

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 6, 2021

Исследование гелимагнетизма в тонких пленках Dy и Ho методом нейтронной рефлектометрии <i>Д. И. Девятериков, Е. А. Кравцов, В. В. Проглядо, В. Д. Жакетов, Ю. В. Никитенко</i>	3
Рефлектометр поляризованных нейтронов с регистрацией нейтронов и гамма-квантов <i>В. Д. Жакетов, К. Храмко, А. В. Петренко, Ю. Н. Хайдуков, А. Чик, Ю. Н. Конач, Н. А. Гундорин, Ю. В. Никитенко, В. Л. Аксенов</i>	10
Ионно-стимулированный пitting при последовательном облучении молибденовых зеркал ионами гелия и аргона <i>А. В. Рогов, Ю. В. Капустин, В. М. Гуреев, А. Г. Домантовский</i>	25
Локальная атомная и электронная структура наночастиц сульфида железа <i>М. А. Солдатов, П. В. Медведев, И. Е. Горбань, К. Лю, Ш. Вей, А. В. Солдатов</i>	33
Модифицирование поверхности пор как метод управления релаксацией несмачивающей жидкости, диспергированной в нанопористой среде <i>С. А. Бортникова, А. А. Белогорлов, П. Г. Мингалев</i>	39
Исследование кристалличности и водопроницаемости поверхностных слоев ультрафильтрационных мембран УАМ-50 и УАМ-100 <i>С. И. Лазарев, И. В. Хорохорина, Д. С. Лазарев, М. И. Михайлин, А. А. Арзамасцев</i>	45
Поверхностные свойства бинарных и многокомпонентных полупроводников системы GaSb–ZnTe. Закономерности их изменения <i>И. А. Кировская, Л. В. Новгородцева, О. В. Кропотин, Ю. И. Матяш</i>	52
Влияние аэродинамической абразивной обработки на фазовое состояние приповерхностного слоя керамики частично стабилизированного диоксида циркония <i>С. А. Гынгазов</i>	58
Влияние многократного рассеяния на параметрическое рентгеновское излучение, возбуждаемое пучком релятивистских электронов в монокристалле <i>М. В. Алябьева, С. В. Блажевич, А. С. Горлов, А. В. Носков, А. Э. Федосеев</i>	62
Влияние материала электрода на электронное переключение в структуре металл/полимер/металл <i>А. Ф. Галиев, А. А. Лачинов, Д. Д. Карамов, А. Н. Лачинов, А. Р. Юсупов, М. Ф. Киан</i>	68
Об образовании пленок силицидов металлов (Li, Cs, Rb, Ba) при ионной имплантации в Si и последующем термическом отжиге <i>А. С. Рысбаев, М. Т. Нормуродов, Ж. Б. Хужаниёзов, А. А. Рысбаев, Д. А. Нормуродов</i>	75
Изучение профиля распределения никеля, имплантированного в кремний, и влияние отжига на структуру <i>Б. Э. Эгамбердиев, А. А. Акбаров</i>	80
Гармонический анализ топографических АСМ-изображений наноразмерных глобулярных структур <i>И. В. Антонец, Е. А. Голубев, В. И. Щеглов</i>	85
Вклад элементарных процессов при атомных столкновениях в электронные тормозные способности <i>А. Н. Зиновьев, П. Ю. Бабенко</i>	94
Политермы поверхностных свойств сплавов медь–алюминий <i>Б. С. Карамурзов, Р. А. Кутуев, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, А. Х. Шерметов, А. А. Шокаров</i>	109

