2021 г.

Принята к публикации 24.09.2021 г.

Методом матричного синтеза (гальваническое заполнение пор трековой мембраны) получены нанопроволоки Co/Cu и Ni/Cu со слоями металлов различной толщины. Подобраны электролиты и определены режимы электроосаждения. В случае кобальтовых нанопроволок толщины слоев изменялись в пределах от 25 до 400 нм, в случае никелевых были получены образцы с тонкими слоями — от 7 до 15 нм. Проведены электронно-микроскопические исследования, выявившие строгую периодичность слоев. Магнитно-силовая микроскопия, выполненная на сколе мембраны с нанопроволоками, показала их разбиение на домены и слабое взаимодействие соседних нанопроволок. По результатам магнитометрии направление оси легкого намагничивания в нанопроволоках Co/Cu зависит от геометрии магнитного слоя. При толщинах слоев больше диаметра нанопроволоки ось легкого намагничивания направлена вдоль оси нанопроволоки, при уменьшении толщины слоя она перпендикулярна ей. В образцах Ni/Cu (слой 7 нм) ось легкого намагничивания также расположена перпендикулярно оси нанопроволоки. Увеличение содержания примеси меди в этих образцах ведет к заметному росту коэрцитивной силы. Для них обнаружен эффект гигантского магнитосопротивления: его величина составляла около 1%; показано, что он слабо зависит от количества слоев и примеси меди в магнитном слое (в исследуемых пределах).

Ключевые слова: матричный синтез, слоевые нанопроволоки, рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, магнитометрия, эффект гигантского магнитосопротивления.

DOI: 10.31857/S1028096022060085

ВВЕДЕНИЕ

Наноматериалы различных типов имеют огромные перспективы практических применений. Это обуславливает большой интерес к исследованию методов их получения, их структуры и свойств. Одномерные наноматериалы — нанопроволоки, наностержни, нанонити — обладают комплексом уникальных свойств [1–3]. Распространенный способ их получения — это матричный синтез [4]. Идея метода состоит в заполнении требуемым веществом пор специально приготовленной матрицы, при этом образуются “слепки” поровых каналов. В качестве матрицы наиболее часто используют пористый оксид алюминия [5] и трековые мембраны [6]. Матрицы этих двух типов обладают различными свойствами. Например, при использовании пористого оксида алюминия удается получить высокую плотность пор и их однород-

ное распределение, однако возможность изменять одновременно плотность пор и их диаметр сильно ограничена. Кроме того, в [7] показано, что при применении матриц из пористого оксида алюминия наблюдается нежелательный эффект — не удается получить все поры со строго цилиндрической геометрией. Несмотря на нерегулярное расположение пор и возможность их наложения, полимерные трековые мембраны отличаются гибкостью и возможностью целенаправленно изменять форму пор. Кроме того, в трековых мембранах можно простым способом независимо варьировать плотность пор и их диаметр в широких пределах.

Интерес к синтезу металлических нанопроволок, особенно из ферромагнитных металлов и сплавов, активно разрабатываемому на протяжении последних двух десятков лет [8], вызван тем,

что их свойства могут сильно отличаться от свойств объемных материалов аналогичного состава и могут контролируемо варьироваться в зависимости от геометрических параметров. Можно выделить несколько направлений применения новых магнитных наноматериалов. Они используются в устройствах с высокой плотностью магнитной записи на основе нанопроволок из магнитомягких металлов или сплавов, в экранах для ослабления электромагнитного излучения на основе магнитомягких металлов и сплавов [9], сенсорах на базе слоевых нанопроволок, работа которых основана на размерных эффектах, например, эффекте гигантского магнитосопротивления [10, 11]. Чередующиеся слои различных материалов получали еще в 20-х гг. XX в. [12]. Эти работы начались с электрохимического осаждения слоев меди и никеля на плоскую поверхность, однако впоследствии метод электроосаждения использовали для получения чередующихся слоев различных металлов в узких поровых каналах. По сути, началось активное применение матричного синтеза. К преимуществам этого метода следует отнести его дешевизну и возможность “тонкой регулировки” различных параметров процесса [13].

Метод гальванического заполнения поровых каналов позволяет получать нанопроволоки различных типов. Так, гомогенные нанопроволоки состоят из одного металла (или из сплавов двух или нескольких металлов). Гетерогенные нанопроволоки – чаще всего это так называемые слоевые нанопроволоки, т.е. состоящие из чередующихся слоев разного состава.

В ряде работ исследованы нанопроволоки со слоями Co/Cu. Так, в [14] описаны результаты магнитометрии для двух ориентаций магнитного поля (“in-plane” и “out-of-plane”): показана зависимость коэрцитивной силы и направления оси легкой намагниченности от толщин слоев. В этой же работе изучен режим получения нанопроволок слоевых Ni/Cu: подобрано напряжение, при котором осаждается только медь (0.6 В) и никель с минимальным количеством меди (20%) при наименьшей скорости роста (1.8 В).

Влияние содержания Cu в слоях Ni рассмотрено в [15]. Начиная с 10%-ного содержания меди при приложении внешнего магнитного поля вдоль оси роста нанопроволок коэрцитивная сила образцов сначала уменьшается, достигая минимума, затем незначительно увеличивается и при содержании меди, превышающем 40%, снова уменьшается. При приложении поля перпендикулярно оси роста проволоки зависимость обратная. Таким образом, увеличение содержания меди в составе сплава Ni выражается в отклонении оси легкой намагничивания от направления оси роста проволоки к направлению, перпендикулярному ей.

Гетерогенные нанопроволоки, состоящие из ферромагнитных и немагнитных металлов, представляют значительный интерес в качестве материалов, проявляющих эффект гигантского магнитосопротивления [16–18]. Они имеют ряд преимуществ по сравнению с мультислоевыми пленками. В системах нанопроволок реализуется конфигурация, при которой направление тока перпендикулярно поверхности (т. н. CPP-геометрия – “current perpendicular to plane” [19]). По сравнению с более традиционной SIP-геометрией (ток направлен вдоль поверхности, “current in plane”) эффект гигантского магнитосопротивления усилен, так как все электроны проводимости испытывают рассеяние на границе магнитного и немагнитного металлов [20, 21]. Другое отличие связано с тем, что характеристическая длина обусловлена длиной спиновой диффузии, а не длиной свободного пробега электронов, т.е. значительно больше. Между тем, эффект гигантского магнитосопротивления наблюдается только в нанопроволоках с достаточно тонкими слоями (не превышающими несколько нанометров) [22].

В целом анализ литературы показывает значительный интерес к данному направлению исследований. Вместе с тем количество данных явно недостаточно для установления общих закономерностей и практического применения описанных явлений. Целью настоящей работы было исследование возможности контролируемо изменять магнитные параметры слоевых нанопроволок (такие как магнитная анизотропия, коэрцитивность) за счет изменения геометрии магнитных слоев. В работе рассмотрены слоевые нанопроволоки диаметром 100 нм разных составов и с различной толщиной слоев: Co/Cu (толщина слоя Co варьировалась: 25, 50, 100, 300, 500 нм) и Ni/Cu (со слоями Ni, примерно равными 7 нм). В первом случае рассматривали влияние толщины магнитного материала на магнитные свойства нанопроволок, во втором были изучены электрические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Получение нанопроволок

Матрица. Массивы нанопроволок были получены методом матричного синтеза – гальваническим заполнением пор коммерческих трековых мембран (производство ОИЯИ, г. Дубна). Трековые мембраны представляли собой полимерную пленку толщиной 12 мкм со сквозными цилиндрическими отверстиями (порами). Плотность пор составляла $1.2 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$, а их диаметр – 100 нм.

Электролиты и режимы электроосаждения. Для получения слоевых нанопроволок использовали электролиты, содержащие ионы двух осаждаемых металлов (сернокислые соли). Так, для

получения нанопроволок со слоями Co/Cu использовали электролит, содержащий $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (200 г/л) и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (8 г/л). Для осаждения нанопроволок со слоями Ni/Cu применяли соли $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (200 г/л) и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Концентрацию второй соли варьировали (6 или 3 г/л) для изменения состава нанопроволок в более широком диапазоне. Для регулировки кислотности электролита брали борную кислоту.

Отметим, что концентрацию меди в электролите специально понижали. Это обусловлено тем, что в работе использовали так называемый однованный метод – процесс проводился в одном электролите, в котором чередования осаждаемых металлов достигали путем чередования ростового напряжения. В этом случае при осаждении металла с высоким равновесным потенциалом (Co или Ni) продолжается одновременное выделение другого металла – меди. Полностью избавиться от присутствия меди невозможно, однако ее концентрацию можно понизить за счет уменьшения содержания в ростовом растворе.

Процесс проводился при комнатной температуре в гальванической ячейке производства СКБ ИК РАН. Слоевую структуру получали, периодически изменяя потенциал осаждения. Потенциалы были определены исходя из предварительно измеренных поляризационных кривых (своеобразных вольт-амперных характеристик, выявляющих, в частности, напряжения, при которых начинается электроосаждение определенного металла). Так, для осаждения медного слоя был определен потенциал ниже равновесного потенциала осаждения никеля или кобальта – 0.5 В. Потенциал для осаждения магнитных слоев (кобальта или никеля) составлял 1.5 В. Ранее аналогичные режимы для сходных условий использовали в [23]. Толщину слоя контролировали по величине прошедшего заряда – это позволяло получать периодические слои одинаковой толщины.

В случае Co/Cu заряды составляли: для медных слоев 800 мКл, для кобальтовых слоев 70–900 нКл. Толщины медных слоев – 300 нм, а кобальтовых – от 25 до 500 нм. Число слоев 10 или 20. В случае Ni/Cu при осаждении слоев никеля толщиной 25 нм заряд составлял 15 мКл (при напряжении 1.5 В), а при осаждении слоя меди толщиной 10 нм – 5 мКл (при напряжении 0.5 В). Количество слоев в образцах 100 или 200.

Отметим, что осаждение Co/Cu проводили по упрощенной двухэлектродной схеме (металлизированная мембрана являлась катодом, анод же представлял собой пластину из одного из осаждаемых металлов – кобальта или меди). Для осаждения тонких слоев Ni/Cu применяли уже трехэлектродную схему (к вышеперечисленным двум электродам добавляли так называемый электрод

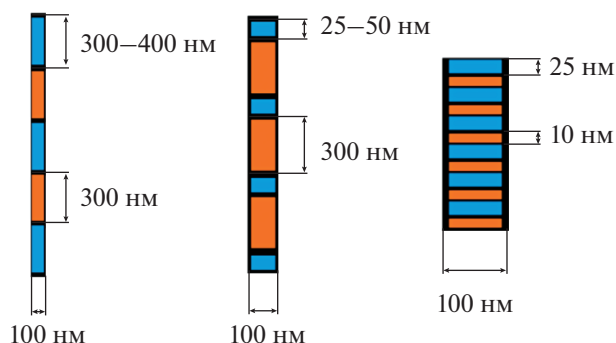


Рис. 1. Схематическое изображение полученных нанопроволок.

сравнения). Основные типы полученных нанопроволок приведены на рис. 1а.

Защитные слои. При осаждении в поры матрицы Ni/Cu в некоторых случаях применяли так называемые защитные слои: начала и концы всех нанопроволок состояли из материала другого состава, не содержащего медь. Эти слои (толщиной примерно по 2–3 мкм в начале и конце каждой нанопроволоки) были получены из железо-никелевого сплава (с использованием железного анода). Они играли роль своеобразной “заглушки”: при травлении медного слоя с поверхности ростовой мембраны эти “заглушки” не подвергались травлению, предотвращая тем самым травление медных слоев в самих нанопроволоках (находящихся внутри мембраны). Это было необходимо для создания узких токопроводящих полос (разделенных изолирующими промежутками) на поверхности.

Токоподводящие полосы. Для изучения электрических свойств (гигантского магнитосопротивления) на поверхности полимерной матрицы (со слоевыми нанопроволоками внутри) создавали особые контактные площадки-полосы. Эти площадки получали с помощью селективного растворения сплошного медного слоя на поверхности. Для этого на слой маркером наносили защитную маску в виде отдельных полос. При последующем травлении медь удаляли только с открытых областей. Далее защитный слой маркера удаляли с помощью спирта. Таким образом, создавались цепи из последовательно включенных нанопроволок, что увеличивало эффективное сопротивление. Кроме того, варьировать электросопротивление можно было за счет присоединения токоподводящих контактов к различным площадкам.

Исследование образцов Co/Cu

Растровая электронная микроскопия. После получения образцы исследовали методом растровой

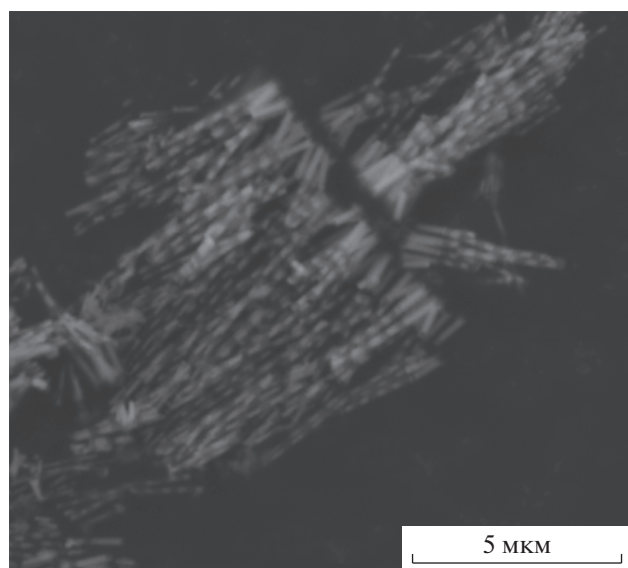


Рис. 2. РЭМ-изображение слоев нанопроволок Co/Cu.

электронной микроскопии (РЭМ). Перед экспериментом с образца удаляли матрицу и выделяли отдельные нанопроволоки (как правило, агломерировавшиеся в пучок), которые закрепляли на токопроводящий скотч. Исследование проводили в микроскопе JEOL JSM 6000plus при ускоряющем напряжении до 15 кВ с увеличением от $500\times$ до $10000\times$. Пример полученных РЭМ-изображений представлен на рис. 2. На РЭМ-изображении видны нанопроволоки с чередующимися слоями из двух металлов: медь — светлые участки, кобальт — темные. Такой контраст связан с разной эмиссионной способностью металлов. Толщина слоев соответствует предполагаемой толщине, диаметр нанопроволок чуть больше диа-

метра пор. Это может быть связано с окислением нанопроволок на воздухе в процессе подготовки образца.

Магнитно-силовая микроскопия. Измерения полученных образцов проводили при помощи сканирующего зондового микроскопа Solver P47 (НТ-МДТ), с использованием магнитных кантилеверов (зондов) Multi75M-G (BudgetSensors). Микроскоп работал в двух режимах: атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии (АСМ и МСМ, соответственно). МСМ-измерения проводили по одно- и двухпроходной методиках. В двухпроходной методике сначала было получено АСМ-изображение (в полуконтактном режиме) поверхности образца. Во втором проходе (зонд поднят над образцом на 100–200 нм) было получено МСМ-изображение. В ряде случаев использовали однопроходную методику, тогда МСМ-изображение получали сразу. Это было необходимо для того, чтобы поле зонда не перемагничивало объект исследования.

В работе изучали срез (скол) мембраны с расположенными в ней нанопроволоками. После приготовления скола мембрану фиксировали на специальном держателе вертикально. Над образцом помещали зонд АСМ, для этого использовали оптический микроскоп МБС-10. Таким образом удалось исследовать нанопроволоки, залегающие внутри полимера, со сформированного торца матрицы. На рис. 3а, 3б представлены полученные АСМ- (топография) и МСМ-изображения (магнитный контраст) соответственно.

Отметим, что перед измерениями образец был намагничен в поле напряженностью 32 кА/м. Это поле значительно выше коэрцитивной силы данного образца, что позволило одинаково намагнитить все нанопроволоки. В процессе измерения магнитное поле отсутствовало. Полученное

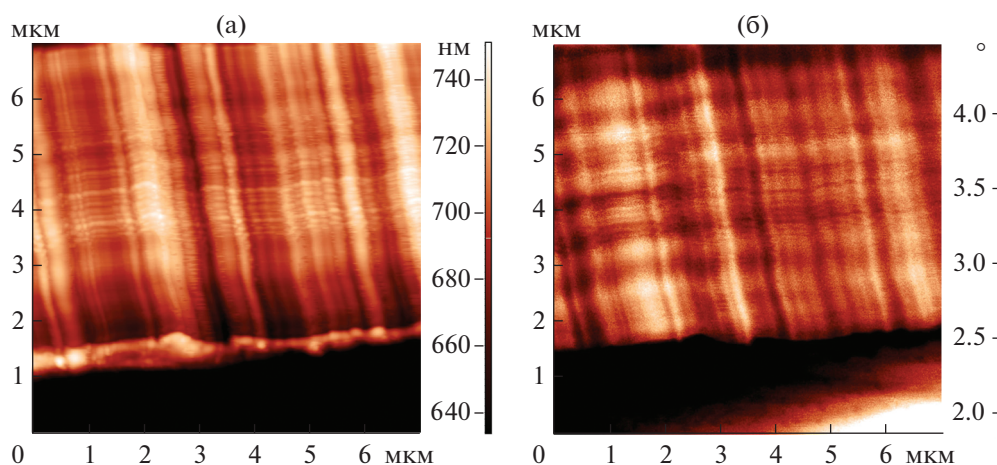


Рис. 3. Зондовая микроскопия массива нанопроволок Co/Cu на сколе матрицы, толщина слоев 300/300 нм: а — АСМ-изображение; б — МСМ-изображение.

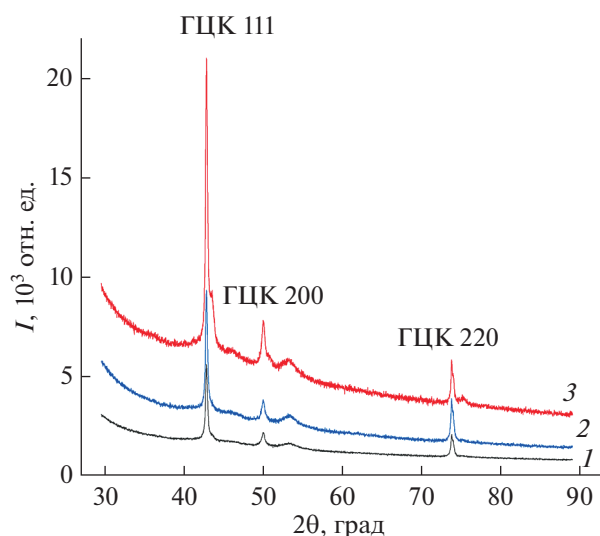


Рис. 4. Дифрактограммы образцов Co/Cu с кобальтовыми слоями толщиной 50 (1), 100 (2) и 300 нм (3), размытый максимум в области 53° – пик от полимерной матрицы.

МСМ-изображение позволяет предположить, что все нанопроволоки намагничены одинаково вдоль их осей. Показано, что размер области намагниченности коррелирует с толщиной слоя. Это можно заметить по волнообразному изменению контраста (чередованию темных и светлых полос) в направлении, перпендикулярном нанопроволокам (рис. 3б). В свою очередь, это обусловлено чередованием магнитных и немагнитных частей нанопроволоки одинакового размера. Светлый контраст от магнитной части немного больше, чем темный от немагнитной. Это связано с тем, что магнитное взаимодействие дальнедействующее и поэтому немного выходит за размеры магнитного сегмента. Отсутствие полюсов на концах магнитных сегментов обусловлено их перемагничиванием полем зонда, поэтому МСМ показывает лишь наличие магнитного материала, что сказывается на получаемом изображении в виде чередующегося светлого (магнитный участок) и темного (немагнитный участок) контраста. Использование однопроходной методики получения МСМ-изображений в данном случае нецелесообразно ввиду сильно развитого рельефа поверхности, при котором возможно повреждение зонда. Одинаковая намагниченность соседних нанопроволок позволяет предположить, что и взаимное влияние магнитных слоев в пределах одной нанопроволоки, и влияние соседних нанопроволок в массиве достаточно слабое.

Рентгеноструктурный анализ. Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на дифрактометре Rigaku Miniflex с медным анодом при ускоряющем напряжении 15 кВ. Полученные для не-

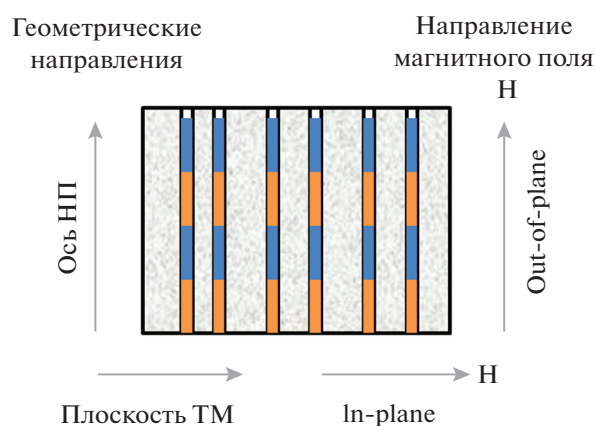


Рис. 5. Схема проведения магнитных измерений: НП – нанопроволока, ТМ – трековая мембрана.

скольких образцов результаты представлены на рис. 4. Из дифрактограмм образцов Co/Cu видно, что фазы кобальта и меди имеют кубическую решетку. Можно предположить, что кубическая структура кобальта (который обычно имеет гексагональную структуру) формируется за счет того, что рН раствора достаточно низкий (раствор кислый). Отметим, что в ряде работ описано влияние рН ростового раствора на структуру получаемого металла. Так, в [24] показано, что в зависимости от кислотности раствора образуются кристаллы либо с ГЦК-, либо с ГПУ-решеткой, которая в значительной мере определяет магнитные свойства полученных образцов. Другой причиной может быть присутствие примеси меди в слое кобальта. Сравнение дифрактограмм показывает, что интенсивности линий кобальта уменьшаются с уменьшением его количества в образце.

Магнитометрия. Полученные слоевые нанопроволоки Co/Cu были исследованы с помощью вибрационного магнитометра. Измерения проводили для двух направлений внешнего магнитного поля: вдоль нанопроволоки (“out-of-plane” относительно матрицы) и поперек (“in-plane” по отношению к матрице). Геометрия измерений представлена на рис. 5. На рис. 6 приведены примеры полученных петель гистерезиса образцов Co/Cu, а значения коэрцитивной силы даны в табл. 1.

Из рисунка и таблицы видно, что в образцах, где слой Co меньше диаметра нанопроволоки, коэрцитивная сила больше при измерении перпендикулярно длинной оси нанопроволоки. Напротив, в образцах с толстым слоем Co большая коэрцитивная сила наблюдается вдоль длинной оси нанопроволоки. Можно сделать вывод и о направлении оси легкого намагничивания: в первом случае она перпендикулярна нанопроволоке, во втором – расположена вдоль нее. Таким обра-

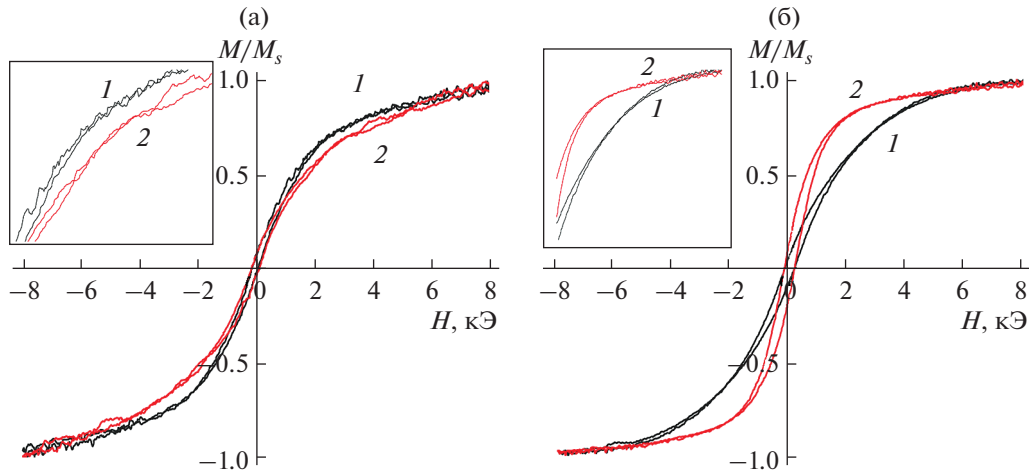


Рис. 6. Петли магнитного гистерезиса образцов Co/Cu, измеренные в положениях “in-plane” (1) и “out-of-plane” (2), толщина слоя меди 300 нм, толщина кобальтового слоя: а – 50; б – 300 нм.

зом, полученные результаты свидетельствуют о том, что, изменяя геометрию магнитных слоев, можно управлять магнитной анизотропией массива нанопроволок.

Исследование образцов Ni/Cu

Магнитометрия. Слоевые нанопроволоки Ni/Cu были получены с достаточно тонкими слоями – 7–15 нм, что значительно меньше их диаметра. Были изучены магнитные и магнитоэлектрические свойства этих образцов. На рис. 7 приведен пример петель гистерезиса (для образцов со слоями 7 нм), а в табл. 2 представлены результаты измерения коэрцитивной силы в зависимости от состава электролита и количества пар слоев. Поскольку толщина слоев значительно меньше диаметра, слои Ni имеют форму диска, и можно предположить, что легкая ось анизотропии в силу анизотропии формы находится в плоскости слоев (перпендикулярно нанопроволокам). Однако петли магнитного гистерезиса различаются незначительно при двух ориентациях внешнего

магнитного поля. Это свидетельствует о том, что магнитно-дипольное взаимодействие соседних слоев выводит ось легкого намагничивания из плоскости.

Известно, что дипольное взаимодействие частиц в форме дисков способствует антипараллельному направлению векторов намагниченности [25], что объясняет маленькие значения остаточной намагниченности в обоих случаях. Из табл. 2 также видно, что наблюдается небольшое различие в величинах коэрцитивной силы для геометрии “out-of-plane” и “in-plane”, хотя во втором случае коэрцитивная сила несколько больше. Это также указывает на влияние межсегментного взаимодействия слоев Ni вдоль нанопроволок на процесс перемагничивания. Можно отметить значительную разницу в коэрцитивной силе первой и второй пары образцов: ее увеличение может быть связано с ростом содержания меди в слое Ni – очевидно, что увеличение концентрации меди в ростовом растворе приводит к увеличению ее концентрации и в растущей нанопроволоке. В случае объемных сплавов этот эффект известен: примесь меди может способствовать повышению коэрцитивной силы.

Таблица 1. Значения коэрцитивной силы образцов Co/Cu со слоями разной толщины, измеренные при двух ориентациях внешнего магнитного поля

Толщина слоев, нм	Коэрцитивная сила, Э	
	Вдоль нанопроволоки	Перпендикулярно нанопроволоке
25/300	201	364
50/300	189	264
300/300	327	226
100/100	264	214
400/50	440	264

Магнитосопротивление. При измерении ячейка с образцом (нанопроволока в матрице) располагалась между полюсами магнита. Магнитное поле было ориентировано перпендикулярно оси нанопроволоки (положения “in-plane”), ток направлен вдоль нее. На рис. 8 в качестве примера приведен график магнитосопротивления одного из образцов Ni/Cu, содержащих 300 слоев. В изученных образцах величина магнитосопротивления составляла от 0.66 до 0.98%. Были измерены магнитосопротивления идентичных образцов, однако они несколько различались, что может быть связано с анизотропией, выражающейся в

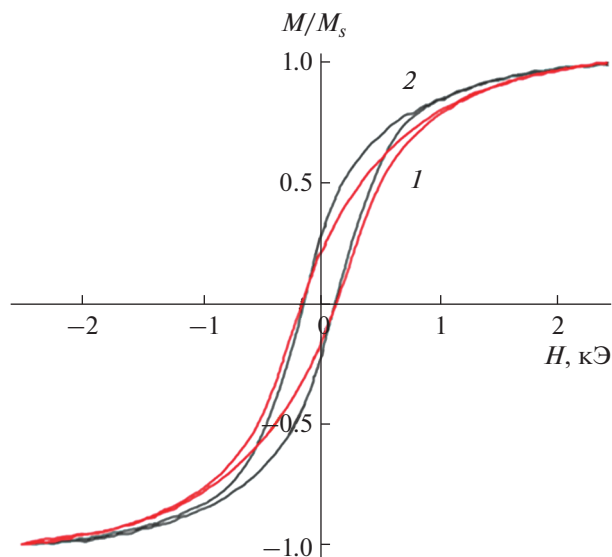


Рис. 7. Петли магнитного гистерезиса образца Ni/Cu, измеренные в положениях “in-plane” (1) и “out-of-plane” (2), толщина слоев кобальта и меди 7 нм.

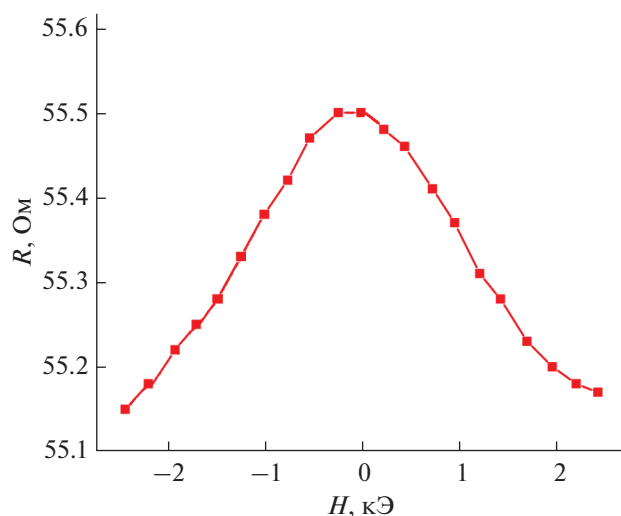


Рис. 8. Зависимость сопротивления образца Ni/Cu от магнитного поля. Нанопроволоки включают 300 чередующихся слоев, относительное изменение сопротивления $\Delta R/R = 0.74\%$.

Таблица 2. Значения коэрцитивной силы образцов Ni/Cu

Количество слоев в нанопроволоке	Коэрцитивная сила, Э	
	Вдоль нанопроволоки	Перпендикулярно нанопроволоке
170	103	124
300	139	161
200	201	179
300	209	237

зависимости сопротивления материала от угла между направлением внешнего магнитного поля и направлением тока в материале.

ВЫВОДЫ

Микроскопия (РЭМ и МСМ) образцов Co/Cu подтвердила наличие слоев в полученных нанопроволоках. Толщина слоев соответствует расчетам. В ходе рентгеноструктурного анализа установлено, что и кобальт, и медь находятся в ГЦК-фазе.

Измерения на вибромагнетометре показали, что направление оси легкого намагничивания зависит от геометрии магнитного слоя. При толщине слоя больше диаметра нанопроволоки ось легкого намагничивания направлена вдоль оси нанопроволоки, в противоположном случае она располагается перпендикулярно оси нанопроволоки. Это подтверждается увеличением коэрцитивной силы.

В образцах Ni/Cu (с тонкими слоями) ось легкого намагничивания также расположена перпендикулярно оси нанопроволоки. Показано, что рост содержания примеси Cu ведет к заметному увеличению коэрцитивной силы.

Магнитосопротивление измеряли на образцах с тонкими слоями. Результаты показали наличие эффекта гигантского магнитосопротивления, равного $\sim 1\%$. Величина эффекта слабо зависит от количества слоев в исследуемых пределах и примеси меди в магнитном слое.

БЛАГОДАРНОСТИ

Часть работы выполнена в рамках госзаданий ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” и КФТИ РАН. Магнитометрию и измерения гигантского магнитосопротивления проводили на базе МИСиС.

Авторы благодарят профессора П.Ю. Апеля (ОИЯИ, Дубна) за предоставление трековых мембран.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анищик В.М. Наноматериалы и нанотехнологии / Ред. Борисенко В., Толочко И. Минск: Изд-во БГУ, 2008. 375 с.
2. Борисенко В.Е., Данилюк А.Л., Мигас Д.Б. Спинтроника. М.: Лаборатория знаний, 2017. 230 с.
3. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Ред. Третьяков Ю.Д. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
4. Martin C.R. // Science. 1994. V. 23. № 266. P. 1961.
5. Masuda H., Fukuda K. // Science. 1995. V. 268. P. 1466.
6. Фролов К.В., Загорский Д.Л., Любутин И.С., Коротков В.В., Бедин С.А., Сульянов С.Н., Артемов В.В., Мchedlishvili Б.В. // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 99. Вып. 10. С. 656.

7. *Petukhov D.I., Napolskii K.S., Eliseev A.A.* // *Nanotechnol.* 2012. V. 23. P. 335601.
8. *Vázquez M.* *Magnetic Nano- and Microwires: Design, Synthesis, Properties and Applications.* Amsterdam: Elsevier, 2005. 395 p.
9. *Ohgai T.* *Electrodeposited Nanowires and Their Applications* / Ed. Lupu N. InTech, 2010. 61 p.
10. *Zet C., Fosalau C.* // *Digest J. Nanomater. Biostruct.* 2012. V. 7. № 1. P. 299.
11. *Grünberg P.A.* // *Rev. Mod. Phys.* 2008. V. 80. P. 1531.
12. *Blum W.* // *Trans. Electrochem. Soc.* 1921. V. 40. P. 307.
13. *Ross C.A.* // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1994. V. 24. P. 159.
14. *Загорский Д.Л., Долуденко И.М., Черкасов Д.А., Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Иванов И.М., Бухарев А.А., Бизяев Д.А., Хайбуллин Р.И., Шаталов С.А.* // *Физика твердого тела.* 2019. Т. 61. Вып. 9. С. 1682.
15. *Palmero E.M., Bran C., del Real R.P., Magén C., Vázquez M.* // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 116. P. 033908.
16. *Piroux L., George J., Despres J., Leroy C., Ferain E., Legras R., Ounadjela K., Fert A.* // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65. P. 2484.
17. *Blondel A., Meier J.P., Doudin B., Ansermet J.-Ph.* // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65. P. 3019.
18. *Nasirpour F., Southern P., Ghorbani M., Irajizad A., Schwarzacher W.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. V. 308. P. 35.
19. *Liu K., Nagodawithana K., Searson P., Chien C.* // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51. № 11. P. 7381.
20. *Voegeli B., Blondel A., Doudin B.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 1995. V. 151. P. 388.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00511-0](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00511-0)
21. *Grünberg P.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2001. V. 13. P. 7691.
22. *Liu K., Nagodawithana K., Searson P.C., Chien C.L.* // *Phys. Rev.* 1995. V. 51. P. 73.
23. *Черкасов Д.А., Загорский Д.Л., Хайбуллин Р.И., Муслимов А.Э., Долуденко И.М.* // *Физика твердого тела.* 2020. Т. 62. Вып. 9. С. 1531.
24. *Podorozhnyak S.A., Chzhan A.V., Maltsev V.K., Krayuhin I.N., Patrin G.S., Sakash I.Yu.* // *J. Sib. Federal Univ. Math. Phys.* 2020. V. 13. № 4. P. 451.
25. *Ross C.A., Hwang M., Shima M., Cheng J.Y., Farhoud M., Savas T.A., Smith H.I., Schwarzacher W., Ross F.M., Redjda M., Humphrey F.B.* // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65. P. 144417.

Layered Nanowires Co/Cu and Ni/Cu: Relation of Structure and Magnetic Properties

I. M. Doludenko¹, D. L. Zagorskiy^{1, *}, P. D. Melnikova^{1, 2}, V. P. Menushenkov², A. R. Gilimianova^{1, 2}, L. V. Panina², D. A. Biziaev³, R. I. Chaibullin³

¹*FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 119333 Russia*

²*Moscow Institute of Steel and Alloys, Moscow, 119049 Russia*

³*Zavoisky Physical-Technical Institute of the Kazan Scientific Center RAS, Kazan, 420029 Russia*

**e-mail: dzagorskiy@gmail.com*

Co/Cu and Ni/Cu nanowires with metal layers of different thicknesses were obtained by matrix synthesis (galvanic filling of the pores of the track membrane). The electrolytes were selected and the modes of electrodeposition were determined. For cobalt nanowires, the layer thicknesses varied in the range from 25 to 400 nm; for nickel nanowires, samples with thin layers, from 7 to 15 nm, were obtained. Electron microscopy studies were carried out, which revealed a strict periodicity of the layers. Magnetic force microscopy performed on a cleaved membrane with nanowires showed their division into domains and weak interaction of neighboring nanowires. According to the results of magnetometry, the direction of the easy magnetization axis in Co/Cu nanowires depended on the geometry of the magnetic layer. At layer thicknesses greater than the nanowire diameter, the easy magnetization axis was directed along the nanowire axis; with a decrease in the layer thickness, it was directed perpendicular to it. In Ni/Cu samples (7 nm layers), the easy magnetization axis was also located perpendicular to the nanowire axis. An increase in the copper impurity content in these samples led to a noticeable increase in the coercive force. For them, the giant magnetoresistance effect was found: its value was about 1%; it was shown to weakly depend on the number of layers and the copper impurity in the magnetic layer (within the studied limits).

Keywords: matrix synthesis, layered nanowires, X-ray analysis, electron microscopy, magnetometry, giant magnetoresistance effect.

УДК 538.958

ФОРМИРОВАНИЕ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ТРОЙНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА В ПЛАСТИНАХ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ III–V ЗА СЧЕТ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ

© 2022 г. В. И. Васильев^{а, *}, Г. С. Гагис^{а, **}, В. И. Кучинский^а^аФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: giman@mail.ioffe.ru

**e-mail: galina.gagis@gmail.com

Поступила в редакцию 17.07.2021 г.

После доработки 08.09.2021 г.

Принята к публикации 25.09.2021 г.

Исследована возможность изготовления полупроводниковых гетероструктур на основе соединений III–V для фотоэлектрических преобразователей за счет диффузионных методов. В полупроводниковой пластине соединения АВ формируется приповерхностный наноразмерный слой твердого раствора $AB_{1-x}C_x$ за счет твердофазных реакций замещения атомов В атомами С, поставляемыми к поверхности пластины в виде паров при температурах 480–580°C для пластин GaSb и 670°C для пластин GaAs. Источником паров элемента С были насыщенные растворы-расплавы на основе Ga или In, либо ненасыщенные растворы-расплавы на основе Sn. Исследована возможность формирования p – n -перехода за счет диффузии Zn в пластину АВ n -типа одновременно с формированием приповерхностного слоя $AB_{1-x}C_x$. Показано положительное влияние приповерхностных слоев $GaSb_{1-x}As_x$ и $GaSb_{1-x}P_x$ на люминесцентные характеристики структур, изготовленных на основе GaSb с одновременной диффузией цинка.

Ключевые слова: бинарные соединения III–V, полупроводниковые твердые растворы, твердофазные реакции замещения, приповерхностный слой, растворы-расплавы, диффузия, широкозонное окно, фотолюминесценция, фотоэлектрический преобразователь, p – n -переход.

DOI: 10.31857/S1028096022060164

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые соединения III–V широко используются для изготовления электронных и оптоэлектронных приборов. Основой большинства полупроводниковых приборов является p – n -переход, который может быть сформирован как эпитаксиальными, так и диффузионными методами. Многие современные полупроводниковые приборы изготавливаются на основе гетероструктур, представляющих собой сочетание областей, отличающихся не только типом проводимости, но и химической природой матричного (основного) материала. В настоящее время гетероструктуры изготавливаются в основном за счет эпитаксиальных технологий [1]. Однако диффузионные методы изготовления p – n -переходов также не теряют своей актуальности, в частности, они используются для изготовления фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) [2].

Рабочей областью ФЭП является активный слой, который может представлять собой как бинарное соединение III–V, так и твердый раствор или сверхрешетку (чередование наноразмерных слоев различных материалов). Толщина активного слоя подбирается в зависимости от характера поглощения излучения в материале и составляет порядка 1 мкм. Эффективность фотоэлектрического преобразования определенной части спектра излучения связана с шириной запрещенной зоны E_g полупроводникового материала (активной области ФЭП): энергия поглощаемых фотонов $h\nu$ должна быть больше величины E_g , однако слишком большая разница $\Delta E = h\nu - E_g$ ведет к снижению КПД преобразования, поскольку избыток энергии ΔE , если он значительно превышает тепловую энергию свободных носителей заряда в полупроводнике, будет расходоваться на разогрев кристаллической решетки. Поэтому под определенные длины волн или части спектра оптического излучения подбираются материалы с

Таблица 1. Бинарные соединения, подходящие для ФЭП различного спектра

Соединение	E_g , эВ при 300 К [3]	Диапазон	Материал ШО
InAs	0.35	Средний ИК 2–3.6 мкм	$\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$
GaSb	0.73	Ближний ИК 1.7–2 мкм	$\text{GaSb}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x$
GaAs	1.42	Ближний ИК, видимый	$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$
InP	1.35	Ближний ИК, видимый	
GaP	2.27	Синий, фиолетовый	

наиболее оптимальными значениями E_g . В табл. 1 предоставлены примеры бинарных соединений III–V, которые могут быть использованы для изготовления ФЭП различных диапазонов оптического спектра. Материалы, соответствующие ИК-диапазону, могут быть использованы для ФЭП теплового излучения нагретых тел или лазерного излучения.

Как было показано в работе [4], эффективность фотоэлектрического преобразования может быть повышена за счет формирования широкозонного окна на поверхности структуры ФЭП. Широкозонное окно препятствует рекомбинации носителей заряда на поверхности структуры. Как показано в [4] толщины широкозонного окна составляющие 30–100 нм позволяют минимизировать поглощение излучения в самом широкозонном окне и в то же время являются достаточными для предотвращения туннелирования носителей заряда на поверхность.

В настоящей работе предлагаются методы формирования тройного твердого раствора $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ в приповерхностном слое монокристаллической пластины АВ (где А – элемент III группы, В, С – элементы V группы) диффузионным методом, который в случае изготовления ФЭП может играть роль широкозонного окна. Преимущество метода – это формирование широкозонного окна в одном процессе с формированием p – n -перехода. Диффузионные методы позволяют формировать p – n -переход в полупроводниковой пластине n -типа за счет диффузии цинка на расстоянии до 1000 нм от поверхности приборной структуры [2], в то время как широкозонное окно может быть сформировано на меньшей глубине за счет разной диффузии атомов Zn и атомов элемента С.

МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

Слой $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ будет играть роль широкозонного окна в том случае, если он обладает большей E_g , чем нижележащий материал АВ. Для тройных твердых растворов $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ зависимость E_g от содержания x растворяемого компонента АС в растворителе АВ имеет следующий вид:

$$E_g(x) = E_{\text{AB}}(1-x) + E_{\text{AC}}x - c(1-x)x, \quad (1)$$

где E_{AB} , E_{AC} – значения E_g для бинарных компонентов АВ и АС, входящих в твердый раствор $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$; c – коэффициент нелинейности для системы твердых растворов $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$. Широкозонное окно на поверхности пластины соединения АВ будет сформировано, если E_g соединения АС превышает E_g у соединения АВ, а также влияние члена $-c(1-x)x$ в выражении (1) не приводит к уменьшению E_g по сравнению с E_g соединения АВ. В приборной гетероструктуре слой $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ должен быть когерентно сопряжен с пластиной АВ. В таком случае его кристаллическая решетка деформирована, и деформации также вносят свой вклад в величину E_g . Проведенный нами анализ на основе методик и расчетных параметров из работ [3, 5] с учетом влияния деформаций при когерентном сопряжении слоев по плоскости (100), показал, что для твердых растворов $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, когерентно-сопряженных с GaAs, и для $\text{GaSb}_{1-x}\text{P}_x$ и $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x$, когерентно-сопряженных с GaSb, при любой величине x значение E_g раствора $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ будет больше чем у соединения АВ.

Для формирования слоя $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ в приповерхностной области пластины АВ за счет диффузии элементов пятой группы С и реакций изовалентного твердофазного замещения требуются достаточно высокие температуры (300–700°C). Под действием высоких температур пластина соединения АВ подвергается эрозии, поскольку атомы пятой группы покидают кристаллическую решетку и образуют летучие молекулы – димеры B_2 и тетрамеры B_4 .

Однако, если к поверхности пластины АВ поставлять в достаточном количестве элементы V группы, то можно компенсировать процессы ее эрозии. Например, в газовой эпитаксии активно используется метод предохранения поверхности полупроводниковой пластины III–V при нагреве до начала процесса эпитаксиального осаждения за счет поставки к ней элементов V группы в виде летучих соединений [1]. Если вместо элемента V группы В, входящего в состав кристаллической решетки соединения АВ, подставлять элемент V группы С, то он будет встраиваться в кристаллическую решетку взамен испаряю-

щегося элемента В, причем интенсивность процесса встраивания будет зависеть от количества подаваемого элемента С и его химических свойств. В случае, если химические связи А–С прочнее химических связей А–В, элемент С будет лучше удерживаться в кристаллической решетке, чем элемент В, и его встраивание будет происходить более эффективно. Прочность химических связей можно оценить по стандартным энтальпиям образования и температурам плавления соответствующих химических соединений. В табл. 2 приведены стандартные энтальпии образования при 298 К (ΔH_{298}^0) и температуры плавления (T^F) бинарных соединений III–V, представляющих интерес с точки зрения проводимых в настоящей работе исследований.

Как видно из табл. 2, наиболее прочные химические связи образуются у одного и того же элемента III группы с элементами V группы меньших порядковых номеров. p – n -переход при этом может быть сформирован за счет диффузии цинка в пластину n -типа, причем глубже приповерхностного слоя твердого раствора, что было подтверждено ранее экспериментально [7–9]. Так, например, при определенных условиях обработки пластин GaSb в парах мышьяка и цинка, мышьяк проник на глубину 25–50 нм, а цинк – на глубину 100–200 нм [7, 8], а в случае InAs, обработанных в парах фосфора и цинка, фосфор проник на глубину до 500 нм, а цинк – на глубину до 1500 нм [9].

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Формирование приповерхностных слоев тройных твердых растворов осуществлялось в пластинах GaAs ориентации (100) за счет подачи к ним паров фосфора, а также в пластинах GaSb ориентации (100) за счет подачи к ним паров мышьяка или фосфора. Источником паров элементов пятой группы были растворы-расплавы, поскольку над чистыми веществами As и P давление паров слишком велико: согласно [10] при 580°C для As оно составляет 50×10^3 Па, для P – более 10^5 Па. Температуры проведения технологических процессов составляли 580–680°C и выбирались таким образом, чтобы создать достаточное давление паров элемента С и обеспечить его достаточную диффузию в пластину АВ, а также создать условия для протекания твердофазных реакций замещения. При этом, давление паров элемента С не должно быть слишком высоким, а его диффузия – слишком интенсивной, так как требуемая толщина слоя для создания широкозонного окна для ФЭП составляет до 100 нм, а слишком большое содержание x элемента С в формируемом слое приведет к слишком сильному отличию в периодах решетки у слоя $AB_{1-x}C_x$ и основного мате-

Таблица 2. Термодинамические свойства некоторых соединений III–V

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль [6]	T^F , К [6]
Ga–Sb	–43.9	985
Ga–As	–74.1	1511
Ga–P	–102.5	1740
In–As	–58.6	1216
In–P	–88.7	1344

риала АВ, в таком случае неизбежно появление кристаллических дефектов несоответствия и снижение рабочих характеристик ФЭП.

Давление паров компонента С над раствором-расплавом пропорционально его атомной концентрации в растворе x_C^L и описывается выражением $p_C = p_{0C}(x_C^L \gamma_C)^n$, где p_{0C} – давление насыщенного пара компонента С над чистым компонентом С, зависящее от температуры, γ_C – коэффициент активности компонента С, n – число атомов в молекулах, из которых состоит пар. Поскольку соотношение количества димеров C_2 и тетрамеров C_4 в парах элемента С не поддается оценке, точно рассчитать величину давления паров не представляется возможным, поэтому мы проводим оценку порядка величины в предположении, что пар над раствором-расплавом представлен димерами C_2 , при этом коэффициент активности γ_C рассчитывался по модели, описанной

Джорданом [11], а величину x_C^L для насыщенных растворов-расплавов вычисляли с использованием модели квазирегулярных растворов и параметров из [12], тогда как для ненасыщенных растворов-расплавов величина x_C^L определяется соотношением количеств веществ, составляющих шихту.

В случаях, если формировались твердые растворы без создания p – n -перехода (без осуществления диффузии цинка), источником паров элементов пятой группы были насыщенные растворы-расплавы Ga–GaAs, Ga–GaP, In–InP, если требовалось создать давление паров порядка 10^{-4} – 10^{-3} Па и насыщенные и ненасыщенные растворы-расплавы Sn–GaP и Sn–GaAs, если требовались давления паров до порядка 10^2 Па. В случаях, когда одновременно со слоем приповерхностного твердого раствора формировался p – n -переход за счет диффузии цинка, были использованы ненасыщенные растворы-расплавы соединения ZnSnP₂ и ZnSnAs₂ в олове. В таком случае шихта формировалась так, чтобы величина x_C^L составляла 0.02–0.05, чтобы обеспечить давление паров As и P порядка 10^2 Па.

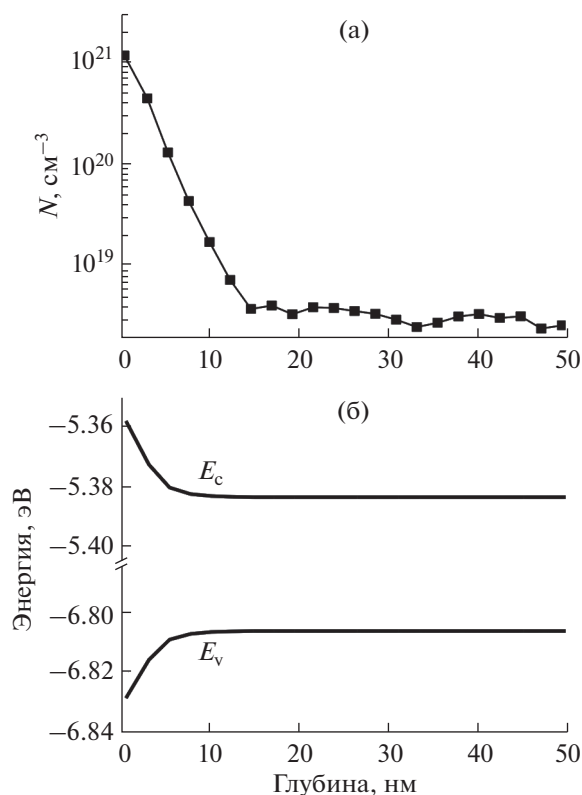


Рис. 1. Полученный методом ВИМС профиль содержания фосфора (а) и расчет профилей положения потолка валентной зоны E_v и дна зоны проводимости E_c (б) в гетероструктуре, сформированной в полупроводниковой пластине GaAs.

Полупроводниковая пластина АВ и растворы-расплавы (источники паров элементов V группы) находились в графитовой кассете в проточной атмосфере водорода в кварцевом реакторе с резистивным нагревом. Температуры при формировании твердых растворов $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ в GaAs составляли 670°C , при формировании $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x$ и $\text{GaSb}_{1-x}\text{P}_x$ в GaSb — 480 – 580°C . Время выдержки полупроводниковых пластин в парах элемента пятой группы составляло 10–20 мин. Наиболее качественные структуры $\text{GaSb}_{1-x}\text{P}_x$ были получены при 480°C и времени выдержки 20 мин, а $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x$ — при 580°C и времени выдержки 15 мин, качество было оценено по интенсивности фотолюминесценции (ФЛ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показан полученный методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) профиль распределения фосфора в пластине GaAs (рис. 1а) и положения дна зоны проводимости E_c и потолка валентной зоны E_v в зависимости от глубины (рис. 1б), рассчитанные по методике, описанной в работе [5]. Как можно видеть, на по-

верхности полупроводника сформированы барьеры для электронов и дырок (свободные электроны могут иметь энергии выше уровня E_c , и их энергия отсчитывается вверх, а дырки могут иметь энергии ниже уровня E_v , и их энергия отсчитывается вниз). Такое широкозонное окно препятствует рекомбинации носителей заряда на поверхности, что может выражаться в возрастании интенсивности ФЛ.

Однако широкозонное окно будет играть свою положительную роль в том случае, если на поверхности формируется достаточно качественный слой тройного твердого раствора, а это возможно, если формирующийся слой не превышает критических значений толщины и несоответствия своего периода решетки (НПР) с периодом решетки исходной полупроводниковой пластины. Относительную величину НПР можно ввести как $f = (a_f - a_w)/a_w$, где a_f — условный период решетки слоя твердого раствора, a_w — период решетки исходной полупроводниковой пластины АВ. Поскольку состав сформированного твердого раствора в приповерхностном слое пластины переменный (рис. 1а), то в качестве a_f может быть выбрана либо средняя, либо максимально отличающаяся от a_w величина. Основываясь на данных литературных источников [13, 14], следует ожидать, что слой сформированного твердого раствора будет качественным, если его условная толщина не превышает 50 нм, и $|f| < 4 \times 10^{-3}$. Однако о качестве сформированного слоя твердого раствора можно судить также на основании данных ФЛ. В ходе исследований, проведенных нами ранее для пластин GaAs, в которых формировался слой $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ [15], и исследований, проведенных в настоящей работе для GaSb, в которых формировались слои $\text{GaSb}_{1-x}\text{P}_x$ и $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x$ одновременно с диффузией цинка, было выявлено, что качественные приповерхностные слои формируются при соблюдении определенных технологических режимов: достаточном и при этом не слишком большом времени выдержки, оптимальных температурах и давлениях паров элементов пятой группы. Так, например, при формировании слоя $\text{GaSb}_{1-x}\text{P}_x$ в GaSb с одновременной диффузией цинка при температуре 580°C было выявлено, что фосфор проникает в GaSb в значительных концентрациях и на значительную глубину (до 1200 нм), однако у подобных структур не наблюдается ФЛ. Понижение температуры до 480°C позволило добиться возрастания интенсивности ФЛ в пять раз по сравнению с эталоном. Возрастание интенсивности ФЛ может быть связано как непосредственно с эффектом широкозонного окна, так и с залечиванием имеющихся в пластине GaSb кристаллических дефектов.

На рис. 2 продемонстрирована роль слоя $\text{GaSb}_{1-x}\text{P}_x$, сформированного в пластине GaSb,

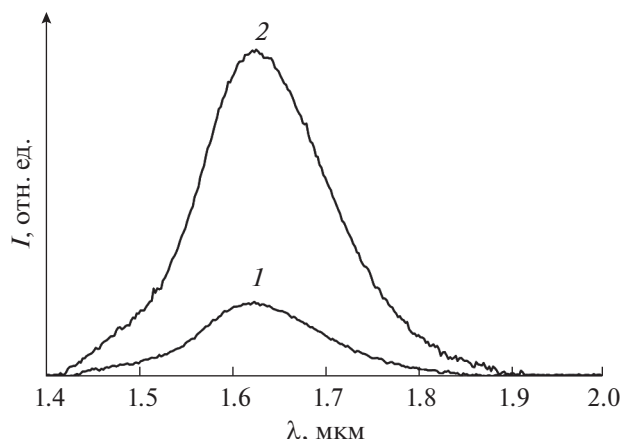


Рис. 2. Зависимость интенсивности I ФЛ от длины волны λ при 77 К для пластин GaSb, легированных теллуром: эталонной (1) и обработанной в парах Р и Zn при 480°C (2).

легированной теллуром, за счет диффузии фосфора с одновременной диффузией цинка (кривая 2), которая проявляется с возрастанием интенсивности ФЛ в сравнении с эталонным образцом GaSb:Te (кривая 1). Аналогичный результат был получен при формировании GaSb_{1-x}As_x в GaSb:Te с одновременной диффузией цинка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе были исследованы люминесцентные свойства гетероструктур с приповерхностным слоем тройного твердого раствора, сформированного в пластинах GaSb за счет диффузии в них элементов пятой группы Р и As с одновременной диффузией цинка. Подобраны технологические режимы, при которых удалось добиться возрастания интенсивности ФЛ в структурах, легированных цинком. Поскольку в настоящее время метод создания ФЭП за счет формирования $p-n$ -перехода посредством диффузии цинка в полупроводниковую пластину n -типа не утратил своей актуальности, предложенная технология формирования широкозонного окна одновременно с созданием $p-n$ -перехода может стать альтернативой эпитаксиальным технологиям.

БЛАГОДАРНОСТИ

Диагностические исследования проводились с использованием оборудования ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" (ФТИ им. А.Ф. Иоффе), поддерживаемом Министерством науки и высшего образования России (уникальный идентификатор проекта – RFMEFI62119X0021).

Конфликт интересов: авторы декларируют отсутствие конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Razeghi M.* MOCVD Challenge. Survey of GaInAsP-InP & GaInAsP-GaAs for photonic and electronic device applications. / 2ed. Taylor and Francis/CRC Press, 2010.
2. *Хвостиков В.П., Сорокина С.В., Хвостикова О.А., Тимошина Н.Х., Потапович Н.С., Бер Б.Я., Казанцев Д.Ю., Андреев В.М.* // ФТП. 2013. Т. 47. № 2. С. 273.
3. *Vurgaftman J.R. Meyer, Ram-Mohan L.R.* // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. № 11. P. 5815. <https://doi.org/10.1063/1.1368156>
4. *Андреев В.М., Воднев А.А., Ларионов В.Р., Пруцких Т.П., Румянцев В.Д., Расулов К.Я., Хвостиков В.П.* // ФТП. 1989. Т. 23. №. 4. С. 597.
5. *Krijn M.P.C.M.* // Semicond. Sci. Technol. 1991. V. 6. № 1. P. 27.
6. *Binnewies M., Milke E.* Thermochemical Data of Elements and Compounds / 2ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
7. *Васильев В.И., Гагис Г.С., Кучинский В.И., Данильченко В.Г.* // ФТП. 2015. Т. 48. № 7. С. 984.
8. *Vasil'ev V.I., Gagis G.S., Soboleva K.K., Kuchinskii V.I.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 572. P. 012033. <https://doi.org/10.1134/S1063782615070234>
9. *Гагис Г.С., Васильев В.И., Кучинский В.И.* // Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". Москва 23–27 ноября 2020г./Сборник материалов, Т. 1. М.: Центр научно-технических решений (АНО Центр), 2020. с. 525. <https://n-materials.ru/wp-content/uploads/2021/07/2020-%D0%A2%D0%9E%D0%9C-1.pdf>.
10. *Бабичев А.П. и др.,* Физические величины: Справочник / Под. Ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
11. *Jordan A.S.* // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. № 1. P. 123.
12. *Stringfellow G. B.* // J. Cryst. Growth. 1974. V. 27. P. 21. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(74\)80047-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(74)80047-3)
13. *Nakajima K., Yamazaki S., Komiya S., Akita K.* // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 7. P. 4575. <https://doi.org/10.1063/1.329333>
14. *Mircea A., Mellet R., Rose B., Robein D., Thibierge H., Leroux G., Daste P., Godefroy S., Ossart P., Pougnet A.-M.* // J. Electron. Mater. 1986. V. 15. № 4. P. 205. <https://doi.org/10.1007/BF02659633>
15. *Васильев В.И., Гагис Г.С., Кучинский В.И., Хвостиков В.П., Марухина Е.П.* // ПЖТФ. 2013. Т. 39. № 10. С. 49.

Formation of a Near-Surface Layer of a Ternary Solid Solution in Plates of Binary Compounds III–V due to Solid-Phase Substitution Reactions

V. I. Vasil'ev^{1, *}, G. S. Gagis^{1, **}, V. I. Kuchinski¹

¹*Ioffe Physical Technical Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 194021 Russia*

**e-mail: giman@mail.ioffe.ru*

***e-mail: galina.gagis@gmail.com*

The possibility of manufacturing semiconductor heterostructures based on III–V compounds for photovoltaic converters using diffusion methods is investigated. In the semiconductor plate of the AB compound, a near-surface nanodimensional layer of a solid solution $AB_{1-x}C_x$ was formed due to solid-phase reactions of substitution of B atoms with C atoms supplied to the surface of the plate in the form of vapors at temperatures of 480–580°C for GaSb plates and 670°C for GaAs plates. The source of the vapors of element C were saturated solutions-melts based on Ga or In, or unsaturated solutions-melts based on Sn. The possibility of forming a p – n -junction due to Zn diffusion into n -type AB plate simultaneously with the formation of the $AB_{1-x}C_x$ near-surface layer is investigated. The positive effect of $GaSb_{1-x}As_x$ and $GaSb_{1-x}P_x$ near-surface layers on the luminescent characteristics of structures made on the basis of GaSb with simultaneous diffusion of zinc is shown.

Keywords: binary compounds III–V, semiconductor solid solutions, solid-phase substitution reactions, near-surface layer, solutions-melts, diffusion, wide gap window, photoluminescence, photovoltaic converter, p – n -junction.

УДК 536.21:592:621

Памяти Эмирова Субханверди Нурмагомедовича,
доктора технических наук

О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ АНТИМОНИДА ГАЛЛИЯ С РАЗНОЙ СТЕПЕНЬЮ УПОРЯДОЧЕНИЯ

© 2022 г. Р. М. Алиев^{a, b}, А. А. Аливердиев^{a, c, *}, Ю. П. Заричняк^d,
Э. Н. Рамазанова^b, В. Д. Бейбалаев^{a, c}

^aИнститут проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал объединенного
Института высоких температур РАН, Махачкала, 367030 Россия

^bДагестанский государственный технический университет, Махачкала, 367003 Россия

^cДагестанский государственный университет, Махачкала, 367025 Россия

^dНациональный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, 197101 Россия

*e-mail: aliverdi@mail.ru

Поступила в редакцию 17.08.2021 г.

После доработки 16.10.2021 г.

Принята к публикации 28.10.2021 г.

Проанализированы результаты экспериментальных измерений температурной зависимости эффективной теплопроводности различных форм антимионидов галлия (монокристалла, поликристаллов). Теплопроводность измеряли абсолютным стационарным методом в температурном и барическом диапазонах 273–423 К и 0.1–350 МПа соответственно. Показано, что для поликристаллических соединений температурная зависимость эффективной теплопроводности во всем исследуемом диапазоне с увеличением давления ослабляется, сохраняя ярко выраженный степенной характер. Барические зависимости как относительной эффективной теплопроводности при фиксированной температуре, так и зависимости относительного изменения степенного коэффициента температурной зависимости в пределах экспериментальной погрешности можно аппроксимировать двухпараметрическими степенными функциями. На основании этого предложено описание PT -зависимости эффективной теплопроводности во всем исследуемом диапазоне, для которого установлена корреляционная связь барических компонент. Выявлено аномальное поведение температурной зависимости теплопроводности монокристаллического образца GaSb с повышением давления, для которого наблюдается существенный рост абсолютного значения степенного коэффициента температурной зависимости вплоть до ~ 1.5 при $P = 330$ МПа. В целом барические зависимости эффективной теплопроводности поликристаллических образцов демонстрируют существенно больший и нелинейный относительный рост теплопроводности по сравнению с монокристаллом, что свидетельствует о большом вкладе в эффективную теплопроводность границ зерен.

Ключевые слова: теплофизика, эффективная теплопроводность, процессы теплопереноса, высокие давления, полупроводники, поликристаллы, композитные материалы, границы зерен.

DOI: 10.31857/S1028096022060048

ВВЕДЕНИЕ

Поведение температурно-барической зависимости естественных и искусственных многокомпонентных неоднородных материалов является предметом особого интереса, важным для множества приложений, как для решения прикладных задач в различных отраслях инженерии, так и для наук о Земле (геологии, геотермии, где в качестве

многокомпонентных соединений выступают горные породы).

Анализ экспериментальных и теоретических работ показал, что температурная зависимость теплопроводности большого класса соединений хорошо описывается степенным законом $\lambda \sim T^n$, в котором показатель степени n находится в пределах от -1 до 0.5 . Значение $n = -1$ относится к достаточно чистым кристаллическим материалам

с волновым механизмом переноса тепла (модели теплопроводности Эйкена [1] и Дебая [2]), а $n \approx 0.5$ – к аморфным твердым телам с активационным механизмом теплопереноса [3]. В общем случае величина и знак показателя n дает возможность оценить упорядочение исследуемого вещества и преобладающие в нем процессы теплопереноса [4]. Барическая зависимость эффективной теплопроводности комплексных соединений обычно демонстрирует выраженную нелинейность, и с ростом давления в температурной зависимости наблюдается изменение показателя степени n . Применяв степенное представление как к переменной (T), так и для фиксированной (T_0) температурам, в описании температурно-барической зависимости теплопроводности можно перейти к безразмерным величинам [5]:

$$\lambda(T, P) = \lambda(T_0, 0) (1 + \delta_{T_0}(P)) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n_0(1-\nu(P))}. \quad (1)$$

Такое представление позволяет выделить всего две опорные величины $n_0 = n(0)$ и $\lambda(T_0, 0)$ и две безразмерные барические функции

$$\nu(P) = 1 - \frac{n(P)}{n_0} \quad (2)$$

и

$$\delta_{T_0}(P) = \frac{\lambda(T_0, P)}{\lambda(T_0, 0)} - 1. \quad (3)$$

Это облегчает сравнительный анализ материалов, для которых абсолютные значения параметров отличаются более чем на порядок.

В ряде недавних публикаций [5–7] показано хорошее соответствие экспериментальных зависимостей эффективной теплопроводности искусственных и естественных неоднородных материалов уравнению (1). Более того, для большинства исследованных материалов обнаружилось сходное поведение функций $\delta_{T_0}(P)$ и $\nu(P)$, которые при выборе определенной температуры T_0 можно аппроксимировать одним выражением. Целью настоящей работы стало продолжение сравнительного изучения экспериментальных температурно-барических зависимостей искусственных соединений одинакового состава, но с разной степенью упорядочения. В [6] представлены результаты сравнительного анализа для арсенида мышьяка аморфной и поликристаллической модификаций. В настоящей работе были выбраны полупроводниковые соединения антимонида галлия, используемые во множестве приложений (например, [8, 9]).

Для анализа были взяты результаты серий экспериментальных измерений из [10–12]. Две серии поликристаллических образцов GaSb p -типа с концентрацией носителей $1.18 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (далее

образцы 1 и 2 соответственно) были синтезированы по методике, описанной в [13]. Образцы второй серии были подвергнуты дополнительному отжигу, что привело к укреплению и укрупнению блоков. Фазовый состав синтезированных образцов контролировали методом рентгеноструктурного анализа. Монокристаллы GaSb n -типа с концентрацией носителей $3.38 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (образец 3) были получены по заказу из Московского института ГИРЕДМЕТ.

Теплопроводность измеряли абсолютным стационарным методом. Установка позволяла проводить измерения при гидростатическом давлении от атмосферного до 400 МПа. Передающей давление средой служил газ аргон. Подробное описание установки приведено в [7, 11]. Суммарная погрешность измерений не превышала 4%. В случае монокристаллического образца тепловой поток направляли параллельно оси роста кристалла c . Для оценки вклада электронной составляющей теплопроводности были проведены измерения электропроводности. Анализ электронной доли теплопроводности для выбранных по закону Видемана–Франца с учетом двухзонной модели зоны проводимости показал, что она не превышает 1–3% для всех исследуемых образцов, и в первом приближении ею можно пренебречь.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные барические и температурные зависимости эффективной теплопроводности поликристаллических образцов антимонида галлия (без дополнительного отжига и с дополнительным отжигом) и монокристаллического представлены на рис. 1 и 2 соответственно. Как видно из рис. 1, барическая зависимость эффективной теплопроводности поликристаллических образцов носит ярко выраженный нелинейный характер и в целом похожа на барические зависимости множества искусственных и естественных неоднородных материалов, представленных в недавних работах, например [5–7]. Следует особо отметить, что именно начальная барическая область является предметом большей части прикладных задач. Переходя к температурным зависимостям, можно отметить, что, как видно из рис. 2, аппроксимация степенным законом $\lambda \sim T^n$ во всем исследованном диапазоне для всех образцов дает соответствие с экспериментом в пределах экспериментальной погрешности. Далее из данных, представленных на рис. 1 и 2, можно вычислить функции $\delta_{T_0}(P)$ и $\nu(P)$, более удобные для сравнения.

Ранее были предложены различные способы и модели нелинейности барической зависимости функций $\delta_{T_0}(P)$ и $\nu(P)$ [5–7]. Все они достаточно

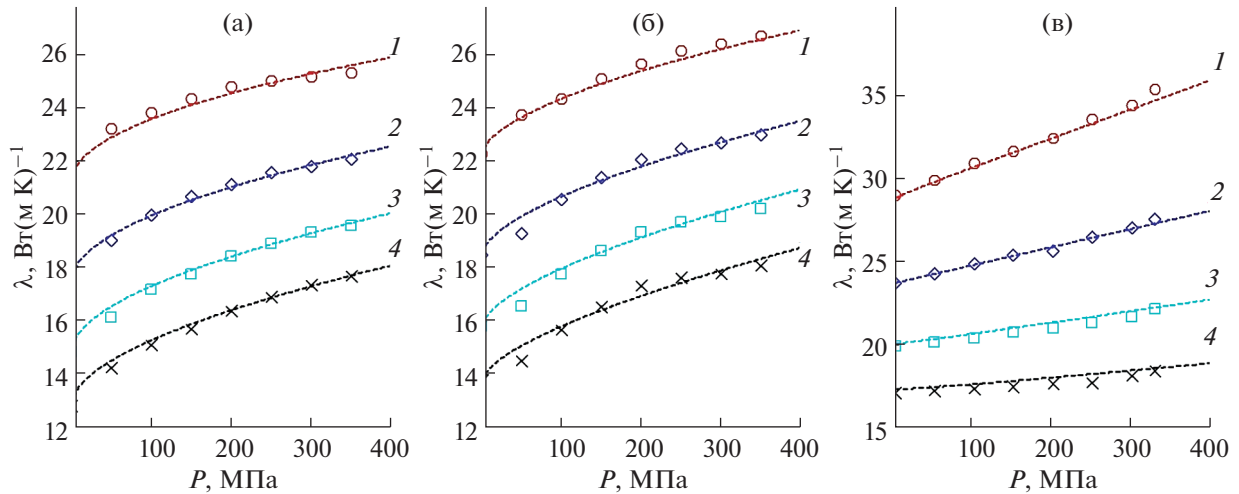


Рис. 1 (цветной on-line). Барические зависимости эффективной теплопроводности при 273 (1), 323 (2), 373 (3) и 423 К (4) образцов антимонида галлия: поликристаллических без (а) и с дополнительным отжигом (б); монокристаллического (в). Точками показаны экспериментальные зависимости, пунктирными линиями – результаты аппроксимации по формулам (1)–(5).

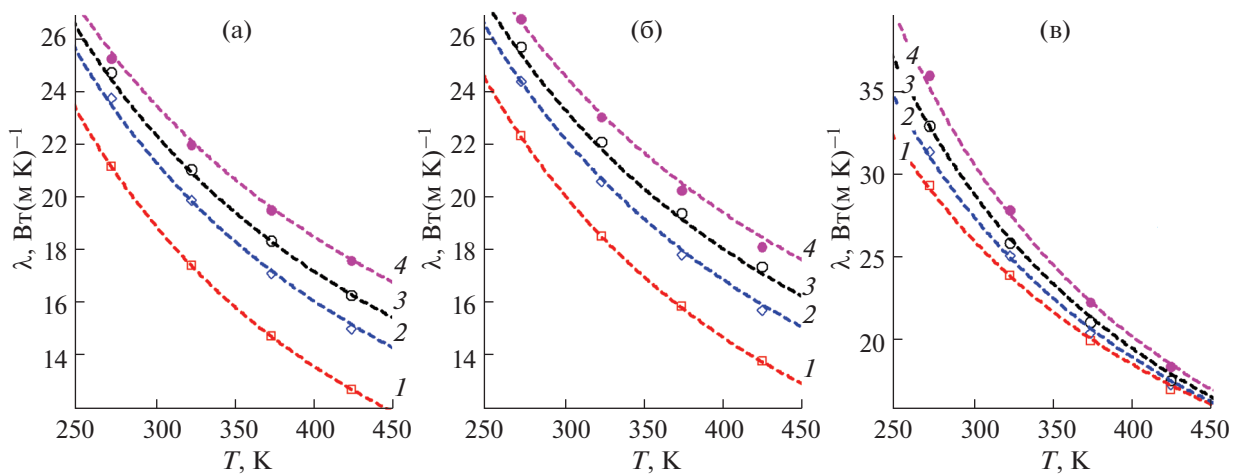


Рис. 2 (цветной on-line). Температурные зависимости эффективной теплопроводности при 0.1 (1), 100 (2), 200 (3) и 350 МПа (4) образцов антимонида галлия: поликристаллических без (а) и с дополнительным отжигом (б); монокристаллического (в). Точками показаны экспериментальные зависимости, пунктирными линиями – результаты аппроксимации по формулам (1)–(5).

обоснованы и дают хорошую аппроксимацию экспериментальных зависимостей. Для большинства исследуемых образцов наиболее удобной представляется следующая модель:

$$\delta_{T_0}(P) = \alpha_1 (P/P_0)^{\beta_1}, \quad (4)$$

$$\nu(P) = \alpha_2 (P/P_0)^{\beta_2}, \quad (5)$$

где α определяет соответствующую величину для произвольно выбранного фиксированного давления P_0 , а β – нелинейность соответствующей зависимости.

Представления (4) и (5), как и входящие в них коэффициенты, являются эмпирическими, их физический смысл достаточно условен. Тем не менее они могут быть использованы для достаточно точных практических расчетов для большого числа композитных материалов как искусственного, так и естественного происхождения. Следует отметить, что функция $\delta_{T_0}(P)$ параметрически зависит от выбранной (произвольной) температуры T_0 , и, соответственно, от нее также зависят коэффициенты α_1 и β_1 . В то же время величина $\nu(P)$ является объективным, не завися-

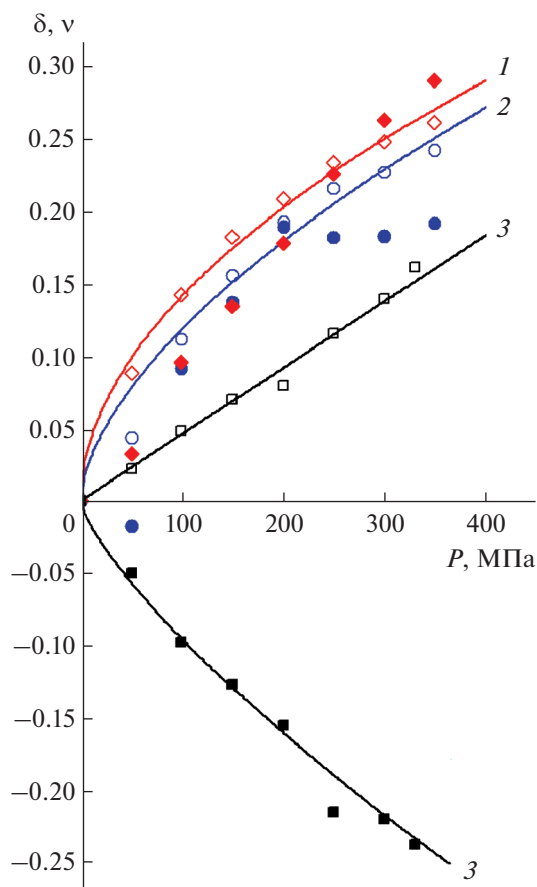


Рис. 3 (цветной on-line). Барические зависимости $\nu(P)$ (закрашенные точки) и $\delta T_0(P)$ (пустые точки), $T_0 = 323$ К ($\approx T_0^*$). Цифрами обозначены образцы в соответствии с табл. 1.

щим ни от какой дополнительной величины параметром.

В недавней работе [5] была отмечена сильная коррелированность функций $\delta T_0(P)$ и $\nu(P)$ для гранитов. В [6] была исследована данная корреляция для селенида мышьяка. В случае поликристаллических образцов антимонида галлия также

наблюдалась схожесть указанных выше функций. На рис. 3 представлены зависимости $\delta T_0(P)$ и $\nu(P)$. Экспериментальные данные представлены точками, результаты аппроксимации по формулам (4) и (5) – линиями. В качестве T_0 выбрана температура 323 К, при которой $\delta T_0(P)$ и $\nu(P)$ для поликристаллических соединений максимально близки друг к другу.

На рис. 1 и 2 вместе с экспериментальными данными представлены результаты аппроксимации, полученные согласно (1) с использованием двухпараметрических представлений (4) и (5) и сводными параметрами ($\lambda(T_0, 0)$, $n_0 = n(0)$, $\alpha_{1,2}$ и $\beta_{1,2}$), взятыми из табл. 1. Как видно из рисунков, результаты подтверждают высказанное ранее предположение [5, 6] о возможности использования в случае неупорядоченных поликристаллических твердых тел вместо функции $\nu(P)$ функции $\delta T_0(P)$, взятой при некоторой температуре T_0^* , характерной для данного состава. В то же время для монокристаллического образца поведение температурно-барической зависимости эффективной теплопроводности отличается качественно. Действительно, если температурная зависимость в случае поликристаллических образцов с ростом давления падает, то в случае монокристаллического она растет, что выражается увеличением абсолютного значения n и отрицательным значением $\nu(P)$.

Таблица 1 содержит также значения $\lambda(T_0, 0)$, $n_0 = n(0)$, вычисленные из температурных зависимостей теплопроводности поликристаллических образцов GaSb при атмосферном давлении, представленных в [14, 15]. Все проанализированные зависимости демонстрируют сходное температурное поведение. Разница в значениях λ_0 по [10–12, 14, 16] с одной стороны и по [15] (а также [17, 18] и ряда других работ) с другой, вероятно, обусловлена особенностями роста образцов. Действительно, 2% теллура [14] или 0.15–0.2% цинка [19] приводят к уменьшению решеточной теплопроводности в 2.5 раза и более.

Таблица 1. Сводные данные по образцам GaSb, $T_0 = 323$ К ($\approx T_0^*$), $P_0 = 350$ МПа

Образец	Поликристалл (1)	Поликристалл после отжига (2)	Монокристалл (3)	Поликристалл [14]	Поликристалл [15]
$\lambda_0, \text{Вт} \cdot (\text{м} \cdot \text{К})^{-1}$	17.50	18.51	23.75	22.3	30.8
n_0	-1.16	-1.10	-1.20	-1.00	-1.31
$\alpha_1; \alpha_2$	0.27	0.25	0.17; -0.24	(-)	(-)
$\beta_1; \beta_2$	0.52	0.56	1; 0.75	(-)	(-)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе описано поведение эффективной теплопроводности GaSb с различной степенью упорядочения. Рост фононной теплопроводности с давлением, по всей видимости, обусловлен ростом характеристической температуры Дебая. С другой стороны, температурно-барическое поведение эффективной теплопроводности монокристалла, включая усиление ее температурной зависимости с увеличением давления (выражающейся в увеличении абсолютной величины степенного показателя n почти до 1.5 при $P = 330$ МПа), не до конца ясно. Экстраполяция в сторону более высоких температур при вычислении согласно (1)–(3) в соответствии с величинами, приведенными в табл. 1, свидетельствует о возможном понижении эффективной теплопроводности с увеличением давления при температурах выше 550 К.

Кроме того, в поликристаллических образцах на величину теплопроводности влияет рассеяние фононов на границах блоков и других кристаллических дефектах [20], что подтверждается сравнительным анализом величин λ_0 и барических зависимостей функций $\nu(P)$ и $\delta_{T_0}(P)$ первого и второго поликристаллических образцов. Действительно, второй образец подвергался дополнительному отжигу, что привело к укрупнению блоков и выразилось в изменении основных параметров и их приближении к значениям, полученным на монокристалле. Таким образом, расширение температурного диапазона исследований может пролить свет и на процессы дополнительного рассеяния фононов на границах блоков.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках плановых тем госзадания в Институте проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиале ОИВТ РАН при частичной поддержке РФФИ (грант № 20-08-00319а).

Статья посвящается памяти профессора С.Н. Эмирова (1935–2020). Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 20-08-00319а).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eucken A. // Ann. d. Phys. 1911. V. 339. № 2. P. 185. <https://doi.org/10.1002/andp.19113390202>
2. Debye P. // Ann. d. Phys. 1912. V. 344. № 14. P. 789. <https://doi.org/10.1002/andp.19123441404>
3. Ziman J.M. Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids. OUP Oxford: Science, 2001. 554 p.
4. Эмиров С.Н., Аливердиев А.А., Алиев Р.М., Рамазанова Э.Н., Заричняк Ю.П., Григорьев Б.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 9. № 85. С. 1277. <https://doi.org/10.31857/S0367676521090106>
5. Emirov S., Aliverdiev A., Beybalaev V., Amirova A. // Thermal Sci. 2021. V. 25. № 4A. P. 1. <https://doi.org/10.2298/TSCI200408176E>
6. Эмиров С.Н., Аливердиев А.А., Бейбалаев В.Д., Рамазанова Э.Н., Алиев Р.М., Аморова А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 9. № 85. С. 1272. <https://doi.org/10.31857/S036767652109009X>
7. Emirov S.N., Aliverdiev A.A., Zarichnyak Yu.P., Emirov R.M. // Rock Mechan. Rock Engin. 2021. V. 54. P. 3165. <https://doi.org/10.1007/s00603-020-02353-3>
8. Dutta P.S., Bhat H.L. // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. P. 5821. <https://doi.org/10.1063/1.365356>
9. Кировская И.А., Новгородцева Л.В., Кропотин О.В., Матяш Ю.И. // Поверхность. Рентген., синхр. и нейтрон. исслед. 2021. № 6. С. 52. <https://doi.org/10.31857/S1028096021060091>
10. Амирханов Х.И., Крамынина Н.Л., Эмиров С.Н. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 8. С. 2486.
11. Магомедов Я.Б., Эмиров С.Н. Влияние давления на высокотемпературную теплопроводность полупроводников. Махачкала: Наука–Дагестан, 2017. 152 с.
12. Лугуев С.М., Крамынина Н.Л., Лугуева Н.В. // ФТТ. 2017. Т. 59. № 3. С. 614. <https://doi.org/10.1134/S1063783417030234>
13. Борисова З.У. Химия стеклообразных полупроводников. Л.: ИЛУ, 1972. 245с.
14. Du Z., Song S., Sun X. // Physica B: Condensed Matter. 2021. V. 609. P. 412914. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.412914>
15. Kumar V.N., Arivanandan M., Koyoma T., Udono H., Inatomi Y., Hayakawa Y. // Appl. Phys. A. 2016. V. 122. P. 885. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0409-9>
16. Yun S., Guo T., Li Y., Zhang J., Li H., Chen J., Kang L., Huang A. // Ceramics International. 2018. V. 44. № 17. P. 22023. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.193>
17. Steigmeier E.F., Kudman I. // Phys. Rev. 1966. V. 141. P. 767. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.141.767>
18. Feser J.P., Xu D., Lu H., Zhao Y., Shakouri A., Gosard A.C., Majumdar A. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 103102. <https://doi.org/10.1063/1.4820151>
19. Fu Q., Wu Z., Li J. // RSC Adv. 2020 V. 10. № 47. P. 28415. <https://doi.org/10.1039/d0ra00898b>
20. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974. 264 с.

On the Effect of Pressure on the Temperature Dependence of the Effective Thermal Conductivity of Gallium Antimonide with Different Degrees of Ordering

R. M. Aliev^{1, 2}, A. A. Aliverdiev^{1, 3, *}, Yu. P. Zarichnyak⁴, E. N. Ramazanova², V. D. Beybalaev^{1, 3}

¹*Institute for Geothermal Researches and Renewable Energy, a Branch of the Joint Institute for High Temperatures RAS, Makhachkala, 367030 Russia*

²*Dagestan State Technical University, Makhachkala, 367003 Russia*

³*Dagestan State University, Makhachkala, 367025 Russia*

⁴*National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, 197101 Russia*

*e-mail: aliverdi@mail.ru

The results of experimental measurements of the temperature dependence of the effective thermal conductivity of various forms of gallium antimonide (single crystal, polycrystals) were analyzed. Thermal conductivity was measured by the absolute stationary method in the temperature and pressure ranges 273–423 K and 0.1–350 MPa, respectively. For polycrystalline compounds, the temperature dependence of the effective thermal conductivity in the entire investigated range was shown to decrease with pressure, retaining a pronounced power-law character. The pressure dependences of both the relative effective thermal conductivity at a fixed temperature and the dependence of the relative change in the power-law coefficient of the temperature dependence within the experimental error could be approximated by two-parameter power functions. A description of the PT -dependence of the effective thermal conductivity in the entire investigated range was proposed, for which the correlation relationship of the baric components was found. An anomalous behavior of the temperature dependence of the thermal conductivity of a single-crystal GaSb sample with an increase in pressure was revealed, for which a significant increase in the absolute value of the power-law coefficient of the temperature dependence was observed up to ~ 1.5 at $P = 330$ MPa. The pressure dependences of the effective thermal conductivity demonstrated a significantly greater and nonlinear relative increase in thermal conductivity compared to a single crystal, which indicated a large contribution to the effective thermal conductivity of grain boundaries.

Keywords: thermal physics, effective thermal conductivity, heat transfer processes, high pressures, semiconductors, polycrystals, composite materials, grain boundaries.

УДК 661.715.1+537.311.3

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИПРОПИЛЕНА МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2022 г. М. М. Михайлов^а, *, В. А. Горончко^а, **^аТомский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Томск, 634000 Россия

*e-mail: Membrana2010@mail.ru

**e-mail: W_Goronchko@mail.ru

Поступила в редакцию 12.09.2021 г.

После доработки 17.12.2021 г.

Принята к публикации 28.12.2021 г.

В работе представлены результаты исследований влияния модифицирования полипропилена наночастицами Al_2O_3 , SiO_2 и TiO_2 на электропроводность до и после облучения потоком электронов ($E = 30$ кэВ, $\Phi = 2 \times 10^{16}$ см⁻²). Описана методика изготовления нанокompозитов на основе полипропилена с добавлением наночастиц. В результате исследований выявлено увеличение электропроводности до 34% при введении наночастиц в объем полимера. Облучение потоком заряженных частиц так же приводит к небольшому увеличению электропроводности, на 5–6%. Подобные материалы находят применение в качестве экранирования электромагнитного излучения, антистатических покрытий приборов.

Ключевые слова: нанокompозиты, нанопорошки оксидных соединений, полипропилен, электропроводность полимеров, модифицирование полимеров, изготовление нанокompозитов, поверхностное сопротивление полимеров.

DOI: 10.31857/S1028096022060115

ВВЕДЕНИЕ

Композитные материалы на основе полимеров, в объеме которых содержатся наночастицы или группы наночастиц относят к числу материалов, актуальных для изучения в настоящее время. Модифицирование полимеров наночастицами позволяет добиться улучшения собственных характеристик, а также возможно получить материалы с совершенно новыми свойствами. Введение наночастиц приводит к увеличению стойкости полипропилена к воздействию излучения частиц высоких энергий, к увеличению механической прочности [1, 2]. Большой интерес представляют полимерные материалы с высокой электропроводностью. Они находят применение для экранирования электромагнитного излучения и в качестве антистатических покрытий приборов и устройств [3–6].

Целью настоящей работы является исследование поверхностной электропроводности образцов полипропилена (ПП), модифицированных наночастицами оксидных соединений разной концентрации, определение влияния облучения потоком электронов с энергией 30 кэВ на электропроводность исследуемых образцов.

МЕТОДИКА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали нанопорошки TiO_2 (размер наночастиц 50–70 нм, удельная поверхность 150 м²/г), SiO_2 (размер наночастиц 10–12 нм, удельная поверхность 180–220 м²/г) и Al_2O_3 (размер наночастиц 20–40 нм, удельная поверхность 100–130 м²/г) полученные плазмохимическим синтезом и полипропилен марки РРН030GP, представленный в виде гранул шарообразной формы прозрачного цвета, диаметром 2–4 мм.

Изготовление образцов нанокompозитов проводили на установке пластографе Брабендера. Полимер в виде гранул засыпали на приводимые в движение шнеки. С изменением крутящего момента шнеков, температура достигала температуры плавления (160°C). После расплавления в полимер вводили необходимое количество нанопорошков. Равномерное распределение наполнителя осуществлялось перемешиванием расплава до образования однородной массы. После 15 мин нагрев отключали. Готовый образец запекали при температуре 165°C под давлением в прессе. Было приготовлено 13 образцов в виде прямоугольных бло-

Таблица 1. Зависимость поверхностного сопротивления R_s (МОм) чистого и модифицированного ПП от типа и концентрации наночастиц до и после облучения электронами

Тип образца	ПП + $n\text{SiO}_2$		ПП + $n\text{TiO}_2$		ПП + $n\text{Al}_2\text{O}_3$	
	R_s (МОм) до облучения	R_s (МОм) после облучения	R_s (МОм) до облучения	R_s (МОм) после облучения	R_s (МОм) до облучения	R_s (МОм) после облучения
0	35	33	35	33	35	33
1	34	32	31	29	30	29
2	33	30	29	27	28	27
3	31	30	27	24	25	24
5	30	29.5	25	22	23	19

ков $0.1 \times 3 \times 5$ см с концентрацией наночастиц TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 0, 1, 2, 3 и 5 мас. % [7, 8]. Медные контакты на поверхность всех образцов наносили методом термического испарения, расстояние между ними составляет 1 см.

Облучение осуществляли электронным потоком в установке – имитаторе условий космического пространства “Спектр-1”. Энергия электронов составляла $E = 30$ кэВ, электронный поток $\varphi = 5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, флуенс электронов $\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, вакуум 5×10^{-7} Торр при $T = 300$ К [9].

В данном исследовании измерялось поверхностное сопротивление образцов при помощи широкополосного анализатора иммитанса E7-28 при $T = 300$ К. Принцип действия прибора следующий: напряжение рабочей частоты от генератора поступает через измеряемый объект на преобразователь, который формирует два синусоидальных напряжения (пропорциональное току, протекающему через объект, и пропорциональное напряжению на объекте), преобразующиеся в цифровую форму. Значение измеряемых параметров определяется расчетным путем и отображается на дисплее.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости поверхностного сопротивления (МОм) модифицированного полипропилена от типа и концентрации наночастиц до и после облучения электронами образцов приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что с увеличением концентрации наночастиц от 1 до 5 мас. % сопротивление модифицированных образцов уменьшается. Уменьшение происходит без экстремальных значений. У не модифицированного образца оно составляет 35 МОм. После модифицирования уменьшается до 30, 25 и 23 МОм для наночастиц $n\text{SiO}_2$, $n\text{TiO}_2$ и $n\text{Al}_2\text{O}_3$ соответственно. Наибольшее изменение сопротивления происходит у образцов, модифицированных наночастицами Al_2O_3 ,

наименьшее – при модифицировании наночастицами SiO_2 .

После облучения электронами сопротивление уменьшается для всех образцов. В зависимости от концентрации наночастиц наименьшие изменения происходят в образце, модифицированном наночастицами $n\text{SiO}_2$ – от 33 до 29.5 МОм. Затем следуют образцы, модифицированные наночастицами TiO_2 – от 33 до 22 МОм. Наибольшие изменения характерны для образцов, модифицированных наночастицами $n\text{Al}_2\text{O}_3$ – от 33 до 19 МОм.

Графические зависимости сопротивления от концентрации наночастиц исходных и модифицированных образцов полипропилена (ПП) до и после облучения показаны на рис. 1. Для образца ПП + $n\text{SiO}_2$, как до, так и после облучения заметны два участка в зависимости сопротивления от концентрации наночастиц. Скорость уменьшения сопротивления на первом участке существенно больше, чем на втором. До облучения изменение скорости происходит при концентрации 3 мас. %, после облучения – при 2 мас. %.

Для образца ПП + $n\text{TiO}_2$ до облучения в первом приближении можно принять, что в зависимости от концентрации наночастиц сопротивление уменьшается по закону, близкому к экспоненте. После облучения уменьшение сопротивления происходит почти линейно с ростом концентрации наночастиц.

В зависимости сопротивления от концентрации наночастиц до и после облучения образца ПП + $n\text{Al}_2\text{O}_3$ близки к зависимостям, для образца, модифицированного наночастицами $n\text{TiO}_2$: в первом приближении по закону, близкому к экспоненте до облучения и почти линейно в облученном образце.

Таким образом, зависимости сопротивления от концентрации наночастиц исходных и облученных образцов ПП + $n\text{TiO}_2$ и ПП + $n\text{Al}_2\text{O}_3$ являются линейными. Для образца ПП + $n\text{SiO}_2$ они близки к экспоненциальной. Отличие абсолютных значений исходных модифицированных об-

разцов ПП не большие. Максимальное различие происходит у образца ПП + $n\text{Al}_2\text{O}_3$ – от 35 до 23 МОм. После облучения также наблюдаются изменение поверхностного сопротивления. Максимальное значение характерно для того же образца ПП + $n\text{Al}_2\text{O}_3$ – от 33 до 19 МОм.

Полимерные цепи не участвуют в переносе электрических зарядов. Электропроводность может повышаться за счет контактных явлений на границе наполнитель-полимер и наличия низкомолекулярных примесей, которые являются источниками свободных ионов [3].

При модифицировании ПП наночастицами больших концентраций проводимость может быть увеличена на 8–10 порядков. Это достигается путем увеличения концентрации наночастиц до порога перколяции, при достижении которого рост проводимости имеет скачкообразный характер [4]. Концентрация наночастиц в объеме ПП будет составлять примерно 30 мас. %. Это крайне негативно отразится на механических и поверхностных свойствах композитов. Если же концентрация наночастиц в композитах не большая ($C \leq 5$ мас. %), то модифицирование приводит к повышению стойкости на растяжение и к действию электронов с энергией 30 кэВ.

Отличия проводимости образцов, модифицированных различными типами наночастиц, может быть обусловлено формой наночастиц (например, при введении нанотрубок в полимере образуются проводящие каналы) и распределением наночастиц в объеме полимерной матрицы [5, 6, 10]. Но наибольший вклад вносит размер наночастиц [11]. В нашем случае нанопорошки SiO_2 , Al_2O_3 являются диэлектриками с низкой электропроводностью, для них характерен квантовый размерный эффект. Он проявляется в появлении дискретных электронных уровней, связанных с ограничением длины свободного пробега электронов, что приводит к уменьшению электропроводности. Нанопорошок TiO_2 является полупроводником n -типа проводимости. Все типы наночастиц характеризуются электронным типом проводимости [12].

На проводимость исследуемых композитов может влиять и фазовое состояние нанопорошков: наночастицы Al_2O_3 и TiO_2 обладают кристаллической структурой, наночастицы SiO_2 – находятся в аморфном состоянии [13].

При воздействии излучения на образцы ПП наблюдается увеличение проводимости (рис. 1). Это связано с тем, что полипропилен является преимущественно сшивающимся полимером, в образцах происходит разрыв полимерных цепей, вследствие чего увеличивается количество свободных радикалов и ненасыщенных связей [14, 15]. Также при облучении в полимере, вероятнее все-

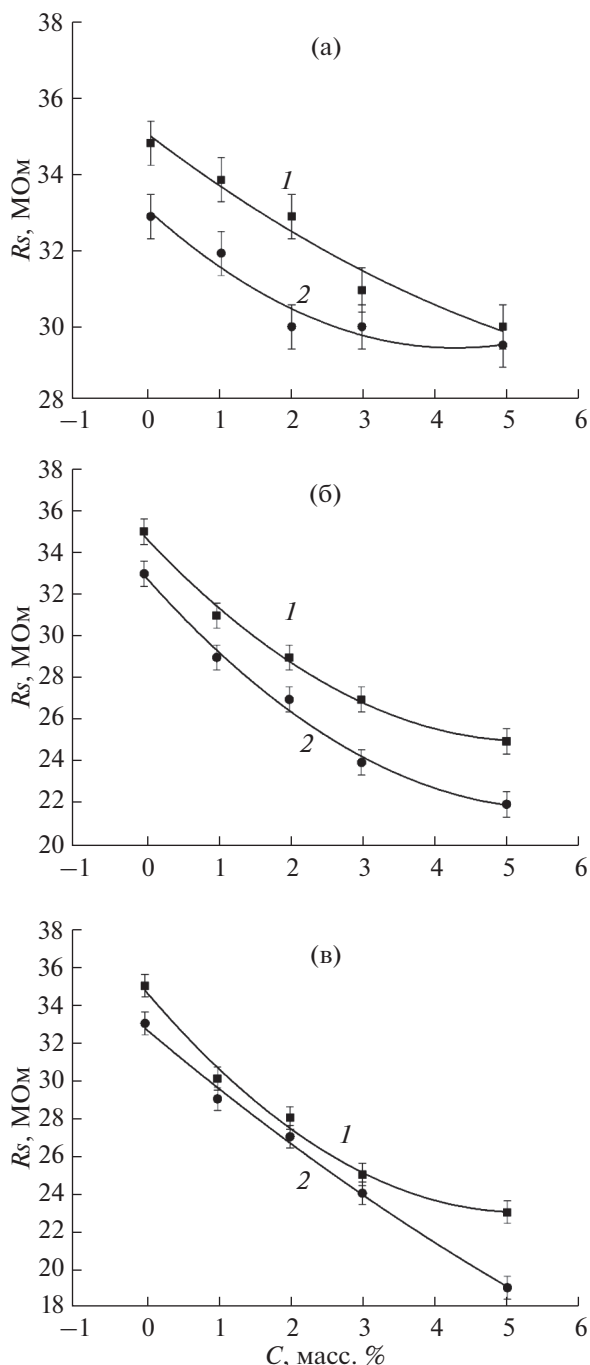


Рис. 1. Зависимость поверхностного сопротивления от концентрации наночастиц в объеме ПП: 1 – до облучения, 2 – после облучения электронами ($E = 30$ кэВ, $\phi = 5 \times 10^{12}$ см⁻² с⁻¹): а – ПП + $n\text{SiO}_2$, б – ПП + $n\text{TiO}_2$; в – ПП + $n\text{Al}_2\text{O}_3$.

го, происходит образование сопряженных двойных связей, которое обуславливает возникновение повышенной проводимости у облученных полимерных композитов [16–18]. Во время действия излучения в полимерах может возникать наведенная проводимость, которая зависит от

интенсивности излучения по корневому закону, т.е. при малых значениях дозы она может быть больше статистической на несколько порядков. После прекращения облучения наведенная проводимость спадает по гиперболическому закону и уравнивается со статической проводимостью [19].

Малое изменение проводимости после облучения электронами определяется тем, что ее измеряли не вовремя, а после облучения и пребывания облученных образцов в атмосфере. За это время, равное нескольким суткам, в образцах могли пройти релаксационные процессы, а также могло осуществиться взаимодействие газов атмосферы с образованными при облучении свободными электронами, радикалами и другими дефектами. Свободные электроны могли быть захвачены дефектами, молекулами атмосферы, а свободные радикалы превратиться в перекисные. Поэтому настоящие результаты, вероятнее всего, отличаются от результатов, полученных при измерении проводимости таких структур непосредственно во время облучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что введение наночастиц приводит к увеличению поверхностной проводимости полипропилена. С увеличением концентрации вводимых наночастиц до 5 мас. % происходит увеличение проводимости: на 15% для ПП + $n\text{SiO}_2$, на 28% для ПП + $n\text{TiO}_2$ и на 34% для ПП + $n\text{Al}_2\text{O}_3$. После облучения электронами модифицированных образцов ПП проводимость увеличивается незначительно, в среднем на 5–6%. Увеличение проводимости обусловлено тем, что в полипропилене при воздействии излучения происходит разрыв полимерных цепей, вследствие чего увеличивается количество свободных радикалов и ненасыщенных связей, также происходит образование сопряженных двойных связей, из-за которого появляется повышенная проводимость.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90096.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mikhailov M.M., Lebedev S.M., Sokolovskiy A.N., Goronchko V.A.* // Polym. Compos. V. 40. P. 3050. <https://doi.org/10.1002/pc.25148>
2. *Горончко В.А.* Изучение механических свойств полиэтилена, модифицированного наночастицами диоксида кремния // Сб. тез. Докл. Международной молодежной научной конференции XLVII

“Гагаринские чтения” 2021. М.: Московский авиационно-технологический университет, 2021. С. 996.

3. *Akhmedov F.I., Asadova A.Z., Guseinova M.E., Kulliev A.D.* // Surface Engineering and Appl. Electrochem. 2011. V. 47. № 5. P. 388. <https://doi.org/10.3103/S1068375511050024>
4. *Azeev O.A., Varzaprev Yu.H., Smirnov B.A.* // Известия ЮФУ. Технические науки. 2011. № 4(117). С. 77.
5. *Moučka R., Mravčáková M., Vilčáková J., Omastová M., Sába P.* // Materials & Design. V. 32. I. 4. 2011. P. 2006.
6. *Karbovnyk I., Olenych I., Aksimentyeva O.* // Nanoscale Res. Lett. 2016. V. 11(1). P. 84. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1293-0>
7. *Whelan A.* Polymer Technology Dictionary. Springer Science & Business Media. 2012. 555 p.
8. *Ahamad A., Chaudhari A., Patil C., Mahulikar P., Hundiwale D.* // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2012. V. 51:8. P. 786. <https://doi.org/10.1080/03602559.2012.663045>
9. *Kositsyn L.G., Mikhailov M.M., Kuznetsov N.Ya., Dvoretiskii M.I.* // Instrum. and Experim. Techn. 1985. V. 28. P. 929.
10. *Coetsee D., Venkataraman M., Militky J., Petru M.* // Polymers (Basel). 2020. V. 12(4). P. 742. Published 2020 Mar 27. <https://doi.org/10.3390/polym12040742>
11. *Huseynov E.* // Phys. Lett. A. V. 380. I. 38. 2016. P. 3086.
12. *Chereches E.I., Minea A.A.* // Nanomaterials (Basel). 2019 Aug 29. V. 9(9). P. 1228. <https://doi.org/10.3390/nano9091228>
13. *Neshchimenko V., Li C., Mikhailov M., Lv J.* // Nanoscale. 2018. 10. 22335. <https://doi.org/10.1039/C8NR04455D>
14. *Singh N.L., Sharma A., Shrinet V., Rakshit A.K., Avasthi D.K.* // Bull. Mater. Sci. 2004. V. 27. P. 263. <https://doi.org/10.1007/BF02708515>
15. *Svoboda P., Trivedi K., Stoklasa K., Svobodova D., Ougizawa T.* // R. Soc. Open Sci. 2021. <https://doi.org/10.1098/rsos.202250>
16. *Ахмедов Ф.И.* // Физика и химия обработки материалов. 2015. № 1. С. 14.
17. *Irfan M., Ali S., Tahir M., Rafique M.* // Polymers and Polymer Composites. 2019. V. 27(3). P. 103. <https://doi.org/10.1177/0967391118809437>
18. *Wang J., Kazemi Y., Wang S., Hamidinejad M., Mahmud M.B., Pötschke P., Park C.B.* // Composites Part B: Engineering. 2020. V. 183.
19. *Бекман И.Н.* Измерение ионизирующих излучений: курс лекций. М.: МГУ. Химический факультет, каф. радиохимии, 2006.

Change in the Electrical Conductivity of Polypropylene Modified with Nanoparticles of Oxide Compounds

M. M. Mikhailov^{1, *}, V. A. Goronchko^{1, **}

¹*Tomsk State University of Control Systems & Radioelectronics, Tomsk, 634000 Russia*

**e-mail: Membrana2010@mail.ru*

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

The paper presents the results of studies of the effect of polypropylene (PP) modification with Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂ nanoparticles on electrical conductivity before and after irradiation with an electron flow ($E = 30$ keV, $\Phi = 2 \times 10^{16}$ cm⁻²). A procedure for the preparation of PP-based nanocomposites with the addition of nanoparticles is described. As a result of the research, an increase in electrical conductivity of up to 34% was revealed when nanoparticles were introduced into the volume of the polymer. Irradiation with a stream of charged particles also leads to a slight increase in electrical conductivity, by 5–6%. Such materials are used as shielding of electromagnetic radiation, antistatic coatings for devices.

Keywords: nanocomposites, nanopowders of oxide compounds, polypropylene, electrical conductivity of polymers, modification of polymers, fabrication of nanocomposites, surface resistance of polymers.

УДК 538.9

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКЕ, ВОЗБУЖДАЕМОМ ОРИЕНТИРОВАННЫМ ПУЧКОМ БЫСТРЫХ ЧАСТИЦ

© 2022 г. Е. А. Мазур^{a, b, *}^aНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия^bНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, 123122 Россия

*e-mail: eugen_mazur@mail.ru

Поступила в редакцию 17.06.2021 г.

После доработки 14.08.2021 г.

Принята к публикации 20.08.2021 г.

Показано, что прохождение каналированных частиц сквозь кристалл без центра симметрии или в магнитном поле приводит к появлению тока — квазифотогальваническому и квазифотомагнитному эффектам. Построена теория этих явлений. Предсказана ориентационная зависимость квазифотогальванического и квазифотомагнитного тока от угла влета каналированной частицы по отношению к кристаллографическим плоскостям. Исследована зависимость эффекта от состояния и квантовых переходов каналированной частицы. Изучен вклад в квазифотомагнитный эффект матричных элементов как первого, так и второго рода. Оценена интенсивность квазифотомагнитного тока, индуцированного не дипольным излучением жестких фотонов, сгенерированным высокоэнергетической каналированной частицей.

Ключевые слова: каналирование, излучение, квазифотогальванический, квазифотомагнитный ток, магнитное поле, матрица плотности, недиагональные элементы.

DOI: 10.31857/S102809602203013X

ВВЕДЕНИЕ

В кристалле без центра симметрии воздействии электромагнитной волны вызывает ток, связанный с возникновением асимметрии распределения электронов по скоростям или сдвигом электронов в координатном пространстве при квантовых переходах [1–3]. В кристаллах с центром симметрии, очевидно, такой же эффект может возникнуть при наложении магнитного поля. При воздействии на centrosymmetric кристалл импульса быстрых частиц в магнитном поле также возникает электрический ток (эффект Кикоина–Носкова [4, 5]). В отсутствие магнитного поля такой эффект проявляется в нецентросимметричных кристаллах. Для возбуждения полупроводника наиболее удобен [6, 7] пучок каналированных частиц, поскольку эффекты повреждения кристалла такими быстрыми частицами отсутствуют, а изменение энергии быстрых ориентированных заряженных частиц или их угла влета относительно кристаллографических плоскостей приводит к контролируемым изменениям уровня возбуждения кристалла и спектра генерируемых в нем возбуждений [8]. Основные представления о физике каналированных частиц изложены в [9]. В настоящей работе показано, что прохождение каналированных частиц в кристал-

ле без центра симметрии или в магнитном поле приводит к появлению тока — квазифотогальваническому и квазифотомагнитному эффектам. Построена теория этих явлений.

ВОЗБУЖДАЕМЫЙ В КРИСТАЛЛЕ ТОК

Будем рассматривать кристалл, помещенный в скрещенные электрическое \mathbf{E} и магнитное \mathbf{H} поля и испытывающий воздействие импульса быстрых заряженных (каналированных) частиц, движущихся в направлении, параллельном выбранным кристаллографическим плоскостям, в конфигурации, представленной на рис. 1. Для плотностей токов электронов \mathbf{j}_e и дырок \mathbf{j}_h , возбуждаемых в кристалле, находящемся под воздействием магнитного и электрического полей, быстрой, ориентированной относительно кристаллографических плоскостей заряженной частицей, в работе рассматривали следующие уравнения:

$$\mathbf{j}_e = e\mu_e n_e \mathbf{E} + eD_e \text{grad} n_e - \mu_{He} [\mathbf{j}_e \times \mathbf{B}], \quad (1)$$

$$\mathbf{j}_h = e\mu_h n_h \mathbf{E} - eD_h \text{grad} n_h + \mu_{Hh} [\mathbf{j}_h \times \mathbf{B}], \quad (2)$$

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = G_e - R_e + \frac{1}{e} \text{div} \mathbf{j}_e, \quad (3)$$

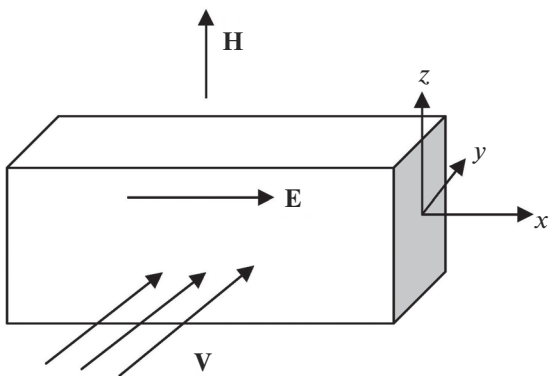


Рис. 1. Схема эксперимента для описания возникновения квазифотомагнитного тока в кристалле, индуцированного импульсом каналированных частиц.

$$\frac{\partial n_h}{\partial t} = G_h - R_h - \frac{1}{e} \operatorname{div} \mathbf{j}_h. \quad (4)$$

Здесь e — заряд электрона, \mathbf{j}_e и \mathbf{j}_h — векторы плотности тока электронов и дырок соответственно, возбуждаемого в кристалле импульсом ориентированной частицы, n_e и n_h , μ_e и μ_h — концентрации и дрейфовые подвижности электронов и дырок соответственно, D_e и D_h — коэффициенты диффузии электронов и дырок соответственно, G_e и G_h , R_e и R_h — коэффициенты, описывающие интенсивность генерации (рекомбинации) электронов (дырок) ориентированных частиц в кристалле. Холловские подвижности μ_{He} электронов и дырок μ_{Hh} не считали равными их дрейфовым подвижностям μ_e и μ_h . В случае генерации электронов и дырок в кристалле ориентированной частицей G_e и G_h , а также R_e и R_h полагали равными.

МАТРИЦА ПЛОТНОСТИ ВОЗБУЖДЕННОГО КРИСТАЛЛА

Общее выражение для плотности тока \mathbf{j} в макроскопической пространственно однородной электронно-фононной системе кристалла, описываемой неравновесной матрицей плотности $\hat{\rho}$, имеет вид:

$$\mathbf{j} = e S p (\hat{\mathbf{V}} \hat{\rho}_e), \quad (5)$$

где $\hat{\mathbf{V}}$ — оператор скорости электронов кристалла, $\hat{\rho}_e$ — матрица плотности электронов в кристалле. Общее выражение для тока \mathbf{j} (5) распадается на вклады диагональных элементов матрицы плотности электронов, т.е. функций распределения $f_{p \equiv \hat{\rho}_{pp}}$:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{\text{диаг}} &= e \int d^3 p (\hat{\mathbf{V}})_{pp} \hat{\rho}_{pp} = \\ &= e \int d^3 p (\hat{\mathbf{V}})_{pp} f_p = \frac{1}{\hbar} \sum_{SK} f_{SK} \frac{\partial \mathcal{E}_{SK}}{\partial \mathbf{K}} \end{aligned} \quad (6)$$

и недиагональных элементов матрицы плотности и скорости электронов:

$$\mathbf{j}_{\text{недиаг}} = e \int d^3 p d^3 p' ((\hat{\mathbf{V}})_{pp'} \hat{\rho}_{pp'}). \quad (7)$$

В некоторых ситуациях, например, для электронов Ландау в скрещенных электрическом и магнитном полях, диагональные элементы оператора скорости отсутствуют, т.е. $\mathbf{j}_{\text{диаг}}$ в выражении (6) обращается в нуль [10]. При подстановке в выражения (6) и (7) равновесной матрицы плотности $\hat{\rho}^{(0)}$ выражения для токов тождественно обращаются в нуль. Получим теперь квантовые кинетические уравнения для матрицы плотности ρ электронно-фононной системы кристалла, возбуждаемой быстрыми заряженными ориентированными частицами. Гамильтониан рассматриваемой системы имеет вид:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{кр}} + \hat{H}_{\text{ч-кр}} + \hat{H}_{\text{ч}} \equiv \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \quad (8)$$

где $\hat{H}_1 = \hat{H}_{\text{кр}} + \hat{H}_{\text{ч-кр}}$ — гамильтониан электронно-фононной системы кристалла (при наличии или в отсутствие магнитного поля с индукцией \mathbf{B}) и гамильтониан взаимодействия быстрой, “одетой”, заряженной ориентированной частицы с кристаллом; $\hat{H}_2 \equiv \hat{H}_{\text{ч}}$ — гамильтониан “одетых” ориентированных частиц в кристалле, т.е. гамильтониан частиц в каналированном надбарьерном или подбарьерном состоянии. Уравнение для полной матрицы плотности $\hat{\rho}$ системы имеет вид (здесь и в дальнейшем $\hbar = c = 1$):

$$i \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}]. \quad (9)$$

Введем теперь согласно [11, 12] гамильтониан \hat{H}_0 кристалла, эволюционирующего в усредненном, строго периодическом потенциале ориентированной частицы (с периодом, совпадающим с периодом кристалла)

$$\hat{H}_0 = S p_2 (\hat{\rho}_2^{(0)} \hat{H}_1), \quad (10)$$

где $\hat{\rho}_2^{(0)}$ — равновесная матрица плотности ориентированной частицы, диагональная в представлении собственных функций ее гамильтониана \hat{H}_2 . Оператор

$$\hat{W} = \hat{H}_1 - \hat{H}_0 \quad (11)$$

есть оператор неупругого взаимодействия кристалла с ориентированной частицей. Оператор \hat{W} не имеет диагональных по состояниям ориентированной частицы матричных элементов, поскольку

$$S p_2 (\hat{\rho}_2^{(0)} \hat{W}) = S p_2 (\hat{\rho}_2^{(0)} (\hat{H}_1 - \hat{H}_2)) = 0.$$

Матрица плотности $\hat{\rho}_1$ взаимодействующей электронно-фононной системы кристалла находится

при суммировании $\hat{\rho}$ по переменным ориентированной частицы

$$\hat{\rho}_1 = Sp_2 \hat{\rho}. \quad (12)$$

Из уравнения (9) получаем:

$$i \frac{\partial \hat{\rho}_1}{\partial t} = [\hat{H}_0, \hat{\rho}_1] + Sp_2 [\hat{W}, \hat{\rho}]. \quad (13)$$

Ограничимся квадратичным приближением по оператору неупругого взаимодействия \hat{W} . В случае не очень толстого кристалла, когда можно пренебречь влиянием рассеивающей системы (кристалла) на матрицу плотности ориентированной частицы $\hat{\rho}_2^{(0)}$, полная матрица плотности может быть заменена на

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_2^{(0)} \hat{\rho}_1(t). \quad (14)$$

Далее, учитывая, что характерные для некогерентного изменения $\hat{\rho}_1$ времена велики по сравнению с продолжительностью столкновений, и пренебрегая вкладом членов с главными значениями интегралов по энергии при переходе от выражения (13) к интегральному представлению, т.е. пренебрегая перенормировкой энергетических спектров в кристалле, в полной аналогии с [12] находим кинетическое уравнение для электронно-фононной системы кристалла, возбуждаемой ориентированной частицей:

$$\frac{\partial \rho_{1SS'}}{\partial t} + i(E_S - E_{SS'}) \rho_{1SS'} = I_{SS'}, \quad (15)$$

где

$$\begin{aligned} I_{SS'} = & \pi \sum_{S''S'''} \rho_{2\alpha}^{(0)} \{ W_{SS''}^{\alpha\alpha'} W_{S''S'''}^{\alpha\alpha'} \rho_{1S''S'''}(t) \times \\ & \times [\delta(E_S + E_{\alpha'} - E_{S''} - E_{\alpha}) + \\ & + \delta(E_{S'} + E_{\alpha'} - E_{S''} - E_{\alpha})] - \\ & - [W_{SS''}^{\alpha\alpha'} W_{S''S'''}^{\alpha\alpha'} \rho_{1S''S'''}(t) + W_{S''S'''}^{\alpha\alpha'} W_{S''S''}^{\alpha\alpha'} \rho_{1S''S'''}(t)] \times \\ & \times \delta(E_{S''} + E_{\alpha'} - E_{S''} - E_{\alpha}) \}. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь индексом S обозначены состояния кристалла с гамильтонианом \hat{H}_0 , индексом α – состояния ориентированной частицы в кристалле. Усредняя уравнение (15) по фононной $\hat{\rho}_{ph}$ и электронной $\hat{\rho}_{el}$ матрицам плотности, получаем уравнения для электронной и фононной подсистем кристалла, возбуждаемого пучком ориентированных частиц с учетом взаимного увлечения электронов и фононов. Диагональный вклад в ток должен находиться путем решения кинетического уравнения для электронной подсистемы. Взятие шпура по $\hat{\rho}_{ph}$ в выражении (15) будет сопровождаться появлением фактора Дебая–Уоллера в потенциале электронно-фононного взаимодействия и в потенциале взаимодействия фононной

подсистемы кристалла с ориентированной частицей [7]. Приведем здесь вклады в ток за счет недиагональных элементов электронной матрицы плотности $\hat{\rho}_{el}$:

$$\mathbf{j}_{\text{недиаг}} = \mathbf{j}_{\text{недиаг}}^{\text{phot}} + \mathbf{j}_{\text{недиаг}}^{\text{phon}} + \mathbf{j}_{\text{недиаг}}^{\text{оч}}, \quad (17)$$

где $\mathbf{j}_{\text{недиаг}}^{\text{оч}}$ – “недиагональный” вклад в плотность тока за счет прямого взаимодействия ориентированной частицы (оч) с электронной подсистемой кристалла, $\mathbf{j}_{\text{недиаг}}^{\text{phot}}$ и $\mathbf{j}_{\text{недиаг}}^{\text{phon}}$ – “недиагональные” вклады за счет взаимодействия электронов кристалла с неравновесными поперечными возбуждениями (например, фотонами) и фононами, генерированными ориентированной частицей при ее прохождении в кристалле.