Contents

No. 6, 2021

Investigation of Helimagnetism in Dy and Ho Thin Films by Neutron Reflectometry <i>D. I. Devyaterikov, E. A. Kravtsov, V. V. Proglyado, V. D. Zhaketov, Yu. V. Nikitenko</i>	3
Polarized-Neutron Reflectometer with Registration of Neutrons and Gamma Quanta <i>V. D. Zhaketov, K. Hramco, A. V. Petrenko, Yu. N. Khaydukov, A. Csik, Yu. N. Kopatch, N. A. Gundorin, Yu. V. Nikitenko, V. L. Aksenov</i>	10
Ion-Stimulated Diffusion Pitting upon Sequential Irradiation of Polished Molybdenum Mirrors with Helium and Argon Ions <i>A. V. Rogov, Yu. V. Kapustin, V.M. Gureev, A. G. Domantovskii</i>	25
Local Atomic and Electronic Structure of Iron Sulfide Nanosheets <i>M. A. Soldatov, P. V. Medvedev, I. E. Gorban, Q. Liu, S. Wei, A. V. Soldatov</i>	33
Pore Surface Modification as a Method of Controlling the Relaxation of a Non-Wetting Liquid Dispersed in a Nanoporous Medium <i>S. A. Bortnikova, A. A. Belogorlov, P. G. Mingalev</i>	39
Research of Crystallinity and Waterproof of Surface Ultrafilter Layers Membranes UAM-50 and UAM-100 <i>S. I. Lazarev, I. V. Khorokhorina, D. S. Lazarev, M. I. Mikhailin, A. A. Arzamastsev</i>	45
Surface Properties of Binary and Multicomponent Semiconductors of the GaSb–ZnTe System. Regularities of Their Change <i>I. A. Kirovskaya, L. V. Novgorodtseva, O. V. Kropotin, Yu. I. Matyash</i>	52
Influence of Aerodynamic Abrasive Treatment on the Phase State of the Surface Layer of Ceramics of Partially Stabilized Zirconium Dioxide <i>S. A. Ghyngazov</i>	58
Influence of Multiple Scattering on Parametric X-Ray Radiation Excited by a Beam of Relativistic Electrons in a Single Crystal <i>M. V. Alyabyeva, S. V. Blazhevich, A. S. Gorlov, A. V. Noskov, A. E. Fedoseev</i>	62
Effect of the Electrode Material on Electronic Switching in the Metal/Polymer/Metal Structure <i>A. F. Galiev, A. A. Lachinov, D. D. Karamov, A. N. Lachinov, A. R. Yusupov, M. F. Kian</i>	68
On the Formation of Metal Silicide Films (Li, Cs, Rb, Ba) with Ionic Implantation in Si and Subsequent Thermal Annealing <i>A. S. Rysbaev, M. T. Normurodov, J. B. Khujaniyozov, A. A. Rysbaev, D. A. Normurodov</i>	75
Study of the Distribution Profile for Nickel Implanted in Silicon and the Effect of Annealing on the Structure <i>B. E. Egamberdiev, A. A. Akbarov</i>	80
Harmonic Analysis of Topographic AFM Images of Nanosized Globular Structures <i>I. V. Antonets, E. A. Golubev, V. I. Shcheglov</i>	85
Contribution of Elementary Processes in Atomic Collisions in the Electronic Stopping Power <i>A. N. Zinoviev, P. Yu. Babenko</i>	94
Polyterms of Surface Properties of Copper–Aluminum Alloys <i>B. S. Karamurzov, R. A. Kutuev, M. Kh. Ponegev, V. A. Sozaev, A. Kh. Shermetov, A. A. Shokarov</i>	109

УДК 538.955

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕЛИМАГНЕТИЗМА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ Dy И Ho МЕТОДОМ НЕЙТРОННОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

© 2021 г. Д. И. Девятериков^{а, *}, Е. А. Кравцов^{а, б, **}, В. В. Проглядо^а,
В. Д. Жакетов^с, Ю. В. Никитенко^с

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

^бУральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002 Россия

^сОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

*e-mail: devidor@yandex.ru

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

Поступила в редакцию 22.10.2020 г.

После доработки 20.12.2020 г.

Принята к публикации 24.12.2020 г.