Для $\mathbf{j}_{\text{недиаг}}^{\text{оч}}$ в результате подстановки решения уравнения (15), усредненного по $\hat{\rho}_{ph}$, в выражение (7) получаем:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}^{\text{оп}} = & e \sum_{S,\alpha} \int \{ [(f_{SK_1} f_{SK_2}) \rho_{2\alpha}^{(0)} - f_{SK_2} (1 - f_{SK_1})] \times \\ & \times W_S^{(\text{оп})}(K_2, K_1) R_S(K_2, K_1) \times \\ & \times \delta(\Delta E_{\text{оп}}(\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2)) - \varepsilon_S(\mathbf{K}_2) - \varepsilon_S(\mathbf{K}_1)] \} d\mathbf{K}_1 d\mathbf{K}_2, \end{aligned} \quad (18)$$

где $W_S^{(\text{оп})}(K_2, K_1)$ – дифференциальная вероятность перехода с участием ориентированной частицы, записанная в предположении отсутствия межзонных электронных переходов:

$$W_S^{(\text{оп})}(K_2, K_1) = \frac{a^6}{\hbar(2\pi)^5} |W_{K_2 K_1}^{SS}|^2. \quad (19)$$

Здесь предполагается, что блоховские периодические амплитуды $U_{SK}(r)$ нормированы на объем элементарной ячейки a^3 :

$$\int U_{S^* \mathbf{K}}^* U_{S \mathbf{K}} d\mathbf{r} = \delta_{SS^*} a^3. \quad (20)$$

Вектор \mathbf{R}_S , имеющий размерность длины, определяется соотношением:

$$\begin{aligned} R_S(K_2, K_1) = \\ = - \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{K}_1} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{K}_2} \right) \Phi_S(K_2, K_1) + \Omega_S(K_2) - \Omega_S(K_1), \end{aligned} \quad (21)$$

где введены обозначения

$$\Omega_S(\mathbf{K}) = \frac{i}{a^3} \int U_{S \mathbf{K}}^* \frac{\partial}{\partial \mathbf{K}} U_{S \mathbf{K}} d\mathbf{r}, \quad (22)$$

т.е. $\Omega_S(\mathbf{K})$ – диагональная по импульсу и номерам зон часть матричного элемента координаты, а Φ_S – фаза комплексной величины $W_{K_2 K_1}^{SS}$. Выражения для $\mathbf{j}^{\text{(phot)}}$ и $\mathbf{j}^{\text{(phon)}}$ совпадают с приведенными в [2]. Однако неравновесная фононная функция распределения $N^{\text{(phon)}}$, входящая в $\mathbf{j}^{\text{(phon)}}$, должна определяться из уравнения (15) после усреднения

его по $\hat{\rho}_{e1}$. В отличие от обычного вклада в плотность тока (9), связанного с изменением скорости электронов кристалла под действием пролетающей ориентированной частицы, $\mathbf{j}_{\text{недиаг}}^{\text{оч}}$ представляет собой вклад, связанный со смещением блоховских электронов в \mathbf{R} -пространстве [2]. Часть плотности тока $j^{(\text{оч})}$ в выражении (18), пропорциональная $\hat{\rho}_{2d}^{(0)}$, представляет собой ток ионизации. Второе слагаемое в выражении (18) от матрицы плотности явно не зависит и имеет смысл тока рекомбинации. Кроме того, должен быть еще вклад в ток, связанный с рассеянием блоховских электронов, например, на примесях [2]. Матричные элементы оператора рассеяния \hat{W} , фигурирующие в выражении (18), исследованы в случае взаимодействия квантовой каналированной частицы с плазмонами кристалла в [13]. В случае резонансного рассеяния ориентированной частицы в кристалле [14] матрицу ее плотности $\hat{\rho}_2$ нельзя считать постоянной во времени, и уравнения (15), (16) для отклика кристалла в этом случае не применимы. В случае взаимодействия ориентированной частицы с электронными возбуждениями кристалла матричный элемент оператора неупругого взаимодействия $\hat{W}(e1)$ обсуждается в [15], а при ее взаимодействии с фононными возбуждениями кристалла – в [7]. Из [15] следует, что матричный элемент $W_{SS'}^{\alpha\alpha'}$ зависит как от квазизонной структуры поперечного движения каналированных частиц в кристалле, так и от диагональных и недиагональных элементов матрицы диэлектрической проницаемости кристалла, т.е. от микроскопической структуры кристалла на расстояниях порядка межатомных.

РОЛЬ ДВУХ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ВОЗБУЖДЕНИЕ ТОКА

Рассмотрим относительную роль эффектов локальной неоднородности электронной плотности в кристалле с одной стороны и эффектов непрямолинейности распространения каналированных частиц в кристалле, влияющих на возбуждение квазифотогоальванического тока каналированной частицей в кристалле, с другой. Такое сравнение проведем в области как надбарьерных, так и подбарьерных состояний каналированной частицы. Считая, как это обычно бывает в теории явлений каналирования, потенциал кристалла $V(\mathbf{r})$ зависящим только от координаты x , отсчитываемой вдоль оси, перпендикулярной плоскостному ка-

налу, для волновой функции ориентированной частицы $U_p^{(n)}(\mathbf{r})$ из [15–17] получаем уравнение

$$\begin{aligned} & \left(\hbar^2 \Delta_{xx} + E_{\perp}^2 / c^2 \right) U_{P_x}^{(n)}(\mathbf{r}) = \\ & = 2E/c^2 \sum_{G_x} V_{G_x} \exp(iG_x x) U_{G_x}^{(n)}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (23)$$

В уравнении (23) периодический усредненный по плоскости каналирования потенциал кристалла $V(x)$ представлен в виде разложения по векторам обратной решетки кристалла. В области высоколежащих надбарьерных состояний, т.е. когда $2EV(x)/c^2 P_{x0}^2$, решение уравнения (23) легко находится квазиклассически и имеет вид:

$$\begin{aligned} U_{P_x}^{(n)}(x) &= A_{P_x}^{(n)} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \tilde{P}_x^{(n)} x\right) \times \\ & \times \left\{ 1 + \frac{E}{2P_{x0}^2 c^2} \sum_{G_x \neq 0} \tilde{V}_{G_x} \left(1 + \frac{P_{x0}}{G_x} \exp(iG_x x) \right) \right\}, \end{aligned} \quad (24)$$

где $\tilde{P}_x = (P_x^2 - 2E\bar{V}/c^2)^{0.5}$, $\bar{V} = \int_c^d \frac{V(x) dx}{d}$, d – расстояние между эквивалентными точками двух соседних каналов, $\hat{V} = V - \bar{V}$. Ясно, таким образом, что \bar{V} представляет собой нулевую фурье-компоненту плоскостного потенциала кристалла. В решении (24) приведена только падающая волна. Для коэффициентов шивки с использованием решения (24) непосредственно находим

$$\begin{aligned} C_{P_x}^{(n)}(x) &= A_{P_x}^{(n)} \left[\delta(P_{x0} - \tilde{P}_x^{(n)}) + \right. \\ & \left. + \sum_{G_x \neq 0} \frac{E \tilde{V}_{G_x}}{2P_{x0}^2 c^2} \left(1 + \frac{P_{x0}}{G_x} \right) \times \right. \\ & \left. \times \delta(P_{x0} - \tilde{P}_x^{(n)} - \hbar G_x) \right]. \end{aligned} \quad (25)$$

Для матричных элементов и переходов каналированной частицы получаем:

$$\begin{aligned} \left\langle U_{P_x} \left| \exp(-i(q_x x + K_x' x')) \right| U_{P_x}^* \right\rangle &= 2\pi/\hbar \left(A_{P_x}^{(n)} A_{P_x'}^{(n')} \right) \times \\ & \times \left\{ \delta\left(\frac{\tilde{P}_x}{\hbar} - \frac{\tilde{P}_x'}{\hbar} + q_x + K_x' \right) + \frac{E}{2P_{x0}^2 c^2} \sum_{G_x \neq 0} (\tilde{V}_{G_x} + \tilde{V}_{G_x}') \times \right. \\ & \left. \times \left(1 + \frac{P_{x0}}{G_x} \right) \delta\left(\frac{\tilde{P}_x}{\hbar} - \frac{\tilde{P}_x'}{\hbar} + q_x + K_x' - G_x \right) \right\}. \end{aligned} \quad (26)$$

Ограничиваясь учетом первого наиболее важного слагаемого в коэффициенте шивки (25) и подставляя матричные элементы (26) в выражение (24), получаем в случае нерелятивистских частиц, выражение для интенсивности процессов возбужде-

ния среды через потери энергии ориентированной частицы:

$$-\frac{dE}{dz} = M \int_0^\infty d\omega \omega \int \frac{d^3\mathbf{q}}{q^2} \delta(\omega - \mathbf{q}\mathbf{v}) \times \\ \times \left[\text{Im}\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) + \sum_{G_x \neq 0} \text{Im}\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, q_x + G_x, \omega) \right] \times \\ \times \frac{2}{MV_0^2 x} \text{Re}\tilde{V}_{G_x} \left(1 + \frac{P_{x0}}{G_x} \right), \quad (27)$$

где V_x и V_z – соответствующие компоненты скорости частицы, M – ее масса. Первое слагаемое в квадратных скобках приводит к обычному линдхардовскому вкладу в потери энергии каналированной частицы. Как следует из выражения (27), недиагональные по импульсу элементы обратной матрицы диэлектрической проницаемости кристалла $\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, q_x + G_x, \omega)$ входят в выражение для потерь с различными и резко отличающимися от единицы весовыми множителями, зависящими от вектора обратной решетки K_x . Как известно, если точечная группа кристалла содержит инверсию, то для потенциала кристалла выполняется соотношение $V_{-G} = V_G$. Для таких кристаллов, например кремния, германия, InSb, GaAs,

$$V(x) = \sum_{G_x} \exp(iG_x x) = V_0 + 2 \sum_{G_x > 0} V_{G_x} \cos(G_x x). \quad (28)$$

Возьмем для конкретности потенциал решетки при направлении каналирования, приводящем к эквидистантности плоскостей каналирования. Для таких кристаллов значительная часть пространственно неоднородных слагаемых в усредненном плоскостном потенциале (28) обращается в нуль, а оставшиеся выражаются через фурье-компоненты $V_{4n,0,0}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) пространственного решеточного потенциала $V(\mathbf{r})$, так что $V(x) \equiv \bar{V} + 2 \sum_{n=1,2} V_{4n,0,0} \cos(4Gx)$. Ограничиваясь двумя первыми наибольшими слагаемыми в сумме (24), можно аналитически рассмотреть задачу о каналировании и о потерях энергии на возбуждение квазифотогальванического тока быстрой заряженной частицей. В этом случае уравнение (23) после обезразмеривания коэффициентов сводится к известному уравнению Матье [18]:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} + (\tilde{a} - 2q \cos 2S)U(S) = 0, \quad (29)$$

где

$$\tilde{a} = \frac{E_\perp^2}{4G^2 \hbar^2 c^2} - \frac{8EV_0}{2G^2 \hbar^2 c^2}, \quad q = \frac{EV_G}{2G^2 \hbar^2 c^2}, \quad (30) \\ S = 2Gx, \quad G \equiv G_{\min} = 2\pi/d,$$

d – постоянная решетки. В случае каналированных положительно заряженных частиц $q > 0$, поскольку \bar{V} и V_{400} больше нуля. В случае же отрицательно заряженных частиц $\bar{V} < 0$, $-V_{400}$. После такого сдвига q можно полагать положительным и для отрицательных частиц. Значение a в обоих случаях может быть как меньше, так и больше нуля в зависимости от значения поперечной энергии каналированной частицы E_\perp . Оценим значение q в уравнении (29). При $E = 50$ МэВ, $\bar{V} \approx 15$ эВ (т.е. глубина ямы 30 эВ, $G_x = 10^{10} \text{ м}^{-1}$) получаем $q \approx 20$, значение a меняется в зависимости от $E_\perp(P_x)$ и может быть как большим, так и малым. Решения уравнения (29) имеют зонный характер. Границы энергетических зон определяются хорошо известными в теории Матье [18] числами a_l и b_{l+1} , где $l = 0, 1, 2, \dots$, причем разрешенные значения поперечной энергии каналированной частицы $E_\perp(P_x)$ определяются из условия $a_l < a < b_{l+1}$ (l – номер разрешенной зоны). Ясно, что причисление тех или иных зон к дискретному или непрерывному спектру условно и определяется исключительно шириной зоны каналированной частицы. На рис. 2 приведены графики зависимости a_l и b_{l+1} от q для наиболее низко лежащих пяти зон [18]. Как видим, при $q = 10$ ($E \sim 25$ МэВ) уже четвертую энергетическую зону каналированной частицы нельзя считать дискретным “уровнем”, в то время как пятая энергетическая зона должна остаться зоной непрерывного спектра. Приведем также общее выражение ширины зоны “дискретного” спектра каналированной частицы, справедливое при больших q [18]:

$$\Delta(E_\perp^2) = 4\hbar G^2 c^2 2^{4l+5} \sqrt{\pi} 2q^{0.75} \exp(-4\sqrt{q})/l. \quad (31)$$

Волновые функции – решения уравнения (25) – будут иметь блоховский вид:

$$U_{E_\perp}^{(n)}(x) = \exp(iv_n(E_\perp)Gx) D_{E_\perp}^{(n)}(2Gx), \quad (32)$$

где $D(2Gx)$ – блоховский модулятор, периодичный по x с периодом, равным $a_x/4$ – одной четверти периода кристаллической решетки вдоль оси x :

$$D\left(2G\left(x + \frac{a}{4}\right)\right) = D. \quad (33)$$

Функции (32) исследованы в теории функций Матье, где они именуются решениями уравнений Матье в форме Флоке [18]. В выражении (32) $v_n(E_\perp, E)$ – безразмерный так называемый характеристический показатель. Величина $v_n(E_\perp, E)G$ представляет собой обычный блоховский квазиимпульс $K_n(E_\perp, E)$ каналированной частицы. Обращение зависимости

$$K_x = v_n(E_\perp, E)G \quad (34)$$

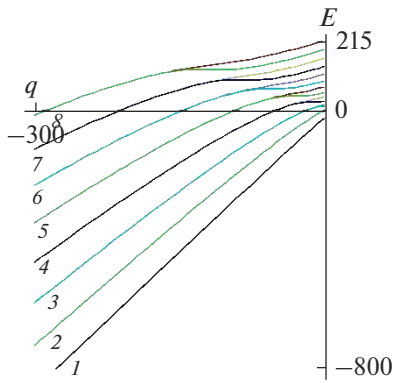


Рис. 2. Зонный спектр поперечного движения ориентированного электрона в кристалле кремния как функция параметра квазимпульса q в приближении синусоидального кристаллического потенциала. Указаны номера зон $n = 1-8$.

приведет к обычному закону дисперсии частицы в зоне для каждого номера n . Задача нахождения зависимости $v_n(E_{\perp}, E)$ решена в теории функции Матье. Аналитические и графические результаты, воспроизводящие эти зависимости, приведены в [18]. Учитывая свойства характеристического показателя ν , непосредственно устанавливаем, что длина волнового вектора каналированной частицы в n -й зоне изменяется в пределах от nG до $(n + 1)G$, т.е. изменяется на один вектор обратной решетки G . При квазимпульсах каналированной частицы, отвечающих границам энергетических зон, т.е. при $G_n = 2\pi n/a$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) функции типа Флоке переходят в хорошо изученные волновые функции Матье $Cl_l(S, q)$ и $Sl_l(S, q)$, где $Cl_l(S, q)$ – четные волновые функции каналированной частицы, отвечающие нижнему краю l -й энергетической зоны, в то время как $Sl_l(S, q)$ – нечетные волновые функции каналированной частицы, отвечающие верхним краям соответствующих энергетических зон ее поперечного движения. На рис. 3 приведены графики волновых функций, соответствующих верхним и нижним краям наиболее низколежащих зон поперечного движения каналированной частицы. В соответствии со сказанным ранее, волновые функции

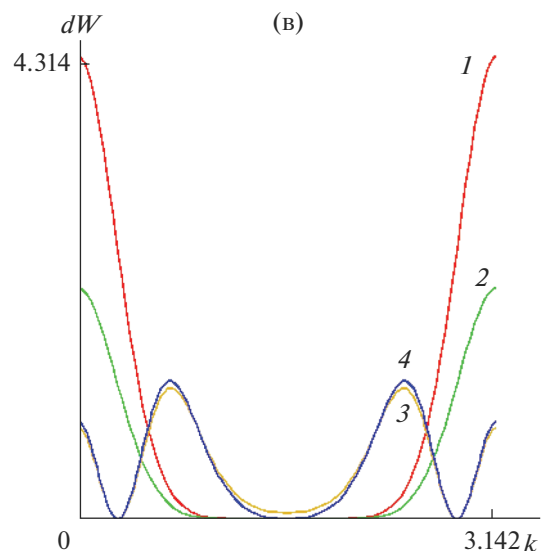
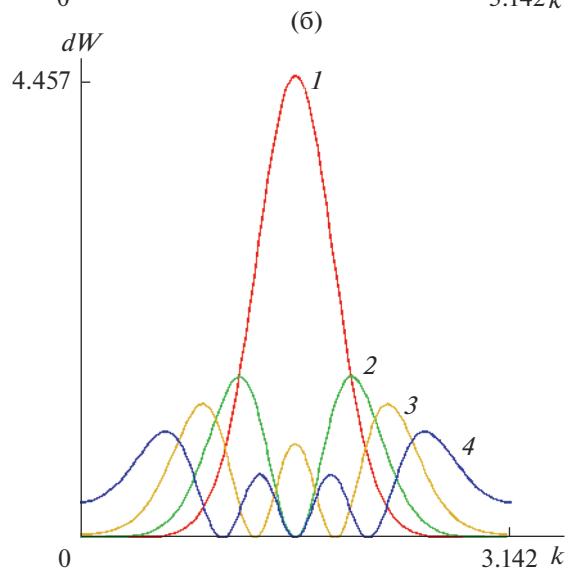
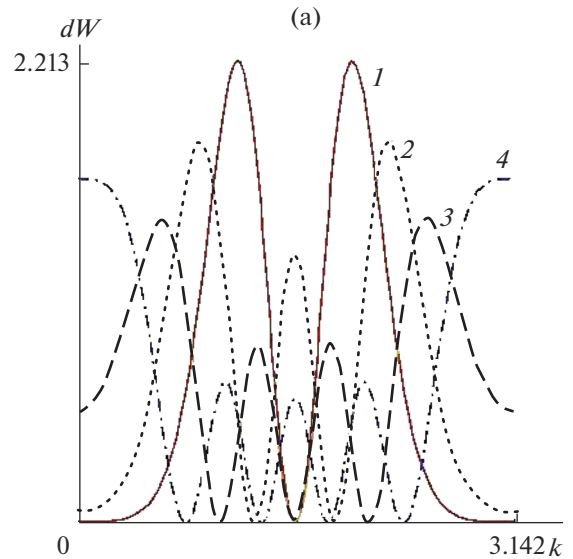


Рис. 3. Квадрат модуля dW нечетных (а) и четных (б) волновых функций позитронов с энергией 28 МэВ в планарном канале (110) в периодическом потенциале с параметрами, соответствующими плоскости (110) в монокристалле кремния; волновой вектор k , соответствующий межплоскостному расстоянию, принят за 2π ; величина волнового вектора по оси абсцисс указана в безразмерных единицах как часть межплоскостного расстояния; на рисунке показана только половина канала. Для сравнения показан квадрат модуля dW четной волновой функции электрона с этими же параметрами (в). Цифрами обозначены номера зон.

Sl_5 , Sl_3 и Cl_5 , Cl_6 отвечают уже надбарьерному каналированию.

Приведем теперь точный вид коэффициентов сшивки $C_{p_{x0}}^{(n)}(q_x)$ в случае блоховского поведения каналированной частицы в кристалле:

$$C_{p_{x0}}^{(n)}(q_x) = 2\pi \sum_{G_x} D_{p_{x0}}^{(n)}(G_x) \delta\left(\frac{p_{x0}}{h} - q_x + G_x\right). \quad (35)$$

$D_{p_x}^{(n)}(x)$ в выражении (35) есть фурье-образ блоховского модулятора волновой функции ориентированной частицы. Ясно, что для частицы, каналированной в кристаллах со структурой алмаза, для направления каналирования [100] сумма по G_x в выражении (35) распространяется на обратные волновые векторы типа nG ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$). Для матричных элементов по волновым функциям каналированной частицы, входящих в выражение (26), получаем аналогичное выражение:

$$\begin{aligned} & \left\langle U_{p_x'}^{*(n)} \left| \exp(iq_x x) \right| U_{p_x}^{(n)} \right\rangle = \\ & = 2\pi \sum_{G_x} L(P_x', P_x, n', n, G_x, q_x) \times \\ & \times \delta\left(\frac{p_x}{h} - \frac{p_x'}{h} + q_x + G_x\right). \end{aligned} \quad (36)$$

В уравнении (36) символом M обозначен фурье-образ произведения модуляторов волновых функций каналированной частицы, входящих в матричный элемент

$$\begin{aligned} & L(P_x', P_x, n', n, G_x) = \\ & = \frac{1}{2\pi a} \int_0^a D_{p_x'}^{*(n')} (x) D_{p_x}^{(n)} (x) \exp(-iG_x x) dx. \end{aligned} \quad (37)$$

Подставим теперь выведенные выражения (36) и (37) в общее выражение для потерь (28) энергии на возбуждение кристалла ориентированной частицы. При этом автоматически будут учтены все типы переходов, поскольку волновая функция (28) описывает в зависимости от номера зоны n как подбарьерные, так и надбарьерные состояния. При сделанных предположениях потери энергии ориентированной частицы будут описываться следующей формулой:

$$\begin{aligned} & -\frac{dE}{dz} = m \sum_{P_x, n', n} \left[C_{p_{x0}}^{(n)} \right]^2 \times \\ & \times \sum_{G_x} \int_0^\infty d\omega \omega \int \frac{d^3 q}{q^2} \text{Im} \varepsilon^{-1}(q, q_x + G_x, \omega) \times \\ & \times \sum_{K_x, P_x'} L(P_x', P_x, n', n, K_x) L(P_x, P_x, n', n, K_x + G_x) \times \\ & \times \delta(E - E' - \hbar\omega). \end{aligned} \quad (38)$$

Здесь p_x ($p_x \in BZ$) однозначно определяется через p_{x0} так, чтобы $p_{x0} - p_x$ было равно целому числу векторов обратной решетки, p_x' и K_x однозначно определяются через p_x и q_x из условия, чтобы $p_x - p_x' + q_x + K_x$ обращалось в нуль. Как видим из формулы (38), даже если не учитывать локальные кристаллические поля, т.е. когда в сумме по G_x остается единственное слагаемое с $G_x = 0$, выражение для потерь энергии ориентированной частицы коренным образом отличается от линдхардовского [9] наличием в подынтегральном выражении фактора

$$\left| L(p_x', p_x, n, n'; K_x) \right|^2. \quad (39)$$

Полученные выражения (38) являются общими, поскольку в их выводе нигде не использованы какие-либо свойства волновой функции ориентированной частицы, связанные с типом выбранного приближения для кристаллического потенциала. Поведение функции (39) резко немонотонное по q_x . Действительно, при q_x , равных длинам векторов обратной решетки, в выражении (39) вычисление сведется к нахождению фурье-образа через p_x и произведения различных функций Матье, которое обращается в нуль при $K_x = 0$. Эффект немонотонности квадрата модуля матричного элемента (39) в зависимости от передаваемого импульса приводит к осцилляциям квазифотогальванического тока, возбуждаемого в кристалле быстрой заряженной частицей, при изменении угла влета такой частицы по отношению к кристаллографическим плоскостям.

СОБСТВЕННЫЕ ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ

Как видим из формул (35), (38), для исследования кинетических эффектов в кристалле при прохождении ориентированной частицы необходимо знать коэффициенты заселенности состояний поперечного движения при влете частицы в кристалл, а также матричные элементы квантовых переходов ориентированной частицы $M_{if} = \langle \Psi_{iq} \exp(-iq_x x) \Psi_{jq'} \rangle$.

Потенциал кристаллографической плоскости может быть аппроксимирован выражением вида

$$V(x) - |V_0| \exp(-|x|/2R), \quad (40)$$

где R – эффективная толщина кристаллографической плоскости, V_0 – глубина потенциальной ямы. Ограничимся рассмотрением переходов в дискретном спектре. Для волновой функции поперечного движения каналированного электрона уравнение Шредингера будет иметь вид:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + K^2\right)U_K(x) = 2E_K V(x)U_K(x), \quad K^2 < 0. \quad (41)$$

Решение уравнения (41), удовлетворяющее условиям сшивки в точке расположения плоскости $x = 0$, имеет вид:

$$\Psi_{q_n}^{(e)} = C_{q_n} J_{q_n}(q_0 \exp(-|x|)/2R) \quad (42)$$

для четных состояний каналированного электрона. Несколько иной вид имеет набор нечетных волновых функций каналированного электрона:

$$\Psi_{q_n}^{(\text{odd})}(x) = C_{q_n} \begin{cases} J_{q_n}(\exp(-x)/2R), & x > 0 \\ J_{q_n}(\exp(+x)/2R), & x < 0. \end{cases} \quad (43)$$

Причем q_n , определяющее положение n -го уровня поперечного движения каналированного электрона, находят из условий

$$J'_{q_n}(q_0) = 0 \quad (44)$$

для четных состояний и

$$J_{q_n}(q_0) = 0 \quad (45)$$

для нечетных состояний. В выражениях (42), (43) $q_n^2 = -K_n^2 R^2 > 0$, $q_0^2 = 2E|V_0| > 0$. Нормировочные константы в уравнениях (42), (43) имеют вид:

$$C_{q_n} = \left(2R \int_0^{q_0} J_{q_n}^2(y) dy/y\right)^{-0.5}. \quad (46)$$

В случае больших q_0 ($q_0 \gg 1$) и $q_n \ll q_0$ пределы интегрирования могут быть расширены до бесконечности, давая для C_q :

$$C_q = \left(\frac{2R\Gamma(2q+1)\sqrt{\pi}}{2^{2q+1}q\Gamma(q+1)\Gamma(q+0.5)}\right)^{-0.5}. \quad (47)$$

В (47) в C_q отброшены слагаемые под корнем, примерно равные $-1/\pi q_0$. Волновые функции $\Psi_{q_n}(x)$ (42), (43) аналитические при любых x , кроме $x = 0$ – точки кристаллографической плоскости, в окрестности которой локализована волновая функция (46), (47) – двумерный аналог функций Ванье. Волновые функции каналированного электрона $\Psi_{q_n}(x)$ взаимно ортогональны при различных индексах q_n , удовлетворяющих условиям (44) для четных и (45) для нечетных состояний соответственно. Разумеется, при прочих q и q' интеграл $\int \Psi_q \Psi_{q'}(x) dx$ отличен от нуля. Для доказательства сделанного утверждения достаточно отметить, что

$$\begin{aligned} & (E_{q_m} - E_{q_n}) \int \Psi_{q_n}(x) \Psi_{q_m}(x) dx = \\ & = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left(\Psi_{q_m}(x) \Psi_{q_n}^*(x) - \Psi_{q_n}^*(x) \Psi_{q_m}'(x) \right) \Big|_{x=0}^{x=0} + \end{aligned} \quad (48)$$

В силу условий сшивки (42), (43) правая часть выражения (48) обращается в нуль при любой (четно-четной, нечетно-нечетной, четно-нечетной) комбинации волновых функций $\Psi_{q_m}(x)$ и $\Psi_{q_n}(x)$. Для амплитуд заселенностей уровней поперечного движения имеем:

$$\begin{aligned} Q_{p_x}(K) &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ip_x x) \Psi_q(x) dx = \\ &= C_q \left[\left(\frac{q_0}{2}\right)^{-iq_1} \frac{2}{q - q_1} \frac{\Gamma\left(\frac{q + iq_1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{q - iq_1}{2}\right)} + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{q_0}{2}\right)^{iq_1} \frac{2}{q + q_1} \frac{\Gamma\left(\frac{q - iq_1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{q + iq_1}{2}\right)} \right]. \end{aligned} \quad (49)$$

Выражение (49) может быть преобразовано без приближений к виду:

$$\begin{aligned} Q_{p_x}(K) &= C_q \frac{1}{Z} \times \\ &\times \cos \left[\varphi_1 - C_{q_1} + \ln(2/q_0) q_1 + \sum_{K=1}^{\infty} (-2\varphi_K + q_1/K) \right], \end{aligned} \quad (50)$$

где

$$\begin{aligned} Z &= \frac{\sqrt{q^2 + q_1^2}}{2}, \quad \text{tg} \varphi_K = q_1/[q + 2(K-1)], \\ &K = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (51)$$

Ряд в выражении (50) сходится по K как $1/K^2$. Приблизненно с точностью до слагаемых $\sim -2\sqrt{q^2 + q_1^2}$ получаем:

$$\begin{aligned} Q_{p_x}(K) &= \frac{4C_q}{\sqrt{q^2 + q_1^2}} \times \\ &\times \cos \left[\text{arctg} \left(\frac{q_1}{q_0} \right) q + q_1 \ln \left(\frac{\sqrt{q^2 + q_1^2}}{l q_0} \right) \right]. \end{aligned} \quad (52)$$

При малых поперечных импульсах влета быстрого электрона в кристалл уравнение (52) упрощается до вида:

$$Q_{q_1}(q) \approx (4C_q/q) \cos[q_1 \ln(q/q_0)]. \quad (53)$$

В уравнении (53) виден эффект осцилляций заселенности уровней поперечного движения с вариацией поперечного импульса влета q_1 . Такой же эффект осцилляций, но менее очевидный, содержится и в более общих выражениях (50) и (52). Приведем теперь результаты аналитических расчетов матричных элементов квантовых переходов каналированных электронов M_q между подбарьерными уровнями поперечного движения, не

прибегая к предположению о дипольности переходов, что особенно существенно при расчете эффектов генерации возбужденных каналированных частицей фотонов и электронов в кристалле, а также фононов в кристалле [16, 17]:

$$M_{q_n q_{n'}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{q_n}(x) \exp(-q_x x) \Psi_{q_{n'}}(x) dx. \quad (54)$$

Для четно-четных (чч) и нечетно-нечетных (нн) переходов каналированных электронов получаем:

$$M_{nn'}^{ee}(q_x) = K_{nn'}^{чч}(q_x) + K_{nn'}^{чч}(-q_x), \quad (55)$$

а для переходов между состояниями с различной четностью будем иметь:

$$M_{nn'}^{eodd}(q_x) = K_{nn'}^{чч}(q_x) - K_{nn'}^{чч}(-q_x), \quad (56)$$

где

$$K_{nn'}(q_x) = \int_0^1 dy y^{-2iq_x R - 1} J_{q_n}(q_0 y) J_{q_{n'}}(q_0 y). \quad (57)$$

После разложения функции J_q (без ограничения общности полагаем $q > q'$) в ряд по степеням аргумента интеграл в уравнении (57) берется для каждого члена ряда [18, 19], в результате имеем:

$$K_{nn'}(q_x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m 0.5^{2m+q}}{m! \Gamma(m+q+1)} q_0^{2iq_x R} \times \\ \times \left[(q' + 2iq_x R - 2 + 2m + q) q_c J_{q'}(q_0) + \right. \\ \left. + S_{-2iq_x R - 2 + 2m + q, q'}(q_c) - \right. \\ \left. - q_c J_{q' - 1}(q_0) S_{2iq_x R - 2m + q, q'}(q_c) + \right. \\ \left. + 2^{-2iq_x R - 1 + 2m + q} \frac{\Gamma(q + m - iq_x R)}{\Gamma(q - m - iq_x R)} \right]. \quad (58)$$

Здесь $S_{\mu, \nu}(x)$ – функции Ломмеля [18, 19]. После точного аналитического суммирования первого и четвертого рядов по m в выражении (58)

$$K_{nn'}(q_x) = K_{nn'}^{(a)}(q_x) + \\ + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m 0.5^{2m+q}}{m! \Gamma(m+q+1)} q_0^{2iq_x R} \times \\ \times [S_{-2iq_x R - 2 + 2m + q, q' - 1}(q_0) - \\ - q_0 J_{q' - 1}(q_0) S_{-2iq_x R - 1 + 2m + q, q'}(q_0)] + K_{nn'}^{(d)}(q_x). \quad (59)$$

Здесь $K_{nn'}^{(a)}(q_x)$ имеет вид:

$$K_{nn'}^{(a)}(q_x) = q_0^{2iq_x R + 1} J_{q'}(q_0) (q' - 2iq_x R - 2) J_q(0.5). \quad (60)$$

$K_{nn'}^{(d)}(q_x)$ в уравнении (59) описывается выражением:

$$K_{nn'}^{(d)}(q_x) = \frac{2^{-2iq_x R - 1}}{\pi} \sin\left(\frac{q - q'}{2} + iq_x R\right) \Gamma(i2q_x R + 1) \times \\ \times \frac{\Gamma\left(\frac{q - q'}{2} - iq_x R\right)}{\Gamma\left(\frac{q - q'}{2} + iq_x R + 1\right)} \frac{\Gamma\left(\frac{q + q'}{2} - iq_x R\right)}{\Gamma\left(\frac{q + q'}{2} + iq_x R + 1\right)}. \quad (61)$$

В случае надбарьерных каналированных электронов в кристалле нельзя ограничиваться приближением изолированной плоскости, и потенциал кристаллографической плоскости запишем в виде:

$$V(x) = -V_0 \exp\left(-\frac{|x - 2na|}{2R}\right), \quad (62)$$

$$a(2n - 1) < x < a(2n + 1), \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Нетрудно видеть, что потенциал (62) обладает свойством непрерывности. В интервале $-a < x < a$ ($2a$ – расстояние между кристаллографическими плоскостями) блоховская волновая функция каналированного электрона в потенциале (62) запишется в виде (с точностью до общего множителя, который будет добавлен позднее, исходя из условия нормировки блоховской волновой функции на поток из одного каналированного электрона):

$$\Psi_q(x) = \begin{cases} AJ_{iq}(q_0 \exp(x/2R)) + DJ_{-iq}(q_0 \exp(x/2R)), & -a < x < 0, \\ J_{iq}(q_0 \exp(-x/2R)) + CJ_{-iq}(q_0 \exp(-x/2R)), & 0 < x < a. \end{cases} \quad (63)$$

$$(64)$$

Коэффициенты A , C , D в выражениях (63), (64) и зонный спектр блоховского каналированного электрона определяются из условий сшивки волновой функции (42), (43) в точке $x = 0$:

$$\Psi_q(x = 0-) = \Psi_q(x = 0+), \\ \frac{\partial \Psi_q}{\partial x}(x = 0-) = \frac{\partial \Psi_q}{\partial x}(x = 0+),$$

и в точке $x = a$

$$\Psi_q(x = a) = \Psi_q(x = -a) \exp(i2q_x a), \quad (65)$$

$$\frac{\partial \Psi_q}{\partial x}(x = a) = \frac{\partial \Psi_q}{\partial x}(x = -a) \exp(i2q_x a). \quad (66)$$

Здесь q_x – поперечный волновой вектор каналированного электрона. Из условий сшивки получаем:

$$C = \frac{-J'_{iq}(q_0)(A+1)}{J'_{-iq}(q_0)} + \frac{J_{iq}(q_0)(A-1)}{J_{-iq}(q_0)}, \quad (67)$$

$$D = \frac{-J'_{iq}(q_0)(A+1)}{J'_{-iq}(q_0)} - \frac{J_{iq}(q_0)(A-1)}{J_{-iq}(q_0)}, \quad (68)$$

а коэффициент A задается выражением:

$$A = -P \pm (P^2 - 1)^{0.5}, \quad (69)$$

где знаки “плюс” и “минус” соответствуют двум наборам (четным и нечетным) зон поперечного движения каналированного электрона:

$$P = 1 + \left\{ 2 \left[\frac{J_{iq}(q_0)}{J_{-iq}(q_0)} \right]^2 + 4 \frac{J_{iq}(q_0)}{J_{-iq}(q_0)} \left[\frac{J'_{iq}(\beta)}{J'_{-iq}(\beta)} + \frac{J_{iq}(q_0)}{J_{-iq}(q_0)} \right] - 2 \frac{J'_{iq}(\beta)J_{iq}(\beta)}{J'_{-iq}(\beta)J_{-iq}(\beta)} \right\} / \left\{ \left[\frac{J'_{iq}(q_0)}{J'_{-iq}(q_0)} \right]^2 - \left[\frac{J_{iq}(q_0)}{J_{-iq}(q_0)} \right]^2 + 2 \left[\frac{J'_{iq}(\beta)}{J'_{-iq}(\beta)} + \frac{J_{iq}(\beta)}{J_{-iq}(\beta)} \right] \left[\frac{J'_{iq}(q_0)}{J'_{-iq}(q_0)} - \frac{J_{iq}(q_0)}{J_{-iq}(q_0)} \right] \right\}. \quad (70)$$

В уравнении (70) введено обозначение $\beta = q_0 \exp(-a/2R)$. Зонный спектр поперечного движения каналированного электрона, т.е. зависимость q^2 от q_x , находится из следующего дисперсионного уравнения:

$$A \left[2 - \frac{J'_{iq}(q_0)J_{-iq}(\beta)}{J'_{-iq}(q_0)J_{iq}(\beta)} - \frac{J_{iq}(q_0)J_{-iq}(\beta)}{J_{-iq}(q_0)J_{iq}(\beta)} \right] + \left[\frac{J'_{iq}(q_0)J_{-iq}(\beta)}{J'_{-iq}(q_0)J_{iq}(\beta)} + \frac{J_{iq}(q_0)J_{-iq}(\beta)}{J_{-iq}(q_0)J_{iq}(\beta)} \right] = \exp(iq_x 2a). \quad (71)$$

Все выражения, приведенные выше, упрощаются при учете неравенства $q_0 \gg 1$. В этом случае, например,

$$\frac{J_{iq}(\beta)}{J_{-iq}(\beta)} \approx \frac{1 + \text{ch}(q\pi) \sin(2q_0) - i \cos(2q_0) \text{sh}(q\pi)}{\sin(2q_0) + \text{ch}(q\pi)}, \quad (72)$$

$$\frac{J_{iq}(q_0)}{J_{-iq}(q_0)} \approx \frac{1 - \text{ch}(q\pi) \sin(2q_0) + i \cos(2q_0) \text{sh}(q\pi)}{-\sin(2q_0) + \text{ch}(q\pi)}. \quad (73)$$

При учете $\frac{\lambda}{R} \sim 10$ имеем $\beta \ll 1$, так что

$$J_{\pm iq}(\beta) \approx \left(\frac{\beta}{2} \right)^{\pm iq} / \Gamma(1 \pm iq). \quad (74)$$

Формулы (63), (64), (71) описывают как надбарьерный, так и подбарьерный зонный спектр каналированного электрона. В соответствующих формулах мнимые индексы функций Бесселя следует заменить на действительные $iq \rightarrow q$. Зонные волновые функции подбарьерного движения необходимо применять для описания состояний каналированного электрона вблизи границы дискретного и непрерывного спектров, где приближение изолированной кристаллографической

плоскости (62) неоправданно. В случае подбарьерных зон дисперсионное уравнение (71) (после замены $\pm iq \rightarrow \pm q$) позволяет вычислить и ширины соответствующих зон. Для определения верхней и нижней по энергии границы зоны необходимо решить уравнение (71) относительно q , подставляя вместо $\exp(iq_x 2a)$ “+1” и “-1” соответственно.

ИНТЕНСИВНОСТЬ ИНДУЦИРОВАННЫХ ТОКОВ В КРИСТАЛЛЕ

Вычислим спектрально-угловую плотность вероятности не дипольного излучения жестких фотонов высокоэнергетической каналированной частицей с энергией, удовлетворяющей неравенству $U_0 E \geq 1$. Известно, что не дипольные процессы излучения жестких фотонов не могут быть описаны при этих значениях энергии в квазиклассическом приближении [16, 17, 20–25]. В случае неполяризованного излучения можно записать следующее выражение для такой плотности вероятности [20, 21]:

$$\frac{d^2 w(\omega, \theta)}{d\omega d\Omega} = \frac{e^2 \omega}{2\pi} \times \sum_f \left\{ \left(1 + u + \frac{u^2}{2} \right) \left[\left| I_{if}^{(1)}(k_x) \right|^2 \theta^2 + \left| I_{if}^{(2)}(k_x) \right|^2 - 2 \text{Re} \left(I_{if}^{(1)}(k_x) I_{if}^{(2)*}(k_x) \right) \theta \cos \varphi \right] + \frac{u^2}{2e^2} \left| I_{if}^{(1)}(k_x) \right|^2 \right\} \times \times \delta \left(2 \frac{\omega}{E - \omega} \left[(\theta^2 + E^{-2}) E - \omega \theta^2 \cos^2 \varphi \right] - \varepsilon_i(E) + \varepsilon_f(E - \omega) \right). \quad (75)$$

Как видно из рис. 4, матричные элементы квантового перехода ориентированной частицы $I^{(1)} = \langle \Psi_n | \exp(ikx) | \Psi_{n'} \rangle$ имеют отличные от нуля значения, когда безразмерная составляющая ее импульса, направленная поперек плоскостей кристалла, значительно меньше единицы. Этот импульс в безразмерной форме измеряется в долях вектора обратной решетки $K = 2\pi/a = 2\pi \times 10^{10} \text{ м}^{-1}$ в случае кристалла кремния. В то же время волновой вектор фотона с энергией E , равной 10 ГэВ, равен $k_{\text{phot}} = \hbar E/c\hbar = 10^{17} \text{ м}^{-1}$. Таким образом, для того, чтобы k_x имел более низкие значения по сравнению с вектором обратной решетки $k_x \leq \leq 0.1K$, угол $\theta = k_x/k_{\text{phot}}$ должен иметь значения, не превышающие $\theta \leq 2\pi \times 10^9/10^7 \approx 6 \times 10^{-8}$. В то же время угол φ может меняться в широком диапазоне, так что можно положить $\delta\varphi \sim 0.1$. Рассмотрим вероятность излучения фотона каналированной частицей с энергией $E = 10 \text{ ГэВ}$ в телесном угле $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi \approx \theta d\theta d\varphi \approx 6 \times 10^{-8} \times 6 \times 10^{-8} \times 10^{-1} = 3.6 \times 10^{-16}$ ср. Рассмотрим, например, четно-четные квантовые переходы каналированной частицы, когда матричные элементы второго рода $I^{(2)} = \langle \Psi_n | \exp(ikx) | \frac{\partial}{\partial x} \Psi_{n'} \rangle$ малы: $|I_{if}^{(2)}(k_x = 0)|^2 = 0$. Для неполяризованного излучения при малых углах наблюдения $\theta \ll 1, \varphi \ll 1 (k_x \ll 1)$ и в пределе $\theta \ll 1/E, \theta \ll u/E$ при указанных условиях вероятность излучения фотона с энергией $\omega \leq E$ каналированной частицей описывается следующим упрощенным выражением:

$$\frac{d^2 w_{if}(\theta, \varphi)}{d\omega d\Omega} = \frac{e^2 \omega}{2\pi} \sum_f \left(1 + u_{if} + u_{if}^2/2\right) \times \times \frac{u_{if}^2}{2E^2} |I_{if}^{(1)}(0)|^2 \delta\left(\varepsilon_i(E) - \varepsilon_f(E - \omega) - \frac{\omega}{E - \omega} \frac{2}{E}\right). \quad (76)$$

Здесь $u_{ij} = \omega_{ij}/(E - \omega_{ij})$ при условиях, определяемых не дипольным излучением. Выделив только один наиболее важный член в (75), (76), легко получить вероятность излучения фотона с энергией $\omega_{if} = E(E - \omega_{ij})[\varepsilon_i(E) - \varepsilon_f(E - \omega)]/2$:

$$\frac{dw_{if}(\theta)}{d\Omega} = \int d\omega \frac{d^2 w_{if}(\theta)}{d\omega d\Omega} = = \frac{e^2 \omega_{if}^2}{\pi 4E^2} \left(1 + u_{if} + u_{if}^2/2\right) |I_{if}^{(1)}(0)|^2. \quad (77)$$

Рассмотрим случай, когда $\hbar\omega_{ij} \approx 0.4E$, так что $u_{if} \sim 0.66$. В условиях не дипольного излучения, указанных ранее, $\hbar\omega_{ij}/\hbar = 0.4 \times 10^{10} \text{ эВ}/0.66 \times \times 10^{-15} \text{ эВ} \cdot \text{с} = 0.6 \times 10^{25} \text{ с}^{-1}$. Обращаясь к размерным единицам и принимая во внимание тот факт, что $|I_{if}^{(1)}(k_x \approx 0)|^2 \approx 5$ (рис. 4), получаем следую-

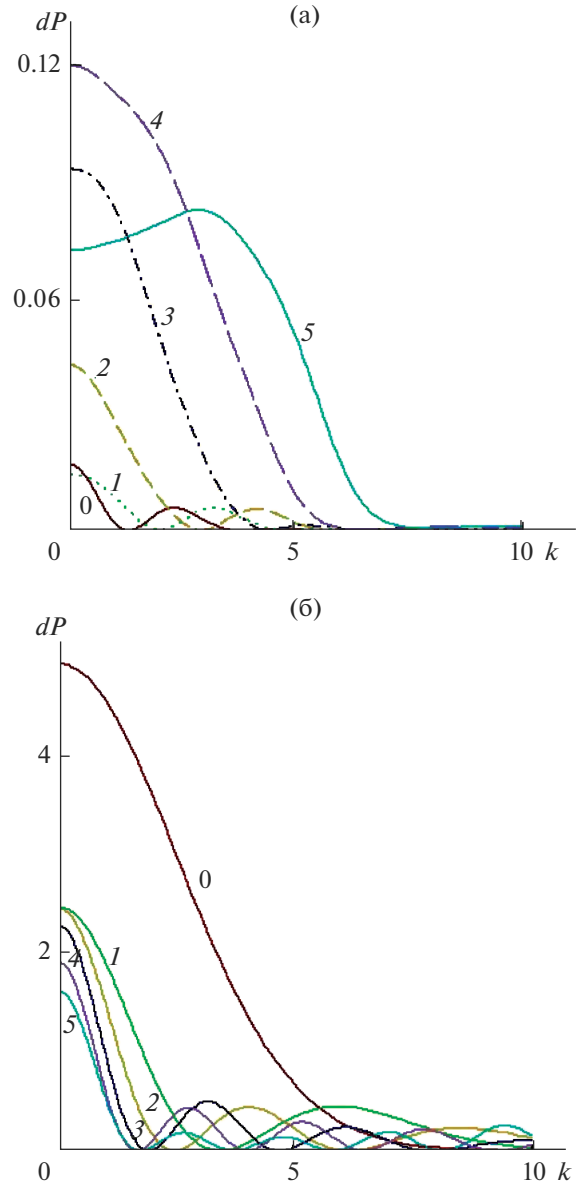


Рис. 4. Квадрат модуля dP не дипольных матричных элементов второго (а) и первого типа (б) для перехода позитрона с энергией, соответствующей $q = 71$, в состоянии с энергией $q = 51$ между четными уровнями с изменением числа n нечетных (а) и четных (б) зон поперечной энергии, каналированной в зависимости от больших значений угла падения позитрона на кристалл. Угол θ измеряется как отношение поперечного импульса к продольному импульсу, выраженного в единицах, пропорциональных количеству векторов обратной решетки. Номера кривых соответствуют квантовым переходам позитрона с изменением номера зоны на данное число n , $n = 0$ отвечает квантовым переходам позитрона без изменения номера уровня поперечного движения.

щую оценку вероятности перехода, которая пропорциональна интенсивности генерации свободных электронов G_e и дырок G_h в кристалле, вносящих вклад в квазифотомагнитный ток в кристалле, в соответствии с (1)–(4):

$$\begin{aligned}
 w_{if}(\omega_{if}) &= dw_{if}(\omega_{if})d\Omega = \\
 &= \frac{e^2 \hbar \omega_{if}}{hc\pi} \frac{(\hbar \omega_{if})^2}{\pi (E - \hbar \omega_{if})^2} \frac{(mc^2)^2}{E^2} \times \\
 &\times \left(1 + u_{if} + \frac{u_{if}^2}{2}\right) \left|I_{if}^{(1)}(k_x \approx 0)\right|^2 d\Omega = \quad (78) \\
 &= 2 \times 10^{-3} \times 0.6 \times 10^{25} \times 0.66^2 \times (4 \times 10^4)^{-2} \times \\
 &\times 1.5 \times 5 \times 3.6 \times 10^{-16} \times 1/s \approx 0.2s^{-1}.
 \end{aligned}$$

Поскольку индуцированный ориентированной частицей квазифотомагнитный ток пропорционален интенсивности испускаемых фотонов, получаем весьма заметный квазифотомагнитный ток даже от одной каналированной частицы, испускающей фотоны в кристалле. При этом квазифотомагнитный ток ориентационно зависит от угла влета каналированной частицы в кристалл.

ВЫВОДЫ

Обсуждаемые в настоящей работе квазифотогальванический и квазифотомагнитный эффекты будут весьма удобным инструментом для изучения ориентационных явлений [7, 8, 16, 17, 20–28] при прохождении ориентированной частицы через кристалл, а также для изучения анизотропии электронно-фононного взаимодействия [29]. Из ориентационной зависимости многих эффектов, обусловленных эффектом каналирования, а также из ориентационной зависимости интенсивности испускаемых каналированной частицей жестких фотонов [16, 17, 20–28] следует ориентационная зависимость квазифотогальванического и квазифотомагнитного токов, которую легко можно будет наблюдать в эксперименте. Уравнения (1)–(4) в случае воздействия ультракороткого импульса ориентированной частицы на кристалл описывают динамический отклик электронно-фононной системы кристалла на такое воздействие [30], вполне аналогичный отклику кристалла на пикосекундные возбуждающие световые импульсы [31, 32]. В случае прохождения через кристалл ультракороткого (например, пикосекундного) пространственно-модулированного импульса ориентированной частицы в кристалле будут наблюдаться динамические решетки на неравновесных носителях заряда, аналогичные решеткам, индуцируемым в кристаллах полем двух когерентных интерферирующих электромагнитных волн [33].

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Проекта повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ (договор № 02.a03.21.0005, 27.08.2013) с использованием оборудования центра коллективного пользования “Комплекс для моделирования и обработки данных с иссле-

довательских установок мега-класса” НИЦ “Курчатовский институт” (дотация Минобрнауки, рабочий идентификатор RFMEFI62117X0016).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белиничер В.И., Стурман Б.И.* // УФН. 1980. Т. 130. № 2. С. 415.
2. *Белиничер В.И., Ивченко Е.Л., Стурман Б.И.* // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. №. 2. С. 649.
3. *Гринберг А.А.* // ЖЭТФ. 1970. Т. 58. №. 3. С. 989.
4. *Kikoin I.K., Noskov M.M.* // Phys. Z. Sowietunion. 1934. V. 5. P. 586.
5. *Kikoin I.K.* // Phys. Z Sowietunion, 1934. V. 6. P. 478.
6. *Мазур Е.А.* Возбуждение и релаксация полупроводника, генерация дефектов при воздействии импульсом быстрых ориентированных частиц // XII Совещ. по теории полупроводников. Киев: ИФП, 1985. Ч. 2. С. 93.
7. *Мазур Е.А.* // Кинетические явления в полупроводниках и диэлектриках. М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 58.
8. *Мазур Е.А.* Ориентационные эффекты при возбуждении фононов и плазмонов каналированной частицей // XVI Всесоюз. совещ. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. М.: МГУ, 1986. С. 24.
9. *Gemmel D.S.* // Rev. Modern Phys. 1974. V. 46. P. 129.
10. *Кубо Р.* // Вопросы квантовой теории необратимых процессов / Ред. Бонч-Бруевич В.Л. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С.39.
11. *Каган Ю.М., Кононец Ю.В.* // ЖЭТФ. 1970. Т. 58. № 1. С. 226.
12. *Каган Ю.М., Кононец Ю.В.* // Теория эффекта каналирования. М.: МИФИ, 1976. С. 92.
13. *Мазур Е.А.* // Исследование поверхностных и объемных свойств твердых тел по взаимодействию частиц. М.: Энергоатомиздат, 1981. С. 381.
14. *Мазур Е.А.* Резонансные эффекты в рассеянии ориентированных пучков лептонов в кристаллах // Тр. XV Всесоюз. совещ. по взаимодействию быстрых заряженных частиц с кристаллами. М.: МГУ, 1986. С. 53.
15. *Мазур Е.А.* // Исследование поверхностных и объемных свойств твердых тел по взаимодействию частиц. М.: Энергоатомиздат, 1981. С. 65.
16. *Калашиников Н.П., Мазур Е.А.* // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. № 4. С. 579.
17. *Kalashnikov N.P., Mazur E.A.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. № 6. P. 1135.
18. *Справочник по специальным функциям / Ред. Абрамовиц М., Стиган И. М.: Наука, 1979. 832 с.*
19. *Градштейн И.С., Рыжик И.М.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Наука, 1971. 1108 с.
20. *Базылев В.А., Жеваго Н.К.* Излучение быстрых частиц в веществе и во внешних полях. М.: Наука, 1987. 272 с.
21. *Жеваго Н.К.* // ЖЭТФ. 1978. 75. С. 1389.

22. *Барышевский В.Г.* Каналирование, излучение и реакции в кристаллах при высоких энергиях. Минск: Изд-во БГУ, 1982. 256 с.
23. *Kumakhov M.A., Weddel R.* Radiation of Relativistic Light Particles during Interaction with Single Crystals. Heidelberg: Spectrum, 1991. 322 с.
24. *Ахиезер А.И., Шульга Н.Ф.* Электродинамика частиц высоких энергий в веществе. М.: Наука, 1993. 344 с.
25. *Akhiezer A.I., Shulga N.F.* High-Energy Electrodynamics in Matter. Amsterdam: Gordon and Breach, 1996. 351 с.
26. *Mazur E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2015. V. 355. P. 57.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.02.013>
27. *Калашиников Н.П., Мазур Е.А., Ольчак А.С.* // Ядерная физика. 2016. Т. 79. № 3. С. 390.
28. *Kalashnikov N.P., Mazur E.A., Olczak A.S.* // Int. J. Mod. Phys. A. 2015. V. 30. № 22. P. 1550137.
29. *Мазур Е.А.* // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. № 8. С. 381.
30. *Мазур Е.А.* Пикосекундная лазерная спектроскопия импульсными пучками в полупроводниках // XII Всесоюз. конф. по когерентной и нелинейной оптике. М.: МГУ, 1985. Ч.П. С. 617.
31. *Elci A., Scully J.* // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. № 1. P. 191.
32. *Smirl A.J.* // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. № 4. P. 2645.
33. *Винецкий В.Л., Кухтарев Н.В., Одулов С.Т., Соскин М.С.* // УФН. 1979. Т. 129. № 1. С. 113.

Kinetic Phenomena in a Semiconductor Excited by an Oriented Beam of Fast Particle Beam

E. A. Mazur^{1, 2, *}

¹National Research Nuclear University MEPHI, Moscow, 115409 Russia

²Kurchatov Institute National Research Center, Moscow, 123122 Russia

*e-mail: eugen_mazur@mail.ru

It is shown that the passage of channeled particles through a crystal without a center of symmetry or in a magnetic field leads to the appearance of a current, i.e. quasi-photogalvanic and quasi-photomagnetic effects. The theory of these phenomena has been developed. The orientational dependence of the quasi-photomagnetic and quasi-photogalvanic currents on the angle of entry of the channeled particle with respect to the crystallographic planes is predicted. The dependence of the effect on the state and quantum transitions of a channeled particle is studied. The contribution of matrix elements of both the first and the second kind to the quasi-photogalvanic effect is investigated. The intensity of the quasi-photogalvanic current induced by the non-dipole radiation of hard photons generated by a high-energy channeled particle is estimated.

Keywords: channeling, radiation, quasi-photogalvanic and quasi-photo-magnetic currents, magnetic field, density matrix, off-diagonal elements.

УДК 621.384.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛИНЕЙКИ ЛАЗЕРНЫХ ДИОДОВ ПУТЕМ АНАЛИЗА ИЗЛУЧЕНИЯ В ИХ БЛИЖНЕМ ПОЛЕ

© 2022 г. А. Н. Апарников^а, *, Е. В. Бурый^а, Н. Е. Орлов^а, В. Д. Шашурин^а^аМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
(Национальный исследовательский университет), Москва, 105005 Россия

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

Поступила в редакцию 14.07.2021 г.

После доработки 17.09.2021 г.

Принята к публикации 28.09.2021 г.