Представлены результаты исследования тонких пленок редкоземельных гелимагнетиков (РЗМ) Dy и Ho методом рефлектометрии поляризованных нейтронов. Было показано, что при росте методом магнетронного напыления редкоземельных структур на подложках сапфира с буферным слоем Nb [1 102] Al₂O₃ || [110]Nb || [0001] R происходит полная релаксация кристаллических решеток Nb и редкоземельной пленки. Было установлено, что ряд магнитных фазовых переходов, характерных для объемных Dy и Ho, не наблюдается в тонких пленках [0001] R толщиной 200 нм или наблюдается в измененном виде. Из данных рефлектометрии поляризованных нейтронов и измерений температурной зависимости намагниченности в плоскости образца были определены отличия в температурах Нееля и Кюри для тонких пленок РЗМ по сравнению с объемными.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, диспрозий, гольмий, нейтронная рефлектометрия, магнитное упорядочение.

DOI: 10.31857/S1028096021060054

ВВЕДЕНИЕ

Изучены магнитные и структурные свойства тонких пленок Dy и Ho тяжелых редкоземельных металлов (РЗМ) со сложной магнитной структурой. Объемные Dy и Ho кристаллизуются в гексагонально плотно упакованную (ГПУ) структуру с параметрами кристаллической решетки $a = 0.35903$ нм, $c = 0.6475$ нм для Dy и $a = 0.35773$ нм, $c = 0.56158$ нм для Ho [1, 2]. Одной из наиболее интересных особенностей этих металлов является формирование длиннопериодической геликоидальной магнитной структуры в диапазоне температур от $T_C = 85$ К до $T_N = 178$ К для объемного Dy и при температурах, меньших $T_N = 131.4$ К, для объемного Ho. Геликоидально упорядоченные магнитные моменты РЗМ лежат в базисной плоскости ГПУ решетки, поворачиваясь на некоторый фиксированный угол α с каждой трансляцией вдоль оси c элементарной ячейки. Период геликоиды (т.е. расстояние вдоль оси c , после которого магнитный момент совершит полный оборот), как правило, несоизмерим с параметром решетки РЗМ. При приложении внешнего маг-

нитного поля в базисной плоскости, геликоидальное магнитное упорядочение может трансформироваться в геликоидально-веерное, веерное или ферромагнитное. Магнитные моменты Ho при температурах ниже 19 К частично выходят из базисной плоскости, образуя соизмеримую конусообразную магнитную структуру [3–7].

В свою очередь, в тонких пленках и многослойных наноструктурах Dy и Ho могут проявляться интересные особенности, не наблюдаемые в объемных материалах. Например, наблюдаются такие эффекты, как уменьшение температуры Нееля в тонких пленках Ho при уменьшении толщины слоя [8], управляемый сдвиг температуры Кюри в пленках Dy под действием эпитаксиальных напряжений [9] и подавление магнитных фазовых переходов из геликоидальной в ферромагнитную фазу в сверхрешетках Dy/Y [10] и Dy/Gd [11]. Необходимо упомянуть также феномен образования когерентной геликоидальной структуры в сверхрешетках Ho/Y [12] и осциллирующее межслойное магнитное упорядочение в сверхрешетках Gd/Y [13]. Изучение природы формирова-

ния и особенностей появления подобных эффектов в РЗМ-пленках представляет как фундаментальный, так и прикладной интерес.

Одним из наиболее удобных, но редко используемых методов исследования тонких пленок и сверхрешеток на основе РЗМ, является рефлектометрия поляризованных нейтронов (РПН).

Целью настоящей работы является применение РПН для исследования магнитной структуры тонких пленок Ду и Но, в частности, определение температур магнитных фазовых переходов в этих пленках и изучение температурных и полевых зависимостей периода геликоидального магнитного упорядочения в них.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Редкоземельные пленки Ду и Но были выращены на монокристаллических подложках [1 $\bar{1}02$] Al_2O_3 методом высоковакуумного магнетронного распыления при типичных скоростях роста около 1 монослоя в секунду, что способствует кинетической моде роста наноструктур. Рост образцов проводился на установке высоковакуумного магнетронного распыления ULVAC-MPS-4000-C6. На подложку при температуре 435°C был нанесен буферный слой Nb толщиной 40 нм, далее температура подложки была снижена до 150°C, и на буферном слое был выращен слой либо Ду, либо Но толщиной 200 нм. Для защиты от окисления (после охлаждения структуры в ростовой камере до комнатной температуры) был нанесен защитный слой V толщиной 15 нм.