Экспериментально получено пространственное распределение интенсивности излучения в ближнем поле линейки лазерных диодов с длиной волны 808 нм. Во время экспериментов лазерные диоды работали в квазинепрерывном режиме генерации в диапазоне токов инжекции от порогового значения до наступления деградации отдельных лазерных диодов. На основании выполненного анализа распределения интенсивности излучения в ближнем поле в направлении, параллельном эпитаксиальным слоям, предложена система параметров, позволяющих получать вероятностную оценку предельного значения тока инжекции отдельных диодов. При оптическом контроле поверхности лазерных диодов установлено, что отказ отдельных диодов в большинстве случаев наступал вследствие катастрофической оптической деградации полупрозрачного зеркала лазерного резонатора, сформированного на сколотой поверхности полупроводника. Предложенная система параметров включает как ранее известные, так и новые: отношение максимального и среднего значений интенсивности лазерных диодов в пространственном распределении, среднеквадратичное отклонение интенсивности и параметр, учитывающий интенсивность излучения краевых лазерных диодов. В результате анализа пространственного распределения интенсивности излучения в ближнем поле линейки лазерных диодов на рабочем участке ватт-амперной характеристики можно выделить отдельные лазерные диоды, характеризующиеся наименьшим предельным током инжекции и предсказать развитие деградационных процессов.

Ключевые слова: линейка лазерных диодов, ближнее поле, катастрофическая оптическая деградация, распределение интенсивности излучения, неоднородность, прогноз деградации.

DOI: 10.31857/S102809602206005X

ВВЕДЕНИЕ

Современные мощные лазерные диоды – коммерчески востребованный продукт, они широко применяются в системах телекоммуникаций, для обработки материалов, накачки активных сред твердотельных лазеров, в научных исследованиях [1, 2]. Как правило, предъявляются высокие требования к основным эксплуатационным характеристикам этих полупроводниковых приборов: мощности излучения, коэффициенту электрооптического преобразования, ресурсу работы. Ресурс работы современных лазерных диодов и линеек лазерных диодов квазинепрерывного режима генерации обычно составляет свыше 10^9 импульсов, что для типовых значений частоты импульсов тока инжекции эквивалентно 12–15 тыс. часов непрерывной работы [1, 3, 4]. Для повышения эксплуатационных характеристик мощных лазерных диодов как в России, так и за рубежом ведут-

ся работы по модернизации конструкций активного элемента и технологических процессов их изготовления.

Известно, что явление катастрофической оптической деградации полупрозрачного зеркала лазерного резонатора ограничивает предельное значение оптической мощности излучения лазерных диодов квазинепрерывного режима генерации и снижает ресурс их работы [2, 5, 6]. Существующие методы анализа катастрофической оптической деградации либо разрушающие, либо характеризуются значительной погрешностью прогнозирования момента наступления этого явления [2]. Неоднородность распределения интенсивности ближнего поля излучения в направлении, параллельном эпитаксиальным слоям диода, может свидетельствовать о приближении момента выхода лазерного диода из строя [7–9]. В [7] для оценки предельного значения тока инжекции

одиноким лазерным диодом с длиной волны излучения 940 нм было предложено использовать параметр количественной оценки неоднородности этого распределения, названный “пиковой плотностью мощности излучения” и показывающий как наличие, так и преобладание в распределении локального экстремума. Наличие экстремума свидетельствует о локальном увеличении плотности мощности излучения, и, как следствие, температуры материала. Локальный рост температуры, в свою очередь, является основным катализатором запуска процесса катастрофической оптической деградации: для ее возникновения приповерхностная область передней грани лазерного диода должна достигнуть температуры 100–150°C [2, 10, 12, 13].

Практический интерес представляет оценка предельных характеристик линейки лазерных диодов — одномерного массива лазерных диодов, включенных в цепь параллельно и формирующих интегральную схему. Использование лишь одного параметра для такой оценки может давать некорректные результаты из-за влияния друг на друга отдельных лазерных диодов в составе линейки, а также из-за неравенства условий теплоотведения между крайними и центральными диодами [5, 14]. Создание новой системы параметров позволило проводить вероятностную оценку предельных эксплуатационных параметров отдельных лазерных диодов в составе линейки на основании данных распределений интенсивности ближнего поля излучения в направлении, параллельном эпитаксиальным слоям диода.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Ближнее поле излучения линейки лазерных диодов регистрировали на лабораторном стенде, обеспечивающего поддержание установленной температуры основания линейки лазерных диодов с погрешностью $\pm 1^\circ\text{C}$ и регистрацию распределения интенсивности в прямоугольной области размером 7.0×0.01 мм. Особенностью примененной в составе стенда промышленной телевизионной камеры с монохромной светочувствительной матрицей является малое время экспозиции, что позволяет регистрировать распределение интенсивности в пределах действия импульса тока инжекции длительностью около 200 мкс.

Исследуемые образцы линейки лазерных диодов были изготовлены на основе системы материалов AlGaAs/GaAs с квантово-размерной активной областью и длиной волны излучения 808 нм. В состав линейки входили 19 лазерных диодов. Монтаж линейки на медный теплоотвод был выполнен с помощью тугоплавкого припоя AuSn и термокомпенсатора CuW.

Импульсы тока инжекции линейки лазерных диодов формировались генератором “СВЕТИНФО-И” [15]. Светочувствительная матрица телевизионной камеры, снабженная объективом, была установлена перед излучающей поверхностью линейки лазерных диодов на расстоянии 50 мм. Синхронизацию моментов регистрации излучения и формирования импульсов тока инжекции обеспечивал оптический триггер. Разработанное программное обеспечение позволяло задавать границы и шаг тока инжекции.

Сценарий эксперимента был следующим: после установления теплового равновесия на линейку лазерных диодов подавали импульсы тока инжекции и регистрировали распределение интенсивности лазерного излучения I_{LD} . Амплитуда импульсов тока инжекции увеличивалась, начиная с порогового значения до деградации последнего лазерного диода в составе линейки, после чего поверхность ее передней грани анализировали на предмет наличия катастрофической оптической деградации с применением оптического микроскопа с 200-кратным увеличением.

Перед каждым повышением тока проверяли достижение теплового баланса между термостабилизатором и медным основанием линейки лазерных диодов. При длительности импульсов тока 200 мкс, частоте их следования 20 Гц и увеличении тока инжекции на 1 А тепловой баланс достигался не позднее, чем после десятого импульса тока.

Для количественной оценки неоднородности распределения интенсивности были использованы следующие параметры (рис. 1): пиковая плотность интенсивности I_{PEAK} [7], являющаяся отношением интегральной интенсивности лазерного диода к площади его излучающей области и учи-

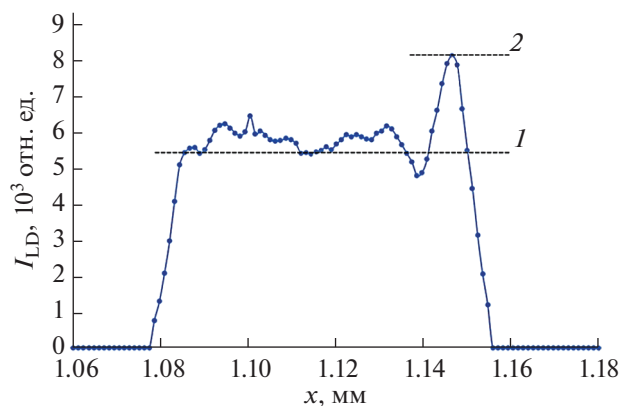


Рис. 1. Распределение интенсивности излучения в ближнем поле лазерного диода I_{LD} в зависимости от расстояния от начала линейки x . Цифрами обозначены среднее I_{MEAN} (1) и максимальное I_{MAX} (2) значения интенсивности.

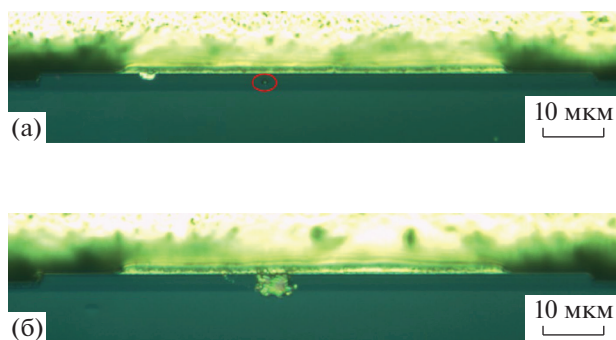


Рис. 2. Изображения основных дефектов на поверхности передней грани лазерного диода: признак катастрофической оптической деградации (а); загрязнение на поверхности (б).

тывающая наличие локального экстремума интенсивности; отношение $I_{\text{MAX-to-MEAN}}$ максимальной интенсивности I_{MAX} к среднему значению I_{MEAN} в распределении; среднеквадратичное отклонение интенсивности излучения I_{STD} .

Для учета неравенства условий теплоотведения центральных и краевых лазерных диодов [13, 16] было предложено считать краевыми три лазерных диода с каждой стороны линейки. Для проведения эксперимента использовали идентичные образцы линейки лазерных диодов, обозначенные как “А-1” и “А-2”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При осмотре образцов линейки лазерных диодов после деградации под микроскопом на перед-

ней грани большинства диодов (у 35 из 38 диодов двух образцов соответственно) были обнаружены темные пятна в области эпитаксиальных слоев, свидетельствующие о катастрофической оптической деградации [4, 9, 17] (рис. 2а). Расположение темных пятен совпадает с пространственными положениями максимальных интенсивностей излучения в ближнем поле отдельных лазерных диодов, входящих в линейку (рис. 3).

Также на некоторых лазерных диодах были обнаружены загрязнения, возникшие, предположительно, при транспортировке и монтаже образцов (рис. 2б). Заметим, что наличие даже небольших загрязнений на поверхности передней грани в окрестности активной области может приводить к локальному увеличению температуры и снижению предельного тока инжекции лазерного диода.

Для выполнения сравнительного анализа образцов интегральные интенсивности были нормированы на максимальное значение интенсивности излучения, достигнутое в ходе эксперимента (рис. 4). Символами “×” обозначены величины тока инжекции, при которых наблюдались признаки деградации лазерного диода. Большая часть таких событий происходит при токе инжекции, превышающем рабочее значение ($I_{\text{WP}} = 30 \text{ A}$) не менее чем в два раза.

Как правило, критерием отказа линейки лазерных диодов считается снижение оптической мощности излучения на 20% при постоянном уровне тока инжекции [4, 18, 19]. Для исследованных линеек это эквивалентно выходу из строя трех–четырех лазерных диодов. Чтобы установить предельную величину тока инжекции, не

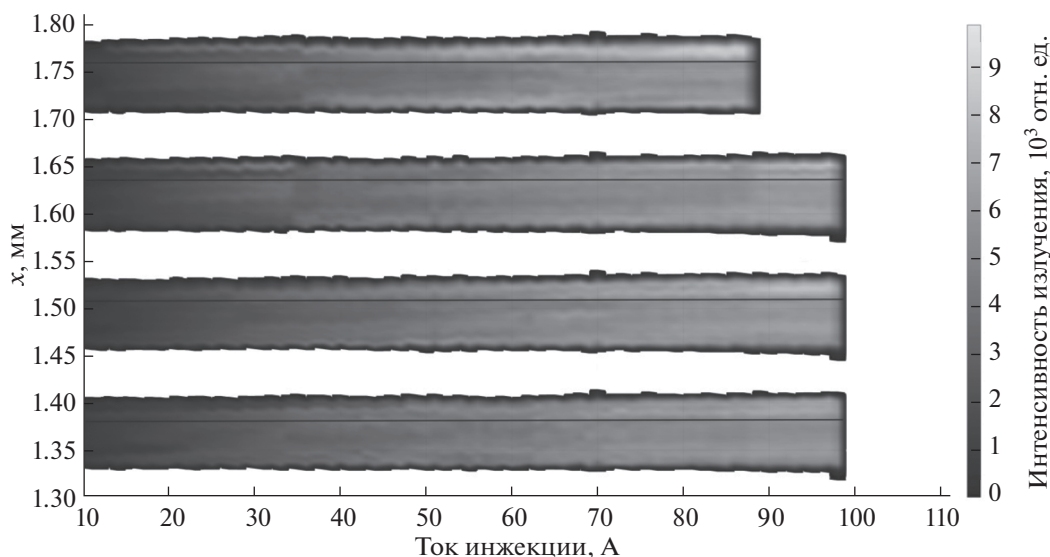


Рис. 3. Зарегистрированные в ближнем поле плоскости слоев диода пространственные распределения интенсивностей излучения отдельных лазерных диодов, входящих в линейку. Центры областей катастрофической оптической деградации на передней грани лазерного диода изображены линиями черного цвета.

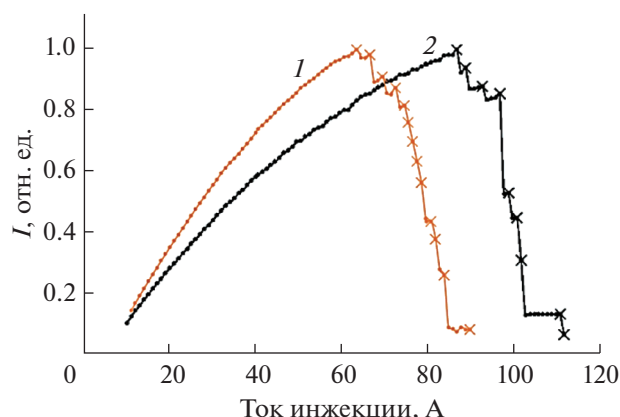


Рис. 4. Нормированные зависимости интегральной интенсивности I излучения образцов А-1 (1) и А-2 (2) линеек лазерных диодов от тока инжекции. Символами “x” обозначены величины тока инжекции, при которых зарегистрирована деградация отдельных лазерных диодов.

приводящую к деградации такого числа лазерных диодов, необходимо выявить отличия ватт-амперных характеристик в их ближнем поле.

Параметры неоднородности излучения в ближнем поле были оценены на линейном участке ватт-амперной характеристики от значения 10 А до удвоенного рабочего тока 60 А. Все лазерные диоды делили на три группы по полученным значениям параметров I_{PEAK} и I_{STD} . Дополнительно отмечали те лазерные диоды, у которых параметр $I_{MAX-to-MEAN}$ превышал среднее значение, полученное для всех лазерных диодов одной линейки, и среднее квадратичное отклонение этого параметра.

Для всех лазерных диодов каждого образца были определены совокупности параметров неоднородности распределения интенсивности из-

лучения в ближнем поле. В табл. 1 представлены параметры тех лазерных диодов, которые деградировали раньше других и стали причиной отказа всей линейки (в соответствии с указанным выше критерием).

Лазерные диоды, отмеченные по параметру $I_{MAX-to-MEAN}$ совместно с высоким значением I_{STD} и средними показателями I_{PEAK} , подвержены ранней деградации с вероятностью P_{ED} , которая составляет 100% для основных лазерных диодов и 66% для краевых. Для краевых лазерных диодов, не выделенных по значению параметра $I_{MAX-to-MEAN}$, потенциальным признаком ранней деградации можно считать низкие значения I_{PEAK} и I_{STD} . Вероятность P_{ED} для этих лазерных диодов составила 25%.

Дополнительное внимание следует уделять основным лазерным диодам, обладающим одинаковыми средними значениями I_{PEAK} и I_{STD} , одинаковыми высокими значениями I_{PEAK} и I_{STD} и выделяющихся величиной параметра $I_{MAX-to-MEAN}$. Вероятность правильного определения лазерных диодов, у которых возникла катастрофическая оптическая деградация, составила 33 и 25% соответственно.

Заметим, что образование в процессе катастрофической оптической деградации шунтирующего электропроводящего канала [18] может снижать ток инжекции, протекающий в соседних лазерных диодах и, как следствие, увеличивать их предельный ток инжекции. Данный эффект в ряде случаев оказывает негативное влияние на вероятность определения лазерных диодов с низким предельным током инжекции при одинаковых параметрах двух или трех соседних лазерных диодов.

Таблица 1. Параметры неоднородности распределения интенсивности излучения в ближнем поле лазерных диодов, являющиеся причиной отказа линейки лазерных диодов

Номер выделенной совокупности параметров	Число лазерных диодов, соответствующих совокупности параметров		Группа (по величине I_{PEAK})	Признак (по величине $I_{MAX-to-MEAN}$)	Группа (по величине I_{STD})	Признак (лазерный диод краевой)	P_{ED} , %
	образец “А-1”	образец “А-2”					
1	2	2	1	Нет	1	Да	25
2	2	2	3	Да	3	Нет	25
3	1	0	2	Да	3	Нет	100
4	1	2	2	Нет	2	Нет	33
5	1	2	2	Да	3	Да	66

Таким образом, анализ интенсивностей излучения в ближнем поле лазерных диодов на рабочем участке ватт-амперной характеристики позволяет формировать систему количественных оценок параметров работы диодов, в результате становится возможным прогнозирование ранней деградации отдельно взятых лазерных диодов линейки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально доказано, что предложенные совокупности рабочих параметров формируют количественную оценку, связанную с характером распределения интенсивности излучения в ближнем поле лазерного диода в направлении, параллельном эпитаксиальным слоям, на основании которой можно предсказывать предельный ток инжекции, соответствующий моменту деградации этого лазерного диода, с вероятностью от 20 до 100%.

Описанная система параметров может стать основой метода получения неразрушающей вероятностной оценки предельных характеристик и ресурса работы отдельных лазерных диодов, линеек и решеток лазерных диодов квазинепрерывного режима генерации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить сотрудников АО «НИИ «Полус» им. М.Ф. Стельмаха» С.М. Сапожникова и А.И. Данилова за предоставленную возможность проведения экспериментов со специально изготовленными образцами и плодотворное обсуждение полученных результатов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. An H., Jiang J., Xiong Y., Inyang A., Qiang Zhang, Lewin A., Strohmaier S., Treusch G. // Proc. SPIE. 2013. V. 8605. P. 86050U. <https://doi.org/10.1117/12.2004979>
2. Zhang Q., Xiong Y., An H., Boucke K., Treusch G. // Sci. Rep. 2016. V. 6. № 19011. P. 1. <https://doi.org/10.1038/srep19011>
3. Fassbender W., Kissel H., Lotz J., Koenning T., Patterson S., Biesenbach J. // Proc. SPIE. 2017. V. 10085. P. 1008509. <https://doi.org/10.1117/12.2253837>
4. Yagi T., Mitsuyama H., Nishida T., Kadoiwa K., Kuramoto K. // Proc. SPIE. 2014. V. 8965. P. 896502. <https://doi.org/10.1117/12.2037110>
5. Tomm J.W., Ziegler M., Hempel M., Elsaesser T. // Laser Photonics Rev. 2011. V. 5. № 3. P. 422. <https://doi.org/10.1002/lpor.201000023>
6. Sin Y., Lingley Z., Ayvazian T., Brodie M., Ives N. // Proc. SPIE. 2018. V. 10553. P. 105531E. <https://doi.org/10.1117/12.2287288>
7. Leonhäuser B., Kissel H., Unger A., Köhler B., Biesenbach J. // Proc. SPIE. 2014. V. 8965. P. 896506. <https://doi.org/10.1117/12.2039153>
8. Leisher P.O., Li C., Jha A.K., Pipe K.P., Helmrich J., Thiagarajan J., Boisselle M.C., Patra S.K., Sezgin S., Deri R.J. // IEEE J. Quantum Electr. 2018. V. 54. № 6. P. 1. <https://doi.org/10.1109/JQE.2018.2873073>
9. Hempel M., Tomm J.W., Baeumler M., Konstanzer H., Mukherjee J., Elsaesser T. // Proc. SPIE. 2013. V. 8432. P. 84320O. <https://doi.org/10.1117/12.922395>
10. Hempel M., Tomm J.W., Mattina F.L., Ratschinski I., Schade M., Shorubalko I., Stiefel M., Leipner H.S., Kiesling F.M., Elsaesser T. // IEEE J. Quantum Electr. 2013. V. 19. № 4. P. 1. <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2012.2236303>
11. Zhang H., Fan Y., Liu H., Wang J., Zah C., Liu X. // Proc. SPIE. 2017. V. 10123. P. 10123E. <https://doi.org/10.1117/12.2256074>
12. Epperlein P.W. Semiconductor Laser Engineering, Reliability and Diagnostics: A Practical Approach to High Power and Single Mode Devices. John Wiley & Sons, 2013. 496 p.
13. Hempel M., Tomm J.W. // Proc. SPIE. 2014. V. 9002. P. 90021H. <https://doi.org/10.1117/12.2035488>
14. Rehioui O., Bechou L., Fillardet T., Kohl A., Ousten Y., Volluet G. // Proc. SPIE. 2010. V. 7583. P. 758314. <https://doi.org/10.1117/12.840671>
15. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Лаборатория лазерных информационных систем (2021). Россия, Москва. <http://llis.bmstu.ru>. Дата обращения 20 мая 2021.
16. Aparnikov A.N., Buryi E.V., Orlov N.E. // Optoelectr. Instrum. Data Process. 2019. V. 55. P. 574. <https://doi.org/10.3103/S8756699019060062>
17. Tomm J.W., Hempel M., Mattina F.L., Kiesling F.M., Elsaesser T. // Proc. SPIE. 2013. V. 8640. P. 86401F. <https://doi.org/10.1117/12.2003465>
18. Miftakhutdinov D.R., Bogatov A.P., Drakin A.E. // Quantum Electr. 2010. V. 40. № 7. P. 589. <https://doi.org/10.1070/QE2010v040n07ABEH014339>
19. Kanskar M., Bao L., Bai J., Chen Z., Dahlen D., DeVito M., Dong W., Grimshaw M., Haden J., Guan X., Hemenway M., Kennedy K., Martinsen R., Tibbals J., Urbanek W., Zhang S. // Proc. SPIE. 2014. V. 8965. P. 896508. <https://doi.org/10.1117/12.2040851>

Determination of the Limiting Characteristics of a Laser Diode Bar by Analyzing Radiation in the Near Field

A. N. Aparnikov^{1, *}, E. V. Buryi¹, N. E. Orlov¹, V. D. Shashurin¹

¹*Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005 Russia*

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

The spatial distribution of the radiation intensity in the near field of a laser diode bar with a wavelength of 808 nm is obtained experimentally. During the experiments, the laser diodes operate in a quasi-continuous lasing regime in the range of injection currents from the threshold value to the onset of degradation of individual laser diodes. On the basis of the analysis of the distribution of the radiation intensity in the near field in the direction parallel to epitaxial layers, a system of parameters is proposed that makes it possible to obtain a probabilistic estimate of the limiting value of the injection current of individual diodes. During optical inspection of the surface of laser diodes, it is found that the failure of individual diodes in most cases occurs due to catastrophic optical degradation of the semitransparent mirror of the laser resonator formed on the semiconductor cleaved surface. The proposed system of parameters includes both previously known and new ones: the ratio of the maximum and average values of the intensity of laser diodes in the spatial distribution, the standard deviation of the intensity, and a parameter that takes into account the radiation intensity of edge laser diodes. As a result of the analysis of the spatial distribution of the radiation intensity in the near field of a laser diode bar in the working section of the watt-ampere characteristic, it is possible to single out individual laser diodes characterized by the lowest limiting injection current and to predict the development of degradation processes.

Keywords: laser diode bar, near field, catastrophic optical damage, intensity distribution, nonuniformity, degradation prediction.

УДК 531.19:539.2:539.16

КОНЦЕПЦИЯ “СЛОЖНОСТИ” В РАДИАЦИОННОЙ ФИЗИКЕ

© 2022 г. Б. Л. Оксенгендлер^{a, b, d, *}, А. Ф. Зацепин^b, А. Х. Аширметов^d, Н. Н. Тураева^c,
С. Х. Сулейманов^d, Н. Н. Никифорова^a, Х. Б. Ашуров^a

^aИнститут ионно-плазменных и лазерных технологий Академии наук Республики Узбекистан,
Ташкент, 100125 Узбекистан

^bФизико-технологический институт Уральского федерального университета,
Екатеринбург, 620078 Россия

^cWebster University, USA, Ист-Локвуд-Авеню, 470 Сент-Луис,
Миссури 63119-3141 США

^dИнститут материаловедения Академии наук Республики Узбекистан, НПО “Физика-Солнце”,
Ташкент, 100084 Узбекистан

*e-mail: oksengendlerbl@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.07.2021 г.

После доработки 22.09.2021 г.

Принята к публикации 29.09.2021 г.

Рассмотрена концепция “сложности” применительно к радиационным процессам в конденсированной среде. Показано, что комбинация таких свойств как наноразмерность, фрактальность, низкая размерность, хиральность и иерархия в сочетании с сильной неравновесностью создают условия проявления необычных, “эмерджентных” радиационных эффектов (радиационной синергетики, гигантского понижения доз пороговых эффектов радиации и других эффектов). Приведены примеры радиационных эффектов в живых и неживых системах, трактуемых в рамках концепции “сложности”. Представлен обзор как полученных ранее, так и новых результатов авторов.

Ключевые слова: сложность, нанообъекты, фракталы, низкая размерность, хиральность, иерархические структуры, синергетика, радиационные процессы, эмерджентность, единство анализа живой и неживой природы.

DOI: 10.31857/S1028096022060139

ВВЕДЕНИЕ

На нынешнем этапе развития фундаментальных и прикладных исследований в области взаимодействия заряженных частиц и волновой радиации с различными материалами и радиационных процессов все больше проявляются тенденции, присущие современной физике в целом. Так, в последней трети XX в. в различных науках о строении вещества возник интерес к объектам совершенно нового типа и к процессам необычного типа, в них протекающих. Это отразилось в появлении соответствующих ключевых терминов: “нанотехнологии”, “фрактал”, “системы с низкой размерностью”, “хиральная симметрия”, “иерархическая структура” и “самоорганизация”. Вокруг этих понятий стали формироваться обширные области новых эффектов и явлений, которые отразились в соответствующих областях материаловедения. Но уже в начале XXI в. проявились новые тенденции — все большее перекрытие перечисленных выше областей. Например, возникли представления о нанофракталах, наносинергетике и так далее. Для всех этих перекры-

вающихся областей стали очень важными нелинейность свойств, открытость систем, сильная неравновесность. Характерной особенностью всех этих областей стало появление принципиально новых свойств, которые не наблюдались в прародителях (паттернах). Это обстоятельство оказалось отнюдь не редким исключением, а регулярным эффектом и получило название “эмерджентность”. Объективно возник вопрос о необходимости совершенствования или даже создания новой парадигмы, которая была бы способна стать базой не только естественных наук (физики, химии, биологии), но и гуманитарных.

В 1972 г. была опубликована работа Ф. Андерсона [1], в которой было выдвинуто положение о том, что “на каждом иерархическом уровне объекта сумма свойств оказывается больше комбинации составляющих”. Такие системы Андерсон назвал “сложными”, а парадигму, которой еще предстояло появиться, — сложностью. Необходимо отметить, что понятие сложности выдвигали и ранее, однако в качестве показателя индивидуальных наук — математики [2] (Колмогоров, Че-

тин) и химии [3] (Бончев). Однако можно говорить, что это понятие появилось относительно давно – многие авторы из принципиальных соображений считали биологию наукой о сложных неравновесных иерархических структурах, для функционирования которых требовались некоторые особые “биотонические” представления, которые, собственно, и приводили к неизбежности сложного [4]. Важно отметить, что и в натурфилософии определились два принципиально различных методологических подхода: “редукционизм”, традиционно развивавшийся с древнейших времен и означавший углубление знаний по мере дробления объекта на все более мелкие части, и “холизм”, который и стал базой для сложности [5]. Очень важны здесь результаты И. Пригожина и его школы по поиску “азбуки сложности”, характерной для всех наук холического типа [6].

Показателем того, что концепция сложности действительно имеет право на самостоятельное существование, является следующее: в ее рамках был обнаружен ряд фундаментальных эффектов, не укладывающихся в предыдущие методологические подходы, в частности, динамический хаос и сценарии его появления [7], уникальная чувствительность кинетики процессов к начальным условиям [8], а также самоорганизованная критичность, претендующая на всеобъемлющий закон природы [9, 10]. Совершенно закономерно, что такой общий подход мог бы быть весьма плодотворен и в такой области науки, как радиационная физика [11–14], причем как для живых, так и не живых объектов. Действительно, в серии работ [13, 15–19], касающихся самых разнообразных объектов, проявились закономерности, которые можно было бы отнести к сложности в радиационной физике. В этой связи представляет интерес их совместный анализ в рамках парадигмы сложности. Цель настоящей работы – продемонстрировать указанное единство.

СИНЕРГЕТИКА РАДИАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

Хотя фундаментальная радиационная физика [11–14] является надежной базой многих прикладных аспектов (например, при решении проблемы радиационных отказов полупроводниковой аппаратуры [14]), в последнее время появились опытные данные, интерпретация которых в привычных схемах оказывается затруднительной. Одним из таких впечатляющих событий последнего времени стала авария космического аппарата “Фобос-Грунт” [20]. Учитывая, что наиболее подробные данные о катастрофических последствиях радиационного воздействия представлены

именно для “Фобос-Грунт”, ниже приведем оценки для этой аварии. Как известно [15], космический аппарат был выведен на орбиту со средним радиусом $R = 250$ км 9 ноября 2011 г. и, совершив 1.7 витка, не ответил более на теле- и радиокomанды Земли. Вскоре, 15 января 2012 г., он сошел с орбиты и сгорел в атмосфере. По материалам работы комиссии [20] из двух заявленных версий аварии (первая – антропогенная гибель, вторая – радиационное повреждение полупроводниковой микросхемы WS512K32V20G24M тяжелыми заряженными частицами космического происхождения) более вероятной признана вторая версия. Она была проанализирована на базе существующих представлений радиационной физики [11–14], но этого оказалось недостаточно для понимания события. С большой степенью общности можно выделить две необычные для радиационной физики особенности, проявившиеся при аварии космического аппарата: аномально быстрый по времени первый отказ радиоэлектронной аппаратуры; перемежающийся характер ее выключения и включения, завершающийся полным отказом. Для объяснения этих странностей оказалось необходимым развить совершенно новый аспект радиационной физики твердого тела – радиационную синергетику [15–19].

Структура интегральных схем и характер их радиационной модификации

Современные интегральные схемы состоят из немалого числа элементов. Несмотря на это, с большой степенью общности можно считать, что причиной изменения основных характеристик являются изменения электронного спектра в запрещенных зонах и энергетического профиля границ этих зон [14, 21]. В свою очередь, физические явления, лежащие в основе подобной модификации, сводятся лишь к трем радиационным эффектам: дефектообразованию, радиационно-стимулированной диффузии и квазихимическим реакциям между дефектами [13]. Все эти эффекты могут быть вызваны возбуждениями в атомной и электронной подсистемах. Оценки эффективности базовых процессов и концентраций рожденных электронных и атомных возбуждений на основе существующих представлений современной радиационной физики твердого тела [11–14] не дают возможности объяснить особенности аварии космического аппарата “Фобос-Грунт” [15]. Эти оценки, использующие параметры радиационных поясов Земли [22], на наш взгляд, не зачеркивают вторую – радиационную – версию о причинах аварии космического аппарата, а лишь указывают на несостоятельность общепризнанных идей радиационной физики [23] относительно ситуации, сложившейся на космическом аппарате. Все необходимые оценки, касающиеся пара-

метров космической радиации, типа и концентрации дефектов, возникающих в условиях космического аппарата “Фобос-Грунт”, а также ряд других важных параметров приведены в [16, 19].

Радиационная синергетика

На наш взгляд, при радиационном воздействии на микросхемы космического аппарата “Фобос-Грунт” соединились два условия: сильная неравновесность, характерная для протонного облучения столь высоких энергий, и индивидуальные особенности примесно-дефектного состава, сформировавшиеся благодаря технологии производства данной микросхемы (например, возможности реализации между дефектами так называемых автокаталитических квазихимических реакций). Это типичная синергетическая ситуация, и она уже проявилась в ряде взаимодействий радиации с веществом [15–19]. Речь идет о том, что в синергетических системах возникают, во-первых, аномально большие флуктуации, не описываемые распределением Пуассона, и, во-вторых, система оказывается катастрофически чувствительной к этим флуктуациям. Рассмотрим две возможные схемы реализации этой идеи в событиях с космическим аппаратом “Фобос-Грунт”.

Флуктуации концентрации неконтролируемой примеси и аномально быстрый первый отказ прибора

В наиболее общем виде критическое поведение системы возможно при возникновении в ней некой концентрации дефектов, приводящей к критическим значениям параметров прибора. Пусть система сильно неравновесна из-за радиационного воздействия и в ней идут квазихимические реакции между несовершенствами j -типов. Если в систему с X компонентами реакций добавляется (подключается радиацией) еще один компонент Y (в малой концентрации), то вся совокупность реакции будет иной:

$$\begin{cases} dX_i/dt = F_i^e + \tilde{F}_i(\{X_j\}, Y, \epsilon) & (1) \\ dY/dt = \tilde{G}(\{X_j\}, Y, \epsilon). & (2) \end{cases}$$

Здесь F_i^e описывает радиационно-стимулированные i -компоненты, $\tilde{F}_i(\{X_j\})$ описывает квазихимические реакции внутри системы, ϵ – малый параметр, такой, что при $\epsilon \rightarrow 0$ система переходит в дорадиационное состояние. Оказывается [24, 25], если линеаризовать (1) и (2), учитывая малость флуктуаций δX_i и δY , а также $\epsilon \ll 1$, то характеристическое уравнение примет вид:

$$\epsilon \omega^{n+1} + a_n(\epsilon)\omega^n + \dots + a_1(\epsilon)\omega + a_0(\epsilon) = 0. \quad (3)$$

При малых ϵ из (3) получаем дополнительное решение:

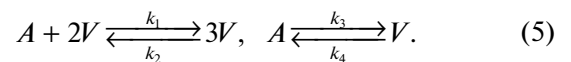
$$\omega_{n+1} \approx -a_n(\epsilon)/\epsilon. \quad (4)$$

Важно, что при $a_n(\epsilon) < 0$ и $\epsilon \rightarrow 0$ этот корень велик и положителен, что означает структурную неустойчивость системы (1) и (2) и свидетельствует об очень быстром росте во времени концентрации некоторых компонентов – дефектов. Это происходит тогда, когда новый компонент Y участвует в (1), (2) лишь с помощью автокаталитических реакций – так устроена \tilde{G}_i – некая функция со специальными свойствами [24]. Такова причина первой особенности динамики аварии космического аппарата “Фобос-Грунт”.

Отметим, что автокаталитические реакции реализуются отнюдь не всегда. Например, возможен такой вариант. Вблизи пары Френкеля, генерированной радиацией, оказывается вошедшая в образец (с помощью радиационно-стимулированной диффузии) примесь со свойствами сильного электрон-фононного взаимодействия (типа эффекта Яна–Теллера), которое включается электронными возбуждениями, также радиационного происхождения. Тогда, согласно концепции “слабой точки” [13], реализуется автокаталитическая реакция рождения вакансий (междоузлий): решетка + V + $P_p \rightarrow$ решетка + $2V$ + P_p + + междоузельный атом (вакансия).

Флуктуации параметров радиации и катастрофические дефектные процессы

В связи с тем, что при протонном облучении с $E_p \sim 10^9$ эВ рождаются изолированные и связанные пары Френкеля в области разупорядочения, а также электронные возбуждения, реальна ситуация, когда между изолированными и связанными дефектами (отметим их большую концентрацию A) имеют место электронно-стимулированные автокаталитические квазихимические реакции типа



Эти схемы соответствуют, например, такой физике: появление двух близко расположенных вакансий сильно деформирует локальную область кристалла, что делает возможным образование третьей вакансии.

Анализ этой системы в рамках синергетического мастер-уравнения [17, 18, 25, 26] приводит к стационарной вероятности генерации $P_s(X)$, где $X = V$ – число вакансий (междоузлий):

$$P_s(X) = P_s(0) \times \prod_{z=1}^X \{B[(z-1)(z-2) + P]/[z(z-1)(z-2) + Rz]\}. \quad (6)$$

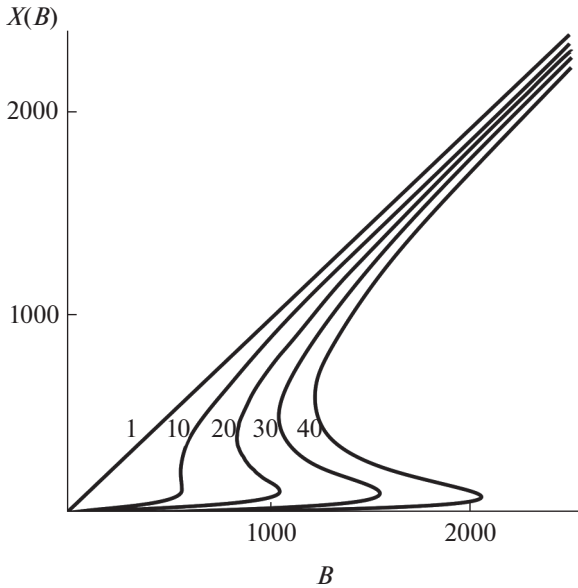


Рис. 1. Зависимость концентрации дефектов $X(B)$, экстремизирующей стационарное распределение вероятности $P_s(X)$ (6), от степени неравновесности B , определяемой радиационным воздействием. Возле каждой кривой указано отношение R/B , которое вычисляются по отношению констант скоростей реакций (5).

Здесь $B = \kappa_1 A / \kappa_2$; $P = \kappa_3 / \kappa_1$; $R = \kappa_4 / \kappa_2$. Экстремумы (6) дают связь между B и X :

$$B = X[(X-1)(X-2) + R] / [P + X(X-1)], \quad (7)$$

график которой имеет S-образный вид (рис. 1).

Очевидно, что при $R \neq P$ распределение $P_s(X)$ явно не пуассоновское и при больших B дает огромные флуктуации — это реализуется в условиях автокаталитичности и сильной радиационной неравновесности. Отметим, что по мере роста B смена режимов может быть “катастрофическая” и при небольших флуктуациях параметров радиации в окрестности бифуркации.

Переменяемость в дефектной системе и квазипериодичность отказов прибора

Наиболее загадочным явлением, сопровождающим аварию космического аппарата “Фобос-Грунт”, является квазипериодичность возвращения аппаратуры в рабочее состояние до момента окончательного прекращения теле- и радиосвязи. Это указывает на совершенно особую эволюцию дефектов в приборе, не встречавшуюся прежде. Построим простейшую модель, основываясь на синергетическом подходе. Обсудим кинетику “представительных” дефектов, вносящих рекомбинационные уровни в запрещенную зону. При использовании дискретного подхода [25] концен-

трация различных поколений этих дефектов может быть записана в виде:

$$N_{n+1} = f(N_n), \quad (8)$$

где n — номер поколения ($n = 0, 1, 2, \dots$).

Пусть процессы возникновения дефектов таковы: дефекты рождаются при воздействии радиации с интенсивностью I , и, кроме того, они генерируются при локализации двух дефектов вокруг примесей — катализатора (с концентрацией N_i). Физика последнего процесса следующая: катализатор должен быть центром притяжения основных дефектов и достаточно сильно деформировать решетку, так чтобы эта деформация “разрешала” рождение нового дефекта. Подобными свойствами обладают, например, примеси, демонстрирующие сильный эффект Яна–Теллера (например, азот в кремнии). Уничтожение же дефектов, предположим, идет через тройные столкновения, т.е. пропорционально N_n^3 , что физически может реализоваться либо через образование тройного дефекта $(N_n)_3$, либо путем рекомбинации за счет захвата трех межузельных атомов в области локализации трех дефектов N_n (если это вакансии).

Тогда уравнение (8) после приведения к безразмерному виду можно записать как:

$$X_{n+1} = \tilde{\epsilon} + X_n + uX_n^2 - gX_n^3. \quad (9)$$

Здесь $\tilde{\epsilon}$ пропорциональна I , u пропорциональна N_i , X_n — безразмерная концентрация “представительных” дефектов в n -поколении, g — некий положительный параметр [27].

Анализ выражения (9) на компьютере [27] показывает, что эволюция $\{X_n\}$ зависит от величин $\tilde{\epsilon}$, u , g . В рассматриваемой задаче все эти параметры положительны, и в этих условиях характерная диаграмма Ламерея имеет вид, представленный на рис. 2. Из этого рисунка видно, что в области $0 < X_n < X_{\max} \approx u(1 + \tilde{\epsilon}g^2/u^3)/g$ происходит монотонное накопление дефектов, тогда как в области $X_n \approx X_{\max}$ наблюдаются несколько резких скачков концентрации X_n . Это означает, что в системе дефектов возникает динамический хаос (в режиме переменяемости I -типа), в котором сосуществуют ламинарная фаза (монотонная часть) и турбулентная фаза (область скачков) (рис. 3).

Переходя к непрерывному описанию [25–28], из (9) получим:

$$dX/d\tau = \tilde{\epsilon} + uX^2 - gX^3, \quad (10)$$

что возможно при условии $(X_{n+1} - X_n)/X_n \ll 1$, τ — безразмерное время. При малых X можно пренебречь членом gX^3 , и интегрирование уравнения (10)

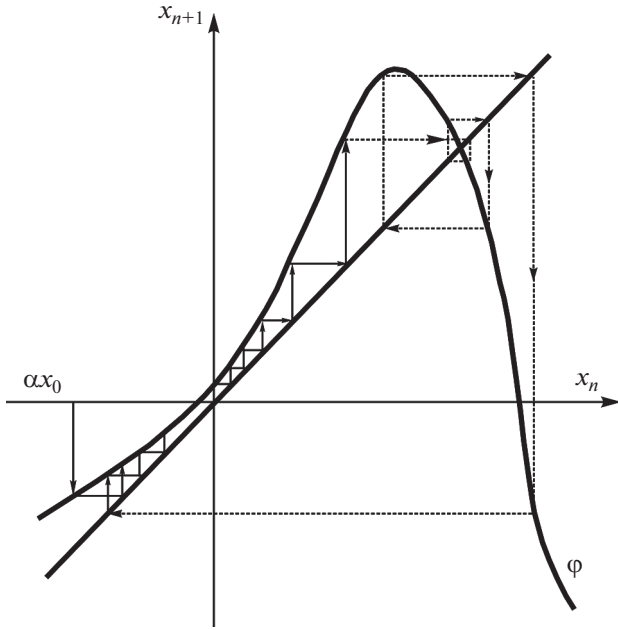


Рис. 2. Диаграмма Ламерея (9), демонстрирующая последовательное сочетание двух фаз: ламинарной (от αx_0 до области максимума перевернутой параболы) и турбулентной (область пересечения перевернутой параболы и прямой, проходящей через начало координат) [16, 17].

дает для длительности ламинарного участка выражение:

$$\tau(X_{out}, X_{in}) = 1/\sqrt{\tilde{\epsilon}u} [\arctg(X_{out}/\sqrt{\tilde{\epsilon}/u}) - \arctg(X_{in}/\sqrt{\tilde{\epsilon}/u})]. \quad (11)$$

Для средней длительности ламинарного участка из (11) имеем (в соответствии с формализмом динамического хаоса [26, 27]):

$$\langle \tau \rangle = 1/\sqrt{\tilde{\epsilon}u} \arctg(C/\sqrt{\tilde{\epsilon}/u}). \quad (12)$$

Здесь C близко к X_{max} (рис. 2). При $C/\sqrt{\tilde{\epsilon}/u} \gg 1$ получаем $\langle \tau \rangle = \pi/2\sqrt{\tilde{\epsilon}u}$.

В задаче величину $\langle \tau \rangle$ связываем со временем ламинарного накопления дефектов и, соответственно, монотонного ухудшения свойств материала прибора. По окончании $\langle \tau \rangle$ идут скачки концентрации X так, что прибор выходит из строя. Поскольку при накоплении дозы в образец “втягивается” примесь-катализатор N_i , то u растет, $\langle \tau \rangle$ уменьшается. Это приводит к ускорению начала турбулентной фазы в системе дефектов, вследствие чего прибор окончательно выходит из строя ($\langle \tau \rangle \rightarrow 0$). Отметим, что наиболее непонятный момент – временное возвращение прибора в рабочее состояние (т.е. к малым X_n) происходит именно в результате турбулентной фазы ($X_n \rightarrow X_{in}$) (рис. 2). Следует сказать, поскольку X_{in} случайна, можно ввести плотность вероятности $P(\tau)$ реализации ламинарного периода длительностью τ [27, 28]. Тогда вероятность нормальной работы прибора в течение времени τ_0 и более будет определяться как:

$$\Omega(\tau_0) = \int_{\tau_0}^{\infty} P(\tau) d\tau. \quad (13)$$

Здесь граничная величина τ_0 определяется из условия $\tau_0 = \tau(X_{out}^0, X_{in}^0)$ (11), где X_{out}^0 – предельная концентрация дефектов, при которой прибор еще может работать. Таким образом, величина

$$W(\tau_0) = 1 - \Omega(\tau_0) \quad (14)$$

является вероятностью отказа прибора в развиваемой в настоящей работе концепции синергетических радиационных процессов, что радикально отличается от общеизвестных [29].

Подводя итог разделу, можно констатировать, что если в полупроводниковой системе-приборе, подвергнутой сильному радиационному воздействию, происходят автокаталитические реакции между возбуждениями в атомной и электронной подсистемах, то возможны режимы синергетических, аномально больших флуктуаций парамет-

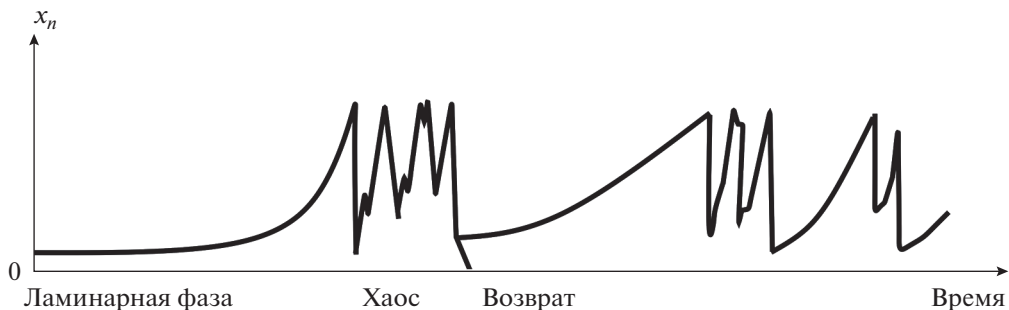


Рис. 3. Кинетика накопления дефектов в режиме перемежаемости, показывающая сосуществование ламинарных (гладких) и хаотических (зубчатых) фаз [16].

ров объектов, способные приводить к катастрофически быстрым и резким отказам, необъяснимым в терминах “среднего”. В ряде случаев отказы носят характер синергетической перемежаемости, что характерно для турбулентного режима. Все вместе взятое и могло наблюдаться в космическом аппарате “Фобос-Грунт” [15, 16].

Недавно возможность радиационно-стимулированной сегрегации, осуществляемой по сценарию перемежаемости, была предсказана в смешанном органо-неорганическом перовските (йод/бром) [30]. Вскоре новый эффект радиационной синергетики, родственной тому, что происходил в указанной выше интегральной схеме при аварии космического аппарата “Фобос-Грунт”, был экспериментально обнаружен при детальном исследовании деградации солнечных элементов на основе этого материала [31].

В принципе в настоящее время о реализации режима хаоса в виде перемежаемости в той или иной системе более или менее надежно можно судить по проявлению ряда качественных свойств, типа зависимости ряда величин от параметра. В рассматриваемом случае это среднее время τ и показатель степени в последнем члене при переменной X (9). Таким параметром могла бы быть и интенсивность облучения. В случае космического аппарата “Фобос-Грунт” это естественно требует повторяемости эксперимента, что иногда удается сделать лучше или хуже [28]. Однако именно в случае космического аппарата имеется дополнительная возможность: все общее время абсолютного выхода прибора из строя должно быть больше или равно времени вхождения (“подсасывания” радиацией) катализатора, прекращающего автокаталитические реакции между дефектами, описываемые уравнением (5). По-видимому, в натуральных экспериментах это время можно регулировать. На данном этапе имеет смысл судить о режиме перемежаемости в случае космического аппарата “Фобос-Грунт” по качественным характеристикам, которые в рамках существующих представлений [14] выглядят парадоксальными.

СЕЛЕКТИВНОЕ РАДИАЦИОННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ПОЛИМЕРЫ И ЕГО ВОВЛЕЧЕНИЕ В ДЕГРАДАЦИЮ АКТУАЛЬНЫХ ВИРУСОВ

В радиационной физике конденсированных сред установлено, что базовым механизмом радиационной деструкции таких объектов, как молекулярные цепи, является ионизационный оже-механизм, суть которого описывается как последовательность следующих процессов: ионизация глубокой оболочки многоэлектронного атома цепи (особенно K -оболочки) \rightarrow оже-каскад с вовлечением в него валентных электронов \rightarrow образо-

вание группы многозарядных положительных ионов \rightarrow распад этой нестабильной группы (“кулоновский взрыв”), идущий в конкуренции с электронной нейтрализацией (“заливанием” соседними электронами) \rightarrow стабилизация дефектной структуры (деструкция) [13]. Сечение такой (подпороговой) деструкции определяется выражением [32]:

$$\sigma_d = \int_Z \left\{ \sum_i \sigma_i \tilde{\alpha}_i(Z) \exp(-\tau_+/\tau_e(Z)) \right\} dZ, \quad (15)$$

$$\sigma_d = \sigma_k \alpha_A \exp(-\tau_+/\tau_e).$$

Здесь σ_k – сечение ионизации K -оболочки, α_A – вероятность образования многократного оже-заряда Z , $\gamma = \exp(-\tau_+/\tau_e)$ – вероятность распада (разлета) положительных ионов в конкуренции с нейтрализацией путем электронного “заливания”. Все особенности физико-химии материала сказываются на τ_e : для металлов $\tau_e \approx 10^{-16}$ с, для полупроводников $\tau_e \approx 5 \times 10^{-15}$ с; для диэлектриков $\tau_e \approx 10^{-13}$ с; поскольку $\tau_+ \approx 5 \times 10^{-14}$ с (оно унифицировано), $\sigma_d^{\text{мет}} \ll \sigma_d^{\text{полупр}} < \sigma_d^{\text{диэл}}$ [13, 14].

Первая часть формулы (15) представляет собой наиболее общее выражение для сечения оже-деструкции, учитывающее следующие факторы: сечение ионизации σ_i отражает внешнее экранирование валентными электронами, что дает возможность провести картирование начальной позиции ионизации фосфора на ДНК- и РНК-вирусе; величина $\tilde{\alpha}(Z)$ учитывает эффект встряски, увеличивающий конечный оже-заряд; зависимость $\gamma(Z)$ позволяет весьма тонко учесть различие в эффекте конкретного распада нестабильного состояния в зависимости от величины Z . Каждый из этих эффектов реализуется при выраженной нелинейности процессов, так что общий эффект весьма показателен для концепции сложности.

Роль деформации биополимеров

Вопросы деформации полимеров рассматривали в [33, 34], где была специфицирована роль σ - и π -электронов (для проблемы τ_e). Однако именно в случае биополимеров возникают новые аспекты – для этих объектов в особых условиях (в клетках, в клеточных органеллах) необходимо учесть деформированные конформации и гетероатомность мономеров биополимеров [35, 36]. Обсудим эти аспекты в рамках теории радиационной физики конденсированных сред (т.е. изменения σ_d), дополнив тем самым стандартную феноменологию радиобиологии (“принцип попадания и мишени” Краутера, Тимофеева–Резовского и других [37]).

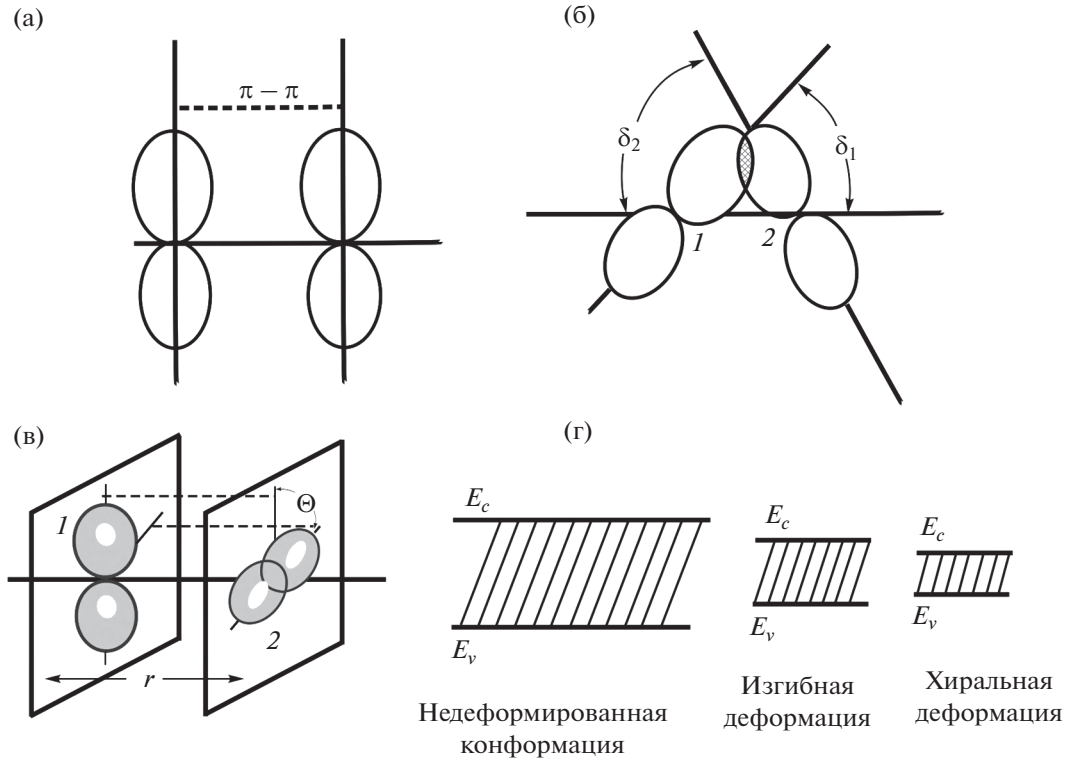


Рис. 4. Схема мономеров: а – недеформированная конформация; б – изгибная деформация; в – хиральная деформация; г – схематическая деформация разрешенной зоны (E_c – дно зоны проводимости, E_v – потолок валентной зоны). Обозначены связи $\pi-\pi$. В плоскостях 1 и 2 находятся соседние атомы мономера, δ_1 и δ_2 – углы наклона осей соседних орбиталей (1 и 2) к оси локального участка цепи, θ – угол хирального закручивания (спиральности).

В самом общем виде локальная деформация (изгиб и скручивание), описываемая углами δ и θ соответственно (рис. 4), приводит к измененным интегралам перекрытия S' :

$$S' = S_{\sigma-\sigma} (\cos\delta)^2 + S_{\pi-\pi} (\sin\delta)^2 \cos\theta. \quad (16)$$

Измененная величина S' ведет к изменению интегралов переноса (β'):

$$\beta'/\beta = [S'/(1+S')]/[S/(1+S)] \approx S'/S. \quad (17)$$

Соответственно, после внесения многократного положительного заряда в валентную зону его время “оседлой” жизни τ'_e также меняется:

$$\tau'_e/\tau_e = (\hbar/\Delta E'_v)/(\hbar/\Delta E_v) \approx S'/S. \quad (18)$$

С учетом (15) и (17) получим отношение сечений деструкции для деформированных и недеформированных вариантов:

$$\gamma(\delta, \theta) = \left[\sigma'_d/\sigma_d \right] \approx \left\{ \exp[-\tau_+/ \tau_e] \right\}^{S'/S}. \quad (19)$$

Уравнение (19) имеет очень важные частные случаи:

$\delta = 0$; $\theta \neq 0$, что дает $d\sigma_d/d\theta > 0$ (хиральная конформация),

$\delta \neq 0$; $\theta = 0$, что дает $d\sigma_d/d\theta \leq 0$ (изгибная конформация, знак этой величины зависит от исходного типа связи: $\sigma-\sigma$ или $\pi-\pi$).

Роль гетерогенных мономеров

Исследования Ф. Андерсона [35, 36] показали, что присутствие мономеров различных типов в полимере приводит к частичной (или полной) локализации электронов при их движении вдоль цепи, что можно моделировать набором “электронных озерц” (или “эллипсоидальных капель”) вдоль цепи, а также изменять спектр электронных состояний, сочетая зонные состояния с их глубокими хвостами в электронных щелях. Это ведет к трем следствиям: изменяется расположение по энергии высшей занятой и не связывающей молекулярных орбиталей; изменяется вероятность оже-переходов α_A , которая неодинакова для зонных и локализованных состояний; резко изменяется величина τ_e – время “оседлой” жизни дырок, чувствительное к степени их локализации.

Здесь следует выделить наиболее общие результаты. Чем ниже расположена высшая занятая молекулярная орбиталь, тем больше вероятность

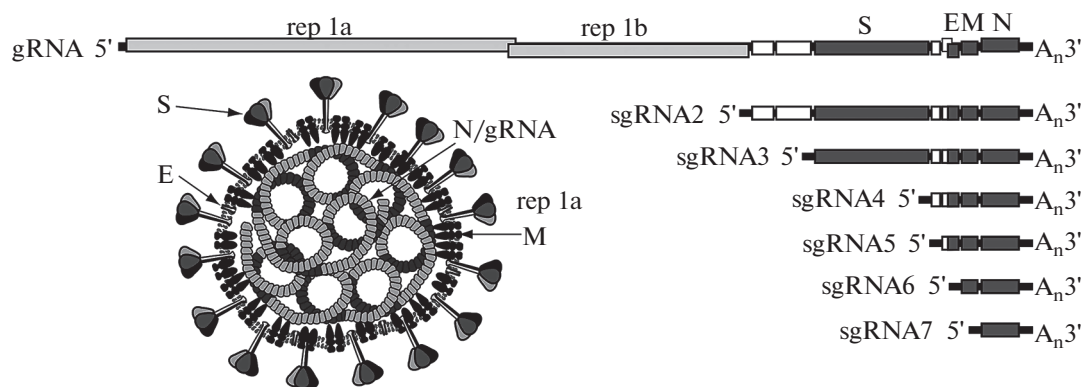


Рис. 5. Схема поперечного сечения вируса SARS coronavirus (вызывающего COVID-19): выраженная деформация РНК, покрытая *N*-протеином, должна обеспечивать повышенную эффективность оже-деструкции макромолекулы наследственности. Справа приведены элементы генома SARS-CoV-2.

оже-переходов (α_A возрастает). Моделируя локализованные состояния электронными каплями (например, по теории Ми [38]), можно оценить τ_e как $1/\omega_{pl}$, где pl означает плазмон, и это близко к случаю металлов. Таким образом, эти области обладают большей радиационной стойкостью. Надо иметь в виду, что локусы молекул ДНК, РНК, несущие большую информацию, соответствуют локализованным состояниям. Последние два результата позволяют уточнить объект ионизационной атаки (чем больше информативность локуса, тем больше τ_e , тем больше эффективность его деструкции).

Проблема селективного разрушения локусов ДНК и РНК

В радиационной генной инженерии, а также микробиологии желателно осуществлять направленное локальное разрушение локусов молекул наследственности методом оже-деструкции. Рассмотрим этот вопрос на примере борьбы с вирусом SARS-CoV-2 (рис. 5).

Применение к любым объектам прежде всего связано с необходимостью выделить слабое, но основное звено взаимодействия вируса со здоровой клеткой (наподобие того, как механизм ключ–замок на ВИЧ) и определить тот локус молекулы наследственности вируса, который ответствен за указанную функцию взаимодействия (как локус *spv* для ВИЧ). Уже имеется определенная информация и для COVID-19 [39–41]: из всех 30000 нуклеотидных оснований, кодирующих 10 белков вирусов SARS, особенно важно знать локус, кодирующий белок SP, который взаимодействует с белком CD 147, фильтрующим проникающее в клетку человека. Зная размер требуемого локуса РНК (мишени), можно на основе радиологического подхода Кроутера, Циммера, Тимофеева–Ресовского [37] (попадание–ми-

шень) полностью описать зависимость эффект–доза.

Радиационно-биологический анализ деградации вирусов

Полученная с помощью микроскопического подхода величина σ_d позволяет перевести классический подход – метод “попадания и мишени” [37] – на совершенно новый уровень. Обсудим такой алгоритм применительно к модельному вирусу. Интересуясь повреждениями (с помощью ионизации *K*-оболочки *P*) только отдельного локуса, ответственного, например, за механизм ключ–замок, положим, что в этом локусе достаточно ионизировать $\tilde{n}_p = n_p^0 L$ – число ионов P^- (здесь n_p^0 – погонная плотность ионов фосфора вдоль РНК (ДНК), L – длина РНК (ДНК) в локусе).

Тогда в результате смешивания исходных вирусов (число N_0) доля (теоретическая) инактивированных вирусов (т.е. с разрушенным локусом) будет:

$$\gamma_T = 1 - N/N_0 = 1 - \exp(-\sigma_d D) \sum_{k=0}^{\tilde{n}_p-1} \frac{1}{k!} (\sigma_d D)^k. \quad (20)$$

Здесь N – число неповрежденных вирусов, D – доза облучения. Дозовая зависимость оставшихся необезвреженных вирусов показана на рис. 6. Сравнимая зависимость $1 - \gamma_T(D)$ с экспериментом, легко найти минимальное число актов ионизации *K*-оболочки, повреждающих нужный локус. Отметим, что без предварительного знания σ_d сравнение γ_T с $\gamma_{\text{экср}}$ дает неоднозначную двухпараметрическую задачу нахождения σ_d и \tilde{n}_p .

Обсудим теперь случай коронавируса SARS-CoV-2. В настоящий момент детально известен его геном [39–41]. Как показано выше, значи-

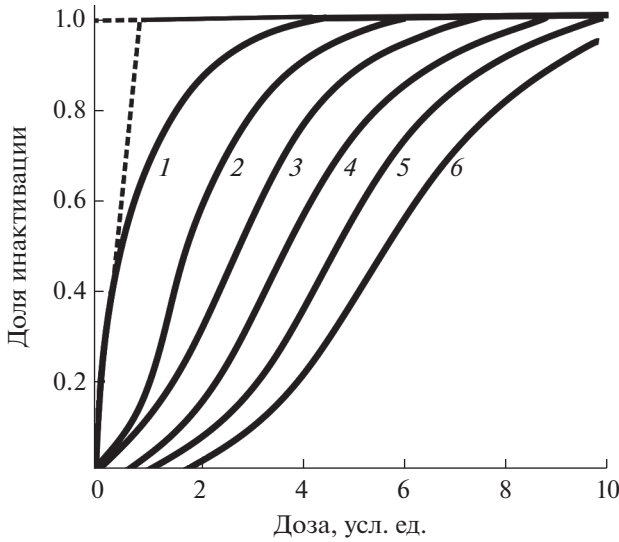


Рис. 6. Теоретические кривые выживаемости объектов, инактивируемых в результате нескольких попаданий. Номера кривых соответствуют числу попаданий, необходимых для инактивации объекта.

тельные деформации (изгибы, кручение) резко увеличивают σ_d , делая позиции вдоль нуклеиновой кислоты “горячей точкой”, особо подверженными оже-деструкции по сравнению со “средним значением” $\langle \sigma_d \rangle$, т.е. $\sigma_d \gg \langle \sigma_d \rangle$. Двигаясь вдоль РНК, можно совершить картирование всех “горячих точек”, через них выделить все группы ионов P^- , наиболее эффективно действующих в результате ионизации K -оболочки, разрушая свойства коронавируса. Если нас интересует радиационное выключение всего набора вредоносных воздействий коронавируса, то (с учетом

иерархической структуры вируса) дозовая зависимость доли поражения всех m -мишеней будет иметь вид [37]:

$$N^+ / N_0 = \prod_{i=1}^m (1 - B_i), \tag{21}$$

$$B_i = \exp(-\sigma_d^i D) \sum_{k=0}^{\tilde{n}_p-1} \frac{1}{k!} (\sigma_d^i D)^k.$$

При этом каждая мишень — это свой локус, в каждом локусе имеется n_i активных ионов P^- (в результате ионизации K -оболочки). Из формулы (21) видно, насколько сложным будет выражение для общей дозы повреждения всей РНК и насколько важно знание предварительной теоретической оценки всех $\{\sigma_d^i\}$.

Теперь отметим, что именно радиационный метод деградации вирусов (в частности, и особенно COVID-19) занимает свою, ничем иным не реализуемую нишу в современной медицине. Как известно, дополнительное заражение онкологических больных COVID-19 резко ухудшает их состояние и затрудняет лечение. Между тем, в принципе, возможен такой подход: если параметры облучения, требуемого регламентом при воздействии на метастазы, согласуются с параметрами радиационной деградации вируса COVID-19 с помощью рентгеновского излучения, то вполне можно рассчитывать на пользу параллельного действия излучения на таких онкологических больных за счет одновременной гибели как метастазов, так и вирусов.

Подводя итог, выделим следующие наиболее важные позиции. Комбинирование локальной деформации биополимера (рис. 7) с особенностями

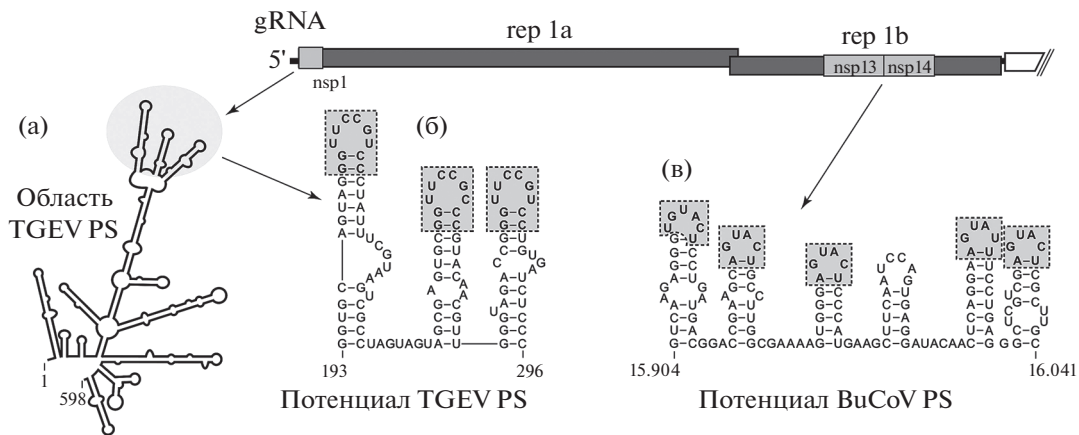


Рис. 7. Различные чувствительные позиции коронавируса. Показана модульная архитектура (а) и соответствующие модулям макромолекулярные конфигурации (б) и (в), включающие шпильки и петли (сверху справа — схема генома коронавируса, типичная для вируса МНУ). Всем этим конфигурациям соответствуют конформационные единицы, сложность которых радикальным образом увеличивает сечение деструкции биополимера — РНК-носителя наследственности.

ми его элементного состава сильно усиливает его оже-деструкцию, увеличивая ее вероятность в 1000 раз [42, 43]. Именно гетероструктура полимера позволяет осуществить селективный отбор места локальной оже-деструкции [44]. Можно выполнить картирование последовательности деформированных участков РНК-вируса. В совокупности с вышесказанным методы медицинской нанотехнологии [45] позволяют снизить общий радиационный стресс на “здоровое окружение организма” (в частности, понижая дозы рентгеновского облучения для инактивации вируса SARS в 1000 раз [42]). Механизм гигантского понижения дозы (до долей грея), предсказанный для действия рентгеновских лучей [42–44], по-видимому, лежит в основе различных стадий подавления ковид-пневмонии рентгеновскими лучами, экспериментально обнаруженного во многих странах Запада [46]. Эта прямая инактивация вируса, возможно, дополнит каналы борьбы с пневмониями, предложенные еще в доковидный период [47].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанные выше основные положения концепции сложности и приведенные примеры (как и многие другие) позволяют перечислить главные условия реализации этой парадигмы: фрактальный порядок, иерархичность системы, особая роль пониженных размеров и размерностей, хиральные свойства – все это в условиях сильной неравновесности усиливает нелинейные эффекты самоорганизующихся систем. Такая унификация причин большого числа эффектов позволит выделить группы этих эффектов в новые подразделы науки о веществе: радиационную физику, химию и биологию, в частности радиационную синергетику, нанофизику, физику фракталов и другие науки. Следует, однако, отметить, специфическую новизну такого разделения – в один класс естественно попадают радиационные эффекты в живой и неживой природе. Это вселяет новые надежды на то, что именно в сложности есть возможный путь ко второму великому объединению законов живой и неживой природы, причем посредством участия радиации различных видов, которой всегда отводилась особая роль.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-12-00392). В связи с тем, что область науки, которой посвящена статья, новая и комбинированная, в ее разработке участвовали многие сотрудники, которым авторы выражают особую благодарность: д. ф. м. н. С.Е. Максимуму, к. ф. м. н. Ю. Кузнецовой, к. ф. м. н. А. Кирякову, Ф. Искандаровой, Н.А. Кулагиной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson P.W.* // Science. 1977. V. 177. P. 393.
2. *Kolmogorov A.N.* // Problems in Information Transmission. 1965. V. 1. P. 1.
3. *Bonchev D.* // Theochem. 1989. V. 185. P. 155.
4. *Волькенштейн М.В.* Молекулярная биофизика. М.: Наука, 1975. 616 с.
5. *Bonchev D., Seitz W.A.* // Concepts in Chemistry: Contemporary Challenge. / Ed. Rouvray D.H. Taunton: Research Studies Press, 1996. P. 353.
6. *Николис Г., Пригожин И.* Познание сложного. М.: УРСС, 2008. 352 с.
7. *Шустер Г.* Детерминированный хаос. М.: Мир, 1988. 240 с.
8. *Чернавский Д.С.* Синергетика и информация. М.: УРСС, 2017. 204 с.
9. *Бак П.* Как работает природа. М.: УРСС, 2013. 276 с.
10. *Малинецкий Г.Г.* // Как работает природа. М.: УРСС, 2013. С. 15.
11. *Itoh N., Stoneham A.M.* Materials Modification by Electronic Excitation. Cambridge: Univ. Pres., 2001. 520 p.
12. *Parilis E., Kishinevskiy L., Turaev N.* Atomic Collisions on Solid Surfaces. Amsterdam–London–N.Y.–Tokyo: Elsevier, 1993. 664 p.
13. *Оксенгендлер Б.Л., Тураева Н.Н.* Радиационная физика конденсированных сред. Т. 1. Концепции. Ташкент: Фан, 2006. 136 с.
14. *Коршунов Ф.П., Гатальский Г.В., Иванов Г.М.* Радиационные эффекты в полупроводниковых приборах. Минск: Наука и техника, 1978. 232 с.
15. *Oksengendler B.L., Maksimov S.E., Turaeva N.N., Djurabekova F.G.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2014. V. 326. P. 45.
16. *Максимов С.Е., Оксенгендлер Б.Л., Тураев Н.Ю.* // Докл. акад. наук Республики Узбекистан. 2011. № 6. P. 24.
17. *Максимов С.Е., Оксенгендлер Б.Л., Тураев Н.Ю.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 4. P. 4.
18. *Оксенгендлер Б.Л., Максимов С.Е., Тураева Н.Н., Тураев Н.Ю.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 6. P. 60.
19. *Оксенгендлер Б.Л., Максимов С.Е., Тураев Н.Ю.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 3. P. 101.
20. <http://ru.wikipedia.org/>
21. *Майнер Р., Кеймикс Т.* // Элементы интегральных схем. М.: Мир, 1989. 630 с.
22. *Физический энциклопедический словарь* // М.: Советская энциклопедия, 1984. С. 944.
23. *Винецкий В.Л., Холодарь Г.А.* Радиационная физика полупроводников. Киев: Наукова думка, 1979. 336 с.
24. *Prigogine I., Nicolis C., Babloyantz A.* // Phys. Today. 1972. V. 25. № 12. P. 38.
25. *Haken H.* Advanced Synergetics. Berlin–Heidelberg–N.Y.–Tokyo: Springer–Verlag, 1983. 356 p.
26. *Matheson I., Wallis D., Gardine C.* // J. Stat. Phys. 1975. V. 12. P. 21.

27. *Шустер Г.* Детерминированный хаос. М.: Мир, 1988. 237 с.
28. *Берже П., Помо И., Видаль К.* Порядок в хаосе. М.: Мир, 1991. 368 с.
29. *Вавилов В.С., Горин Б.М., Данилин Б.М.* Радиационные методы в твердотельной электронике. М.: Радио и связь, 1990. 184 с.
30. *Oksengendler B.L., Turaeva N.N.* // Appl. Sol. En. 2018. V. 5. P. 318. <https://doi.org/10.3103/S0003701X1805019>
31. *Bischak C.G., Wong A.B.* // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9. P. 3998.
32. *Юнусов М.С., Абдурахманова С.Н., Оксенгендлер Б.Л. и др.* Физические свойства облученного кремния. Ташкент: Фан, 1987. 148 с.
33. *Yunusov M.S., Zaikovskaya M.A., Oksengendler B.L.* // Phys. Stat. Sol. A. 1976. V. 35. P. K145.
34. *Turaeva N.N., Oksengendler B.L., Ruban I.N.* // Dokl. Chem. 2002. V. 387. № 1–3. P. 302.
35. *Anderson Ph.* // Phys. Rev. 1958. V. 109. P. 1492.
36. *Займан Дж.* Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. 592 с.
37. *Кудряшов Ю.Б.* Радиационная биофизика (ионизирующие излучения) / Ред. Мазурик В.К., Ломанов М.Ф. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. 448 с.
38. *Mie G.* // Ann.Phys. 1908. V. 25. P. 377.
39. *Paul S.* // Virology. 2019. V. 537. P. 198. <https://doi.org/10.1016/j.virol.2019.08.031>
40. *Zhang T., Zhang Q., Tian J.-H., Xing J.-F.* // MRS Commun. 2020. V. 8. № 2. P. 303. <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.49>
41. *Lan J., Ge J., Yu J. et al.* // Nature. 2020. V. 581. P. 215. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2180-5>
42. *Оксенгендлер Б.Л., Тураев Н.Ю., Тураева Н.Н., Сулейманов С.Х., Аширметов А.Х., Искандарова Ф.* // Докл. акад. наук Узбекистана. 2020. № 3. С. 43.
43. *Оксенгендлер Б.Л., Сулейманов С.Х., Аширметов А.Х., Тураева Н.Н., Зацепин А.Ф.* Селективное радиационное воздействие на полимеры и его применение к деградации актуальных вирусов // Тр. XXX Международн. конф. “Радиационная физика твердого тела”, Севастополь. 2020. С. 457.
44. *Оксенгендлер Б.Л., Тураева Н.Н., Никифорова Н.Н., Искандарова Ф.* // Актуальные вопросы биологической физики химии. 2020. Т. 5. № 4. С. 571.
45. *Letfullin R.R., George T.F.* Computational Nanomedicine and Nanotechnology: Lectures with Computer Practicums. Springer, 2016. 697 p.
46. *Metcalfe P.E.* // Phys. Engin. Sci. Med. 2020. V. 43. P. 761. <https://doi.org/10.1007/s13246-020-00915-x>
47. *Calabrese E.J., Dhawan G.* // Yale J. Biol. Med. 2013. V. 86. № 4. P. 555.

The Concept of “Complexity” in Radiation Physics

B. L. Oksengendler^{1, 2, 4, *}, A. F. Zatsepin², A. Kh. Ashirmetov⁴, N. N. Turaeva³, S. Kh. Suleimanov⁴, N. N. Nikiforova¹, Kh. B. Ashurov¹

¹*Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, 100125 Uzbekistan*

²*Physics and Technology Institute of the Ural Federal University, Yekaterinburg, 620078 Russia*

³*Webster University, USA, East Lockwood Avenue, 470. St. Louis, MO 63119-3141 USA*

⁴*Institute of Materials Science, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, 100084 Uzbekistan*

*e-mail: oksengendlerbl@yandex.ru

The concept of “complexity” is considered in relation to radiation processes in a condensed matter. It is shown that a combination of such properties as nanoscale, fractality, low dimension, chirality, and hierarchy in combination with strong nonequilibrium create conditions for the manifestation of unusual “emergent” radiation effects (radiation synergetics, gigantic dose reduction of threshold radiation effects, etc.). Examples of radiation effects in living and inanimate systems, interpreted within the framework of the concept of “complexity”, are presented. An overview of both previously obtained and new results of the authors is presented.

Keywords: complexity, nanoobjects, fractals, low dimension, chirality, hierarchical structures, synergetics, radiation processes, emergence, unity of analysis of living and inanimate nature.

УДК 621.38:539.1

РОЛЬ ТЕМПЕРАТУРЫ В РАДИАЦИОННОМ ПОВРЕЖДЕНИИ КАРБИД-КРЕМНИЕВЫХ ДИОДОВ ЗАРЯЖЕННЫМИ ЧАСТИЦАМИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

© 2022 г. В. В. Козловский^{a, *}, А. Э. Васильев^{a, **}, А. А. Лебедев^{b, ***},
А. М. Стрельчук^{b, ****}, М. Е. Левинштейн^{b, *****}

^aСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, 195251 Россия

^bФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: kozlovski@physics.spbstu.ru

**e-mail: electronych@mail.ru

***e-mail: shura.lebe@mail.ioffe.ru

****e-mail: Anatoly.strelchuk@mail.ioffe.ru

*****e-mail: melev@nimis.ioffe.ru

Поступила в редакцию 23.10.2021 г.

После доработки 10.12.2021 г.

Принята к публикации 25.12.2021 г.

Впервые проведено сравнительное исследование влияния электронного и протонного облучения при температуре 20–500°C на характеристики полупроводниковых приборов на основе карбида кремния – коммерческих высоковольтных диодов Шоттки 4H-SiC. Диоды облучали протонами с энергией 15 МэВ и электронами с энергией 0.9 МэВ. Установлено, что наиболее чувствительным к облучению параметром, определяющим радиационную стойкость приборов, является омическое сопротивление базы, монотонно возрастающее с дозой облучения D . Показано, что при низкотемпературном (“холодном”) облучении эффективность компенсации полупроводника протонным облучением примерно в 400 раз превосходит эффективность облучения электронами. При “горячем” (высокотемпературном) облучении радиационная стойкость диодов в несколько раз превышает стойкость диодов при “холодном” облучении. С ростом температуры облучения уменьшается скорость образования глубоких центров в верхней половине запрещенной зоны карбида кремния.

Ключевые слова: протоны, электроны, карбид кремния, диод Шоттки, радиационные дефекты, температура облучения, пара Френкеля.

DOI: 10.31857/S1028096022060097

ВВЕДЕНИЕ

Перспективы полупроводниковой электроники в значительной степени связаны с освоением широкозонных материалов [1–4], в частности карбида кремния SiC [1–3]. В последние два десятилетия достигнуты значительные успехи в создании методом газовой эпитаксии высококачественных слоев политипа 4H-SiC [3]. На рубеже веков было достигнуто существенное улучшение характеристик высоковольтных силовых и высокотемпературных приборов на основе 4H-SiC, что позволяет успешно заменять ими аналогичные приборы на базе кремния [1, 2]. Основное преимущество приборов на основе SiC по сравнению с приборами на основе Si заключается, в частности, в более высокой радиационной стойкости и в возможности функционирования при

более высоких температурах. В последнее время проведена большая работа по изучению влияния облучения заряженных частиц различных видов на приборы на основе SiC. В подавляющем большинстве опубликованных работ облучение проводили при комнатной температуре (“холодное” облучение). Влияние облучения электронами при комнатной температуре на свойства высоковольтных диодов Шоттки 4H-SiC исследовали во многих работах (например, [5–12]). Влияние облучения протонами при комнатной температуре изучали в [13–18]. Однако, насколько нам известно, влияние высокотемпературного облучения на свойства приборов на основе SiC до сих пор остается практически неисследованным.

Между тем возможность использования этих приборов при высоких температурах во многом

зависит от их устойчивости к различным видам высокотемпературного облучения. Особенно высокие требования относительно радиационной стойкости предъявляются к приборам и оборудованию, предназначенным для работы при разгрузке отработанного топлива ядерных реакторов и для работы в космических условиях [19]. Два года назад авторами были начаты работы по изучению радиационной стойкости приборов на основе SiC при повышенных температурах. В двух опубликованных ранее работах изучали влияние только горячего протонного облучения [20, 21] и в одной работе – только горячего электронного облучения [22].

В настоящей работе представлены результаты сравнительного исследования радиационной стойкости выпрямительных диодов нескольких типов на основе SiC с напряжениями пробоя 1–2 кВ к двум видам облучения заряженными частицами (электронному и протонному), выполненного при температурах в диапазоне 20–500°C.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследовали коммерческие диоды Шоттки (Schottky Barrier Diode – SBD) трех видов на основе слабо легированных слоев карбида кремния политипа 4H проводимости n -типа, рассчитанных на обратное напряжение 600, 1200 и 1700 В производства компании Cree [23]. Диоды различались уровнем легирования базового слоя: концентрация некомпенсированных доноров $N_d - N_a$ до облучения составляла $\sim(6-7) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в SBD-600, $\sim(4-5) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в SBD-1200 и $\sim 3.5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в интегрированных диодах Шоттки JBS-1700 (JBS – Junction Barrier Schottky). Облучение электронами с энергией 0.9 МэВ проводили на ускорителе РТЭ-1В, облучение протонами с энергией 15 МэВ – на циклотроне МГЦ-20 [24]. Как при электронном, так и при протонном облучении дефекты вводили практически равномерно по всему объему не только слабо легированного слоя, но и подложки, толщины которых (~ 10 и ~ 300 мкм соответственно) во всех случаях были значительно меньше длины пробега электронов и протонов (более 1 мм). Для высокотемпературного облучения были созданы специальные мишенные камеры. Эти камеры позволяли проводить облучение электронами на воздухе, а протонами – в вакууме в диапазоне температур от комнатной до 800°C. Точность поддержания температуры образца при облучении $\pm 5^\circ$. Скорость нагрева составляла 0.5 град./с, скорость охлаждения 0.25 град./с.

В ходе исследований измеряли вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики. По вольт-фарадным характеристикам определяли концентрацию некомпенсированных доноров. Для облучения отбирали диоды, характеризую-

щиеся близкой к идеальной характеристикой $I-V$ при прямом смещении, а именно экспоненциальной (до области влияния последовательного сопротивления диода), прямой вольт-амперной характеристикой, описываемой стандартным уравнением $I = I_0 \exp(qU/\beta kT)$ с коэффициентом идеальности $\beta \approx 1.02-1.04$ и $I_0 \sim 10^{-13}-10^{-12}$ А. Здесь q – элементарный заряд, k – постоянная Больцмана. Вольт-амперные ($I-V$) и вольт-фарадные ($C-V$) характеристики измеряли при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Облучение при комнатной температуре

Эксперимент показывает, что облучение во всем исследованном температурном диапазоне весьма слабо влияет на зависимость прямого тока от напряжения на экспоненциальном участке вольт-амперной характеристики. В области больших прямых смещений облучение приводит к существенному возрастанию сопротивления диода. В этом случае большая часть приложенного напряжения падает на базе прибора (квазилинейные вольт-амперные характеристики). На рис. 1 показано влияние электронного и протонного облучения при комнатной температуре на прямые вольт-амперные характеристики трех структур: SBD-600, SBD-1200 и JBS-1700. Главное изменение наблюдается на линейном участке. Резко увеличивается сопротивление диодов. Если в необлученных структурах сопротивление составляет от 0.1 до 0.3 Ом, то после облучения оно возрастает на порядок. Для сравнения эффективностей двух видов облучений методически подбирали эквивалентные дозы, приводящие к одинаковой степени компенсации диодов. Согласно данным, приведенным на рис. 1, одинаковый уровень компенсации может быть получен, если использовать дозы электронного облучения, превосходящие дозы протонного облучения примерно в 300–500 раз. Как правило, скорость удаления носителей заряда из зоны проводимости (η_e) при облучении определяется простым выражением:

$$\eta_e = (n_0 - n)/D, \quad (1)$$

где n_0 и n – концентрации носителей заряда до и после облучения, D – доза облучения. Введение параметра η_e предполагает линейную зависимость функции $n(D)$. Обычно такая зависимость соблюдается вплоть до уменьшения исходной концентрации n_0 на порядок. Экспериментальные результаты показывают, что, например, диоды SBD-1200 при облучении протонами увеличивают свое сопротивление на порядок (до 3.3 Ом) при дозе $5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Поскольку значение n_0 для этих диодов составляет $\sim 4.5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, по формуле (1) получим скорость удаления порядка

80 см^{-1} . Для тех же диодов доза электронного облучения, приводящая к увеличению сопротивления на порядок, $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Таким образом, скорость удаления, рассчитанная по формуле (1), составит $\sim 0.2 \text{ см}^{-1}$. С учетом линейности функции $n(D)$ отношение эффективности двух видов облучения — около 400. Теперь оценим, насколько линейна функция $n(D)$. При протонном облучении доза, при которой сопротивление диодов SBD-1200 увеличивается всего в два раза, составляет $1.5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$. В этом случае скорость удаления носителей заряда, рассчитанная по формуле (1), 150 см^{-1} , т.е. почти в два раза больше, чем в случае сильно облученных образцов. Такая нелинейность вводит ограничение на использование параметра η_e и формулы (1). Параметр η_e при облучении полупроводников допустимо вводить только при степени компенсации не выше 50%. Эксперименты, выполненные на двух других структурах SBD-600 и JBS-1700, показали, что при малых дозах протонного облучения значения η_e аналогичны. При малых дозах электронного облучения величины η_e для всех исследуемых структур превышают значения η_e при значительных дозах облучения более чем в два раза и составляют $0.4\text{--}0.5 \text{ см}^{-1}$. Такие значения η_e в два—три раза превосходят значения, полученные во многих работах исходя не из вольт-амперных, а из вольт-фарадных характеристик диодов [5, 7, 11, 13, 18].

Полученные значения приведены в табл. 1. Остановимся на их различии подробнее. При измерении вольт-амперной характеристики определяется именно концентрация носителей заряда (концентрация электронов в зоне проводимости). Емкостные измерения определяют концентрацию некомпенсированных доноров в области пространственного заряда полупроводника. Скорость уменьшения концентрации некомпенсированных доноров η_D , определяется по той же формуле (1), в которую вместо концентраций носителей заряда подставляют концентрации некомпенсированных доноров до (N_0) и после облучения (N). Различие в полученных значениях η_e и η_D свидетельствует в пользу модели радиационного дефектообразования, основанной на сложном спектре вводимых радиационных дефектов. Невозможно, как считали ранее, обойтись одним радиационным дефектом (как правило, в подрешетке углерода), создающим глубокий акцепторный уровень в запрещенной зоне полупроводника. Необходимо допустить образование нескольких глубоких центров, играющих большую роль при сильной компенсации проводимости материала. В перспективе весьма желательно изучить раздельное введение акцепторов и доноров при облучении, например, с помощью различных ме-

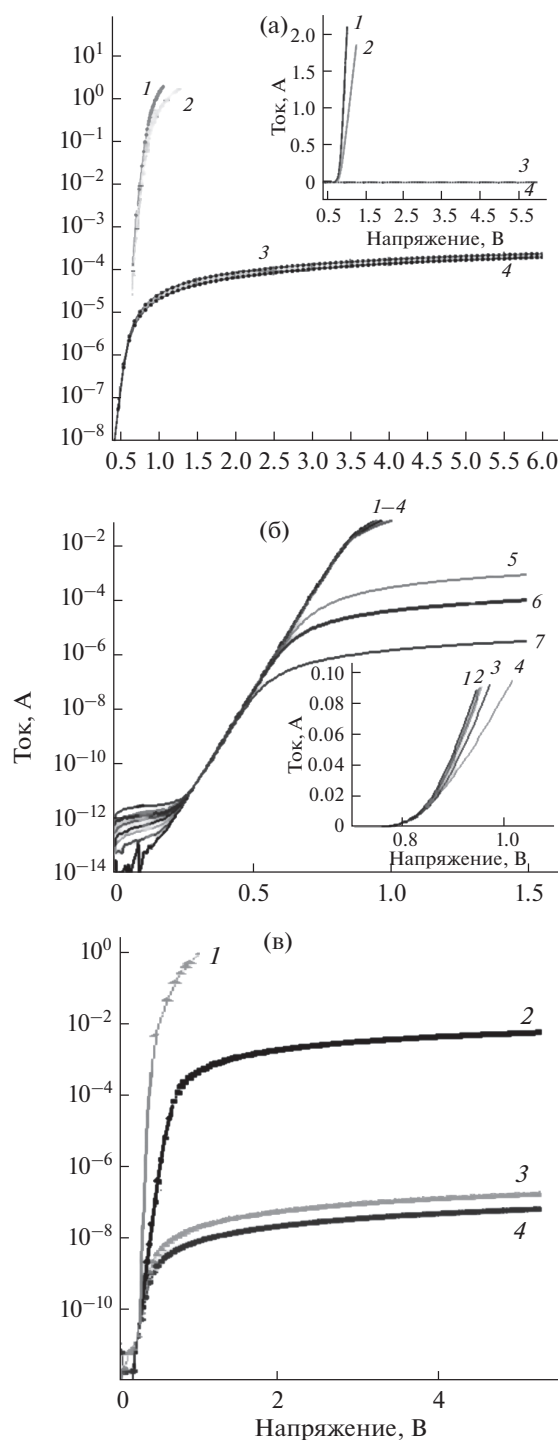


Рис. 1. Прямые вольт-амперные характеристики диодов Шоттки различных типов в области больших напряжений до и после облучения при комнатной температуре: а — диод SBD-600 до (1) и после облучения дозой 5×10^{15} (2), $4 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (4) и протонов $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (3) (на вставке — те же характеристики в линейном масштабе); б — диод SBD-1200 до (1) и после облучения дозой электронов 2×10^{15} (2), 5×10^{15} (3), 1.5×10^{16} (4), 3×10^{16} (5), $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (7) и протонов $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (6) (на вставке — те же характеристики в линейном масштабе); в — диод JBS-1700 до (1) и после облучения дозой электронов 1×10^{16} (2), 4×10^{16} (4) и протонов $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (3).

Таблица 1. Скорости удаления носителей заряда (η_e) и нескомпенсированных доноров (η_D) в приборах на основе 4H-SiC

Тип прибора	SBD-600	SBD-1200	JBS-1700
$n_0 = (N_d - N_a)_0, 10^{15} \text{ см}^{-3}$	6.5	4.5	3.4
η_D (электроны, 0.9 МэВ), см^{-1}	0.2	0.2	0.15
η_e (электроны, 0.9 МэВ), см^{-1}	0.5	0.4	0.4
η_D (протоны, 15 МэВ) см^{-1}	63	50	54
η_e (протоны, 15 МэВ) см^{-1}	160	150	140

Примечание: n_0 – концентрация носителей заряда (нескомпенсированных доноров $N_d - N_a$) до облучения.

Таблица 2. Критическая доза D_{cr} электронного и протонного облучения при комнатной температуре для диодов Шоттки разных типов на основе 4H-SiC

Тип диода	SBD-600	SBD-1200	JBS-1700
$n_0, 10^{15} \text{ см}^{-3}$	6–7	4–5	3
$D_{cr} (e, 0.9 \text{ МэВ}), 10^{15} \text{ см}^{-2}$	8	6	4
$D_{cr} (p, 15 \text{ МэВ}), 10^{13} \text{ см}^{-2}$	2	1.5	1

Примечание: n_0 – концентрация носителей заряда до облучения.

тодик, использующих зависимость коэффициента Холла от температуры [3, 4]. Для проверки этого предположения измерили вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики на одних и тех же структурах JBS-1700 до и после облучения дозой электронов $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Концентрация нескомпенсированных доноров, полученная из емкостных измерений, уменьшилась в два раза – от 3.4×10^{15} до $1.7 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, т.е. в соответствии с данными емкостных измерений это случай слабой компенсации. Вольт-амперная характеристика этого же образца представлена на рис. 1в. Ее обработка показывает, что сопротивление диода увеличилось на три порядка (до 640 Ом), что соответствует уменьшению исходной концентрации приблизительно на три порядка, т.е. случаю сильной компенсации.

Представленные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что наиболее чувствительным к облучению параметром выпрямительного диода является его последовательное сопротивление. Таким образом, радиационную стойкость выпрямительных диодов на основе барьера Шоттки можно характеризовать некими критическими дозами D_{cr} . Увеличение сопротивления базы диодов влияет на функционирование устройств, в которых они используются. Предельно допустимой мерой такого отклонения обычно считается рост сопротивления в два раза [1, 5, 12, 19]. В табл. 2 приведены критические дозы D_{cr} электронного и протонного облучения, при которых происходит такое увеличение сопротивления базы. Подчеркнем, что приведенные дан-

ные относятся к облучению при комнатной температуре.

Полученные данные требуют некоторого пересмотра сложившихся представлений о вторичном радиационном дефектообразовании в SiC. Как известно, темп генерации η_{FP} первичных радиационных дефектов – пар Френкеля – в SiC при облучении протонами с энергией 15 МэВ составляет 198 см^{-1} и при облучении электронами с энергией 0.9 МэВ – 1 см^{-1} [7, 9]. Отношение скорости удаления к темпу генерации дает четкое представление о доли первичных радиационных дефектов в подрешетке углерода, которая избежала рекомбинации и разделилась на отдельные компоненты. Строка 3 табл. 1, полученная традиционным вольт-емкостным методом, подтверждает, что при облучении меньшая часть первичных радиационных дефектов избегает рекомбинации. При электронном облучении эта доля составляет 10–15%, а при протонном облучении – 25–30%. Новые данные, полученные в настоящей работе (табл. 1, строка 5), показывают, что избегает рекомбинации значительно большая часть пар Френкеля. При электронном облучении не рекомбинируют порядка 50% первичных радиационных дефектов, а при протонном облучении – от 70 до 80%.

Высокотемпературное облучение

С ростом температуры облучения резко уменьшается радиационная деградация диодов. На рис. 2 представлены вольт-амперные характеристики

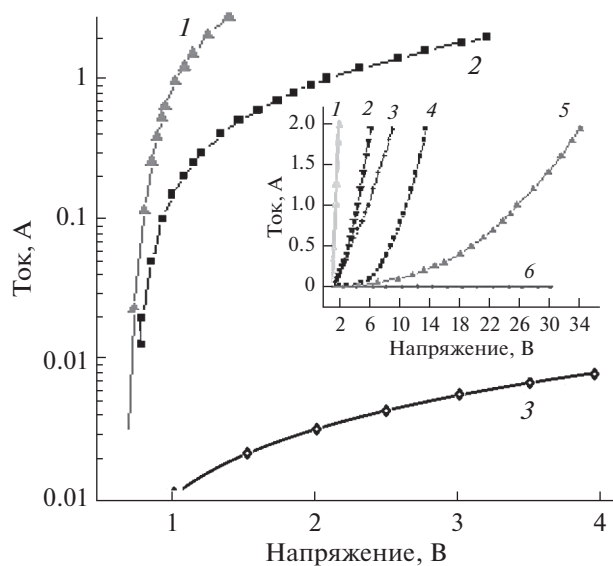


Рис. 2. Прямые вольт-амперные характеристики диодов JBS-1700 до (1) и после (2, 3) облучения дозой электронов $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при различных температурах θ : 2 – 300; 3 – 20°C. На вставке – те же характеристики в линейном масштабе для более широкого диапазона температур θ : 2 – 500; 3 – 300; 4 – 200; 5 – 150; 6 – 20°C. Доза $D = 1.3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

диодов JBS-1700 после облучения электронами при температурах от 20 до 500°C. Из рисунка хорошо видно, что при одинаковой дозе облучения ($1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) диоды, облученные при 300°C, имеют сопротивление 1.22 Ом, что в 500 раз меньше, чем диоды, облученные при комнатной температуре (640 Ом).

Данные о сравнении влияния температуры электронного и протонного облучения на характеристики высоковольтных диодов на основе структур 4H-SiC с барьерами Шоттки представлены на рис. 3. При проведении горячего протонного облучения здесь использовали дозу $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Далее определяли дозу электронного облучения, приводящую к такой же степени компенсации, что и протонное облучение. Эти дозы составили $6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ для 300°C и $1.3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ для 500°C. По полученным в работе вольт-амперным характеристикам облученных при 300°C диодов по аналогии с табл. 2 попытались оценить критические дозы D_{cr} , при которых сопротивление диодов увеличивается в два раза. Оказалось, что в случае протонного облучения при температуре 300°C критические дозы возрастают в три–пять раз, а в случае электронного облучения при той же температуре – в шесть–восемь раз. Это позволяет прогнозировать увеличенный ресурс работы приборов на основе SiC для работы в экстремальных условиях (при одновременном воздействии высокой температуры и высоких уровней радиации).

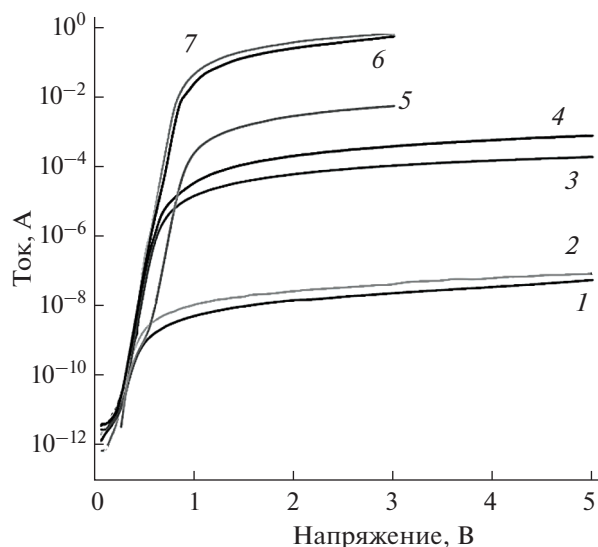


Рис. 3. Прямые вольт-амперные характеристики диодов JBS-1700 в области больших напряжений после облучения электронами (1, 3, 5, 7) и протонами (2, 4, 6) при различных температурах θ : 1, 2 – 20; 3, 4 – 300; 5 – 400; 6, 7 – 500°C. Доза протонного облучения при всех температурах $D = 1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Доза электронного облучения D : 1 – 4×10^{16} ; 3 – 6×10^{16} ; 5 – 1×10^{17} ; 7 – $1.3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Рассмотрим возможные механизмы радиационного дефектообразования, позволяющие объяснить полученные в настоящей работе результаты влияния температуры облучения на характеристики диодов. Основной механизм образования радиационных дефектов в *n*-SiC при холодном протонном облучении сводится к следующему. Радиационные дефекты, обуславливающие компенсацию проводимости, связаны с компонентами пары Френкеля (вакансия и междоузельный атом) только в одной из подрешеток SiC, а именно в углеродной. Считали, что при холодном протонном облучении около 25% первичных пар Френкеля избегают рекомбинации и разделяются на отдельные компоненты, входящие в состав известных дефектов Z1/Z2 и EN6/7, создающих в запрещенной зоне *n*-SiC глубокие акцепторные уровни E_c 0.65 и 1.55 эВ соответственно [8, 16, 17]. Захват электронов на эти уровни приводит к росту удельного сопротивления базы. В настоящей работе уточнено, что доля первичных пар Френкеля, избегающих рекомбинации при протонном облучении, составляет не 25, а 75%. При электронном облучении доля диссоциировавших пар Френкеля порядка 50, а не 15%, как считали ранее. Кроме того, необходимо допустить, что при холодном облучении вводятся радиационные дефекты, создающие глубокие доноры в *n*-SiC. Эти доноры особенно сильно сказываются на концентрации нескомпенсированных доноров при больших дозах облучения.

При горячем облучении возможны два сценария, объясняющих эффекты облучения. В первом варианте спектр вторичных радиационных дефектов не изменяется по отношению к холодному облучению. В этом случае с ростом температуры облучения просто уменьшается доля первичных пар Френкеля, которые диссоциируют на отдельные компоненты и создают дефекты $Z1/Z2$ и $EN6/7$, компенсирующие проводимость n -SiC. Сделанные выше оценки показывают, что при температуре облучения 300°C эта доля составляет для протонного облучения порядка 15–25%, т.е. в три–пять раз меньше, чем при облучении при комнатной температуре. В случае электронного облучения при температуре 300°C доля диссоциировавших дефектов может составлять 6–8%. Второй сценарий предполагает, что при высокой температуре облучения полностью изменяется спектр создаваемых вторичных радиационных дефектов. Такой эффект ранее наблюдался при горячем электронном облучении GaAs, InP и Si [25, 26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований было установлено, что при холодном облучении эффективность компенсации полупроводника протонным облучением примерно в 400 раз превосходит эффективность облучения электронами. Абсолютные значения скоростей удаления носителей заряда в этих условиях составляют 150 и 0.4 см^{-1} соответственно. Скорости удаления некомпенсированных доноров в этих же условиях не превышают 50 и 0.2 см^{-1} . Обнаруженное различие объясняется образованием при облучении не только глубоких акцепторных уровней, но и глубоких донорных уровней. С ростом температуры облучения скорость удаления носителей из зоны проводимости существенно уменьшается: так, при температуре облучения 300°C уменьшение в случае протонного облучения составляет три–пять раз, а в случае электронного облучения — шесть–восемь раз. Уменьшение скорости образования центров компенсации с повышением температуры облучения может быть связано с уменьшением концентрации тех же радиационных дефектов, которые создаются при холодном облучении. Возможно также кардинальное изменение спектра создаваемых вторичных радиационных дефектов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят К.С. Давыдовскую и А.Е. Иванова за помощь в экспериментальной работе.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Claeys C., Simoen E.* Radiation Effects in Advanced Semiconductor Materials and Devices. Berlin: Springer-Verlag, 2002. 401 p.
2. *Ohshima T., Onoda Sh., Iwamoto N. et al.* // Physics and Technology of Silicon Carbide Devices / Ed. Hijikata Y. InTech, 2013. Chapter 16.
3. *Iwamoto N., Svensson B.G.* // Defects in Semiconductors / Ed. Romano L. et al. Ser. Semiconductors and Semimetals. Vol. 91. Elsevier, 2015. P. 369.
4. *Emtsev V.V., Davydov V.Yu., Goncharuk I.N. et al.* // Mater. Sci. Forum. 1997. V. 258–263. P. 1143.
5. *Castaldini A., Cavallini A., Rigutti L., Nava F.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 3780.
6. *Hazdra P., Vobecký J.* // Phys. Stat. Sol. A. 2019. V. 216. P. 1900312. <https://doi.org/10.1002/pssa.201900312>
7. *Козловский В.В., Васильев А.Э., Емцев В.В., Оганесян Г.А., Лебедев А.А.* // Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед. 2019. № 12. С. 20. <https://doi.org/10.1134/S1028096019120173>
8. *Kaneko H., Kimoto T.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 262106. <https://doi.org/10.1063/1.3604795>
9. *Alfieri G., Monakhov E.V., Svensson B.G., Hallén A.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 113524.
10. *Lebedev A.A., Ber B.Ya., Sereдова N.V., Kazantsev D.Yu., Kozlovski V.V.* // J. Phys. D. 2015. V. 48. P. 485106. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/48/485106>
11. *Omotoso E., Meyer W.E., Aurret F.D. et al.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2015. V. 39. P. 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.04.031>
12. *Vobecký J., Hazdra P., Popelka S., Sharma R.K.* // IEEE Trans. Electron Dev. 2015. V. 62. P. 1964. <https://doi.org/10.1109/TED.2015.2421503>
13. *Hazdra P., Popelka S.* // IET Power Electron. 2019. V. 12. № 15. P. 3910. <https://doi.org/10.1049/iet-pel.2019.0049>
14. *Kozlovski V.V., Vasil'ev A.E., Lebedev A.A.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. № 2. P. 341. <https://doi.org/10.1134/S1027451021020257>
15. *Karsthof R., Bathen M.E., Galeckas A., Vines L.* // Phys. Rev. B. 2020. V. 102. P. 18411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.18411>
16. *Castaldini A., Cavallini A., Rigutti L.* // Semicond. Sci. Technol. 2006. V. 21. № 6. P. 724. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/21/6/002>
17. *Kozlovski V., Lebedev A., Levinshtein M., Rumyantsev S., Palmour J.* // J. Appl. Phys. 2018. V. 123. P. 024502. <https://doi.org/10.1063/1.5018043>
18. *Vobecky J., Hazdra P., Záhrlava V., Mihaila A., Berthou M.* // Solid-State Electron. 2014. V. 94. № 1. P. 32. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2014.02.004>
19. *Duzellier S.* // Aerospace Sci. Technol. 2005. V. 9. № 1. P. 93. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2004.08.006>
20. *Kozlovski V., Korol'kov O., Davidovskaya K.S., Lebedev A.A., Levinshtein M., Slepchuk N., Strel'chuk A., Toompuu J.* // Tech. Phys. Lett. 2020. V. 46. P. 287. <https://doi.org/10.1134/s1063785020030244>

21. *Lebedev A.A., Kozlovski V.V., Levinshtein M.E., Ivanov A.E., Davydovskaya K.S.* // *Solid-State Electron.* 2021. V. 181–182. P. 108009.
<https://doi.org/10.1016/j.sse.2021.108009>
22. *Lebedev A.A., Kozlovski V.V., Levinshtein M.E., Ivanov A.E., Davydovskaya K.S., Yuferev V.S., Zubov A.V.* // *Rad. Phys. Chem.* 2021. V. 185. P. 109514.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109514>
23. <http://cree.com/>
24. *Zakharenkov L.F., Kozlovski V.V., Shustrov B.A.* // *Phys. Stat. Sol. A.* 1990. V. 117. № 1. P. 85.
<https://doi.org/10.1002/pssa.2211170107>
25. *Kozlovski V.V., Kolchenko T.I., Lomako V.M., Zakharenkov L.F.* // *Rad. Eff. Defects Solids.* 1996. V. 138. P. 63.
26. *Lindstrom J.L., Murin L.I., Hallberg T. et al.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2002. V. 186. Iss. 1–4. P. 121.

Role of Temperature in Radiation Damage of Silicon Carbide Diodes by High-Energy Charged Particles

V. V. Kozlovski^{1, *}, A. E. Vasil'ev^{1, **}, A. A. Lebedev^{2, ***},
A. M. Strel'chuk^{2, ****}, M. E. Levinshtein^{2, *****}

¹*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 195251 Russia*

²*Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021 Russia*

**e-mail: kozlovski@physics.spbstu.ru*

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

****e-mail: shura.lebe@mail.ioffe.ru*

*****e-mail: Anatoly.strelchuk@mail.ioffe.ru*

******e-mail: melev@nimis.ioffe.ru*

For the first time, a comparative study of the effect of electron and proton irradiation at a temperature of 20–500°C on the characteristics of semiconductor devices based on silicon carbide – commercial high-voltage 4H-SiC Schottky diodes – was carried out. The diodes were irradiated with 15 MeV protons and 0.9 MeV electrons. It was found that the most sensitive parameter, which determined the radiation resistance of devices, was the base resistance, which monotonically increased with the radiation dose D . It was shown that under low-temperature (“cold”) irradiation, the efficiency of compensation of a semiconductor by proton irradiation was about 400 times higher than the efficiency of electron irradiation. Under “hot” (high-temperature) irradiation, the radiation resistance of diodes was several times higher than the resistance of diodes under “cold” irradiation. The rate of formation of deep centers in the upper half of the band gap of silicon carbide decreased with increasing irradiation temperature.

Keywords: protons, electrons, silicon carbide, Schottky diodes, radiation defects, irradiation temperature, Frenkel pairs.

УДК 53.043

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОБЪЯСНЕНИЮ МЕХАНИЗМА САМОИЗОЛЯЦИИ ПУЧКОВ ПРОТОНОВ, СКОЛЬЗЯЩИХ ВДОЛЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

© 2022 г. Л. А. Жилияков^а, *, В. С. Куликаускас^а^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына, Москва, 119991 Россия

*e-mail: zhiliakovla@mail.ru

Поступила в редакцию 22.07.2021 г.

После доработки 25.09.2021 г.

Принята к публикации 30.09.2021 г.

Рассмотрен механизм самоизоляции пучков ускоренных заряженных частиц при их скользящем взаимодействии с диэлектрической поверхностью. Это явление отмечено экспериментально при пропускании пучков ионов и электронов через диэлектрические цилиндрические и плоские капилляры. Пучки заряженных частиц при взаимодействии с диэлектрической стенкой под малыми углами заряжают ее так, что происходит их бесконтактное прохождение. Объяснение этого явления основано на неоднородности распределения электрического заряда на поверхности стенки. Поверхность заряженной стенки рассматривается как совокупность точечных зарядов, образующих двумерный кулоновский кристалл. Компьютерное моделирование показало, что при взаимодействии проходящих заряженных частиц (протонов), прижимаемых к диэлектрической поверхности внешним электрическим полем, с плоской решеткой зарядов (с учетом зарядов-изображений) происходит их отталкивание от поверхности. Сила, отталкивающая частицы пучка от поверхности, – это градиентная сила Миллера–Гапонова, возникающая при движении заряженных частиц в быстро меняющемся электрическом поле. Оценена минимальная плотность заряда на поверхности, при которой может наблюдаться явление самоизоляции пучков. Также проведен эксперимент, по результатам которого определены величины коэффициента связи плотности заряда на поверхности и напряженности электрического поля, прижимающего протоны к поверхности.

Ключевые слова: пучок протонов, диэлектрическая стенка, двумерный кулоновский кристалл, сила Миллера–Гапонова.

DOI: 10.31857/S1028096022060188

ВВЕДЕНИЕ

Характер взаимодействия пучков ускоренных заряженных частиц с твердой диэлектрической поверхностью определяется параметрами этого взаимодействия. При скользящем взаимодействии, когда угол падения пучка не превышает 50 мрад, отмечен ряд интересных особенностей. В первую очередь, это самоорганизующаяся электризация поверхности, обеспечивающая изоляцию пучков от стенки и транспортировку их на значительные расстояния.

Первые публикации, в которых было экспериментально отмечено явление бесконтактного прохождения пучков ускоренных заряженных частиц вдоль диэлектрической стенки, появились в 2002 г. [1, 2]. В дальнейшем многочисленные экспериментальные работы подтвердили это явление [3–16]. При использовании конических диэлектрических каналов за счет указанного эф-

фекта удалось произвести фокусировку пучка и на выходе из канала получить пучок с концентрацией частиц на четыре порядка выше исходной [17].

В настоящей работе рассмотрена полуэмпирическая модель взаимодействия частиц пучка с диэлектрической поверхностью, и на основе данной модели проведена оценка концентрации частиц в скользящих пучках.

МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Рассмотрим скользящее взаимодействие пучка ускоренных заряженных частиц с поверхностью, равномерно заряженной бесконечной диэлектрической пластины. Равномерно заряженная поверхность означает, что точечные заряды на ней находятся на равных расстояниях друг от друга в равновесных положениях. В настоящей работе рассмотрено расположение зарядов на поверхности в виде плоской гексагональной решет-

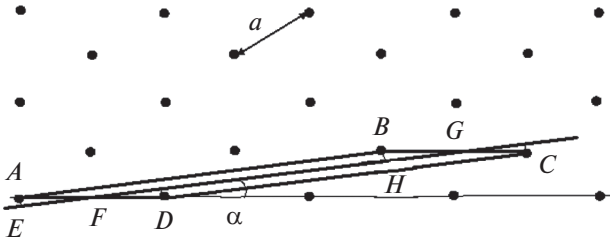


Рис. 1. Модель структуры поверхности диэлектрика. Точками обозначены единичные заряды.

ки (двумерный кулоновский кристалл), так как из всех плоских решеток Браве потенциальная энергия кулоновского взаимодействия частиц в такой решетке наименьшая. В [18] показано, что потенциал градиентных сил Миллера–Гапонова достигает величины, достаточной для изоляции пучка, когда направление распространения пучка составляет некоторый малый угол α с кристаллографическим направлением $\langle 21 \rangle$ кулоновского кристалла. Кроме того, цепочки зарядов, вытянутые вдоль этих кристаллографических направлений, рассмотрены в [18] как неразрывные, равномерно заряженные нити. В модели, предлагаемой в настоящей работе, учитывается дискретность зарядов на поверхности. В [19, 20] показано, что заряженные частицы на поверхности диэлектрика при комнатной температуре образуют плоскую гексагональную кристаллическую решетку.

Рассмотрим движение заряженной частицы в поле плоского кулоновского кристалла. Начальное направление движения частицы параллельно поверхности и составляет малый угол α с кристаллографическим направлением $\langle 21 \rangle$. Частица прижимается к поверхности внешним электрическим полем, силовые линии которого нормальны к поверхности. Цепочки точечных зарядов (рис. 1, прямые AB и CD) формируют потенциальную яму градиентных сил Миллера–Гапонова, действующих на частицу, движущуюся в быстро меняющемся электрическом поле этих зарядов.

Рассмотрим движение частицы по дну этой потенциальной ямы (прямая EG). Было проведено компьютерное моделирование движения заряженной частицы в суммарном электрическом поле, создаваемом внешним конденсатором и совокупностью точечных зарядов на поверхности с учетом зарядов-изображений (отталкивающих частицу от поверхности). В [21] показано, что электрическое поле кулоновского кристалла (с учетом поля зарядов-изображений) экспоненциально уменьшается при увеличении расстояния от поверхности и на расстоянии, равном параметру a кристаллической решетки, оно спадает до пренебрежимо малой величины. Поскольку толщина диэлектрической пластины (1 мм) во много раз

больше параметра $a \sim 10^{-4}$ мм, поле зарядов-изображений считали как поле равномерно заряженной пластины, без учета их дискретности. Моделирование проводили путем расчета траектории частицы, движущейся в суммарном кулоновском поле, создаваемом частицами, упавшими на диэлектрическую стенку, и электрическим полем конденсатора, прижимающим частицы пучка к стенке. Методом Рунге–Кутты решали уравнения Гамильтона в декартовой системе координат, в которой x соответствует поверхности диэлектрика:

$$\begin{cases} v_{yi} = v_{yi-1} + \frac{F_{yi}}{m} t \\ v_{zi} = v_{zi-1} + \frac{F_{zi}}{m} t \\ x_i = x_{i-1} + v_0 t \\ y_i = y_{i-1} + v_{yi} t \\ z_i = z_{i-1} + v_{zi} t, \end{cases} \quad (1)$$

где x — продольная координата, y и z — поперечные координаты, v_0 — продольная скорость, v_y и v_z — поперечные скорости соответственно, F_y и F_z — силы, действующие на пролетающую частицу массой m со стороны внешнего электрического поля плоского конденсатора, прижимающего частицу к диэлектрической стенке, и всех предыдущих упавших на стенку зарядов (с учетом действия зарядов-изображений), отталкивающих ее от стенки, t — шаг по времени, i — номер шага. Продольную скорость считали постоянной.

Начальные координаты частиц задавали случайным образом в пределах границ сечения канала. Поперечные компоненты кулоновской силы, действующие со стороны единичного заряда e с координатами $(x_1; y_1; z_1)$ на поверхности стенки на пролетающую частицу с тем же зарядом $(x; y; z)$, определялись выражениями:

$$\begin{aligned} F_y &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{(y_1 - y)}{\left((x_1 - x)^2 + (y_1 - y)^2 + (z_1 - z)^2\right)^{3/2}}, \\ F_z &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{(z_1 - z)}{\left((x_1 - x)^2 + (y_1 - y)^2 + (z_1 - z)^2\right)^{3/2}}. \end{aligned} \quad (2)$$

При моделировании численные значения скорости протонов и напряженности электрического поля задавали в соответствии с экспериментом [2]. Результат компьютерного моделирования представлен на рис. 2. Траекторию движения частицы можно представить как траекторию “теннисного мячика” негармонического вида. Силы, отталкивающие заряженную частицу от поверхности, имеют градиентную природу и обусловлены периодическим характером взаимодействия пролетающей частицы с частицами, образующими ку-

лоновский кристалл на поверхности. В этом смысле эти силы можно классифицировать как силы Миллера–Гапонова. В рамках предлагаемой модели траектория движения частицы приближена к параболической форме из-за того, что импульс, отталкивающий частицу от поверхности, она получает только в нижних точках траектории, а все остальное время движется только во внешнем поле, прижимающем ее к поверхности.

Следует также отметить, что по результатам компьютерного моделирования b – величина поперечных осцилляций частицы при скользящем взаимодействии с поверхностью – не превышает период кристаллической решетки a . Таким образом, определив величину a , можно оценить размеры поперечного сечения пучка, плотность тока и концентрацию частиц в скользящем пучке.

Для оценки величины отталкивающего импульса применим подход, использованный в [22] для расчета кулоновского рассеяния заряженных частиц. Отталкивающий импульс P_1 частица получает при взаимодействии с зарядами, находящимися в точках A и D . Его величина может быть оценена как:

$$P_1 = \frac{2q^2 z \Delta t_1}{4\pi\epsilon_0 r^3}, \quad (3)$$

где q – заряд частицы, r – минимальное расстояние между движущейся частицей и отталкивающим зарядом, z – минимальное расстояние между частицей и поверхностью, $\Delta t_1 = r/v$ – время взаимодействия, v – скорость частицы, 2 – коэффициент, учитывающий взаимодействие с зарядами в точках A и D .