Структурная характеристика образцов проводилась на лабораторном дифрактометре Eemugean в геометрии $\theta-2\theta$, с использованием CoK_{α} -излучения с энергией 6.929 кэВ в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН. При этом исследовалась кристаллическая структура пленок вдоль нормали к поверхности пленки.

Измерения величины намагниченности от температуры выполнены на сквид-магнетометре Quantum Design (центр коллективного пользования ИФМ УрО РАН) в температурном диапазоне от 220 до 10 К и в магнитном поле 80 кА/м, приложенном в базисной плоскости.

Нейтронные измерения были выполнены на времяпролетном рефлектометре РЕМУР, функционирующем на базе импульсного быстрого реактора ИБР-2 в лаборатории нейтронной физики ОИЯИ. Спектры снимались на двух образцах с приложенным в базисной плоскости внешним полем напряженность 80 кА/м при различных температурах в диапазоне от 220 до 1.5 К. Регистрация спектров осуществлялась при двух поляризациях пучка нейтронов, далее называемых “положительной” и “отрицательной” по ориен-

тации спинов падающего на образец пучка нейтронов, с равным временем экспозиции.

Экспериментальные данные с рефлектометра РЕМУР были нормированы на интенсивность прямого пучка, после чего преобразованы из инструментальной системы координат в систему координат обратного пространства с помощью ПО Överlåtaren [14] и нормированы на время.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а, 1б приведены измеренные в зеркальной геометрии $\theta-2\theta$ рентгеновские дифрактограммы для пленки Ду и Но, на которых отмечены наблюдаемые рефлексы. Структурная характеристика показала наличие в обеих пленках РЗМ доминирующей текстуры (0002) вдоль нормали к поверхности, что является результатом, отличающимся от полученных ранее для пленок Ду и Но, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии [15]. Аналогичная текстура была обнаружена нами ранее при росте пленок толщиной 20 нм на подложках [1 $\bar{1}02$] Al_2O_3 [16], но тогда она была менее выраженной, также присутствовали рефлексы, соответствующие иным кристаллографическим направлениям.

Наличие текстуры (0002) в пленках РЗМ вдоль нормали к поверхности образца является необходимым условием формирования геликоидального магнитного упорядочения с волновым вектором геликоида, также направленным по нормали к поверхности. Наличие такого геликоидального магнитного упорядочения приводит к появлению на нейтронных дифракционных спектрах спутанных рефлексов магнитного происхождения вблизи разрешенных структурных брегговских рефлексов (000L). Такие спутанные рефлексы возникают также вблизи положения (0000), а рефлекс (0000)⁺ может быть эффективно детектирован с помощью рефлектометрии поляризованных нейтронов. Положение спутанного рефлекса на рефлектометрической кривой определяется периодом геликоида, а его интенсивность может служить параметром порядка, характеризующим геликоидальное упорядочение и его изменение с температурой и магнитным полем. Таким образом, нейтронные рефлектометрические измерения обеспечивают необходимую информацию для построения магнитной фазовой диаграммы тонких пленок Ду и Но.

На рис. 2а, 2б приведены спектры нейтронной рефлектометрии в порядке возрастания температуры образца. Заметная на всех спектрах вертикальная линия при нулевой горизонтальной проекции вектора рассеяния соответствует зеркально отраженному пучку. Горизонтально расположенный рефлекс различающейся интенсивности, присутствующий на некоторых спектрах как на