Прижимающий импульс P_2 , получаемый частицей на участке EH , равен:

$$P_2 = K_1 E q \Delta t_2, \quad (4)$$

где E – напряженность прижимающего поля внешнего конденсатора, $\Delta t_2 = l/v$ – время пролета между точками E и H , $l = a/\sin\alpha$. Коэффициент K_1 введен для учета ослабления прижимающего поля за счет действия частиц кулоновского кристалла на поверхности. В данной упрощенной модели движение частицы рассматривается как параболическое, следовательно, можно считать $K_1 = \text{const}$.

Условием изоляции частицы от поверхности является $P_1 = P_2$:

$$\frac{Ea}{\sin\alpha} = \frac{Kz}{z^2 + 3/4a^2\sin^2\alpha}, \quad (5)$$

где $K = K_1 q / \pi\epsilon_0$.

Уравнение (5) имеет единственное решение, при котором период решетки a максимален (и, соответственно, поверхностная плотность заряда минимальна):

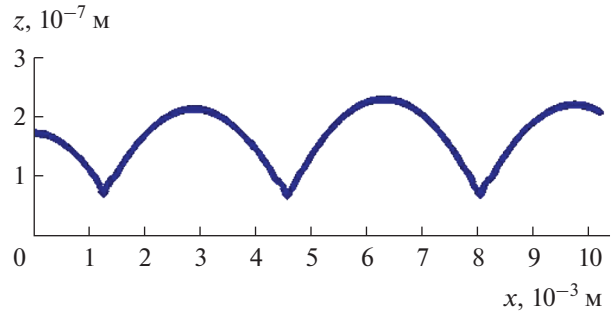


Рис. 2. Траектория частицы в продольном направлении.

$$a_{\max} = \sqrt{\frac{K}{E\sqrt{3}}}. \quad (6)$$

Из полученного решения следует линейная связь между поверхностной плотностью заряда на заряженной поверхности σ и напряженностью прижимающего поля E :

$$\sigma = \frac{2q}{a^2\sqrt{3}} = E \frac{2q}{K} = K_0 E. \quad (7)$$

Значение коэффициента K_0 несложно получить из эксперимента, что также дает возможность определить значение a и, в конечном итоге, оценить концентрацию частиц в скользящем пучке. Концентрацию частиц определяли по формуле:

$$n = \frac{j}{ev}, \quad (8)$$

где j – плотность тока пучка, v – скорость протонов. Плотность тока пучка в свою очередь определяли как:

$$j = \frac{I}{bd}, \quad (9)$$

где I – ток пучка, d – ширина пучка, b – поперечный размер пучка, принят приближенно равным a .

ЭКСПЕРИМЕНТ

Схема рабочего участка экспериментальной установки представлена на рис. 3. В вакуумной камере 1 располагался плоский отклоняющий конденсатор, состоящий из двух стеклянных пластин 2 длиной 250 мм и толщиной 1 мм, имеющих снаружи металлические обкладки. Расстояние между пластинами составляло 1 мм. Отклоняющий конденсатор 3 был расположен параллельно направлению пучка протонов 5 . На верхнюю пластину конденсатора подавали напряжение, в результате пучок протонов прижимался к поверхности нижней пластины. На выходе из конденсатора на нижней пластине был выделен изолированный от остальной части конденсатора участок 4 длиной 80 мм, на котором проводились измере-

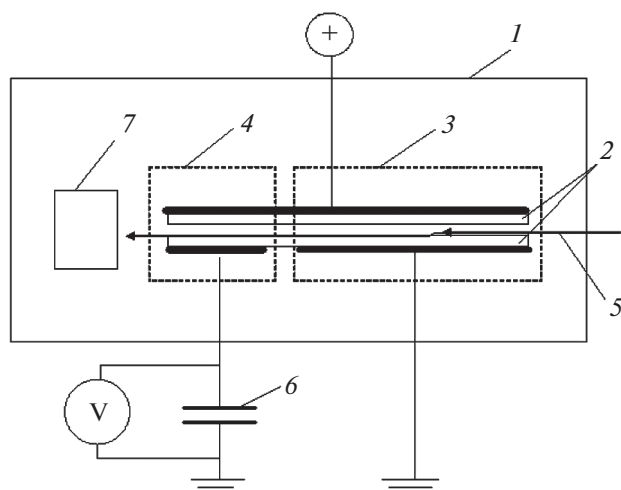


Рис. 3. Схема эксперимента: 1 – вакуумная камера; 2 – стеклянные пластины; 3 – отклоняющий конденсатор; 4 – измерительный участок; 5 – пучок протонов; 6 – тестовый конденсатор; 7 – цилиндр Фарадея.

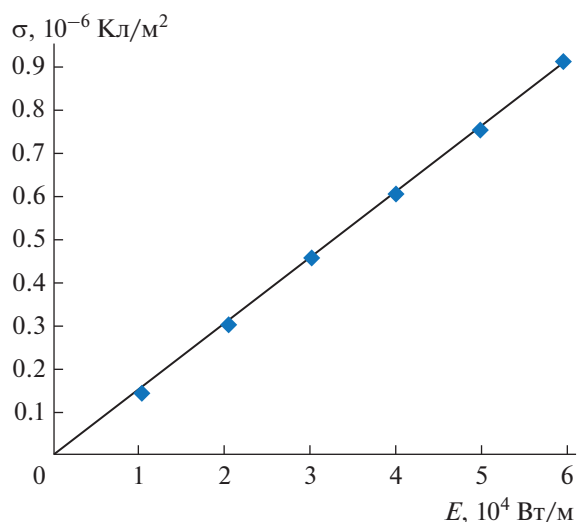


Рис. 4. Зависимость поверхностной плотности заряда σ от напряженности отклоняющего поля E .

ния. В данной части конденсатора скользящий пучок уже сформировался, емкость этой части измеряли. Такая конструкция измерительного участка позволяет исключить влияние начального участка, где происходит бомбардировка поверхности диэлектрика протонами, падающими на поверхность с высоты верхней границы пучка, из-за чего поверхностная плотность заряда на этом участке выше, чем на участке скольжения пучка. Металлический электрод, расположенный под стеклянной пластиной на этом участке, последовательно соединялся с тестовым конденсатором b известной емкости. Измеряя напряжение на тестовом конденсаторе, можно определить ве-

личину электрического заряда (и, соответственно, поверхностную плотность заряда) на измерительном участке. Ток тучка измеряли с помощью цилиндра Фарадея 7. Источник пучков протонов – каскадный генератор КГ-500. Измерения проводили при энергии протонов 100, 200 и 300 кэВ. Погрешность измерений не превышала 1%. Зависимость поверхностной плотности заряда от напряженности отклоняющего поля при энергии протонов 200 кэВ представлена на рис. 4. Полученные экспериментальные значения хорошо аппроксимируются линейной зависимостью.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных экспериментов отмечено следующее.

В пределах погрешности измерений величина заряда, образовавшегося на диэлектрической пластине на измерительном участке, не зависит от энергии пучка.

В исследованном диапазоне параметров величина поверхностной плотности заряда линейно зависит от напряженности поля, прижимающего протоны к поверхности. Значение $K_0 = 1.49 \times 10^{-11} \text{ Кл (В м)}^{-1}$.

В проведенных экспериментах сила тока пучка составляла 0.1–1 мкА, напряженность прижимающего поля – до $6 \times 10^4 \text{ В/м}$, ширина пучка – 4 мм. По этим данным величина концентрации протонов, полученная в скользящем пучке при самоорганизующейся электродинамической изоляции, составляет 10^{13} – 10^{14} м^{-3} . Эта величина близка к пределу по объемному заряду, достигнутому в пучках ускоренных заряженных частиц при магнитном удержании [23].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stolterfoht N., Bremer J.H., Hoffmann V. et al. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 133201.
2. Желяков Л.А., Костановский А.В., Иферов Г.А. и др. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2002. № 11. С. 65.
3. Stolterfoht N., Hoffmann V., Hellhammer R. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2003. V. 203. P. 246.
4. Stolterfoht N., Hellhammer R., Pesic Z.D. et al. // Vacuum. 2004. V. 73. P. 31.
5. Viktor Gy., Rajendra Kumar R.T., Pesic Z.D. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2005. V. 233. P. 218.
6. Hellhammer R., Fink D., Stolterfoht N. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2007. V. 261. P. 149.
7. Matefi-Tempfli S., Matefi-Tempfli M., Piraux L.Z. et al. // Nanotech. 2006. V. 17. P. 3915.
8. Kanai Y., Hoshino M., Kambara T. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2007. V. 258. P. 155.
9. Rajendra Kumar R.T., Badel X., Viktor G. et al. // Nanotech. 2005. V. 16. P. 1697.

10. Skog P., Soroka I.L., Johansson A., Schuch R. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2007. V. 258. P. 145.
11. Krause H.F., Vane C.R., Meyer F.W. // Phys. Rev. A. 2007. V. 75. P. 042901.
12. Krause H.F., Vane C.R., Meyer F.W., Christen H.M. // J. Phys.: Conf. Ser. 2007. V. 58. P. 323.
13. Milosavljevic A.R., Viktor Gy., Pesic Z.D. et al. // Phys. Rev. A. 2007. V. 75. P. 030901(R).
14. Xi-Meng C., Fa-Yuan X., Xi-Yu Q. et al. // Chin. Phys. Lett. 2008. V. 25. P. 4348.
15. Bereczky R.J., Kowarik G., Aumayr F., Tokesi K. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2009. V. 267. P. 317.
16. Li D.H., Wang Y.Y., Zhao Y.T. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2009. V. 267. P. 469.
17. Nebiki T., Yamamoto T., Narusawa T. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2003. V. 21. № 5. P. 1671.
18. Вохмянина К.А., Жилияков Л.А., Петухов В.П. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2006. Т. 70. № 6. С. 828.
19. Жилияков Л.А., Костановский А.В., Похил Г.П. // Теплофизика высоких температур. 2008. Т. 46. № 5. С. 786.
20. Жилияков Л.А., Пронкин А.А. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2011. № 3. С. 85.
21. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Т. 5. М.: Мир, 1965. 292 с.
22. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966. 687 с.
23. Будкер Г.И. Собрание трудов. М.: Наука, 1982. 575 с.

A Semi-Empirical Approach to the Explanation of the Self-Isolation Mechanism of Proton Beams Sliding along a Dielectric Surface

L. A. Zhilyakov^{1,*}, V. S. Kulikauskas¹

¹*D.V. Skobeltsyn Research Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

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

The mechanism of self-isolation of beams of accelerated charged particles during their sliding interaction with a dielectric surface is considered. This phenomenon is observed experimentally when ion and electron beams are passed through dielectric cylindrical and flat capillaries. Beams of charged particles, which are falling on the dielectric wall at small angles, charge it so that the beams pass through without contact. The explanation of this phenomenon is based on the inhomogeneity of the electric charge distribution on the wall surface. A charged wall is considered as a set of point charges forming a flat Coulomb crystal on the surface. Computer simulations have shown that the interaction of passing charged particles (protons), pressed against the dielectric surface by an external electric field, with a flat lattice of charges (taking into account the charges-images), repels them from the surface. The force that repels the beam particles from the surface is the Miller–Gaponov gradient force that occurs when charged particles move in a rapidly alternating electric field. We estimate the minimum charge density on the surface at which the phenomenon of self-isolation of beams can be observed. An experiment was also carried out, according to the results of which the value of the coupling coefficient of the charge density on the surface and the electric field strength pressing protons to the surface was determined.

Keywords: proton beam, dielectric wall, two-dimensional Coulomb crystal, Miller–Gaponov force.

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ МНОГОКРАТНОГО УПРУГОГО РАССЕЙЯНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МИШЕНЯХ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ПИКОВ УПРУГО ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

© 2022 г. В. П. Афанасьев^а, *, Л. Г. Лобанова^а, **

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

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

**e-mail: lida.lobanova.2017@mail.ru

Поступила в редакцию 18.07.2021 г.

После доработки 24.09.2021 г.

Принята к публикации 30.09.2021 г.

Представлено решение граничной задачи для описания процесса формирования пиков электронов, упруго отраженных от многокомпонентных образцов. Показано, что задача приводит к уравнениям типа Ляпунова и допускает построение эффективного численного решения. Построена малоугловая теория упругого отражения электронов от многокомпонентных материалов, что позволило получить аналитические решения, которые описывают интенсивность пиков электронов, отраженных от различных компонентов мишени. Создана методика интерпретации и количественной обработки пиков упруго отраженных электронов с учетом эффекта многократного рассеяния.

Ключевые слова: многокомпонентные мишени, спектроскопия упруго отраженных электронов, метод инвариантного погружения, малоугловое приближение.

DOI: 10.31857/S1028096022060024

ВВЕДЕНИЕ

Современная промышленно выпускаемая для задач электронной спектроскопии аппаратура позволяет определять пики электронов, квазиупруго отраженных (не попавших в неупругий канал рассеяния) от различных атомов многокомпонентного образца с энергетическим разрешением, удовлетворяющим критерию Рэлея [1]. Благодаря наличию установок с высоким энергетическим разрешением стало возможно определять элементный и изотопный состав исследуемой мишени начиная с водорода. Возможности новой разновидности электронной спектроскопии, названной спектроскопией упруго отраженных электронов (elastic peak electron spectroscopy), были ярко продемонстрированы в работах Maarten Vos [1–3], который назвал данную методику резерфордским обратным рассеянием электронов. Спектроскопия упруго отраженных электронов [4] сняла с электронной спектроскопии запрет [5] на возможность фиксации в образцах изотопов водорода и гелия. С появлением новой разновидности спектроскопии возникла потребность создания методики обработки экспериментально измеренных спектров для получения количественной информации о послойном составе исследуемой мишени. Это приводит к необходимости решения ряда задач.

Первая – задача определения площади под пиком упруго отраженных электронов связана с вычитанием фона, созданного неупруго рассеянными электронами. Похожая проблема возникает и в рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [5]. Методы решения данной задачи представлены в [6–10].

Вторая – учет влияния многократного упругого рассеяния на уширение и смещение пика упруго отраженных электронов. В случае однократного упругого рассеяния электрона на ядре на угол θ происходит потеря энергии ΔE , следующая из законов сохранения энергии и импульса:

$$\Delta E = 2m/ME_0(1 - \cos \theta) = 4m/ME_0 \sin^2 \theta/2, \quad (1)$$

где m и M – массы электрона и ядра соответственно, E_0 – энергия налетающего электрона. Из формулы (1) следует, что, например, при двукратном рассеянии на углы $\theta/2$ электрон попадает в энергоанализатор с меньшей потерей энергии, чем при однократном рассеянии на угол θ . Таким образом, многократное упругое рассеяние приводит как к уширению, так и смещению пика в область меньших потерь энергии. Подробный анализ данного эффекта в однокомпонентных материалах представлен в [11].

Третья – последовательный учет влияния многократного упругого рассеяния на интенсивность пиков упруго отраженных электронов (упругих пиков) в многокомпонентных образцах представляет основу построения количественной методики.

Целью настоящей работы было определение границ применимости существующих аналитических теорий формирования пиков упруго отраженных электронов [12–14] к описанию многокомпонентных мишеней, построение аналитического метода расчета интенсивностей упругих пиков, сформированных каждым из компонентов мишени сложного состава.

АНАЛИЗ ТЕОРИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПИКОВ УПРУГО ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Выводить уравнение, описывающее упругое отражение электронов, будем с использованием метода инвариантного погружения Амбарцумяна [12–15]. Ограничимся случаем полубесконечной однородной среды, на поверхность которой (поверхность твердого тела, размер которого значительно превышает длину транспортного пробега электронов) добавим тонкий слой материала среды:

$$dz \ll l_{el} \quad (2)$$

и сформулируем условие неизменности функции отражения. Здесь l_{el} – средняя длина свободного пробега электрона между упругими соударениями. Для функции упругого отражения от j -го компонента среды $R_j(s, \mu_0, \mu)$, которая определяет отношение числа электронов, отразившихся в единичный телесный угол, пройдя в мишени путь s , к потоку падающих частиц, запишем:

$$\begin{aligned} & (\partial/\partial s + 1)(1/\mu_0 + 1/\mu) R_j(s, \mu_0, \mu) = \\ & = \beta_j x_j(\mu_0, \mu) + \int_{-1}^0 R_j(s, \mu_0, \mu') x(\mu', \mu) d\mu'/\mu' + \\ & + \int_0^1 x(\mu_0, \mu') R_j(s, \mu', \mu) d\mu'/\mu', \end{aligned} \quad (3)$$

$$\beta_j = \frac{n_j \sigma_{elj}}{\sum_k (n_k \sigma_{elk})}, \quad (4)$$

где n_j – концентрация, μ_0 и μ – косинусы углов падения и отражения соответственно (углы измеряются относительно нормали, проведенной вглубь слоя), $x(\mu)$ – индикатриса упругого рассеяния, равная отношению дифференциального сечения упругого рассеяния к полному сечению упругого рассеяния, σ_{elj} – интегральное сечение упругого рассеяния на j -м компоненте, $\sum_j \beta_j = 1$.

Подчеркнем, что формула (3) – это уравнение, описывающее чисто упругое рассеяние. Решение уравнения (3) будем искать на основе двух подходов: первый подход развит в [12], второй подход, или метод Освальда–Каспера–Гауклера (ОКГ), представлен в [13–15]. Наиболее важной особенностью уравнения (3) является отсутствие в нем нелинейного слагаемого, так как трехкратное рассеяние на большой угол приведет, в соответствии с формулой (1), к потере энергии, кратно превышающей ту, что соответствует положению j -го упругого пика электронов в энергетическом спектре. Таким образом, точное решение задачи определения интенсивности пика упруго отраженных электронов базируется на решении относительно простого, линейного интегрального уравнения. Отметим, что это не первая ситуация, когда метод инвариантного погружения приводит к линейному уравнению. Примером здесь является решение граничной задачи для уравнения Ландау [15, 16]. Упростить уравнение (3) удастся благодаря “сильной вытянутости” сечения упругого рассеяния $\omega_{el}(\psi)$:

$$\omega_{el}(0) \gg \omega_{el}(\pi). \quad (5)$$

Наряду с уравнением (3) запишем уравнение, описывающее суммарную интенсивность пиков, упруго отраженных от всех компонентов соединения электронов:

$$R^m(s, \mu_0, \mu) = \sum_j R_j^m(s, \mu_0, \mu), \quad (6)$$

$$\begin{aligned} & (\partial/\partial s + 1)(1/\mu_0 + 1/\mu) R(s, \mu_0, \mu) = \\ & = x(\mu_0, \mu) + \int_{-1}^0 R(s, \mu_0, \mu') x(\mu', \mu) d\mu'/\mu' + \\ & + \int_0^1 x(\mu_0, \mu') R(s, \mu', \mu) d\mu'/\mu'. \end{aligned} \quad (7)$$

Уравнение (7) имеет вид, аналогичный уравнению отражения от однокомпонентных однородных образцов. Для решения (7) можно использовать метод ОКГ. Применение первого подхода позволяет найти решения как уравнения (3), так и уравнения (7). Но с помощью второго подхода, метода ОКГ, можно решить только уравнение (7). В [9] показано, что подход ОКГ для расчета относительных интенсивностей пиков упруго отраженных электронов от многокомпонентных мишеней приводит к результатам, не соответствующим экспериментальным данным.

Для реализации подхода ОКГ необходимо, чтобы сечения $x(\mu)$ в первом слагаемом правой части и сечения $x(\mu)$ во втором и третьем интегральных слагаемых были одинаковы. Указанное условие выполняется только для уравнения (7). Подход [12], позволяющий найти как решение уравнения (3), так и уравнения (7), дает значи-

тельную погрешность. Более точное ОКГ-решение позволит найти возможность кардинально уменьшить погрешность подхода [12]. Решение уравнения (7) на основе подхода [12] имеет вид:

$$R_1(s, \mu_0, \mu) = \frac{\mu_0 \mu}{\mu_0 + \mu} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l(\mu_0 \rightarrow \mu) \times \quad (8)$$

$$\times \left[(x' - 1) \exp(-(1 - x')s/\alpha) + \exp(-s/\alpha) \right],$$

где $\mu_0 \rightarrow \mu = \mu_0 \mu + (1 - \mu_0^2)^{1/2} (1 - \mu^2)^{1/2}$, x' – коэффициенты разложения индикатрисы упругого рассеяния в ряд по полиномам Лежандра. Решение того же уравнения методом ОКГ, практически точно описывающее распределение частиц по длине пробега, имеет вид:

$$R_2(s, \mu_0, \mu) = \frac{\mu_0 \mu}{\mu_0 + \mu} 1/s \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l(\mu_0 \rightarrow \mu) \times \quad (9)$$

$$\times \left[\exp(-(1 - x')s) + \exp(-s) \right].$$

Последовательное решение уравнения (7) на основе метода [12] соответствует $\alpha = 1$ в формуле (8). Вариация подгоночного параметра α позволит добиться наиболее адекватного совпадения расчетов на основе (8) с расчетами на основе (9). Указанное совпадение наблюдается при $\alpha = 2$. Важно, что параметр α не зависит от геометрии, энергии и сорта атома, на котором происходит рассеяние.

Из рис. 1 видно, что наиболее качественно распределение частиц по длине пробега описывается функцией R_1 в случае пробегов от нулевого до транспортного, что позволяет уверенно использовать формулу (8) для расчета интенсивностей упруго отраженных электронов, пробеги которых в мишени составляют величину l_{in} , так как $l_{in} \ll l_{tr}$. Решение уравнений (3) и (7) легко найти в приближении прямолинейных траекторий (straight line approximation – SLA), когда индикатриса упругого рассеяния заменяется дельта-функцией:

$$x_j(\mu, \mu') = \delta(\mu - \mu'), \quad (10)$$

$$R_{SLA}(s, \mu_0, \mu) = \frac{\mu_0 \mu}{\mu_0 + \mu} \sum_j \beta_j x_j(\mu_0, \mu) = \quad (11)$$

$$= \frac{\mu_0 \mu}{\mu_0 + \mu} x(\mu_0, \mu).$$

Метод, представленный в [12], и приближение прямолинейных траекторий позволяют найти функцию распределения частиц по длине пробега (path length distribution function) для потоков электронов, отраженных от каждого из компонентов мишени, или найти решение уравнения (3):

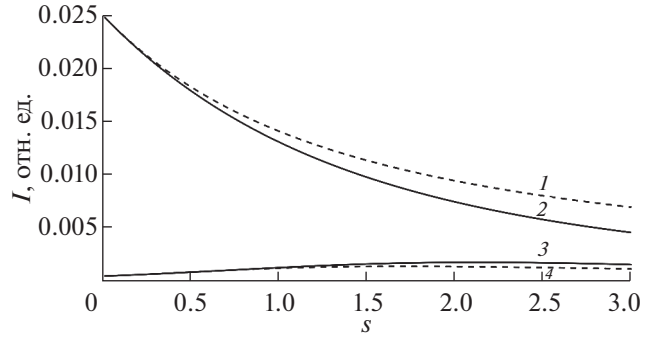


Рис. 1. Функции распределения частиц по длине пробега, вычисленные для Au (1, 2) и C (3, 4) в модифицированном малоугловом приближении по формуле (8) (2, 3) и на основе метода ОКГ по формуле (9) (1, 4). Угол падения 0° , угол отражения 145° , энергия зондирующих электронов 5 кэВ.

$$R_{j_j}(s, \mu_0, \mu) = \frac{\mu_0 \mu}{\mu_0 + \mu} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l(\mu_0 \rightarrow \mu) \times \quad (12)$$

$$\times \beta_j \left[(x'_j - 1) \exp(-(1 - x'_j)s/\alpha) + \exp(-s/\alpha) \right]$$

и

$$R_{SLA_j}(s, \mu_0, \mu) = \frac{\mu_0 \mu}{\mu_0 + \mu} \beta_j x_j(\mu_0, \mu). \quad (13)$$

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ПИКОВ УПРУГО ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Упругие пики формируются вследствие движения в мишени электронов, не испытавших неупругих соударений. Вероятность испытать упругое соударение на отрезке l определяет закон Бугера $\exp(-l/l_{in})$, тогда угловое распределение интенсивности упруго отраженных электронов описывает формула:

$$R(\mu_0, \mu) = \int_0^{\infty} dl \exp(-l/l_{in}) R(l/l_{el}, \mu_0, \mu) = \quad (14)$$

$$= \int_0^{\infty} ds \exp\left(-s \frac{1-\lambda}{\lambda}\right) R(s, \mu_0, \mu).$$

Включение в рассмотрение процессов неупругого рассеяния делает необходимым определить альбедо для однократного рассеяния:

$$\lambda = \frac{\sum_k n_k \sigma_{elk}}{\sum_k n_k \sigma_{elk} + \sigma_{in} \sum_k n_k}, \quad (15)$$

где λ – вероятность того, что процесс однократного рассеяния произойдет упруго, $\sigma_{in} \sum_k n_k = 1/l_{in}$, σ_{in} – интегральное сечение неупругого рассея-

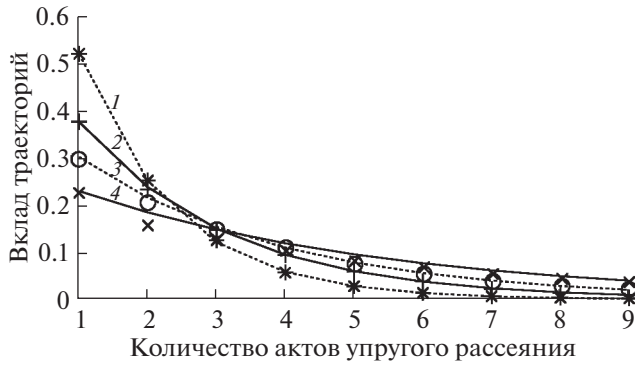


Рис. 2. Суммарная интенсивность электронов, упруго отраженных от всех компонентов соединений Li₂CO₃, CaCO₃, TiO₂, HfO₂, являющаяся результатом однократного, двукратного и так далее процессов упругого рассеяния и рассчитанная на основе формулы (21) для: Li₂CO₃ (1); CaCO₃ (2); TiO₂ (3); HfO₂ (4). Символами обозначены результаты расчета методом Монте-Карло [16]. Угол падения 0°, угол отражения 135°, энергия зондирующих электронов 40 кэВ.

$$R_1(\mu_0, \mu) = \frac{\mu_0 \mu}{\mu_0 + \mu} \lambda \alpha^2 \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l(\mu_0 \rightarrow \mu) \times \frac{x^l (1-\lambda)}{[(1-x^l)\lambda + \alpha(1-\lambda)][\lambda + \alpha(1-\lambda)]} \quad (20)$$

Еще раз отметим, что подход ОКГ позволяет найти лишь суммарную интенсивность всех пиков упруго отраженных частиц. Подход ОКГ позволяет разделить вклады в суммарный сигнал по кратности упругого рассеяния:

$$R_2(\mu_0, \mu) = \frac{\mu_0 \mu}{\mu_0 + \mu} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l(\mu_0 \rightarrow \mu) \times [\lambda x^l + (\lambda x^l)^2/2 + (\lambda x^l)^3/3 + \dots + (\lambda x^l)^k/k + \dots] \quad (21)$$

Каждое из слагаемых в квадратных скобках в формуле (21) определяет вклад однократного (первое слагаемое), двукратного (второе слагаемое), ..., *k*-кратного упругого рассеяния в интенсивность пиков упруго отраженных электронов.

ния, *l_{in}* – длина свободного пробега при неупругом рассеянии:

$$\beta_j \lambda = \lambda_j. \quad (16)$$

Подстановка формулы (13) в формулу (14) позволяет найти функцию распределения частиц по длине пробега в приближении прямолинейных траекторий:

$$R_{SLA_j}(\mu_0, \mu) = \frac{\mu_0 \mu}{\mu_0 + \mu} \frac{\beta_j \lambda x_j(\mu_0, \mu)}{1 - \lambda}. \quad (17)$$

Подстановка формулы (12) в формулу (14) дает возможность найти ту же функцию в малоугловом приближении:

$$R_j(\mu_0, \mu) = \frac{\mu_0 \mu}{\mu_0 + \mu} \beta_j \lambda \alpha \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l(\mu_0 \rightarrow \mu) \times \frac{x_j^l [\lambda + \alpha(1-\lambda)] - x_j^l \lambda}{[(1-x_j^l)\lambda + \alpha(1-\lambda)][\lambda + \alpha(1-\lambda)]}. \quad (18)$$

Подстановка формулы (9) в формулу (14) дает угловое распределение электронов, отраженных от всех компонентов мишени:

$$R_2(\mu_0, \mu) = - \frac{\mu_0 \mu}{\mu_0 + \mu} \times \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l(\mu_0 \rightarrow \mu) \ln(1 - \lambda x^l). \quad (19)$$

Аналогичная (18) формула для модифицированного малоуглового приближения, справедливая для однокомпонентной мишени либо описывающая суммарную площадь под всеми упругими пиками, имеет вид:

Рисунок 2 показывает определяющий вклад в интенсивность пиков упруго отраженных электронов процессов многократного упругого рассеяния. Наиболее существенен этот вклад в случае HfO₂, поскольку для оксида гафния альбеда для однократного рассеяния $\lambda = 0.8$, и рассеяние можно считать близким к консервативному. С уменьшением альбеда вклад процессов многократного упругого рассеяния резко убывает, что наиболее заметно на рис. 2 в случае карбоната лития Li₂CO₃, для которого $\lambda = 0.48$, однако и в этом случае вклад кратных актов упругого рассеяния в интенсивность пика будет заметно превосходить вклад однократного рассеяния.

Рисунки 3 и 4 показывают хорошее совпадение результатов расчетов, выполненных в рамках модифицированной малоугловой теории (формула (20)) и метода ОКГ (формула (19)). Так как в [14, 15, 17] была продемонстрирована высокая точность метода ОКГ, представленные на рис. 3, 4 результаты позволяют утверждать, что описание интенсивностей пиков, упруго отраженных от компонентов соединения электронов на основе формулы (18) даст верные результаты.

Данные о составе многокомпонентных мишеней на основе спектроскопии упруго отраженных электронов получают, анализируя отношение интенсивностей пиков, измеренных в различной геометрии и при различной энергии зондирующего пучка. Рисунки 5, 6 позволяют оценить ошибку, допускаемую при определении компонентного состава мишени в рамках простейшей модели прямолинейных траекторий. Все расчеты, представленные в работе, получены на основе сечений и функции распределения частиц по длине пробега [18–22].

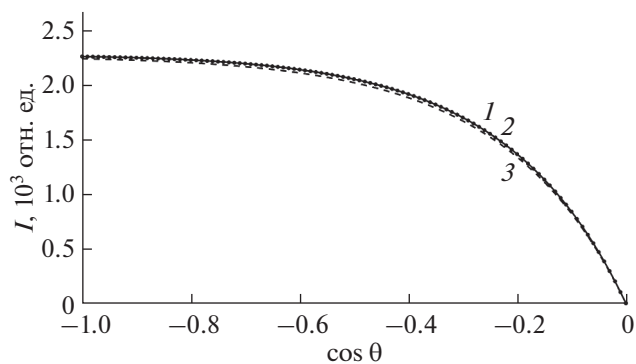


Рис. 3. Угловые распределения электронов, упруго отраженных от гафния, вычисленные в модифицированном малоугловом приближении (1), на основе метода ОКГ (2) и в приближении прямолинейных траекторий (3). Угол падения 0° , энергия зондирующих электронов 40 кэВ.

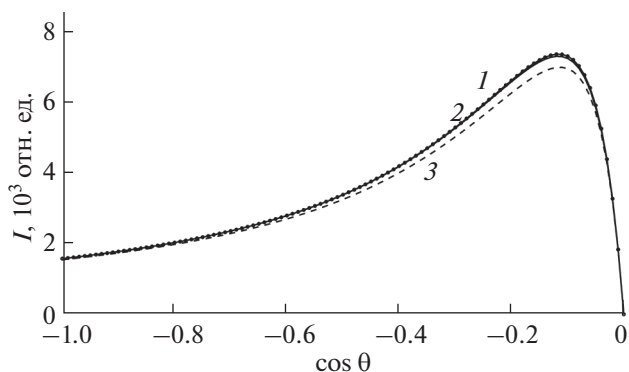


Рис. 4. Угловые распределения электронов, упруго отраженных от гафния, вычисленные в модифицированном малоугловом приближении (1), на основе метода ОКГ (2) и в приближении прямолинейных траекторий (3). Угол падения 75° , энергия зондирующих электронов 40 кэВ.

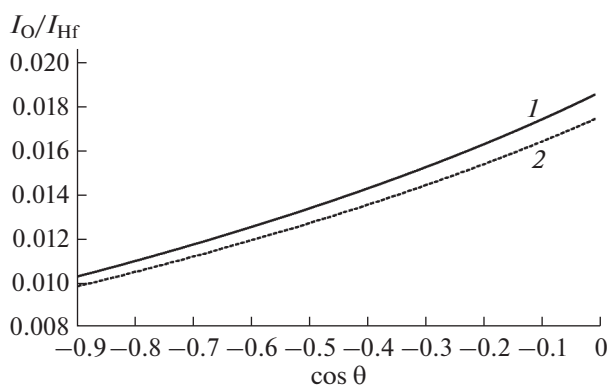


Рис. 5. Угловые распределения электронов, упруго отраженных от гафния и кислорода (отношение интенсивностей пиков кислорода и гафния на основе формул (12) и (13)), вычисленные в модифицированном малоугловом приближении (1) и в приближении прямолинейных траекторий (2). Угол падения 0° , энергия зондирующих электронов 40 кэВ.

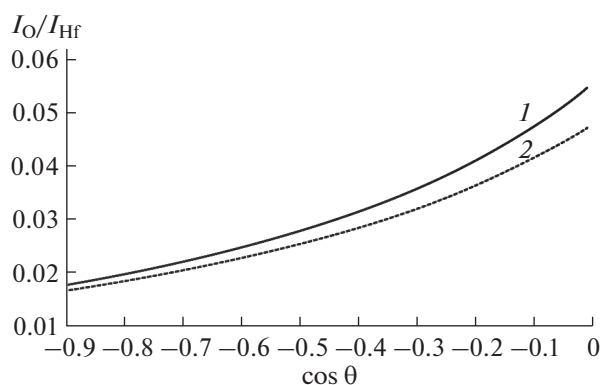


Рис. 6. Угловые распределения электронов, упруго отраженных от гафния и кислорода (отношение интенсивностей пиков кислорода и гафния на основе формул (12) и (13)), вычисленные в модифицированном малоугловом приближении (1) и в приближении прямолинейных траекторий (2). Угол падения 75° , энергия зондирующих электронов 40 кэВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решена граничная задача описания процесса формирования пиков упруго отраженных электронов в энергетическом спектре. Показано, что в данной ситуации метод инвариантного погружения приводит к уравнениям, в которых отсутствует нелинейное слагаемое. Решение полученных уравнений построено на основе методики ОКГ [9, 10], модифицированного малоуглового приближения, приближения прямолинейных траекторий до и после упругого отражения на заданный угол.

В [14, 15] показана высокая точность описания процесса на основе метода ОКГ, и в настоящей работе этот подход являлся эталоном. Недостаток метода ОКГ состоит в невозможности отдельного описания интенсивностей пиков электронов,

отраженных от различных компонентов мишени. Модифицированное малоугловое приближение (формулы (18) и (20)), практически с той же точностью описывающее процесс, что и метод ОКГ, дает возможность отдельно определить интенсивности пиков, сформированных в процессе отражения электронов от различных компонентов мишени.

В работе показана удовлетворительная точность описания сигналов в спектрах упруго отраженных электронов в рамках модели прямолинейных траекторий (формулы (11) и (13)). Простая модель формирования рентгеновских фотоэлектронных спектров сыграла очень важную роль в создании различных методик [5]. Учесть эффект многократного рассеяния в рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии можно, вводя кор-

ректирующие поправки в простые формулы приближения прямолинейных траекторий [5]. Рисунки 5 и 6 показывают, что погрешность описания сигнала в спектрах упруго отраженных электронов для актуальных углов визирования пиков не превышает 10%.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проведено в Национальном исследовательском университете “МЭИ” при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания № FSWF-2020-0023.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Went M.R., Vos M.* // Surf. Interface Anal. 2007. V. 39. № 11. P. 871.
<https://doi.org/10.1002/sia.2603>
2. *Vos M., Aizel K., Winkelmann A.* // Surface Sci. 2010. V. 604. № 11. P. 893.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2010.02.016>
3. *Vos M., Cornish G.P., Weigold E.* // Rev. Sci. Instrum. 2000. V. 71. № 10. P. 3831.
<https://doi.org/10.1063/1.1290507>
4. *Vos M.* // Ultramicroscopy. 2002. V. 92. № 3–4. P. 143.
[https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(02\)00127](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(02)00127)
5. *Hofmann S.* Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. 505 p.
6. *Afanas'ev V.P., Gryazev A.S., Efremenko D.S., Kaplya P.S., Ridzel O.Yu.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 748. № 1. P. 012005
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/748/1/012005>
7. *Afanas'ev V.P., Gryazev A.S., Kaplya P.S., Köppen M., Ridzel O.Yu., Subbotin N.Yu., Hansen P.* // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 891. № 1. P. 012303
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/891/1/012303>
8. *Афанасьев В.П., Грязев А.С., Капля П.С., Көппен М., Рыбакова А.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 9. С. 44.
<https://doi.org/10.1134/S0207352819090026>
9. *Afanas'ev V.P., Kaplya P.S., Lobanova L.G.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1683. № 3. P. 032004
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1683/3/032004>
10. *Афанасьев В.П., Будак В.П., Ефременко Д.С., Капля П.С.* // Светотехника. 2018. № 5. С. 44.
11. *Afanas'ev V.P., Afanas'ev M.V., Lubenchenko A.V., Batrakov A.A., Efremenko D.S., Vos M.* // J. Electron Spectr. Related Phenomena. 2010. V. 177. № 1. P. 35.
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2010.01.002>
12. *Afanas'ev V.P., Naujoks D.* // Z. Phys. B. 1991. B. 84. № 3. S. 397.
<https://doi.org/10.1007/BF01314014>
13. *Oswald R., Kasper E., Gaukler K.* // J. Electron Spectr. Related Phenomena. 1993. V. 61. № 3. P. 251.
[https://doi.org/10.1016/0368-2048\(93\)80019-i](https://doi.org/10.1016/0368-2048(93)80019-i)
14. *Afanas'ev V.P., Kaplya P.S., Lisitsyna E.D.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2016. V. 10. № 2. P. 326.
<https://doi.org/10.1134/S1027451016010043>
15. *Afanas'ev V.P., Efremenko D.S., Kaplya P.S.* // J. Electron Spectr. Related Phenomena. 2016. V. 210. P. 16.
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2016.04.006>
16. *Landau L.D.* // J. Phys. 1944. V. 8. P. 201.
17. *Afanas'ev V.P., Yagova N.V.* // Z. Phys. B. 1993. B. 92. № 2. S. 199.
<https://doi.org/10.1007/BF01312178>
18. *Vos M., Marmitt G.G., Grande P.L.* // Surf. Interface Anal. 2016. V. 48. № 7. P. 415.
<https://doi.org/10.1002/sia.5948>
19. *Salvat-Pujol F., Werner W.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. № 19.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.195416>
20. NIST Electron Elastic-Scattering Cross-Section Database (2010) National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg. <https://srdata.nist.gov/srd64>
21. Dirac Partial-Wave Calculation of Elastic Scattering of Electrons and Positrons by Atoms, Positive Ions and Molecules. 2005. <http://cpc.cs.qub.ac.uk/cpc/summaries/ADUS>
22. *Tanuma S., Powell J., Penn D.R.* // Surf. Interface Anal. 2005. V. 37. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/sia.1997>

Influence of Multiple Elastic Scattering Processes in Multicomponent Targets on the Intensity of Elastic Peak Electron Spectra

V. P. Afanas'ev^{1, *}, L. G. Lobanova^{1, **}

¹National Research University “MPEI”, Moscow, 111250 Russia

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

**e-mail: lida.lobanova.2017@mail.ru

A solution of the boundary problem for describing the formation of peaks of electrons elastically reflected from multicomponent samples is presented. It is shown that the problem leads to Lyapunov-type equations and allows the construction of an effective numerical solution. A small-angle theory of elastic reflection of electrons from multicomponent materials is developed, which makes it possible to obtain analytical solutions that describe the intensity of the peaks of electrons reflected from various components of the target. A method is developed for interpreting and quantitatively processing the peaks of elastically reflected electrons, taking into account the multiple scattering effects.

Keywords: multicomponent targets, elastic peak electron spectroscopy, invariant imbedding method, small-angle approximation.

УДК 537.622.4:539.89

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$ моль. % MnAs ($n = 10, 20, 30, 44.7$) ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2022 г. Л. А. Сайпулаева^{a, *}, А. Г. Алибеков^a, Н. В. Мельникова^b,
Г. В. Суханова^b, А. В. Тебеньков^b, А. Н. Бабушкин^b, М. М. Гаджиалиев^a,
В. С. Захвалинский^c, А. И. Риль^d, С. Ф. Маренкин^d

^aИнститут физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН,
Махачкала, 367015 Россия

^bУральский федеральный университет, Институт естественных наук и математики,
Екатеринбург, 620000 Россия

^cБелгородский государственный национальный исследовательский университет,
Белгород, 308015 Россия

^dИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, 119071 Россия

*e-mail: luizasa11@mail.ru

Поступила в редакцию 30.01.2021 г.

После доработки 22.03.2021 г.

Принята к публикации 28.03.2021 г.

Представлены результаты исследований термоэдс композитов $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$ моль. % MnAs ($n = 10, 20, 30, 44.7$) при высоких давлениях до 50 ГПа. В интервале давлений $P = 28\text{--}35$ ГПа ($n = 10, 20$), при $20\text{--}35$ ГПа ($n = 30$) и в области $30\text{--}35$ ГПа ($n = 44.7$) все исследованные материалы проявляют особенность в поведении термоэдс $S(P)$ (экстремумы, точки перегиба на кривых или гистерезис). При давлении, превышающем 40 ГПа, термоэдс меняется слабо или практически не меняется как при увеличении, так и при последующем уменьшении давления.

Ключевые слова: термоэдс, электросопротивление, кластеры, высокие давления, композиты, коэффициент Зеебека, время релаксации.

DOI: 10.31857/S1028096022030190

ВВЕДЕНИЕ

Дираковский полуметалл Cd_3As_2 привлекает внимания исследователей своими интересными свойствами (нетривиальная зонная структура, высокоподвижные электроны) и потенциальной возможностью применения в разных областях техники. Для манипулирования спиновым ансамблем высокоподвижных носителей заряда Cd_3As_2 необходимо создать топологические изоляторы с управляемым внедрением в кристаллическую решетку атомов, имеющих собственный нескомпенсированный магнитный момент (Fe, Mn, V, Cr, Co). Если выбрать Cd_3As_2 в качестве дираковского полуметалла, то для уменьшения образования при синтезе дополнительных фаз требуется выбирать ферромагнитный материал из соединений типа магнитный атом–As. Наиболее известной в настоящее время считается система Mn–As. Для этой системы при малом количестве Mn (менее 50 моль. %) стабильных химических соединений не обнаружено. Поэтому при синтезе

композитов $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$ использована система Mn–As, в которой содержание атомов Mn выше 50 моль. % [1].

Соединение Cd_3As_2 , содержащее магнитные гранулы MnAs, интересно с точки зрения спинтроники, так как этот композит состоит из структур с чередующимися магнитными и немагнитными нанообластями и характеризуется высокоподвижными электронами. В настоящее время физические свойства композитов $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$ до конца не изучены.

Настоящая работа является продолжением комплексных исследований электрических, термоэлектрических, магнитных, гальваномагнитных и других параметров (таких как удельное электросопротивление, коэффициент Зеебека, намагниченность, коэффициент Холла, магнетосопротивление) композитов $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$ в широкой области температур и давлений [2–6].

Целью работы было установление барических фазовых переходов в композитах $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$

Таблица 1. Состав синтезированных образцов системы Cd_3As_2 – $MnAs$ [1]

Номер образца	Содержание $MnAs$ в композитах, моль. %	Элементный состав образцов, ат. %		
		Cd	As	Mn
1	10	58.7	39.9	1.4
2	20	51.3	41.4	7.3
3	30	50.3	41.5	8.2
4	44.7	48.6	40.0	11.4

при давлениях до 50 ГПа при использовании в качестве наиболее чувствительного к фазовым превращениям и к изменениям в электронной структуре (в том числе и в условиях высоких давлений) параметра – термоэлектродвижущую силу.

Принципиальная схема измерений термоэдс в камере высокого давления с наковальнями типа “закругленный конус–плоскость” подробно описана в [10, 11]. Все измерения проводили при комнатной температуре. Градиент температур не превышал 1 К.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОЭДС

Объемные образцы Cd_3As_2 – $MnAs$ получены в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН [1]. Состав некоторых из них приведен в табл. 1 в соответствии с данными рентгеноспектрального микроанализа [1].

Давления до 50 ГПа создавали в камерах высокого давления с наковальнями из искусственных алмазов типа “карбонадо”, которые являются хорошими проводниками, что позволяет исследовать электрические свойства образцов, помещенных в камеру. Принцип создания давлений до 50 ГПа, технические характеристики и градуировка камер описаны в деталях в [7–9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы композитов $Cd_3As_2 + n$ моль. % $MnAs$ ($n = 10, 20, 30, 44.7$). Основными фазами являются Cd_3As_2 и $MnAs$, а также можно говорить о следовых количествах фазы $CdAs_2$.

Для контроля морфологии поверхностей объектов исследования и анализа их элементного состава использован низковакуумный растровый электронный микроскоп (РЭМ) Jeol JSM-6610LV, оснащенный энергодисперсионным анализатором X-MaxN (Oxford Instruments). Электронно-микроскопические исследования материалов

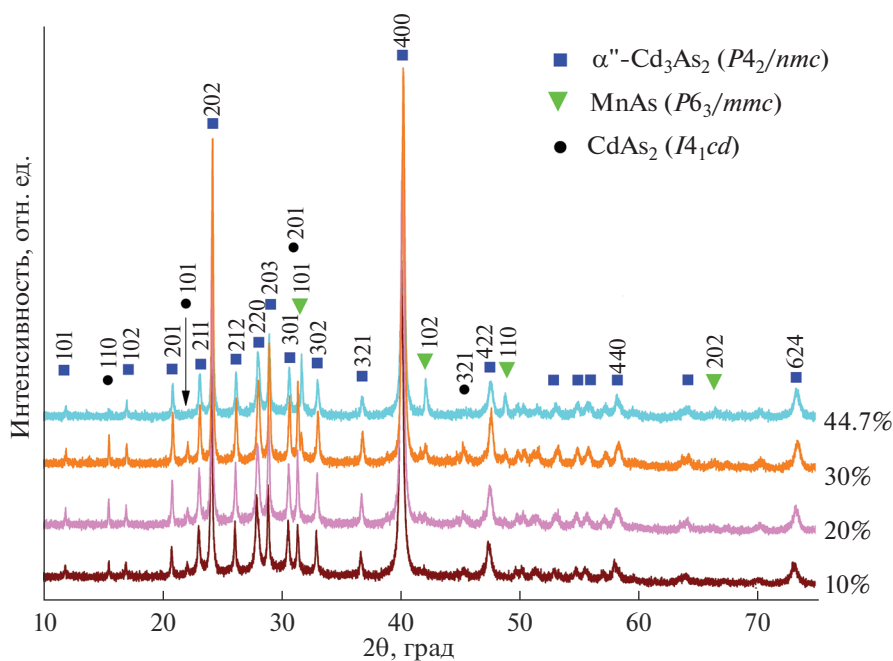


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $Cd_3As_2 + n$ моль. % $MnAs$.

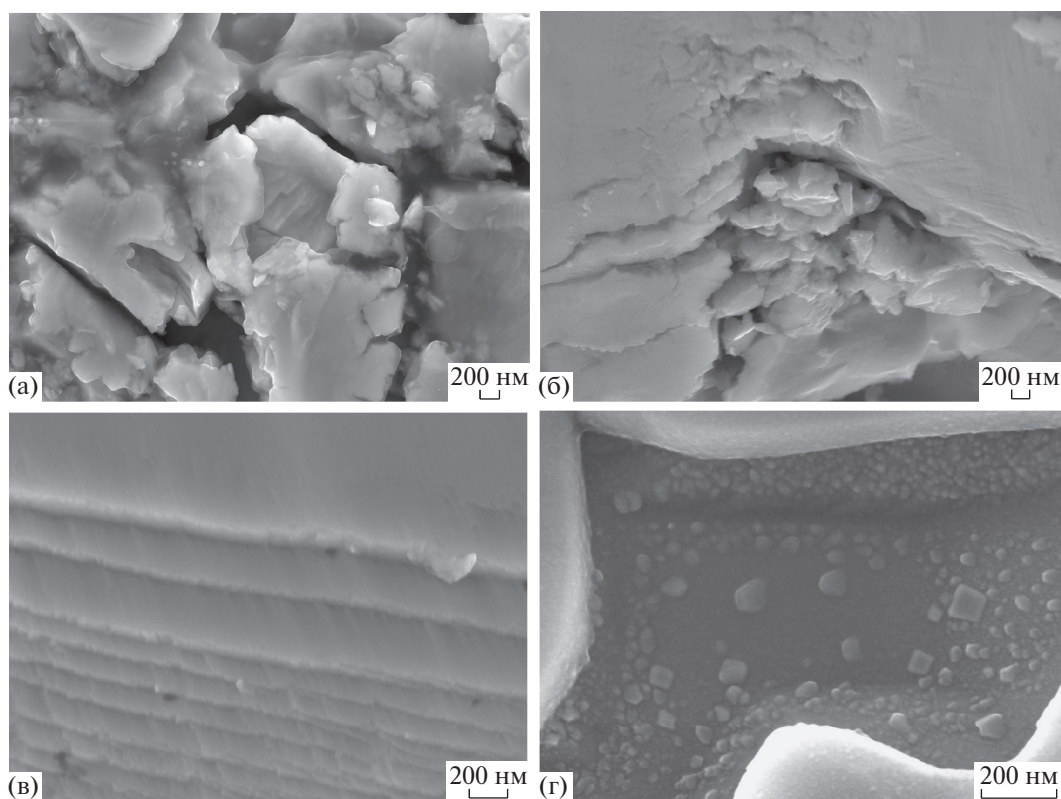


Рис. 2. РЭМ-изображения сколов образцов $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$ моль. % MnAs при n : а – 10; б – 20; в – 30; г – 44.7.

$\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$ моль. % MnAs ($n = 10, 20, 30, 44.7$) позволили установить частицы MnAs с размерами от 5 до 110 нм в композите $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7$ моль. % MnAs (рис. 2в). При $n < 44.7$ гранулы визуализировать не удалось (рис. 2а, 2б), возможно, из-за малых размеров. Проанализировав характерные размеры нанокластеров MnAs в композите $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7$ моль. % MnAs , наблюдали “двугорбое” (бимодальное) распределение частиц по размерам: характерные диаметры нанокластеров MnAs составляют 20–30 и 50–90 нм (рис. 3).

Наиболее вероятно, что частицы с размерами более 50 нм могут находиться не в объеме материала, а в приповерхностных областях, так как обратное привело бы к существенному повышению энергии деформации как самой матрицы, так и nanoобразований. Исходя из этого можно ожидать, что объемные физические свойства композита $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7$ моль. % MnAs могут определяться свойствами нанокластеров MnAs с размерами 20–30 нм. Ранее размеры нанокластеров порядка 30–50 нм в материале $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 80$ моль. % MnAs оценивали с помощью формулы Дебая–Шеррера, используя полученные дифрактограммы и учитывая малую величину коэрцитивной силы (менее 20 Э) на основе магнито-полевых зависимостей [12]. Применяя метод магнитосило-вой микроскопии, авторам [1] удалось устано-

вить магнитные включения в образцах $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$ моль. % MnAs с содержанием MnAs выше 10 моль. %, причем концентрация и размеры включений магнитной примеси увеличивались с возрастанием содержания Mn . Например, в материале $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 70$ моль. % MnAs средний размер гранул MnAs составил 50 нм.

Таким образом, материалы $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$ моль. % MnAs представляют собой композиты, состоящие из наноразмерных ферромагнитных гранул MnAs (размеры которых уменьшаются при уменьшении n , что согласуется с выводами [1]), хаотически расположенных в объеме полупроводниковой матрицы Cd_3As_2 .

Исследования барических зависимостей коэффициента Зеебека композитов $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$ моль. % MnAs проведены по следующей схеме: постепенно увеличили давление от ~4 ГПа до максимального ~50 ГПа через определенные интервалы, выдерживая некоторое время образец перед измерением при каждой нагрузке и затем при последующем постепенном снижении давления до исходного. Исследования транспортных свойств композитов при давлениях до 50 ГПа показали, что в образцах $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n$ моль. % MnAs ($n = 10, 20, 30$) основными носителями при высоких давлениях до 50 ГПа являются дырки, в материале с $n =$

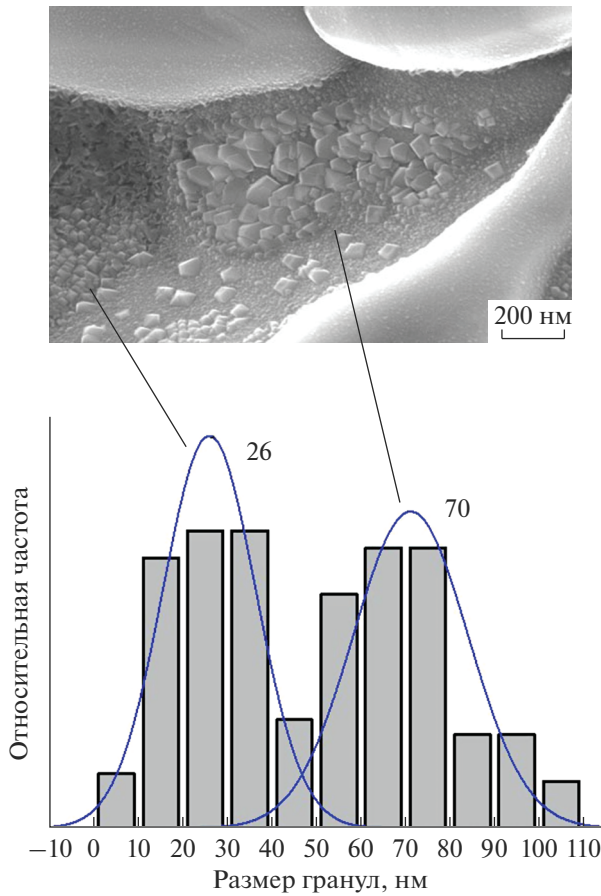


Рис. 3. Распределение нанокластеров MnAs по размерам в композите Cd₃As₂ + 44.7 моль. % MnAs и пример одного из РЭМ-изображений скола образца.

44.7 — электроны. Величина коэффициента Зеебека и его знак характерны для исследуемого материала композита с $n = 44.7$, представляющего собой полупроводниковую матрицу (Cd₃As₂ — узкозонный полупроводник n -типа) с ферромагнитными гранулами MnAs. Результаты измерения приведены на рис. 4. В случае материалов с меньшим содержанием гранул MnAs преобладающими носителями в условиях давлений, превышающих 3 ГПа, являются дырки. О сосуществовании дырок и электронов как носителей заряда, об асимметрии их подвижности (связанной с зонной структурой) сообщали при изучении свойств тонких (200–700 нм) монокристаллических пластинок Cd₃As₂ [13], тонких пленок [14], при проведении теоретических исследований зонной структуры кристаллов Cd₃As₂ [15]. Преобладание дырок на поверхности, а электронов в объеме материала установлено при изучении транспортных свойств тонких пленок Cd₃As₂ в условиях определенных конфигураций магнитных и электрических полей [15]. Вопрос о наблюдаемом эффекте преобладания дырок над электронами в ря-

де исследуемых композитов, вероятно, возникающем вследствие процессов в матрице Cd₃As₂ при толщине образца 10–30 мкм, изучаемого в условиях давлений до 50 ГПа, требует дальнейших экспериментальных и теоретических исследований.

Все материалы проявляют особенности в поведении термоэдс (экстремумы, точки перегиба на кривых $S(P)$ или гистерезис) в интервале 28–35 ГПа в случае $n = 10, 20$, при 20–35 ГПа для $n = 30$ и в области 30–35 ГПа для $n = 44.7$. При давлении, превышающем 40 ГПа, термоэдс меняется слабо или практически не меняется как при увеличении, так и при последующем уменьшении давления.

На рис. 4в в области давлений 20–35 ГПа наблюдаются особенности в виде точек перегиба. Для образцов с другим количеством MnAs (рис. 4а, 4б) также зафиксированы подобного рода изменения в этом диапазоне давлений. Объяснить такое поведение можно структурным или электронным фазовым переходом, имеющим место в указанном интервале давлений.

При приложении высокого гидростатического давления и одновременном помещении системы в электрическое поле будет наблюдаться релаксация неравновесной системы и постепенный переход в равновесное состояние. Релаксационные процессы термоэдс хорошо описываются (коэффициент корреляции ~ 0.97) экспоненциальной зависимостью (рис. 5):

$$S = S_0 + A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (1)$$

где τ — константа, равная времени релаксации, t — время.

Результаты исследования показали, что в интервале 30–33 ГПа в композитах Cd₃As₂ + n моль. % MnAs наблюдается увеличение времени релаксации термоэдс, связанное с возможным структурным или электронным фазовым переходом. В качестве примера на рис. 5 представлены зависимости $S(t)$ для композита Cd₃As₂ + 30 моль. % MnAs. При соответствующей схеме подключения приборов в используемой установке, описанной в [10], отрицательный знак термоэдс (рис. 5) соответствует дыркам. Время установления постоянного значения термоэдс в диапазоне давлений от 4 до 30 ГПа очень мало (несколько секунд). При дальнейшем увеличении давления оно возрастает и остается на уровне 14–32 с до давления около 42 ГПа, потом опять уменьшается до малого. В случае материала Cd₃As₂ + 44.7 моль. % MnAs максимальные значения времени релаксации электросопротивления наблюдались в районе 30–33 ГПа (рис. 6).

Ранее [16] было показано, что при нахождении образца под давлением зависимость электросо-

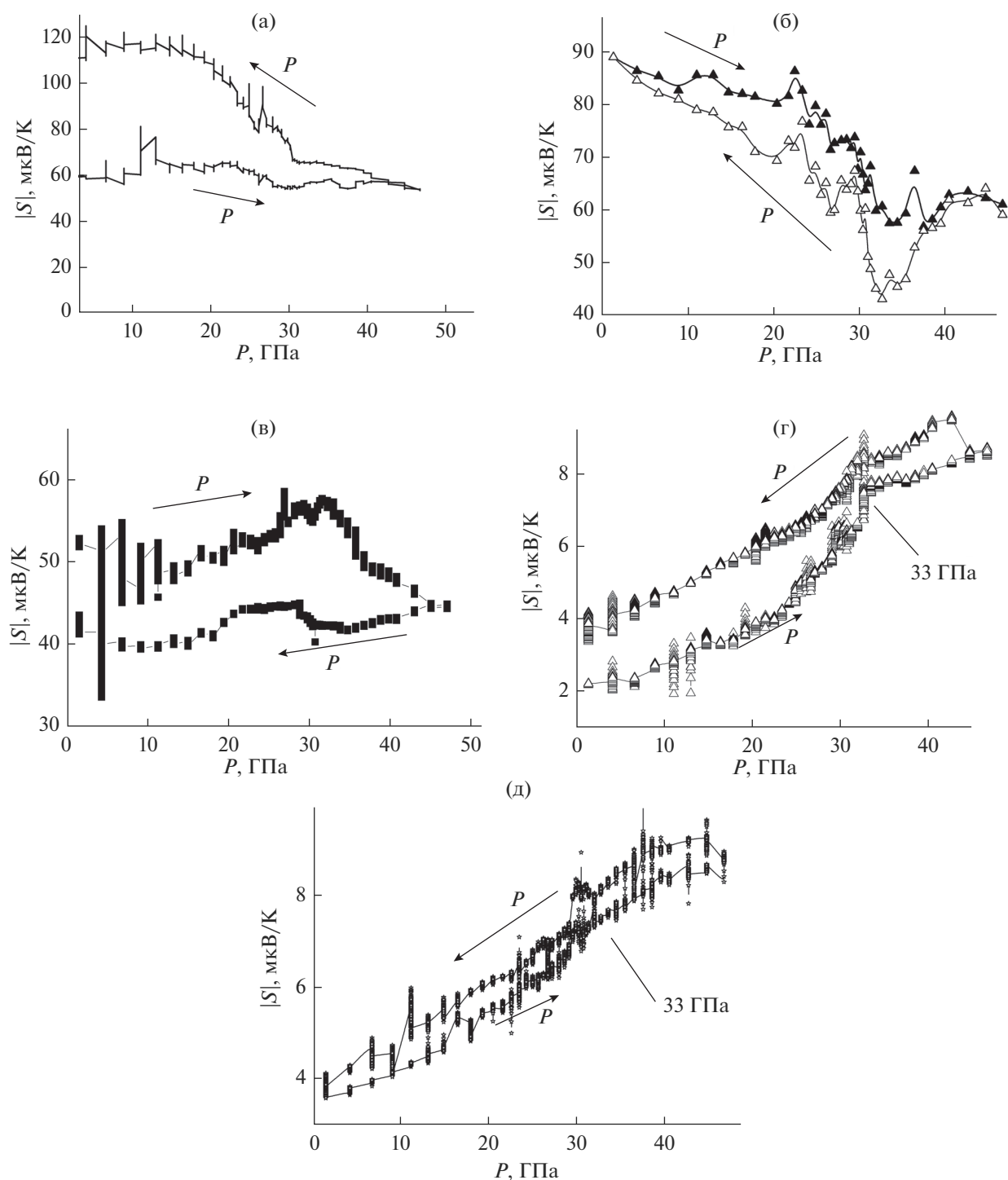


Рис. 4. Зависимость от давления коэффициента Зеебека композита: а – Cd_3As_2 + 10 моль. % MnAs ; б – Cd_3As_2 + 20 моль. % MnAs , в – Cd_3As_2 + 30 моль. % MnAs ; г, д – Cd_3As_2 + 44.7 моль. % MnAs в первом и втором циклах соответственно.

противления от времени выдерживания хорошо аппроксимируется двойной экспонентой $R(t) = A_1 \exp(-t/t_1) + A_2 \exp(-t/t_2)$. При оценке времен релаксации термоэдс ее зависимость от времени при фиксированном давлении лучше аппрокси-

мируется экспонентой первого порядка $S(t) = A \exp(-t/t_0)$. При попытке аппроксимировать $S(t)$ двойной экспонентой два времени совпадают. Можно предположить, что меньшее время $t_{\min} = \min\{t_1, t_2\}$, оцененное из зависимостей электро-

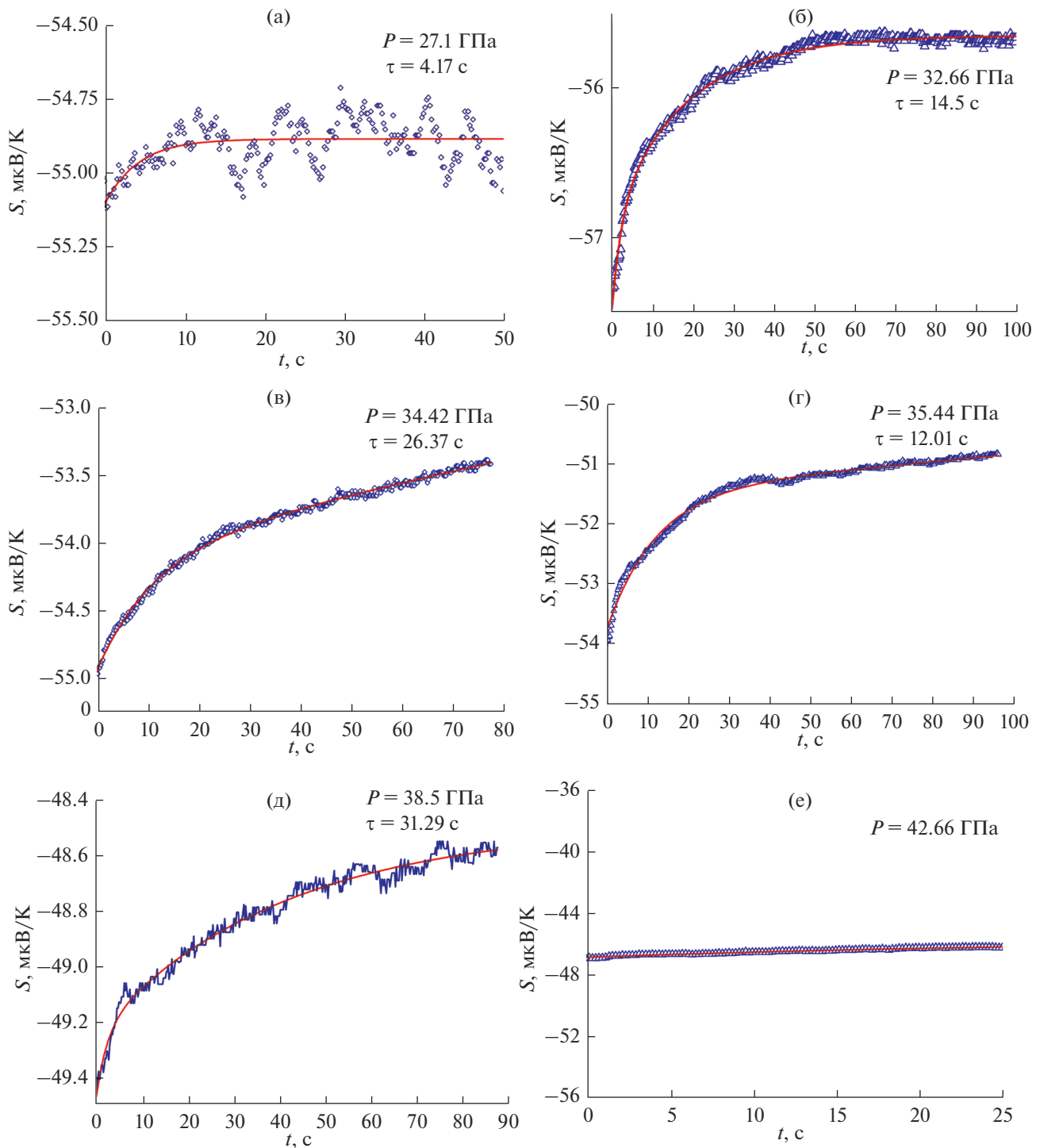


Рис. 5. Зависимости коэффициента Зеебека от времени выдерживания под различным давлением композита $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 30$ моль. % MnAs .

сопротивления от времени $R(t) = A_1 \exp(-t/t_1) + A_2 \exp(-t/t_2)$, соответствует релаксационным процессам, связанным с изменением ширины запрещенной зоны и концентрации носителей, которые вызваны изменением расстояния между

атомами при увеличении давления. Большое время связано с процессами релаксации кристаллической решетки. Это предположение подтверждается следующим. Изменение термоэдс (наиболее чувствительного к преобразованиям электрон-

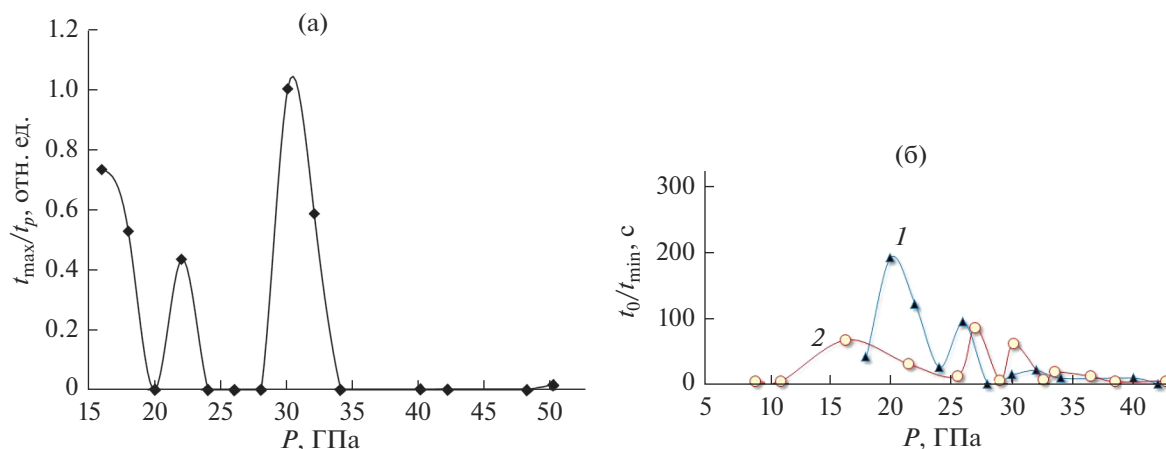


Рис. 6. Барическая зависимость для композита Cd₃As₂ + 44.7 моль. % MnAs: а – относительного времени релаксации электросопротивления t_{\max}/t_p , где $t_{\max} = \max\{t_1, t_2\}$ оценено из аппроксимации временной зависимости электросопротивления $R(t) = A_1 \exp(-t/t_1) + A_2 \exp(-t/t_2)$ при каждом фиксированном давлении и t_p – наибольшее из экспериментально оцененных t_{\max} при 31 ГПа; б – времени релаксации электросопротивления $t_{\min} = \min\{t_1, t_2\}$, оцененного по временной зависимости электросопротивления $R(t) = A_1 \exp(-t/t_1) + A_2 \exp(-t/t_2)$ (1), и времени релаксации термоэдс t_0 , оцененного по временной зависимости термоэдс $S(t) = A \exp(-t/t_0)$ (2).

ной структуры параметра) со временем при выдерживании образца под определенным давлением характеризуется единственным временем релаксации при давлениях выше 23 ГПа, которое близко, а при давлениях 33 ГПа и выше практически совпадает (5–8 с) с наименьшим t_{\min} из двух времен, оцениваемых из аппроксимации кривой релаксации для электросопротивления (рис. 6б). Для Cd₃As₂ + 44.7 моль. % MnAs, как уже упоминалось, характерен электронный тип носителей заряда, и релаксация удельного электросопротивления при высоком давлении связана с такими механизмами переноса заряда, как туннелирование электронов между ферромагнитными гранулами через полупроводниковый барьер и, возможно, прыжковая проводимость через локализованные состояния.

Изученные барические зависимости электросопротивления позволили установить особенности на кривых $R(P)$ (такие как резкое уменьшение электросопротивления на порядок при росте давления с выходом R практически на плато) либо в тех же интервалах давлений, либо вблизи интервалов, где наблюдали особенности поведения $S(P)$ [6, 16].

Таким образом, обобщая результаты исследования для всех изученных композитов Cd₃As₂ + n моль. % MnAs, можно сделать вывод, что в интервале 28–35 ГПа наблюдаются особенности на зависимостях термоэдс от давления, а в области давлений 30–33 ГПа в композитах – значительное увеличение времен релаксации электросопротивления и в ряде композитов времени релаксации

термоэдс, связанное с возможным структурным или электронным фазовым переходом.

ВЫВОДЫ

Для всех изученных композитов Cd₃As₂ + n моль. % MnAs в интервале 28–35 ГПа наблюдали особенности поведения коэффициента Зеебека в зависимости от давления. Результаты исследования релаксационных процессов при давлениях до 50 ГПа показали, что в интервале 32–42 ГПа в композитах Cd₃As₂ + n моль. % MnAs наблюдается увеличение времен релаксации термоэдс и электросопротивления, связанное с возможным структурным или электронным фазовым переходом.

Принимая во внимание, что до 50 ГПа моноклинная кристаллическая фаза Cd₃As₂ устойчива [17] и учитывая также тот факт, что расстояние между ферромагнитными наногранулами MnAs, между которыми туннелируют электроны в композите, уменьшается при увеличении давления, можно предположить, что особенности барических зависимостей электросопротивления, времен релаксации и термоэдс в интервале давлений 30–35 ГПа прежде всего обусловлены превращениями именно в электронной подсистеме исследуемых материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание ИОНХ им. Курнакова РАН фундаментальные исследования, тема №0088-2014-0003).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Риль А.И., Кочура А.В., Маренкин С.Ф. и др. // Изв. Юго-зап. гос. ун-та. Сер. Техника и технологии. 2017. Т. 7. № 2(23). С. 120.
2. Сайпулаева Л.А., Гаджиалиев М.М., Алибеков А.Г., Мельникова Н.В., Захвалинский В.С., Риль А.И., Моллаев А.Ю. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 927.
3. Сайпулаева Л.А., Абдулвагидов Ш.Б., Гаджиалиев М.М. и др. // Физика и техника высоких давлений. 2019. Т. 29. № 4. С. 1.
4. Сайпулаева Л.А., Гаджиалиев М.М., Алибеков А.Г. и др. // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 6. С. 834.
5. Сайпулаева Л.А., Гаджиалиев М.М., Пирмагомедов З.Ш. и др. // Журн. техн. физики. 2020. Т. 90. № 7. С.1128.
6. Сайпулаева Л.А., Мельникова Н.В., Бабушкин А.Н. и др. // Физика и техника высоких давлений. 2020. Т. 30. № 3. С. 63.
7. Vereshchagin L.F., Yakovlev E.N., Vinogradov B.V. et al. // High Temp.–High Press. 1974. V. 6. P. 499.
8. Babushkin A.N., Pilipenko G.I., Gavrilov F.F. // J. Phys.: Condens. Matter 1993. V. 5. P. 8659.
9. Babushkin A.N. // High Press. Res. 1992. V. 6. P. 349.
10. Бабушкин А.Н. Электропроводность и термоэдс галогенидов щелочных металлов и других материалов при давлениях 20–50 ГПа: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.10. Екатеринбург: Урал. политех. ин-т им. С.М. Кирова, 1992. 316 с.
11. Мельникова Н.В., Тебеньков А.В., Суханова Г.В. и др. // ФТТ. 2018. Т. 60. Вып. 3. С. 490.
12. Маренкин С.Ф., Трухан В.М., Федорченко И.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 4. С. 511.
13. Cai-Zhen L., Jin-Guang L., Li-Xian W. et al. // ACS Nano. 2016. V. 10. P. 6020.
14. Galletti L., Schumann T., Shoron O.F. et al. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. P. 115132.
15. Mosca A.C., Pulci O., Bechstedt F. // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 45500.
16. Отаев А.А., Мельникова Н.В., Тебеньков А.В. и др. // Физическое образование в вузах. 2019. Т. 25. С. 146.
17. He L., Jia Y., Zhang S. et al. // Quantum Mater. 2016. V. 1. P. 16014.
<https://doi.org/10.1038/npjquantmats.2016>

Thermoelectric Properties of $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol } \% \text{ MnAs}$ ($n = 10, 20, 30, 44.7$) at High Pressures

L. A. Saypulaeva^{1,*}, A. G. Alibekov¹, N. V. Melnikova², G. V. Sukhanova², A. V. Tebenkov², A. N. Babushkin², M. M. Gadzhialiev¹, V. S. Zakhvalinskii³, A. I. Ril⁴, S. F. Marenkin⁴

¹Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific Center RAS, Makhachkala, 367015 Russia

²Ural Federal University, Institute of Natural Sciences and Mathematics, Yekaterinburg, 620000 Russia

³Belgorod National Research University, Belgorod, 308015 Russia

⁴Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, 119071 Russia

*e-mail: luizasa11@mail.ru

The results of studies of the thermoelectric power of composites $\text{Cd}_3\text{As}_2 + n \text{ mol } \% \text{ MnAs}$ ($n = 10, 20, 30, 44.7$) at high pressures up to 50 GPa are presented. In the pressure range $P = 28\text{--}35$ GPa ($n = 10, 20$), at $20\text{--}35$ GPa ($n = 30$), and in the range $30\text{--}35$ GPa ($n = 44.7$), all the materials studied exhibit specific features in the behavior of the thermoelectric power $S(P)$ (extrema, inflection points on curves or hysteresis). At a pressure exceeding 40 GPa, the thermoelectric power changes weakly or practically does not change both with an increase and with a subsequent decrease in pressure.

Keywords: thermoelectric power, electrical resistance, clusters, high pressures, composites, Seebeck coefficient, relaxation time.

УДК 621.891

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛЕНКИ (ТРЕТЬЕГО ТЕЛА) НА ПРОЦЕСС ТРЕНИЯ И ИЗНАШИВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИТОВ

© 2022 г. А. Г. Шпенев^а, *, Т. И. Муравьева^а, И. В. Шкалей^а, П. О. Буковский^а^аИнститут проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН,
Москва, 119526 Россия

*e-mail: kel-a-kris@list.ru

Поступила в редакцию 28.07.2021 г.

После доработки 16.09.2021 г.

Принята к публикации 30.09.2021 г.

Изучался процесс трения углерод-углеродных волокнистых композитных материалов и исследовано образование пленки продуктов износа (третьего тела) на поверхности трения. Испытания композитов на трение и износ проводили в диапазоне температур и давлений, характерных для работы авиационных тормозных систем и других высоконагруженных фрикционных узлов. Поверхность трения материала и третье тело исследовались методами растровой электронной микроскопии, сканирующей зондовой микроскопии и Раман-спектроскопии. Оценено влияние наличия пленки третьего тела и ее толщины на коэффициент трения и интенсивность изнашивания материала.

Ключевые слова: углеродный композит, образование пленки третьего тела, трение и износ поверхности, трибология композитов, износ композитов.

DOI: 10.31857/S1028096022060152

ВВЕДЕНИЕ

Композитные материалы на основе волокна углерод-углеродной матрицы находят широкое применение во фрикционных узлах, характеризующихся высокими нагрузками и температурами. Высокая прочность в сочетании с возможностью работать при температуре поверхности более 1500°C без потери фрикционных свойств делает углерод-углеродный композитный материал идеальным материалом для авиационных и высокоскоростных ж/д тормозных систем, сцеплений спецтехники и т.д. Математические основы трения и изнашивания композитных материалов развиты в меньшей степени, чем основы их прочности и трещиностойкости. Из основных работ в этой области можно отметить классические работы Хрущева [1] и Зум-Гара [2]. Из более современных – работы Дхарана с соавторами [3, 4] и работы группы Горячевой [5–8]. При трении на поверхности углерод-углеродного композитного материала образуется заметная пленка из продуктов износа (третье тело), которая может оказывать важное влияние на трение и износ материала. Подходы к описанию влияния третьего тела на трение можно условно разделить на два типа: моделирующие движение частиц износа в контакте на микроуровне (в основном численными мето-

дами) [9–12] и на подходы, опирающиеся на экспериментальные исследования [13, 14].

В данной работе процесс трения с образованием значительной пленки (третьего тела) будет представлен как два конкурирующих между собой процесса. Первый это, собственно, процесс изнашивания трущихся поверхностей, при котором частицы износа подпитывают пленку третьего тела, увеличивая ее толщину. При этом с увеличением своей толщины пленка все сильнее разделяет взаимодействующие поверхности, снижая интенсивность их изнашивания. При достижении толщины, при которой пленка полностью разделяет трущиеся тела, процесс изнашивания практически прекращается. Второй процесс заключается в выдавливании продуктов износа из пленки на границе области контакта. Этот процесс, напротив, уменьшает толщину пленки, увеличивая интенсивность изнашивания. В результате устанавливается некоторое равновесие, определяемое как параметрами контакта (контактными давлениями, скоростью скольжения, температурой), так и конфигурацией взаимодействующих образцов. Для оценки влияния этих процессов на износ углерод-углеродного композитного материала в работе используется линейное приближение влияния толщины пленки третьего тела на интенсивность изнашивания ком-

позита и на расход вещества пленки третьего тела через границу области контакта [15].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе исследован фрикционный волокнистый композит на основе углеродного волокна и углеродной матрицы АДФ-ОС, серийно производящийся ПАО «АК «Рубин» и применяющийся в качестве материала для изготовления авиационных тормозных дисков. При производстве композита используется термообработанное при температуре 2800°C (графитированное) волокно, собранное в разнонаправленные жгуты, лежащие параллельно поверхности трения. Матрица композита формируется путем многократной пропитки волокнистого каркаса полимерным составом с последующим обжигом до температуры пиролитического разложения полимера.

Композит был испытан на модифицированном трибометре УМТ-2 по схеме трения «кольцо–кольцо» в зеркальной паре трения. Были определены коэффициент трения и скорость изнашивания в диапазоне температур 300–1200°C и контактных давлений 0.5–1 МПа, имитирующих работу авиационного тормоза [16]. Для изучения поверхности композита с образовавшейся на ней в процессе трения пленкой третьего тела, была использована комплексная методика, включающая растровую электронную (РЭМ) и сканирующую зондовую микроскопии (СЗМ) [17, 18], а также Раман-спектроскопию [19]. Электронно-микроскопические исследования проводили на приборе Quanta 650 (FEI, Нидерланды) с использованием детектора вторичных электронов. Для изучения пространственной геометрии поверхностей был использован микроскоп SmartSPM™ (AIST-NT, Россия) в режиме тейпинга. Рамановские спектры комбинационного рассеяния света (КРС) на образцах углерод-углеродной матрицы композитного материала были получены на приборе inVia Qontor (Renishaw, Великобритания) с использованием возбуждающего зеленого лазера с длиной волны 532 нм. Спектры измеряли в диапазонах 900–1900 см⁻¹ (спектр первого порядка) и 2500–3300 см⁻¹ (спектр второго порядка). Для углеродных образцов были взяты пять 30-секундных накоплений с мощностью лазера 1.7 мВт. В работе используется 50-кратный объектив, при котором размер лазерного пятна на поверхности образца составлял 1 мкм. После этого пленка была удалена механической очисткой с растворителем, и поверхность без пленки была исследована аналогичными методами. Частицы износа, выделяющиеся при трении, были собраны, и получено их изображение методом РЭМ. Для оценки влияния третьего тела на изнашивание композита была использована модель линейного влияния гео-

метрических параметров пленки третьего тела на поток частиц износа в зазоре контакта [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты трибологических испытаний композита. На рис. 1а показан график зависимости коэффициента трения от времени в процессе испытания. Из графика следует, что в процессе приработки (и, следовательно, образования устойчивой пленки третьего тела на поверхности трения) коэффициент трения значительно снижается. При этом, как будет показано в дальнейшем, шероховатость поверхности композита растет (при изготовлении образцы проходят полировку, в процессе приработки на них образуется развитый рельеф). На рис. 1б представлен график зависимости коэффициента изнашивания от температуры и контактного давления. На рис. 2 представлен вид и рельеф поверхности трения углеродного композита, полученные методами РЭМ и СЗМ, с пленкой третьего тела и без нее. Продукты износа образуют на поверхности материала устойчивую пленку, практически целиком закрывающую поверхность.

В процессе трения на поверхности композита образуется развитый рельеф, что является следствием его неоднородной структуры. Это позволяет существовать на поверхности материала достаточно толстой пленке продуктов износа без полного разделения трущихся поверхностей (что привело бы к прекращению износа). Наличие пленки третьего тела частично сглаживает шероховатость поверхности композита и уменьшает трение между поверхностями (последнее хорошо заметно на графике рис. 1а). На рис. 3 показаны продукты износа, собранные в процессе трения. Они состоят из отдельных частиц диаметром около 1 мкм (рис. 3а) и фрагментов пленки продуктов износа целиком (рис. 3б). Наличие последних является следствием высокой пластичности продуктов углерода при высоких давлениях и температурах, достигающихся в контакте, что в свою очередь, позволяет экспериментально оценить толщину пленки в установившемся режиме трения.

На рис. 4. представлены результаты Раман-спектроскопии компонентов композита (волокна (кривая 1) и матрицы (кривая 2)) и пленки третьего тела (кривая 3). Во всех спектрах присутствуют полосы с максимумом в области 1350 и 1580 см⁻¹ (*D* и *G*-полосы графита соответственно) и полосы фоновных повторений в области 2400–3000 см⁻¹. Полученные данные *D* и *G*-полос демонстрируют различия в их ширине и интенсивности. Из графиков следует, что интенсивность полосы *D* в 1.5 раза меньше полосы *G* и полная ширина полосы на половине высоты меньше 100 см⁻¹ (кривая 1). Такой спектр характерен для хорошо закристал-

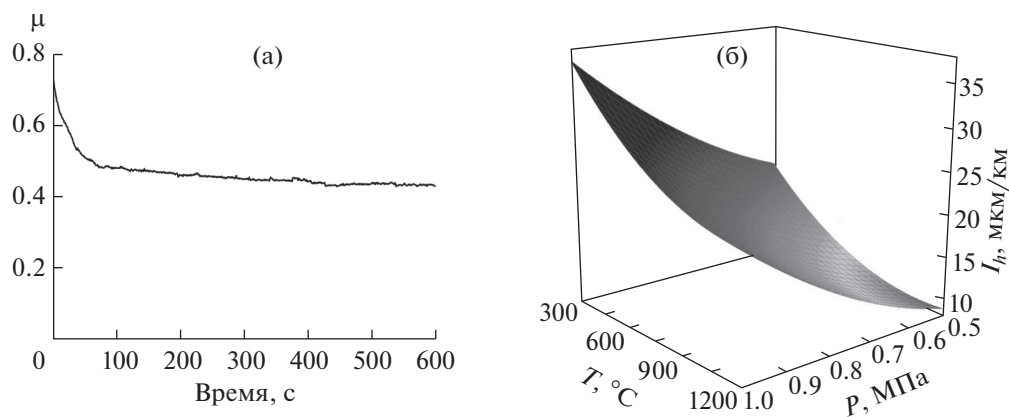


Рис. 1. Результаты трибологических испытаний композита: а – зависимость коэффициента трения и температуры от времени испытания при $V = 2.5$ м/с, $P = 0.75$ МПа; б – зависимость коэффициента изнашивания от температуры и контактного давления.

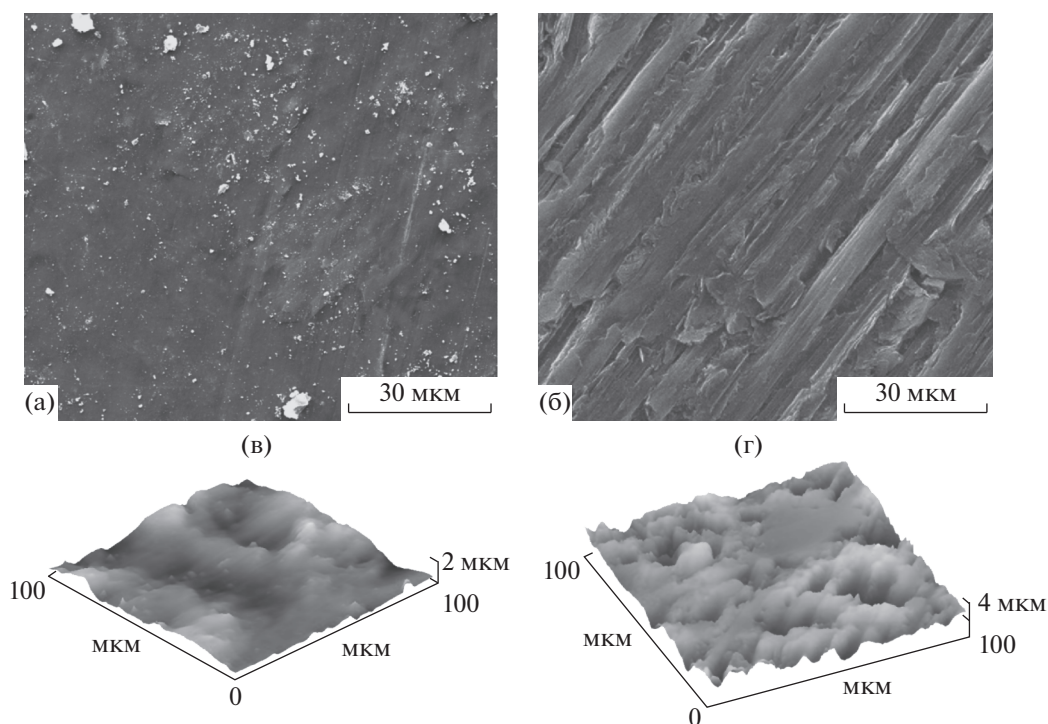


Рис. 2. Поверхность трения углеродного композита: а – общий вид с пленкой третьего тела, РЭМ; б – общий вид с удаленной пленкой, РЭМ; в – рельеф поверхности с пленкой, СЗМ; г – рельеф поверхности с удаленной пленкой, СЗМ.

лизованного графита. В противоположном случае, когда интенсивность полосы D равна или больше интенсивности полосы G и полная ширина полосы на половине высоты больше 100 см^{-1} (кривая 2), тогда спектр характерен для наноструктурированных углеродных материалов. Кривая 3 значительно отличается от кривых 1 и 2, из чего можно сделать вывод о том, что вещество композита претерпевает значительную трансформацию при миграции в пленку третьего тела.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Количество вещества композита, расходуемого при изнашивании в единицу времени, может быть оценено в соответствии с линейной моделью третьего тела по формуле:

$$Q_S = C_S V S (H_{\max} - H), \quad (1)$$

где Q_S – объем вещества композита, переходящий в зазор контакта в результате износа за единицу времени; V – скорость скольжения; S – площадь

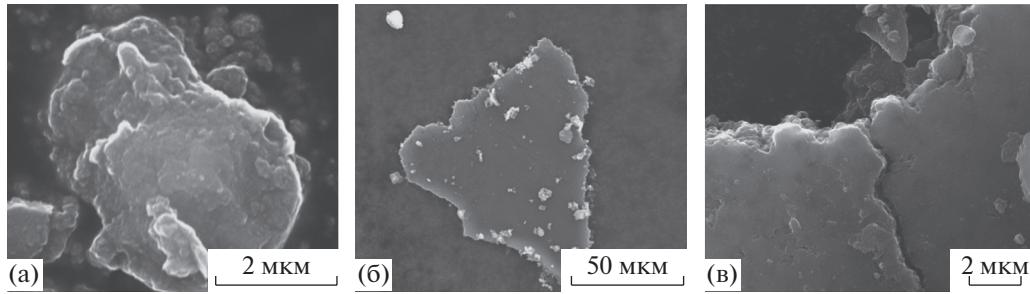


Рис. 3. РЭМ-изображение продуктов износа углеродного композита: а – отдельные частицы; б – фрагмент пленки третьего тела целиком, в – край фрагмента пленки при высоком увеличении.

контакта; H – средняя толщина пленки третьего тела; H_{\max} – максимально возможная толщина пленки третьего тела, при достижении которой поверхности полностью разделяются и интенсивность изнашивания падает практически до нуля; C_S – константа пропорциональности, зависящая от конкретного материала, контактного давления и температуры.

При этом количество вещества, покидающего зазор контакта трущихся тел, может быть оценено по формуле:

$$Q_w = C_w V L H, \quad (2)$$

где Q_w – объем вещества третьего тела, покидающего зазор контакта через его границу за единицу времени; L – периметр границы контакта; C_w – константа пропорциональности, зависящая от конкретного материала, контактного давления и температуры.

Соответственно, поделив (1) и (2) на SV и приравняв друг другу, получаем установившуюся безразмерную интенсивность изнашивания материала:

$$\bar{u} = C_S (H_{\max} - H) = C_w H L / S. \quad (3)$$

Из формулы (3) при известных параметрах $\bar{u}, H_{\max}, H, L, S$ можно определить константы C_S и C_w , которые будут характеризовать влияние пленки третьего тела на изнашивание материала при заданных параметрах контакта (контактном давлении и температуре). Тогда для контакта образцов произвольной конфигурации ($L_1; S_1$) (но с аналогичными параметрами контактного давления и температуры и с аналогичной схемой контакта “кольцо–кольцо”) интенсивность изнашивания u_1 и толщину пленки H_1 третьего тела можно определить по формулам:

$$\begin{cases} H_1 = \frac{C_S H_{\max}}{\frac{C_w L_1}{S_1} + C_S}, \\ u_1 = \frac{C_S H_{\max}}{1 + \frac{C_S S_1}{C_w L_1}}. \end{cases} \quad (4)$$

При этом параметр H_{\max} определяется в основном рельефом поверхности композита, который, в свою очередь, определяется структурой материала и параметрами контакта на микроуровне. Отсюда следует, что эта величина будет мало меняться в зависимости от конфигурации контакта, но будет зависеть от контактных давлений и температур.

В нашем случае параметры $\bar{u}, H_{\max}, H, L, S$ для температур и нагрузок (в среднем), характерных для работы авиационного тормоза (контактное давление 0.7 МПа, температура 750°C), можно оценить из следующих соображений.

Безразмерная интенсивность изнашивания составляет 17 мкм/км (рис. 1б), т.е. $\bar{u} = 17 \times 10^{-9}$.

Максимальная толщина пленки может быть оценена из шероховатости поверхности на микроуровне (рис. 2г), $H_{\max} \approx 9$ мкм.

Толщину пленки в установившемся режиме изнашивания можно оценить, во-первых, как разность между максимальным перепадом ше-

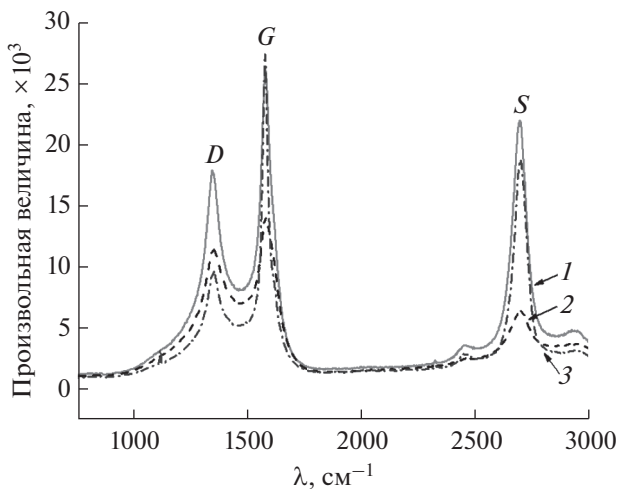


Рис. 4. Рамановский спектр углеродного композита: 1 – волокна, 2 – матрицы, 3 – пленки третьего тела.

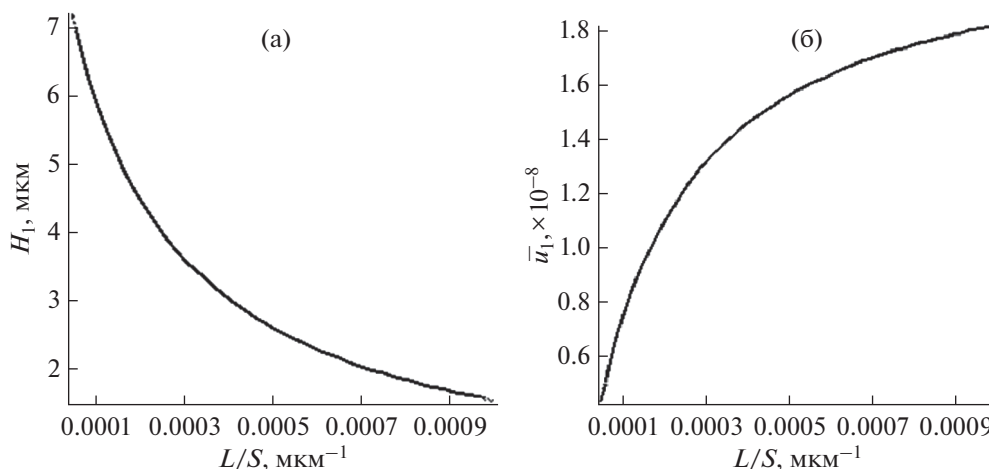


Рис. 5. Зависимости толщины пленки третьего тела (а) и интенсивности изнашивания (б) от геометрического фактора контакта.

роховатости поверхности с пленкой и без нее (рис. 2в, 2г); во-вторых, через максимальный размер частиц износа, которые являются фрагментами пленки, выдавливаемой через границу контакта (рис. 3а); в-третьих, непосредственно из ее РЭМ-изображений (рис. 3в). Все методы дают сходный результат $H \approx 2.5$ мкм.

Геометрический параметр $L/S = 0.67 \times 10^{-3}$ мкм $^{-1}$. Отсюда, получаем $C_S = 2.43 \times 10^{-9}$ мкм $^{-1}$ и $C_W = 12.69 \times 10^{-6}$. На рис. 5 показаны графики зависимости толщины пленки третьего тела и интенсивности изнашивания от геометрического фактора контакта.

Анализируя графики можно сделать вывод, что при геометрическом факторе, характерном для полноразмерных авиационных тормозных дисков ($L/S \approx 10^{-4}$ мкм $^{-1}$), толщина пленки значительно вырастет, приближаясь к максимально возможной, а интенсивность изнашивания будет примерно в три раза меньше, чем при испытаниях на трибометре в аналогичных условиях ($L/S = 0.67 \times 10^{-3}$ мкм $^{-1}$). Действительно, для тормозных дисков из АДФ-ОС характерен износ ≈ 1 мкм/торможение, что примерно соответствует 5 мкм/км. Большая толщина пленки вызывает уменьшение реального контакта между поверхностями композитов, что вызывает также уменьшение коэффициента трения (рис. 1а): коэффициент трения в начале испытаний до образования пленки достигает 0.7, а после — спадает до 0.4. При трении полноразмерных композитных дисков коэффициент трения еще меньше (0.25–0.35).

Таким образом, третье тело является одним из важнейших механизмов (наряду с термоупругой неустойчивостью [20]) действия масштабного фактора при трении высоконагруженных трибо-

сопряжений из углерод-углеродного композитного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При трении углерод-углеродных композитных материалов на их поверхности образуется достаточно заметная и плотная пленка из частиц износа, которая значительно влияет на характеристики процесса трения.

Наличие этой пленки (за счет частичного разделения взаимодействующих поверхностей) уменьшает как коэффициент трения, так и интенсивность изнашивания.

Толщина этой пленки определяется геометрическими параметрами контактирующих поверхностей (в том числе), что может вызывать отличие результатов между испытаниями тестовых образцов и трением полноразмерных изделий.

Применение методик РЭМ, СЗМ и Раман-спектроскопии в комплексе с трибологическими испытаниями позволяет оценить величину влияния третьего тела на трение и изнашивание углерод-углеродных композитных материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 21-58-52006 МНТ_а).

Авторы выражают благодарность ПАО «АК «Рубин» за предоставленные образцы материалов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khruschov M.M. // Wear. 1974. V. 28. P. 69.

2. *Zum-Gahr K.H.* // International Conference on Wear of Materials, American Society of Material Engineering. 1985. P. 793.
3. *Gun Y. Lee, Dharan C.K.H., Ritchie R.O.* // *Wear*. 2002. V. 252. P. 322.
4. *Yen B., Dharan C.K.H.* // *Wear*. 1996. V. 195. P. 123.
5. *Горячева И.Г., Торская Е.В.* // Трение и износ. 1992. Т. 13. № 1. С. 185.
6. *Shpenev A.* // *Advanced Materials. PHENMA 2017. Springer Proceedings in Physics*. 2018. V. 207. P. 459.
7. *Goryacheva I.G., Makhovskaya Y.Y.* // *Multiscale Solid Mechanics. Advanced Structured Materials*. 2021. V. 141. https://doi.org/10.1007/978-3-030-54928-2_13
8. *Shpenev A.G.* // *Materials Physics and Mechanics*. 2020. V. 44. № 2. P. 229.
9. *Zhang Y., Mollon G., Descartes S.* // *Tribology International*. 2020. V. 145. P. 106188.
10. *Renouf M., Cao H.-P., Nhu V.-H.* // *Tribology International*. 2011. V. 44. P. 417.
11. *Argatov I., Chai Y.* // *Wear*. 2021. V. 466–467. P. 203562.
12. *Donea V., Kesavana D., Krishna M., Chaisec T., Ne-liasc D.* // *Tribology International*. 2017. V. 109. P. 1.
13. *Majcherczak D., Dufrenoy P., Berthier Y., Nait-Abdelaziz M.* // *Wear*. 2006. V. 261. P. 467.
14. *Österlea W., Dörfel I., Prietzel C., Roocha H., Cristol-Bulthé A.-L., Degallaix G., Desplanques Y.* // *Wear*. 2009. V. 267. P. 781.
15. *Fillot N., Iordanoff I., Berthier Y.* // *Wear*. 2007. V. 262. P. 949.
16. *Буковский П.О., Морозов А.В., Кириченко А.Н.* // Трение и износ. 2020. Т. 41. № 4. С. 448.
17. *Shcherbakova O.O., Shpenev A.G., Zagorskiy D.L., Muravyeva T.I.* // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. V. 699. P. 012032.
18. *Shpenev A.G., Muravyeva T.I., Shkalei I.V., Kulakov V.V., Golubkov A.K.* // *Procedia Structural Integrity*. 2020. V. 28. P. 1702.
19. *Bokobza L., Bruneel J.-L., Couzi M.* // *Vibrational Spectroscopy*. 2014. № 74. P. 57.
20. *Shpenev A.G.* // *J. Friction and Wear*. 2021. V. 42. № 1. P. 30.

Influence of the Surface Film (Third Body) on the Carbon Fiber Composites Friction and Wear Process

A. G. Shpenev^{1, *}, T. I. Muravyeva¹, I. V. Shkalei¹, P. O. Bukovskiy¹

¹*Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119526 Russia*

**e-mail: kel-a-kris@list.ru*

The paper considers the process of friction of carbon-carbon fiber composite materials (C/C fiber composite) and investigates the formation of wear products film (third body) on the friction surface. Friction and wear tests of composites were carried out in the temperature and pressure range typical for the operation of aircraft braking systems and other highly loaded friction units. The friction surface of the material and the third body were investigated by scanning electron microscopy, scanning probe microscopy, and Raman spectroscopy. The influence of the presence of a film of the third body and its thickness on the coefficient of friction and the intensity of material wear are estimated.

Keywords: carbon composite, formation of a third body film, friction and wear of the surface, tribology of composites, composite wear.

УДК 548.4

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕМРИСТОРОВ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ОКСИДА КРЕМНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ЦИНКОМ

© 2022 г. В. В. Привезенцев^{a, *}, В. С. Куликаускас^b, В. В. Затекин^b,
Д. А. Киселев^c, М. И. Воронова^c

^aФедеральный научный центр “Научно-исследовательский институт системных исследований РАН”,
Москва, 117218 Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына,
Москва, 119991 Россия

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

*e-mail: privezentsev@niisi.ras.ru

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

Поступила в редакцию 28.08.2021 г.

После доработки 25.10.2021 г.

Принята к публикации 30.10.2021 г.

Нанокластеры металлов и металлооксидных соединений в различных твердотельных матрицах могут найти применение в перспективных устройствах микроэлектроники. Представлены результаты исследования мемристоров на основе пленок оксида кремния, имплантированных ионами цинка $^{64}\text{Zn}^+$ (доза $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, энергия 40 кэВ) при комнатной температуре и отожженных при температурах 400–800°C в окислительной среде. Профили концентрации имплантированного цинка, а также элементов матрицы — кремния и кислорода — получены с использованием спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния ионов He^+ с энергией 2 МэВ. Топологию поверхности исследовали с помощью сканирующего зондового микроскопа в режиме атомно-силовой микроскопии и кельвин-моды. После имплантации происходит сглаживание поверхности образца из-за распыления. Далее в процессе термических отжигов шероховатость поверхности увеличивается, и наблюдается уширение распределения шероховатости по сравнению с имплантированным образцом. Полученные в кельвин-моды изображения поверхностного потенциала различаются знаком сигнала — положительным для исходного образца и отрицательным для отожженного при 800°C. Фазовый состав пленок изучали с помощью рентгенодифракционного анализа в скользящей геометрии. Установлено, что после имплантации в пленке SiO_2 образуются кристаллические фазы Zn. После отжига при 800°C фаза Zn частично превращается в фазу ZnO и в основном в фазу силицида цинка (виллемита) Zn_2SiO_4 . Анализ мелких пиков на дифрактограммах, выполненный в программе EVA, указывает, что в образцах образуются фазы $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ и $\text{Zn}_{1,95}\text{SiO}_4$.

Ключевые слова: пленка SiO_2 , имплантация ионов Zn, отжиг в окислительной среде, нанокластеры, спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния, атомно-силовая микроскопия, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.31857/S1028096022060140

ВВЕДЕНИЕ

Свойства нанокластеров металлов и их оксидов широко исследуют в настоящее время ввиду их возможного применения в будущих микроэлектронных устройствах [1]. В частности, нанокластеры оксида цинка имеют важное значение, поскольку ZnO является прямозонным материалом с шириной запрещенной зоны 3.37 эВ, имеет большую энергию связи электрона и дырки в экситоне 60 МэВ [2]. Это позволяет использовать их в источниках УФ-света [3], электролюминесцентных дисплеях [4] и солнечных батареях [5].

Поскольку оксид цинка без дополнительных примесей в форме нанокластеров обладает ферромагнетизмом уже при комнатной температуре [6], его можно использовать в приборах спинтроники [7]. Сорбционный эффект, свойственный этому материалу, позволяет строить на его основе различные химические сорбционные датчики [8], а также применять его в медицине [9] и биологии [10]. В последнее время в научной литературе появились сообщения, что тонкие пленки из аморфного SiO_x , легированного Zn, являются перспективными материалами для устройств

энергонезависимой памяти ReRAM (ReRAM-Resistive Random-Access Memory, резистивная память с произвольным доступом), поскольку они могут проявлять свойственные мемристорам вольт-амперные характеристики в зависимости от концентрации нанокластеров Zn или ZnO_x. Причиной такого поведения может быть наличие в легированном оксиде кремния нанокластеров Zn или ZnO_x, т.е., вообще говоря, скоплений нанокластеров дефектов или фаз, содержащих Zn [11]. Такие пленки могут быть перспективны в микроэлектронике, поскольку их технология совместима с КМОП-технологией (КМОП – комплементарная структура металл–оксид–полупроводник) [12].

Нанокластеры ZnO в кварце или в пленке SiO₂ могут быть получены путем термической обработки в окислительной атмосфере образцов, предварительно легированных цинком и содержащих нанокластеры Zn. Эти нанокластеры могут быть созданы, в частности, методом имплантации ионов Zn, так его считают одним из самых чистых и гибких технологических методов. Известны попытки сформировать такие нанокластеры с контролируемыми размерами и формой в кварцевом стекле [13–16] и пленке SiO₂ [17–19] путем имплантации Zn и термического отжига в окислительной атмосфере. Поэтому становится очень важным процесс формирования нанокластеров Zn и ZnO высокого качества, внедренных в микроэлектронные пленки типа SiO₂ для дальнейшего промышленного применения.

В работе представлены результаты исследования пленок оксида кремния, имплантированных цинком, с последующим отжигом на воздухе при повышенных температурах, которые могут в дальнейшем применяться в мемристорах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Сначала на кварцевой подложке толщиной 1 мм был сформирован слой нижнего электрода из Au толщиной 64 нм путем электронно-лучевого напыления в вакууме. Затем тем же самым методом была напылена рабочая (активная) область мемристора из оксида кремния толщиной 120 нм. После этого с помощью имплантера Varian-Extrion 200–1000 в эту пленку были внедрены ионы цинка ⁶⁴Zn⁺. Параметры имплантации выбирали следующим образом: для ионов Zn⁺ энергия была 40 кэВ и доза имплантации 3.0×10^{16} см⁻². Следует отметить, что плотность ионного тока не превышала 0.55 мкА/см², чтобы перегрев пластин по сравнению с комнатной температурой не превышал 70°C. Согласно расчету по программе SRIM [20] для выбранной энергии имплантации ионов Zn их проекционный пробег в пленке SiO₂ составлял 30 нм при размытии 10 нм. После им-

плантации образцы размером 10 × 10 мм были последовательно подвержены изохронному отжигу в течение 1 ч на воздухе в диапазоне температур от 400 до 800°C с шагом 100°C. Эволюция профилей концентрации имплантированного Zn, а также профилей концентрации элементов матрицы оксида кремния в процессе отжига была исследована методом спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния (POP), были использованы ионы He⁺ с энергией 2 МэВ.

Морфологию поверхности и карты распределения поверхностного потенциала исследовали при комнатной температуре в сканирующем зондовом микроскопе Ntegra Prima в режиме атомно-силовой микроскопии (АСМ) (NT-MDT SI, Россия) с применением кантилевера марки NSG30/Pt (TipsNano, Эстония) с жесткостью 35 Н/м и резонансной частотой свободных колебаний 320 кГц. Обработку полученных АСМ-изображений осуществляли с помощью программы Gwyddion [21]. Фазовый состав образцов исследовали с использованием рентгеновского дифрактометра DISCOVERY D8 (Bruker) (CuK_α-излучение, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) в скользящей геометрии – угол падения рентгеновских лучей на поверхность образца составлял 0.3°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

POP-исследования

На рис. 1 представлен экспериментальный спектр POP после имплантации цинка. На нем хорошо видны пики, относящиеся к имплантированному Zn и к напыленному слою Au. Также в спектре POP хорошо различимы “ступеньки”, относящиеся к элементам матрицы кварца, и пики кремния и кислорода из пленки оксида кремния. На рис. 2 показан модельный спектр POP для исследованной конструкции мемристора. Он соответствует экспериментальному спектру на рис. 1.

На рис. 3 изображен экспериментальный спектр POP кварца (технологический спутник), имплантированного Zn с той же энергией и дозой, что и при изготовлении мемристора. Этот спектр отличается от спектра исследованной структуры мемристора (рис. 1). Слой золота (64 нм, нижний электрод), находящийся под имплантированной цинком пленкой SiO₂ (толщиной 120 нм) в мемристоре, вносит свои коррективы в обычный для таких случаев спектр POP монолитного однородного кварца, имплантированного цинком (рис. 3). А именно, в “ступеньках”, соответствующих кремнию и кислороду, появляются провалы (рис. 1).

На рис. 4 представлены модельные профили концентрации имплантированного цинка, а также кремния и кислорода в пленке оксида кремния, рассчитанные по программе SIMNRA [22].

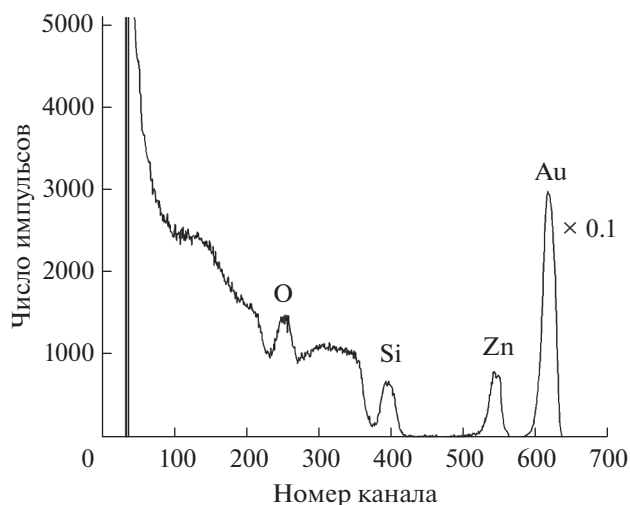


Рис. 1. Экспериментальный спектр ROP структуры кварц/Au/SiO₂ после имплантации Zn.

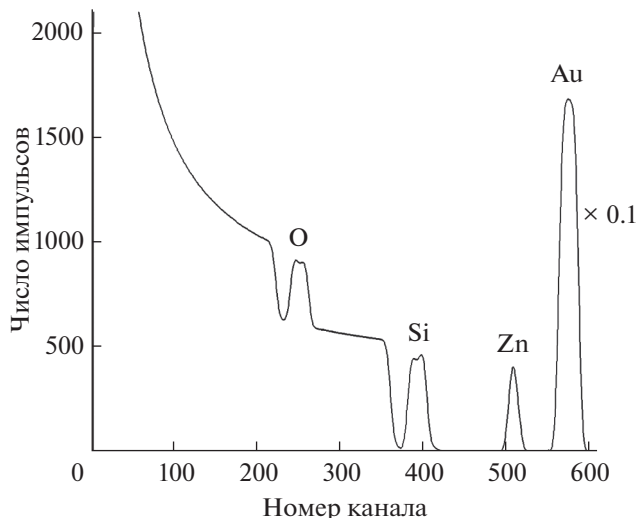


Рис. 2. Модельный спектр ROP структуры кварц/Au/SiO₂ после имплантации Zn.

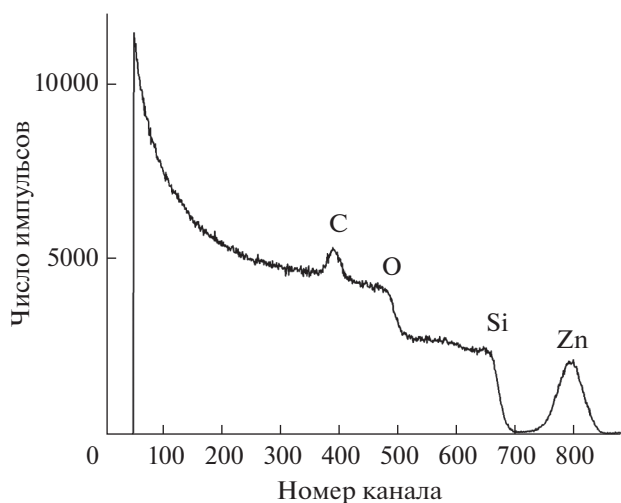


Рис. 3. Экспериментальный спектр ROP кварца, имплантированного Zn.

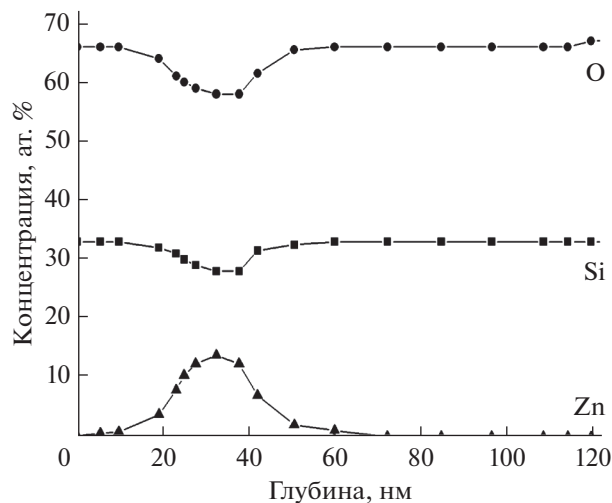


Рис. 4. Модельные профили концентрации имплантированного цинка, кремния и кислорода.

Анализ кривых показывает, что в имплантированном состоянии профиль концентрации примеси Zn симметричный и имеет форму распределения Гаусса.

На рис. 5 показаны экспериментальные спектры ROP зоны цинка при изменении температуры отжига от 400 до 800°C с шагом 200°C. После отжига при низких температурах (400–600°C) профиль концентрации цинка слабо изменяется. Как хорошо известно, имплантированные атомы Zn очень подвижны в SiO₂ при высоких температурах (700°C и выше). При этих температурах они движутся к поверхности образца, которая является для них неограниченным стоком. Отсюда

становится ясным поведение профилей концентрации цинка в спектрах ROP на рис. 5. Поэтому теперь при 800°C профиль концентрации имплантированного Zn не симметричный. Он частично смещается в область малых номеров каналов (вглубь пленки SiO₂) и в основном перемещается в область больших номеров каналов (к поверхности пленки SiO₂).

Сканирующая зондовая микроскопия

На рис. 6 представлены изображения поверхности исходного образца после имплантации Zn (рис. 6а) и после отжига при температуре 800°C

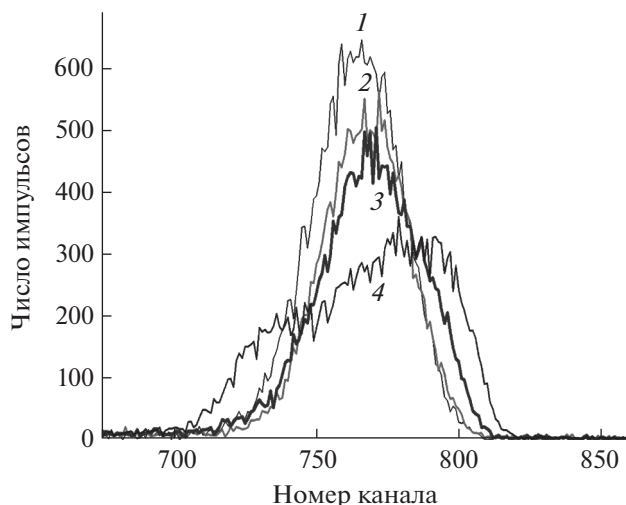


Рис. 5. Экспериментальные спектры PQR зоны цинка после имплантации (1) и после отжига при температуре 400 (2), 600 (3) и 800°C (4).