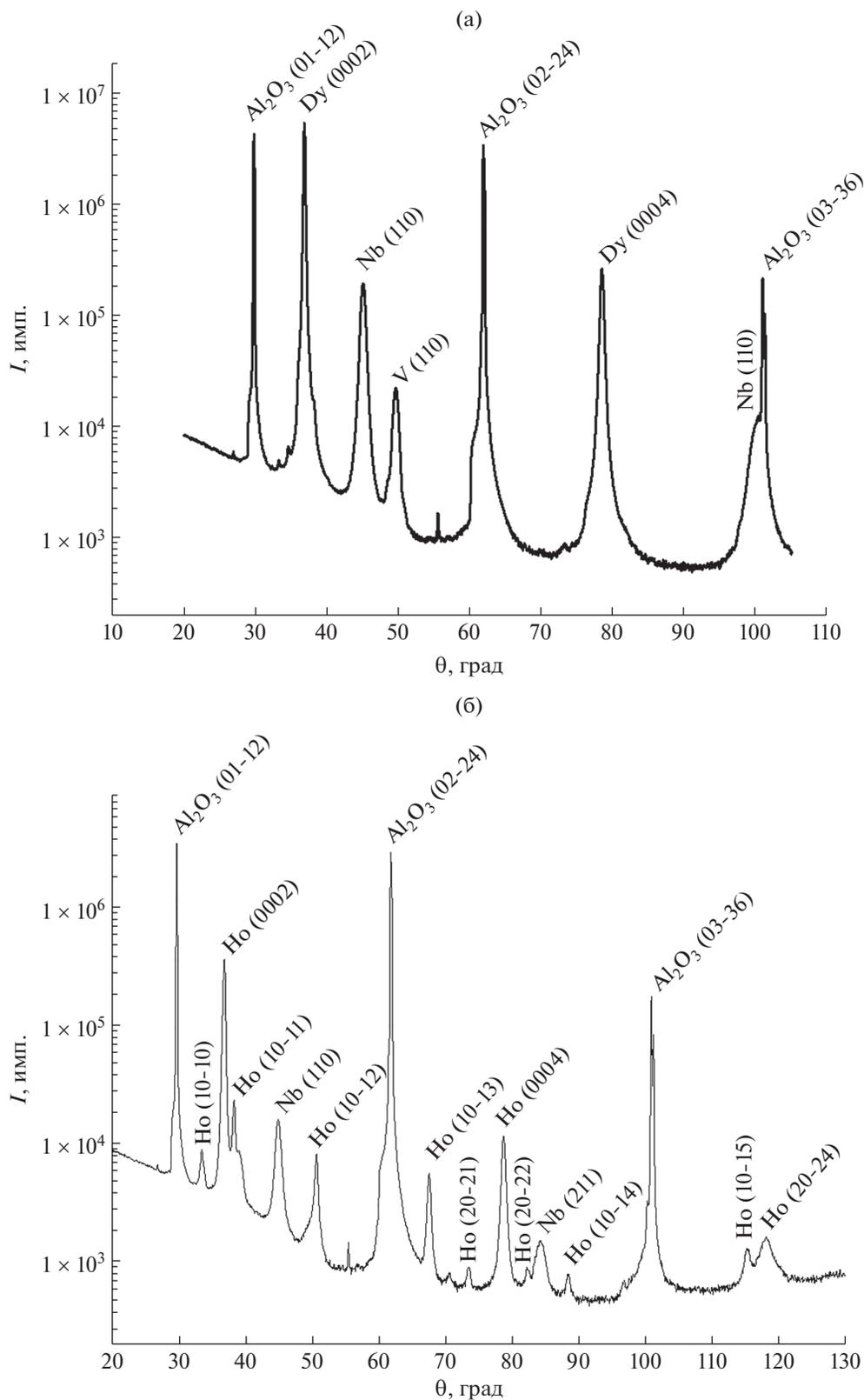


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы для пленок Dy (а) и Ho (б).