(рис. 6б). Как видно из рис. 6а, поверхность пленки оксида кремния после имплантации достаточно однородная и характеризуется следующими статистическими параметрами шероховатости: $R_{ms} = 0.63$ нм, $R_a = 0.38$ нм. Однако на поверхности различаются отдельные частицы высотой до 4 нм и диаметром до 500 нм. Установлено, что отжиг при 800°C приводит к увеличению параметров шероховатости поверхности в три раза по сравнению с исходным образцом после имплантации Zn: $R_{ms} = 1.94$ нм, $R_a = 0.95$ нм. Этот эффект может быть следствием формирования после имплантации в приповерхностном слое оксида кремния и последующим ростом при окислении при повышенных температурах нанокластеров фазы металлического Zn, оксида цинка ZnO и, наконец, фаз силицида цинка Zn_2SiO_4 с разной

степенью его окисления (в частности, β - Zn_2SiO_4 и $Zn_{1.95}SiO_4$).

Гистограммы распределения высот неровностей для исходного образца (рис. 7, кривая 1) и после отжига при 800°C (рис. 7, кривая 2) также подтверждают вышесказанное утверждение об увеличении степени шероховатости поверхности в процессе термического отжига: для отожженного образца характерно смещение гистограммы в область более высоких значений и значительное уширение распределения по сравнению с исходным образцом. Очевидна разница и в значениях стандартного отклонения (σ) распределений высот неровностей: в исходном образце $\sigma = 0.36$, а в отожженном образце $\sigma = 0.95$.

В кельвин-моду получены изображения поверхностного потенциала (рис. 8). Обращает на себя внимание разный знак сигнала в случае исходного образца и отожженного при 800°C (шкала Z на рис. 8а, 8б). Положительные значения поверхностного потенциала в случае образца после имплантации положительными ионами $^{64}Zn^+$, по всей видимости, обусловлены преобладанием положительного диполя в этом состоянии. Поскольку эксперименты проводились на воздухе, то поверхностный потенциал частично обусловлен также экранирующим зарядом, возникающим из-за внутреннего заряда диэлектрического образца, и зарядами, абсорбируемыми из окружающей среды [23]. В случае образца, отожженного при 800°C, сигнал поверхностного потенциала принимает отрицательные значения.

Гистограммы распределения сигнала поверхностного потенциала для двух образцов, построенные по полученным изображениям (рис. 9), представляют собой довольно "узкие" распределения Гаусса – полная ширина на половине высоты равна 5.0 мВ в случае исходного образца и 5.8 мВ в случае отожженного образца.

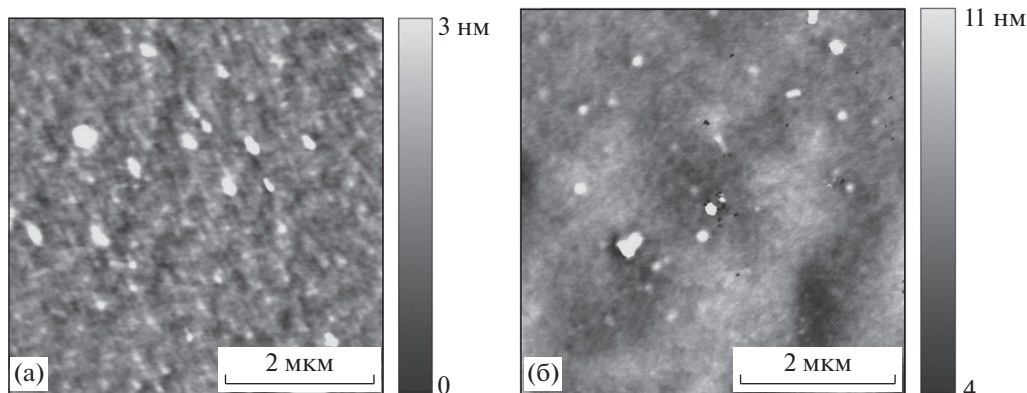


Рис. 6. Изображения поверхности образца: а – после имплантации в АСМ-моду, $R_{ms} = 0.63$ нм, $R_a = 0.38$ нм; б – после отжига при 700°C, $R_{ms} = 1.94$ нм, $R_a = 0.95$ нм.

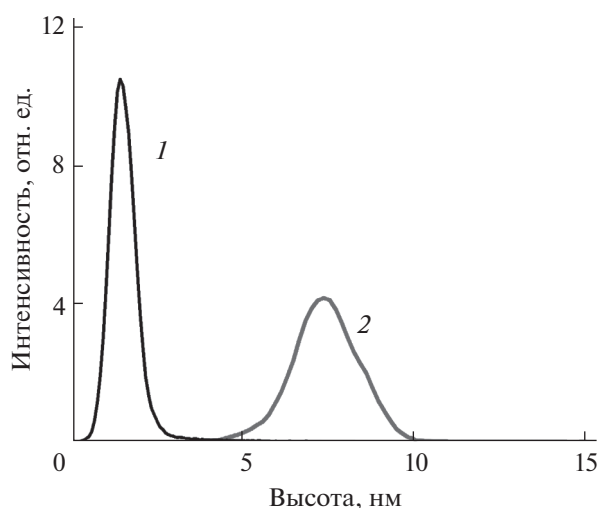


Рис. 7. График распределения высот неровностей для исследуемого образца: 1 — после имплантации; 2 — после отжига при 800°C.

Рентгенофазовый анализ

На рис. 10 показаны рентгеновские дифрактограммы в скользящей геометрии образца после имплантации (кривая 1) и после отжига при 800°C (кривая 2). Для наглядности кривые смещены по оси ординат. На дифрактограммах наблюдается гало при малых углах 2θ (20° – 30°), которое является результатом рассеяния на аморфном слое SiO_2 . На кривой 1 (после имплантации Zn) присутствуют пики, относящиеся к кристаллическим фазам Au (нижнего электрода) при 38° , 44.4° и 64.5° и виллемита Zn_2SiO_4 $33\bar{3}$ при 48.9° . На дифрактограмме 2 (после отжига при 800°C) к упомянутым выше пикам Au добавляются еще пики виллемита Zn_2SiO_4 223 при 38.8° , 333 при 48.9° , 713 при 65.6° и близкий к нему пик 226 при 66.8° . На дифрактограммах образца после отжига при 800°C зафиксированы пики кристаллическо-

го оксида меди CuO при углах 35.5° , 38.8° , 48.7° , 58.2° и 61.5° . Медь является примесью к золоту, увеличивающая его твердость, поэтому при отжиге она может диффундировать из золотого электрода с образованием кристаллитов. Фазовый анализ, выполненный по программе EVA [24], указывает, что остальные отдельные мелкие пики на дифрактограммах, вероятнее всего, принадлежат фазам виллемита с разной степенью окисления цинка — $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ и $\text{Zn}_{1.95}\text{SiO}_4$. Также, возможно, что появление слабых пиков на дифрактограмме образца после отжига при 800°C в окислительной среде связано с частичной перекристаллизацией аморфного оксида кремния.

ВЫВОДЫ

Ионы $^{64}\text{Zn}^+$ с энергией 40 кэВ (доза $3.0 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) были имплантированы в пленку SiO_2 (верхний слой мемристора), их проекционные пробеги в SiO_2 составляли 30 нм с размытием 10 нм. После имплантации образцы подвергали изохронному отжигу в течение 1 ч на воздухе в диапазоне температур 400–800°C. Из анализа спектров POP следует, что после отжига при низкой температуре (ниже 600°C) пик концентрации Zn незначительно уменьшился и слегка переместился в глубину подложки. При высоких температурах отжига (700°C и выше) имплантированные атомы Zn движутся к поверхности образца. Профиль концентрации имплантированного Zn становится несимметричным, поскольку образуется небольшой второй максимум концентрации атомов Zn вблизи поверхности. Из АСМ-исследований следует, что в процессе отжига увеличивается шероховатость поверхности и значительно уширяется ее распределение по сравнению с имплантированным образцом. В кельвин-моду получены изображения поверхностного потенциала. Обнаружена разница в знаке поверхностного потенциала в случае исходного образца и образца, ото-

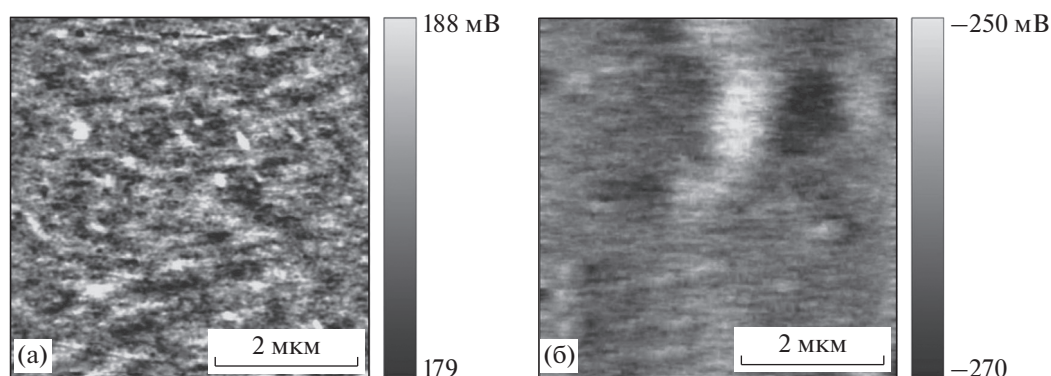


Рис. 8. Изображение поверхностного потенциала образца, полученное в кельвин-моду, после имплантации (а) и после отжига при 800°C (б).

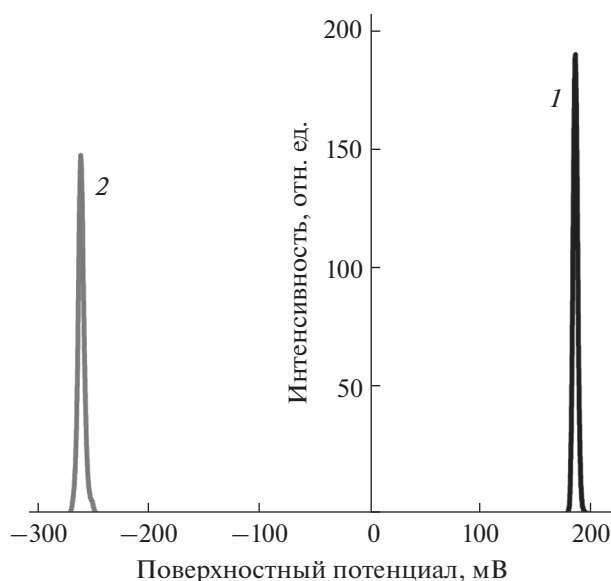


Рис. 9. Гистограммы распределения поверхностного потенциала: 1 – после имплантации; 2 – после отжига при 800°C.

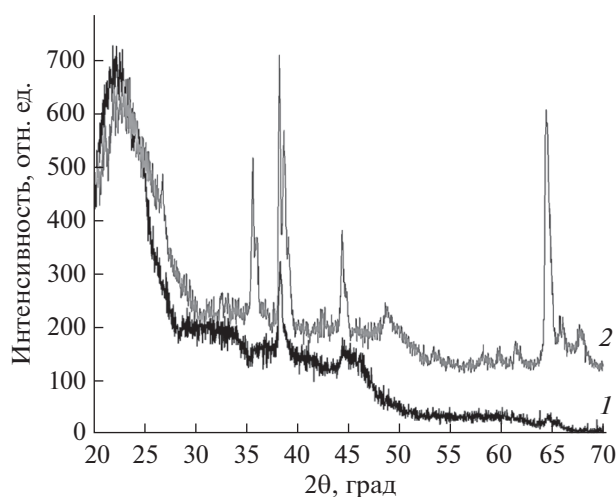


Рис. 10. Рентгенофазовый анализ в скользящей геометрии: 1 – после имплантации; 2 – после отжига при 800°C. Кривые сдвинуты по вертикали для наглядности.

женного при 800°C. Рентгеновские исследования в скользящей геометрии выявили фазу металлического Au как после имплантации Zn, так и после отжига. Zn после имплантации находится в металлическом нейтральном состоянии. После отжига на воздухе при температуре 800°C обнаружены фазы ZnO, виллемита Zn_2SiO_4 , а также мелкие пики, относящиеся к фазам силицида цинка, а именно β - Zn_2SiO_4 и $Zn_{1.95}SiO_4$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзаданий ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН № 0580-2022-0003 (AAAA-A19-

119011590090-2) и НИТУ “МИСИС” (проекты № 075-15-2021-696 и № 0718-2020-0031).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baraton M.I. Synthesis, Functionalization, and Surface Treatment of Nanoparticles. Am. Sci., Los-Angeles, 2002.
2. Litton C.W., Collins T.C., Reynolds D.S. Zinc Oxide Material for Electronic and Optoelectronic Device Application. Chichester: Wiley, 2011.
3. Flytzanis C., Haqche F., Klein M.C., Ricard D., Roussignol Ph. // Prog. Optics. 1991. V. 291. P. 321.
4. Jiang C.Y., Sun X.W., Lo G.Q., Kwong D.L., Wang J.X. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 263501.
5. Smestad G.P., Gratzel M. // J. Chem. Educ. 1998. V. 75. P. 752.
6. Li C., Yang Y., Sun X.W., Lei W., Zhang X.B., Wang B.P., Wang J.X., Tay B.K., Ye J.D., Lo G.Q., Kwong D.L. // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 135604.
7. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 205206.
8. Chu S., Olmedo M., Yang Zh. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 181106.
9. Dodds J.S., Meyers F.N., Loh K.J. // Smart Structures and Systems. 2013. V. 12. P. 055.
10. Sirelkhatim A., Mahmud S., Seeni A. et al. // Nano-Micro Lett. 2015. V. 7. P. 219.
11. Inbasekaran S., Senthil R., Ramamurthy G., Sastry T.P. // Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol. 2014. V. 3. P. 8601.
12. Chang K.-C., Tsai T.-M., Zhang R. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 083509.
13. Huang J.-S., Yen W.-C., Lin S.-M. et al. // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. P. 4401.
14. Amekura H., Takeda Y., Kishimoto N. // Mater. Lett. 2011. V. 222. P. 96.
15. Shen Y.Y., Zhang X.D., Zhang D.C., Xue Y.H., Zhang L.H., Liu C.L. // Mater. Lett. 2011. V. 65. P. 2966.
16. Privezentsev V., Kulikauskas V., Steinman E., Bazhenov A. // Phys. Stat. Sol. C. 2013. V. 10. P. 48.
17. Privezentsev V.V., Palagushkin A.N., Skuratov V.A., Kulikauskas V.S., Zatekin V.V., Makunin A.V., Kiselev D.A., Steinman E.A., Tereshchenko A.N. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. № 2. P. 326.
18. Khramov E.V., Privezentsev V.V., Palagushkin A.N., Shchebachev K.D., Tabachkova N.Yu. // J. Electron. Mater. 2020. V. 49. P. 7343. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08454-7>
19. Privezentsev V.V., Sergeev A.P., Kirilenko E.P., Goryachev A.V., Zilova O.S., Burmistrov A.A., Batrakov A.A. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2021. V. 32. P. 4581.
20. Ziegler J.F., Biersack J.P. SRIM 2008 (<http://www.srim.org>).
21. <http://gwyddion.net>
22. <http://www.simnra.com>
23. Kalinin S.V., Bonnell D.A. // Nano Lett. 2004. V. 4. P. 555.
24. DIFFRAC.EVA Bruker (<https://www.bruker.com>)

Study of Memristors Based on Silicon Oxide Films Implanted with Zn

V. V. Privezentsev^{1, *, **}, V. S. Kulikauskas², V. V. Zatekin², D. A. Kiselev³, M. I. Voronova³

¹FSC "Scientific and Research Institute for System Analysis of the RAS", Moscow, 117218 Russia

²Lomonosov Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

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

*e-mail: privezentsev@niisi.ras.ru

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

Nanoclusters of metals and metal oxide compounds in various solid-state matrices can find application in promising microelectronic devices. The results of studying memristors based on silicon oxide films implanted with $^{64}\text{Zn}^+$ ions (dose $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, energy 40 keV) at room temperature and annealed at temperatures of 400–800°C in an oxidizing environment are presented. The concentration profiles of implanted zinc, as well as matrix elements, silicon and oxygen, were obtained using Rutherford backscattering spectroscopy of 2 MeV He^+ ions. The surface topology was investigated using a scanning probe microscope in atomic force microscopy and Kelvin modes. After implantation, the surface smoothing due to sputtering occurs. Further, during thermal annealing, the surface roughness increases, and a broadening of the roughness distribution is observed in comparison with the implanted sample. The images of the surface potential obtained in the Kelvin mode differ in the sign of the signal – positive for the initial sample and negative for annealed one at 800°C. The phase composition of the films was studied using X-ray diffraction analysis in sliding geometry. It was found that after implantation, crystalline phases of Zn were formed in the SiO_2 film. After annealing at 800°C, the Zn phase partially transformed into the ZnO phase and mainly into the zinc silicide (willemite) Zn_2SiO_4 phase. The analysis of small peaks in the diffraction patterns performed in the EVA program indicated that the $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ and $\text{Zn}_{1.95}\text{SiO}_4$ phases were formed in the samples.

Keywords: SiO_2 film, Zn ion implantation, annealing in an oxidizing medium, nanoclusters, Rutherford backscattering spectroscopy, atomic force microscopy, X-ray phase analysis.

УДК 621.793:537.533.9

НАПЛАВКА НА СТАЛЬ 3Х2В8Ф И 5ХНМ ПУЧКОМ ЭЛЕКТРОНОВ В ВАКУУМЕ НАСЫЩАЮЩИХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ В₄С И Аl

© 2022 г. У. Л. Мишигдоржийн^а, *, А. П. Семенов^а, **, Н. С. Улаханов^а,
А. С. Милонов^а, Д. Э. Дашеев^а

^аИнститут физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук,
Улан-Удэ, 670047 Россия

*e-mail: druh@mail.ru

**e-mail: alexandersemenov2018@mail.ru

Поступила в редакцию 26.06.2021 г.

После доработки 22.07.2021 г.

Принята к публикации 27.07.2021 г.

Рассмотрена модификация поверхностных свойств инструментальных штамповых сталей 3Х2В8Ф и 5ХНМ высокотемпературной обработкой стационарным пучком электронов насыщающих смесей, содержащих карбид бора и алюминий. Металлографический анализ на поперечных шлифах по глубине обработанных сталей показал, что в результате обработки сформированы однородные слои с высокой шероховатостью и без видимых признаков зональности (слоистости) толщиной до ~500 мкм. Модифицированные слои имеют отчетливую границу с основой. Повышение микротвердости от 350 до 1550 HV в приповерхностном слое происходит в результате фазовых (рентгенофазовый анализ выявил наличие фаз Fe₂B, Fe₃Al, FeAl₃, AlB₂, AlFe₂B₂) и структурных превращений (закалки) из жидкого состояния. Развиваются термические напряжения, способствующие фазовому наклепу и пластической деформации. Наблюдаются волновые колебания значений микротвердости по глубине модифицированного слоя. При этом установлено, что максимальная микротвердость после двухкомпонентного (В₄С + Al) легирования выше, чем после легирования одним карбидом бора.

Ключевые слова: обработка пучком электронов, В₄С–Al насыщающие смеси, свойства поверхности, микроструктура, микротвердость, штамповая сталь.

DOI: 10.31857/S1028096022030153

ВВЕДЕНИЕ

Успехи в области физики высоких плотностей энергии привели к разработке процессов модификации поверхностных свойств стали и сплавов наплавкой электронным пучком насыщающих [1, 2] или реагирующих [3] смесей. Ускоренный пучок электронов обладает широкими возможностями концентрации энергии в единице объема материала, перевода материала в неравновесное структурно-фазовое [4] нанокристаллическое состояние. Повышенный интерес к методу электронно-лучевой обработки металлов и сплавов обусловлен модификацией их поверхностных свойств [5–8], в частности, износостойкости, окалинностойкости, твердости, коррозионной стойкости и жаростойкости.

В настоящей работе рассматриваются процессы высокоскоростного легирования и модификации поверхностных свойств инструментальных штамповых сталей 3Х2В8Ф и 5ХНМ обработкой в вакууме пучком электронов. Легирование осу-

ществлялось из насыщающих смесей, содержащих бор и алюминий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах применялась электронно-лучевая энергоустановка [9], которая укомплектована мощной электронной пушкой ЭПА-60-04.2 [10] с блоком управления БУЭЛ [11] и высоковольтным выпрямителем В-ТПЕ-2-30к-2 УХЛ4 [9].

Источником электронов служит вольфрамовый катод 1 (рис. 1) в форме диска диаметром 15 мм с полусферической эмитирующей поверхностью. На периферии плоского торцевого среза диска установлен кольцевой прямонакальный катод 2. Ток прямого накала составлял 28–30 А. При подаче электрического напряжения до 2 кВ между дисковым и кольцевым катодами диск накаляется до термоэмиссионных температур электронами, испускаемыми прямонакальным кольцевым катодом. Ток электронного накала изменяли до 4 А. Эмитируемые катодом 1 электроны ускоряются электродом 3 (ускоряющее напряжение 20 кВ),

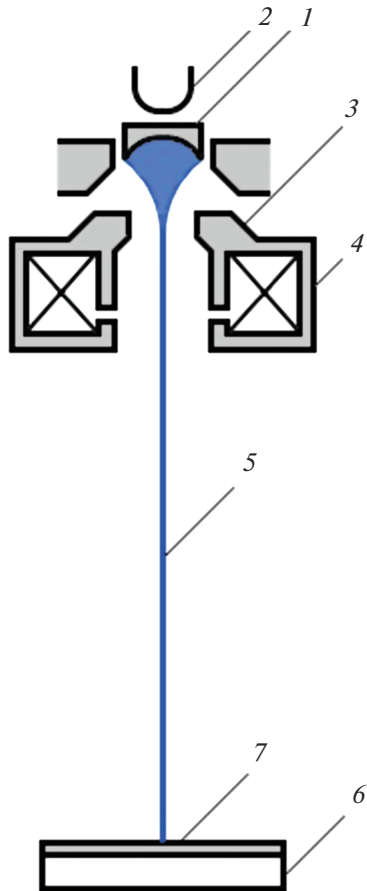


Рис. 1. Схема эксперимента: 1, 2 – катоды, 3 – ускоряющий электрод, 4 – электромагнитная фокусирующая и отклоняющая система, 5 – пучок электронов, 6 – образец, 7 – насыщающая смесь.

проникают в электромагнитную отклоняющую систему 4 и формируются в пучок 5. Электромагнитная отклоняющая система с помощью блока управления электронным пучком обеспечивает фокусировку электронного пучка (диаметр сканирующего электронного пучка $\sim 1\text{--}2$ мм) на объекте нагрева 6, перемещение пучка по окружности, прямой линии и развертку в растр. Кроме того, электронный коммутатор, встроенный в блок, легко распределяет мощность нагрева, образуя одновременно несколько областей нагрева, и задает определенное время задержки электронного пучка на каждой из них. Порошки насыщающих смесей (карбид бора B_4C , смесь $0.8\text{B}_4\text{C} + 0.2\text{Al}$) предварительно замешивали на органическом клее (цапонлаке) и наносили в виде пастообразной композиции 7 (рис. 1) толщиной $0.5\text{--}1.0$ мм на тестовые образцы 6 в форме пластин площадью $2.5\text{--}4$ см² и толщиной ~ 1 см из стали 3Х2В8Ф и 5ХНМ. Нагрев насыщающих смесей (сверхбыстрое плавление насыщающей смеси) осу-

ществляли стационарным пучком электронов с энергией 20 кэВ разверткой в растр по обрабатываемой поверхности с частотой ~ 50 Гц в течение $20\text{--}300$ с. Параметры электронного пучка были следующие: ток 20 мА, ускоряющее напряжение 20 кВ и удельная мощность $\sim 5.7 \times 10^2$ Вт/мм². Остаточное давление в вакуумной камере $10^{-4}\text{--}10^{-3}$ Па.

Фазовый состав полученных образцов исследовали на дифрактометре D2 Phaser фирмы Bruker. Анализ морфологии проводили методом растровой электронной микроскопии, элементный состав поверхности образцов определяли методом микрорентгеноспектрального анализа, при этом использовали растровый электронный микроскоп LEO 1430VP с энергодисперсионным анализатором INCA Energy 300 Oxford Instruments. Микроструктуру объектов исследовали с помощью металлографического микроскопа METAM PB-21, укомплектованного цифровой камерой VEC-335 с программным комплексом NEXSYS ImageExpert Pro 3.0 для количественного металлографического анализа. Микротвердость сформированных слоев определяли на микротвердомере ПМТ-3 М, укомплектованном цифровой камерой с программой обработки изображений отпечатков NEXSYS ImageExpert MicroHardness 2. Нагрузка составляла 100 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Модификацию поверхностных свойств стали 3Х2В8Ф и 5ХНМ бором и алюминием с высокими механическими и теплофизическими свойствами осуществляли расплавлением электронным пучком поверхности стали с легирующими элементами, предварительно нанесенными на обрабатываемый участок в виде пастообразной композиции. При давлении 10^{-3} Па температура образования боридов железа составляет около 900 К.

На рис. 2 представлена микроструктура поперечных шлифов обработанных сталей и рассмотрено их строение. Поверхность металла нагревается до температуры плавления и переходит в жидкое состояние. Скорость нагрева составляет порядка $\sim 10^6$ К/с. После воздействия электронного пучка поверхность охлаждается со скоростью $\sim 10^6$ К/с. Металлографический анализ показал, что в результате обработки сформированы однородные слои с высокой шероховатостью и без видимых признаков зональности (слоистости). Глубина легированного слоя на стали 3Х2В8Ф составила 320 мкм (B_4C) и 600 мкм ($0.8\text{B}_4\text{C} + 0.2\text{Al}$), а на стали 5ХНМ – 650 мкм (B_4C) и 760 мкм ($0.8\text{B}_4\text{C} + 0.2\text{Al}$). Слои имеют отчетливую границу с основой. После прекращения воздействия электронным пучком начинается процесс кри-

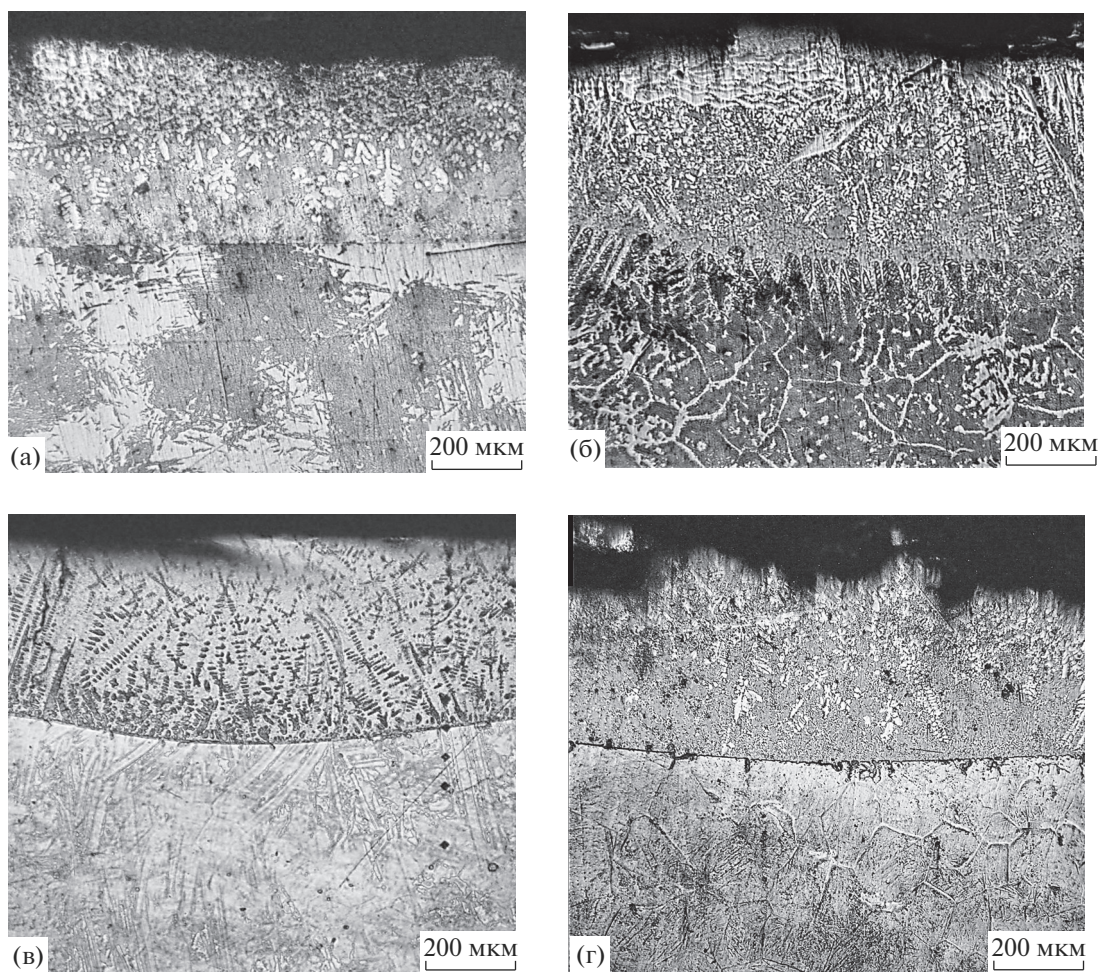


Рис. 2. Микроструктура поверхности стали 5ХНМ (а), (б) и 3Х2В8Ф (в), (г): (а), (в) – наплавка B_4C , (б), (г) – наплавка $0.8B_4C + 0.2Al$.

сталлизации, в результате которого формируется дендритоподобная структура модифицированного слоя. Дендриты растут вдоль отвода тепла перпендикулярно тепловым полям. На поверхности дендритные образования, ориентированы под различными углами.

Распределение микротвердости на поперечных шлифах по глубине обработанных сталей представлены на рис. 3 и 4. Видно, на стали 3Х2В8Ф максимальная микротвердость после обработки насыщающей смеси состава B_4C составила 900 HV, после обработки насыщающей смеси состава $0.8B_4C + 0.2Al$ – 1550 HV. На стали 5ХНМ значения соотносятся как 1000 HV к 1100 HV соответственно. Микротвердость основного металла составляет 650–750 HV на стали 3Х2В8Ф и 350–400 HV на стали 5ХНМ. Наблюдается немонотонный характер [4] распределения микротвердости по глубине модифицированного слоя на поверхности стали. Повышение микротвердости в приповерхностном слое происходит в ре-

зультате фазовых (рентгенофазовый анализ выявил наличие фаз Fe_2B , Fe_3Al , $FeAl_3$, AlB_2 , $AlFe_2B_2$) и структурных превращений (заковки) из жидкого состояния. Развиваются термические напряжения, способствующие фазовому наклепу и пластической деформации [4]. Следующий слой повышенной микротвердости (рис. 3 и 4) образуется в результате заковки от высоких температур из области расплава. Области пониженной микротвердости являются структурами отпуска. Наблюдаемые волновые колебания значений микротвердости по глубине модифицированного слоя поверхности свидетельствуют о сложном структурно-фазовом состоянии. Необходимо отметить, что микротвердость после двухкомпонентного ($B_4C + Al$) легирования выше, чем после легирования одним карбидом бора. Вероятно, это связано с образованием твердых содержащих алюминий фаз $FeAl_3$, AlB_2 , $AlFe_2B_2$.

Микротвердость в слое и в основном металле на стали 3Х2В8Ф выше, чем на стали 5ХНМ. Это

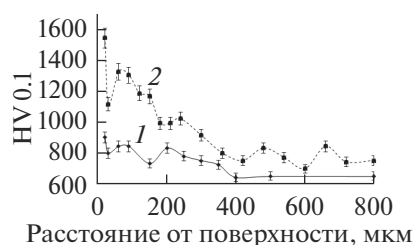


Рис. 3. Распределение микротвердости по глубине на поверхности стали 3Х2В8Ф: 1 – наплавка V_4C , 2 – наплавка $0.8V_4C + 0.2Al$.

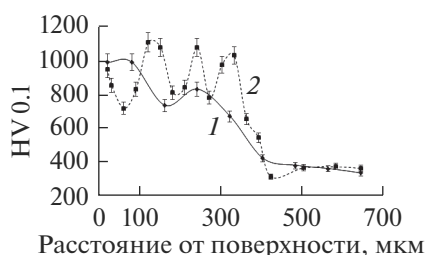


Рис. 4. Распределение микротвердости по глубине на поверхности стали 5ХНМ: 1 – наплавка V_4C , 2 – наплавка $0.8V_4C + 0.2Al$.

связано с влиянием легирующих элементов присутствующих в сталях. Известно, что в стали 3Х2В8Ф содержится до 10% вольфрама в виде карбидов, что обуславливает ее высокие механические характеристики, в том числе микротвердость.

Модификация поверхностных свойств наплавкой насыщающих смесей электронным пучком способствует проявлению более пластичных свойств у сформированных слоев (в сравнении со слоями, полученными традиционной химико-термической обработкой [5]). Кроме того, поверхность стали после обработки электронным пучком имеет гетерогенную структуру, сочетающую твердые (хрупкие) и более пластичные структурные составляющие. Такое сочетание отчасти объясняет отсутствие термических трещин при нагреве поверхности стали до высоких температур ~ 2000 К. Нагрев до указанной температуры неминуемо приводит к оплавлению поверхности исследуемых сталей вместе с нанесенной пастой. В результате последующей кристаллизации формируется дендритная структура (преимущественно в верхних частях слоев). В работе [12] авторы объяснили морфологию и строение слоев с помощью фазовой диаграммы Fe–В, где каждую зону слоя рассматривали как сплав определенного состава. В случае со сложнелегированными сталями данный подход может быть использован частично или исключен полностью в связи с высоким содержанием легирующих компонентов.

Возникает необходимость исследования тройных и четвертных фазовых диаграмм. Механизм формирования слоев на сталях 3Х2В8Ф и 5ХНМ еще предстоит исследовать.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение высококонцентрированного источника энергии позволяет сравнительно быстро передавать энергию электронного пучка при его воздействии на поверхность обрабатываемого металла или сплава, нагревать зону контакта до высоких температур. Это способствует увеличению диффузии бора из насыщающей обмазки по поверхности и проникновению его в объем металла, взаимодействию и образованию бороалитированных слоев. Электронно-лучевое легирование карбидом бора и алюминием привело к формированию модифицированных слоев с преимущественным дендритным строением. Добавка алюминия к насыщающей композиции способствует увеличению толщины покрытия (на стали 3Х2В8Ф с 320 мкм до 600 мкм и на 5ХНМ с 650 мкм до 760 мкм) и повышению микротвердости (на стали 3Х2В8Ф с 900 HV до 1550 HV и на 5ХНМ с 1000 HV до 1100 HV) поверхности исследуемых сталей. Установлено, что микротвердость в слое и в основном металле на стали 3Х2В8Ф выше, чем на стали 5ХНМ за счет более высокого содержания карбидов в первой. Электронно-лучевая наплавка $V_4C + Al$ насыщающих смесей может использоваться для упрочнения режущих инструментов, испытывающих разогрев в процессе работы до высоких температур без существенного снижения эксплуатационных свойств.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках НИОТР “Модификация поверхностных свойств инструментальных сталей 3Х2В8Ф и 5ХНМ методом электронно-лучевой обработки” (договор № 68/2020) при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-79-10163).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mishigdorzhiiyn U.L., Ulakhanov N.S., Milonov A.S., Semenov A.P.* // IOP CONF. SER. MATER. SCI. ENG. 2020. V. 759. № 012017. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/759/1/012017>
2. *Корнилов С.Ю., Ремне Н.Г., Смирнягина Н.Н.* // Физика и химия обработки материалов. 2017. № 5. С. 26.
3. *Dashev D.E., Smirnyagina N.N., Khaltanova V.M., Semenov A.P.* // J. Physics: Conference Series. 2015.

- V. 652. № 012002.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/652/1/012002>
4. Итин В.И., Коваль Н.Н., Месяц Г.А., Ротштейн В.П., Чухланцева И.С., Щанин П.М. Источники электронов с плазменным эмиттером. Новосибирск: Наука, 1983. С. 104.
 5. Сизов И.Г., Смирнягина Н.Н., Семенов А.П. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1999. № 12. С. 8.
 6. Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П., Ванданов А.Г. // Физика и химия обработки материалов. 2001. № 2. С. 63.
 7. Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П. // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 1. С. 48.
 8. Новакова А.А., Сизов И.Г., Гвоздовер Р.С., Голубок Д.С., Киселева Т.Ю., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н., Прусаков Б.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2003. № 3. С. 99.
 9. Григорьев Ю.В., Семенов А.П., Нархинов В.П., Гырлылов Е.И., Дружинин В.В., Кириллов Э.А., Смирнягина Н.Н. Комплексное использование минерального сырья Забайкалья. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского научного центра СО РАН, 1992. С. 139.
 10. Григорьев Ю.В., Карлов В.И., Мурашов А.С., Федоров В.И. // Приборы и техника эксперимента. 1989. № 2. С. 228.
 11. Григорьев Ю.В., Петров Ю.Г., Позднов В.И. // Приборы и техника эксперимента. 1990. № 2. С. 236.
 12. Мишигдоржийн У.Л., Сизов И.Г., Полянский И.П. // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2018. Т. 20. № 2. С. 87

Surface Alloying of 3Kh2V8F and 5KhNM Die Steels by Means of Electron Beam in Vacuum with B₄C and Al Treatment Pastes

U. L. Mishigdorzhiiyn^{1, *}, A. P. Semenov^{1, **}, N. S. Ulakhanov¹, A. S. Milonov¹, D. E. Dasheev¹

¹*Institute of Physical Material Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Ulan-Ude, 670047 Russia*

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

***e-mail: alexandersemenov2018@mail.ru*

Processes of modifying surface properties of 3Kh2V8F and 5KhNM tool steels by electron beam alloying (EBA) in a vacuum by boron and aluminum treatment mixtures were considered. The metallographic analysis on the cross-sections showed that as a result of EBA, uniform layers with high roughness and without visible signs of zoning (layering) with a thickness of up to ~500 μm were formed. The modified layers have a distinct border with the base metal. The crystallization process starts after the electron beam heating elimination; thus, a dendrite-like structure of the modified layer was formed. An increase in microhardness from 350 to 1550 HV occurred in the surface zone of the layer due to phase and structural transformations from the liquid state (X-ray phase analysis revealed the presence of Fe₂B, Fe₃Al, FeAl₃, AlB₂, and AlFe₂B₂ phases). Thermal stresses were developed, contributing to the hardening and plastic deformation processes. Wave oscillations of the microhardness profiles were observed along with the modified layer thickness. It was established that the maximum microhardness after two-component (B₄C + Al) alloying is higher than after alloying with one boron carbide.

Keywords: electron beam processing, B₄C–Al treatment mixtures, surface properties, microstructure, microhardness, die steel.

УДК 621.793.184

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТВЕРДОСПЛАВНОГО ИНСТРУМЕНТА С ПОКРЫТИЕМ СИСТЕМЫ Ti–Al–N В ПРОЦЕССЕ РЕЗАНИЯ

© 2022 г. К. Н. Рамазанов^а, Э. Л. Варданян^а, В. Р. Мухаммадеев^а,
И. Р. Мухаммадеев^а, А. А. Маслов^а, *

^аУфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, 450022 Россия

*e-mail: alexey.maslov2011@gmail.com

Поступила в редакцию 04.04.2021 г.

После доработки 19.06.2021 г.

Принята к публикации 22.06.2021 г.

В работе приведены результаты исследования изменения химического состава в поверхностных слоях инструмента на начальных стадиях обработки. Для этого был физически смоделирован процесс, имитирующий период приработки и начальную стадию нормального износа. Изучаемые образцы из твердого сплава марки ТТ8К6 с покрытием TiAlN отжигали при температуре 700°C, давлении 0.5 ГПа в течение 20 мин, что эквивалентно термическим и механическим нагрузкам на покрытие в процессе обработки. Методом оптической эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом (GDOES) исследовано изменение химического состава в приповерхностных слоях инструмента с покрытием. Описаны изменения в содержании титана, алюминия и кислорода в поверхностных слоях, происходящие в процессе моделирования и работы. Получены качественные профили элементного состава для исследуемых образцов. Методом растровой электронной микроскопии исследована микроструктура образцов. Получены карты распределения элементов.

Ключевые слова: износостойкие покрытия, поверхности, режущий инструмент, катодно-дуговое осаждение, GDOES, диффузия, моделирование.

DOI: 10.31857/S1028096022040136

ВВЕДЕНИЕ

Режущий инструмент является наиболее уязвимым элементом процесса механической обработки, поэтому задача повышения его долговечности и надежности является одной из приоритетных в производстве [1–6]. Одним из эффективных методов повышения износостойкости инструмента является нанесение различными методами защитных покрытий, в частности, композиционных наноструктурированных покрытий. Такие покрытия обеспечивают ряд преимуществ, главным из которых является значительное повышение долговечности [7–10].

В работе рассматривается композиционное износостойкое покрытие на основе системы Ti–Al–N, обладающее хорошо сбалансированными характеристиками: термостойкостью, низким коэффициентом трения, высокой твердостью, оптимальным модулем Юнга, а также хорошо работающие при отсутствии смазочно-охлаждающих жидкостей [11–14].

Для повышения конкурентоспособности и эффективности разрабатываемых покрытий необходимо всестороннее исследование их изменений в ходе работы, а также механизмов их формирования. Особую роль играет механизм разрушения и износа контактных поверхностей, серьезно влияющий на качество результата обработки. Диффузионные процессы в поверхностных слоях инструмента являются относительно малоизученным фактором износа инструмента, представляющим, тем не менее, интерес, особенно, если имеется химическое сродство между обрабатываемым изделием и материалом инструмента или покрытия [15]. Снижение работоспособности режущего инструмента может происходить за счет изменения структуры его приповерхностных слоев в процессе работы вследствие взаимной диффузии в зоне контакта обрабатываемого материала и инструмента в воздушной среде.

Целью работы является исследование диффузионных изменений в приповерхностных слоях

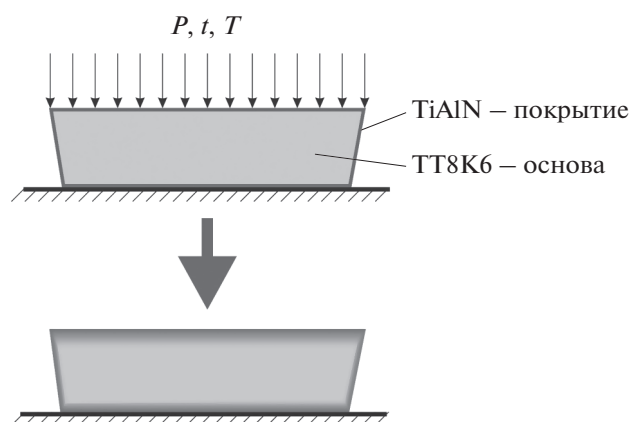


Рис. 1. Схема воздействия на образец: $P = 0.5$ ГПа, $t = 20$ мин, $T = 700^\circ\text{C}$.

режущего инструмента с износостойким покрытием (Ti, Al)N.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для экспериментальных исследований использовали быстросменные многогранные пластины из сплава ТТ8К6 (аналог сплавов DIN HF10, HF20) с нанесенным на них покрытием (Ti, Al)N. Покрытие наносилось при помощи метода катодно-дугового осаждения (Arc-PVD) с двух катодов Ti и Al в среде аргона с применением фильтрации капель при помощи сепаратора на установке ННВ 6.6-И1. Поверхность образцов предварительно очищали в ультразвуковой ванне, непосредственно перед осаждением покрытия образцы были подвергнуты ионной очистке в среде аргона.

Согласно экспериментальным данным [3], при максимальных режимах резания со скоростью 200–300 м/мин значения температуры в зоне резания достигают $750\text{--}800^\circ\text{C}$, а давление на контактные поверхности достигает 0.5 ГПа. Эти нагрузки близки к максимально допустимым для износостойких покрытий системы (Ti, Al)N [3]. Поэтому для моделирования процесса резания были использованы условия, близкие к вышеописанным: время воздействия 20 мин, что составляет приблизительно 20–30% от периода стойкости инструмента, давление прессом на контактную поверхность 0.5 ГПа и температура 700°C . Схема воздействия на образец приведена на рис. 1.

Был определен химический состав в поверхностных слоях, испытанных образцов с покрытием, исследование проводили на различной глубине (по сечению от покрытия к подложке). Исследо-

вание методом оптической атомной эмиссионной спектроскопии GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectrometry) проводили на приборе Profiler-2 компании Horiba Scientific (Франция) при следующем режиме: давление аргона 700 Па, мощность 12 Вт, частота разряда 13.56 МГц, диаметр анода 4 мм, использовали не импульсный режим.

Микроструктуру образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), использовали сканирующий электронный микроскоп Vega3 компании Tescan. Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, увеличение – $\times 5000$ и $\times 20000$ крат. Изображения были получены с помощью детектора отраженных электронов (BSE, backscattered electrons).

Толщина покрытия исследовалась на приборе CSM Calotest.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Средняя толщина покрытия, измеренная на приборе Calotest, составила $h_{\text{покр}} = 6.124$ мкм. При исследовании на спектрометре в тлеющем разряде под ионной бомбардировкой происходит травление поверхности образцов, следовательно, длительность нахождения в тлеющем разряде коррелирует с толщиной травленного слоя. Таким образом, действие разряда напрямую коррелирует и с глубиной исследования. Вследствие особенности применяемого метода и большого содержания кислорода в поверхностных слоях образцов практически невозможно количественно описать глубину исследования. Поэтому были получены качественные профили элементного состава двух образцов в зависимости от времени травления (рис. 2). В первом образце концентрация кислорода в приповерхностном слое значительно выше, чем в исходном образце, при этом концентрация титана у подложки несколько ниже.

На качественных профилях распределения элементного состава представлены следующие элементы: Ti, Al, N, O. Из профиля распределения концентрации элементов следует, что у испытанного образца с покрытием и у исходного образца содержание кислорода в верхних слоях поверхности отличается незначительно. Однако через десять секунд травления концентрация кислорода в испытанном образце в шесть раз превышает таковую у исходного, что свидетельствует о диффузии кислорода в поверхностные слои. После 17 секунд концентрации кислорода в образцах становятся практически одинаковыми. Начиная с некоторой глубины диффузионной способности кислорода становится недостаточ-

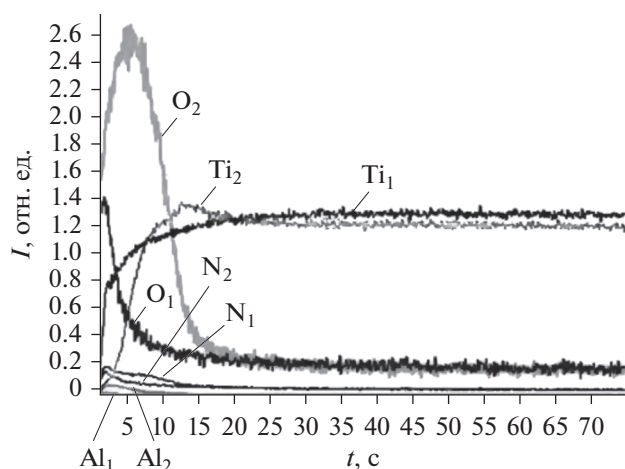


Рис. 2. Качественный профиль зависимости интенсивности излучения от времени распыления, индекс 1 – элементы в исходном образце, индекс 2 – элементы в испытанном образце.

но, и его содержание в испытанном образце становится практически одинаковым с исходным образцом.

Характер профилей титана свидетельствует об уменьшении его содержания в поверхностных слоях испытанного образца. После 8 с травления происходит выравнивание с содержанием титана в исходном образце, затем имеет место некоторое превышение, после чего происходит окончательное выравнивание профилей. Это можно объяснить тем, что титан диффундирует вглубь образца в ходе испытаний.

Профили алюминия имеют зеркальный титану характер, что объясняется образованием у поверхности оксида алюминия, который уменьшает силу трения инструмента.

Профили азота свидетельствуют о диффузии азота к поверхности и к его постепенному замещению кислородом в приповерхностных слоях в ходе испытаний.

Микроструктуру образцов исследовали при помощи растрового электронного микроскопа Vega3 фирмы Tescan. На рис. 3, 4 представлены РЭМ-изображения исходного и испытанного образцов.

По результатам анализа микроструктуры наклонных шлифов исходных и испытанных образ-

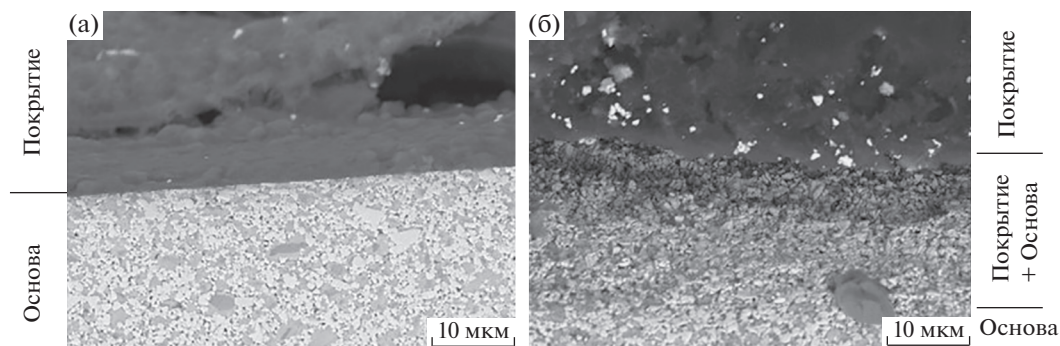


Рис. 3. РЭМ-изображение микроструктуры образцов (20 кВ, увеличение $\times 5000$): а – исходный образец, б – испытанный образец.

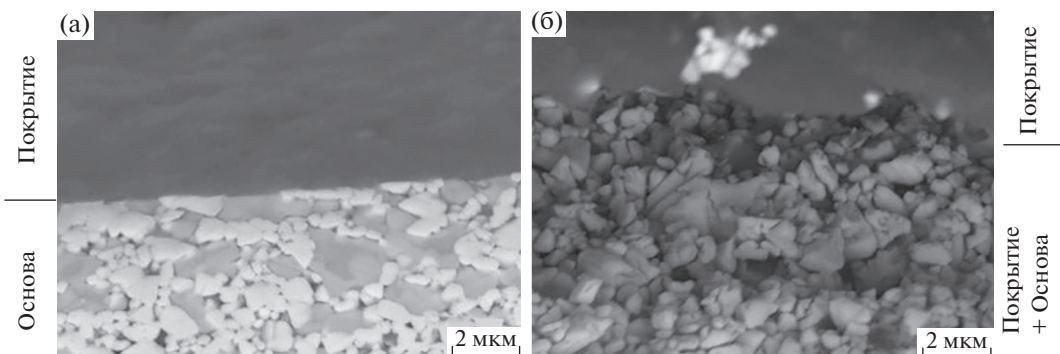


Рис. 4. РЭМ-изображение микроструктуры образцов (20 кВ, $\times 20000$): а – исходный образец, б – испытанный образец.

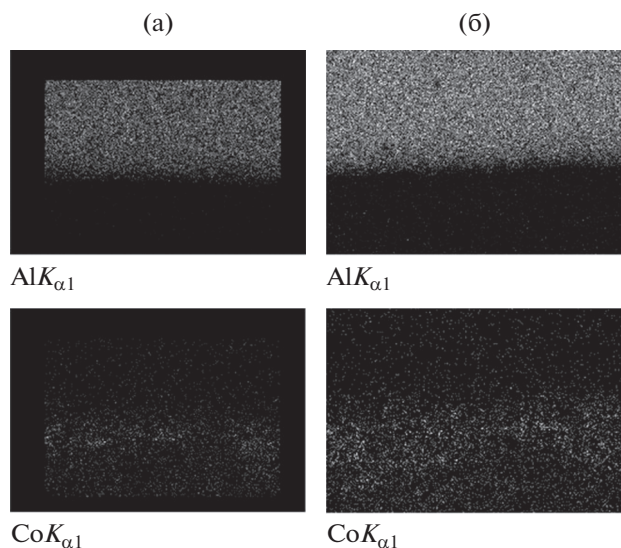


Рис. 5. Карты распределения элементов Al и Co в приповерхностных слоях исследуемых образцов, полученные методом рентгеновского энергодисперсионного анализа: а – исходный образец, б – испытанный образец.

цов установлено, что на образцах после 20 мин испытания четкая граница раздела покрытия и подложки постепенно исчезает за счет процессов диффузии, в то время как у неиспытанного образца видна четкая граница раздела твердого сплава и покрытия.

Карта распределения элементов, полученная при помощи рентгеновского энергодисперсионного анализа (рис. 5), демонстрирует рост концентрации алюминия в испытанном образце по сравнению с исходным. Кроме того, для испытанного образца характерно увеличение переходной зоны кобальта, предположительно, это происходит вследствие взаимной диффузии кобальта как вглубь подложки, так и к поверхностным слоям покрытия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом оптической атомной эмиссионной спектроскопии изучено поведение различных элементов в покрытии (Ti, Al)N в процессе испытаний при помощи давления и нагрева. Установлено значительное повышение содержания кислорода в поверхностных слоях инструмента, а также постепенное их обеднение титаном и азотом, что может объясняться диффузией титана в подложку и замещением азота кислородом. Для алюминия характерна склонность к формированию оксидов, снижающих силу трения инструмента при обработке. Изучение микроструктуры

показало постепенное размытие границы “покрытие–подложка” у испытанных образцов, что также можно объяснить взаимной диффузией элементов. Однако для более подробного описания этих процессов потребуются дальнейшие исследования.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования (проект № 075-15-2021-1348). Исследовательская часть работы выполнена с использованием оборудования ЦКП “Нанотех” ФГБОУ ВО УГАТУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мигранов М.Ш.* Повышение износостойкости инструментов на основе прогнозирования процессов адаптации поверхностей трения при резании металлов: Дис. ... д-ра техн. наук: 05.03.01. Москва: РУДН, 2007. 328 с.
2. *Старков В.К.* Физика и оптимизация резания материалов. Москва: Машиностроение, 2009. 640 с.
3. *Верещака А.С.* Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями. Москва: Машиностроение, 1993. 336 с.
4. *Hoornaert T., Hua Z. K., Zhang J. H.* // *Advanced tribology*. 2009. P. 774. https://doi.org/10.1007/978-3-642-03653-8_257.
5. *Локтев Д., Ямашкин Е.* // *Наноиндустрия*. 2007. № 4. С. 18.
6. *Григорьев С.Н.* Методы повышения стойкости режущего инструмента: учебник для студентов вузов. М.: Машиностроение, 2009. 368 с.
7. *Углов В.В., Злоцкий С.В.* Структура и свойства многокомпонентных покрытий на инструментальных материалах. Современное машиностроение: наука и образование//Материалы первой международной научно-практической конференции / Под ред. А.Н. Евграфова и А.А. Попова. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. 2011. № 1. С. 370.
8. *Eleonora Santecchia, A.M.S.Hamouda, Farayi Musharavati, Erfan Zalnezhad, Marcello Cabibbo, Stefano Spigarelli* // *Ceramics international*. 2015. V. 41. №. 9. P. 10349.
9. *Michael Tkadletz, Nina Schalk, Rostislav Daniel, Jozef Keckes, Christoph Czettel, Christian Mittererb* // *Surf. Coat. Technol.* 2016. V. 285. P. 31.
10. *Mahdi Khadem, Oleksiy V. Penkov, Hee-Kyung Yang, Dae-Eun Kim* // *Friction*. 2017. V. 5. №. 3. P. 248.
11. *Alexey Vereschaka, Vladimir Tabakov, Sergey Grigoriev, Nikolay Sitnikov, Filipp Milovich, Nikolay Andreev, Catherine Sotova, Natalya Kutina* // *Surface and Coatings Technology*. 2020. V. 385. P. 125402.

12. Криони Н.К., Мигранов М.Ш., Дементьева М.С., Мухамадеев В.Р. // Вестник УГАТУ. 2016. Т. 20. № 2(72). С. 29.
13. Chu X., Barnett S. A., Wong M. S. // Surf. Coat. Technol. 1993. V. 57. P. 13. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(93\)90331-H](https://doi.org/10.1016/0257-8972(93)90331-H)
14. Hovsepian P. E., Lewis D. B., Munz W. D. // Surf. Coat. Technol. 2000. V. 133–134. P. 166. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00959-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00959-2)
15. Vereschaka A.A., Grigoriev S.N., Sitnikov N.N., Oganyan G.V., Batako A. // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 332. P. 198. Doi.org:10.1016/j.surfcoat.2017.10.027

Chemical Composition Change of Carbide Tool with Ti–Al–N Coating Surface Layers during Machining

K. N. Ramazanov¹, E. L. Vardanyan¹, V. R. Mukhamadeev¹, I. R. Mukhamadeev¹, A. A. Maslov^{1, *}

¹Ufa State Aviation Technical University, Ufa, 450022 Russia

*e-mail: alexey.maslov2011@gmail.com

In this study an investigation results of chemical composition change at the beginning of machining in cutting tools surface layers are presented. To describe this change, a physical-modelling, imitating the initial stage of machining and wear, was performed. Investigated samples made of TT8K6 alloy with Ti–Al–N coating was thermally and mechanically loaded at 700°C by applied pressure of 0.5 GPa within 20 minutes. It corresponds to thermal and mechanical coating loads during the machining. The change of chemical composition in coated tools surface layers are investigated by glow-discharge optical emission spectroscopy analysis. The variation of titanium, aluminum and oxygen content in surface layers after modelling was described. Qualitative elemental composition profiles are presented. In addition, microstructure of samples is presented given by scanning electron microscope. The distribution maps of the elements are obtained.

Keywords: wear-resistant coatings, cutting tool, cathodic arc deposition, GDOES, diffusion, modelling.