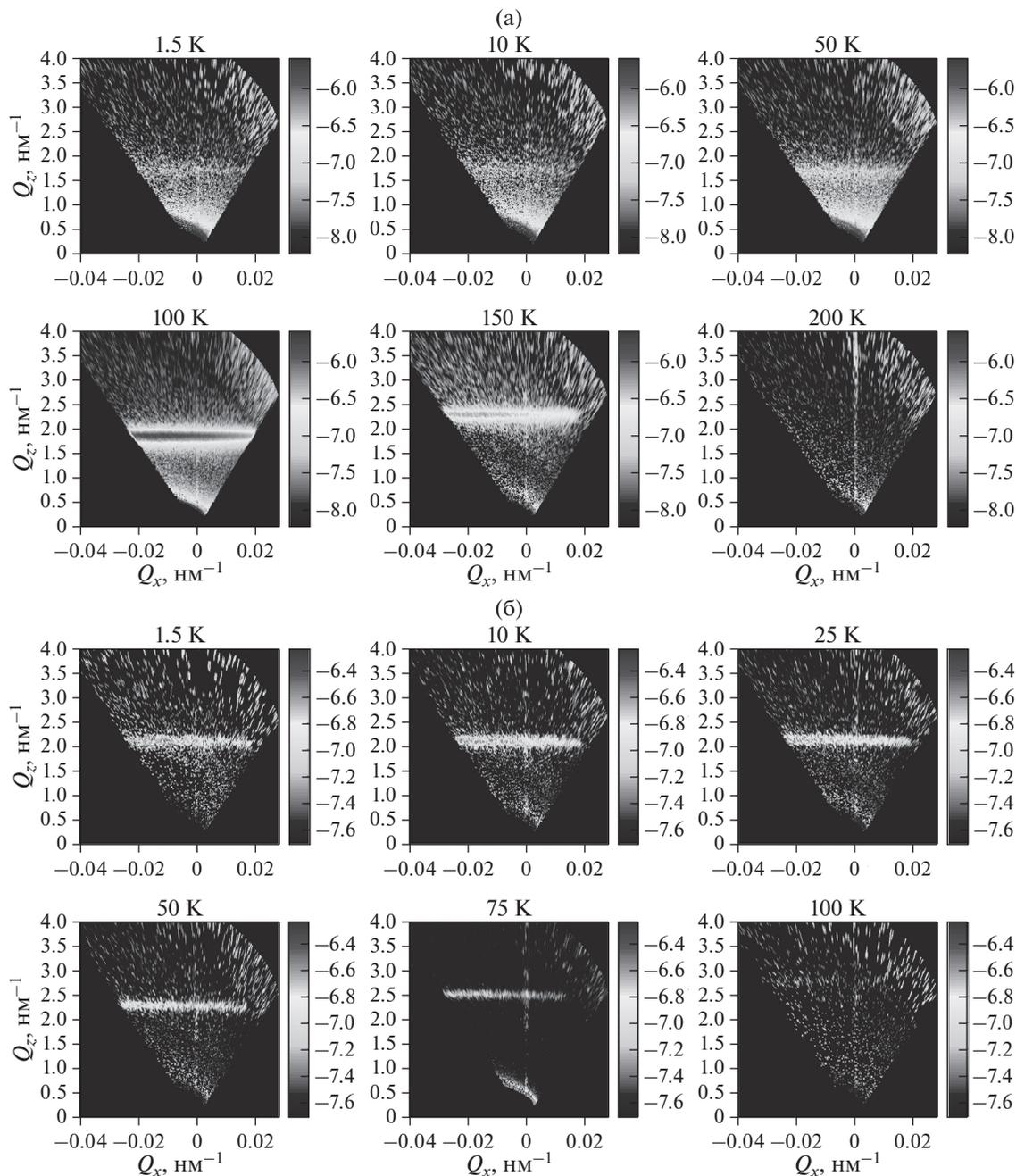


Рис. 2. Спектры нейтронной рефлектометрии для пленок Dy (а) и Ho (б).

рис. 2а, так и на рис. 2б – спутный рефлекс от геликоидов.

Численно определить положение и интенсивность магнитного спутного рефлекса возможно, построив сечения спектров нейтронной рефлектометрии в области зеркального отражения (рис. 3а, 3б). Анализ рис. 3а позволяет установить важные особенности магнитной структуры тонкой пленки Dy. Отсутствие магнитного спутного рефлекса при температуре 200 К и его

появление при 150 К позволяет установить, что температура Нееля исследуемого образца находится в этом температурном диапазоне, что согласуется с данными по объемному диспрозию ($T_{\text{Neel}} = 181 \text{ K}$) [1]. При этом в температурном диапазоне 1.5–100 К наблюдается резкое уменьшение интенсивности магнитного спутного рефлекса с понижением температуры, что свидетельствует о частичном переходе диспрозия в ферромагнитное состояние с понижением температуры. В объемном диспрозии магнитный фазо-

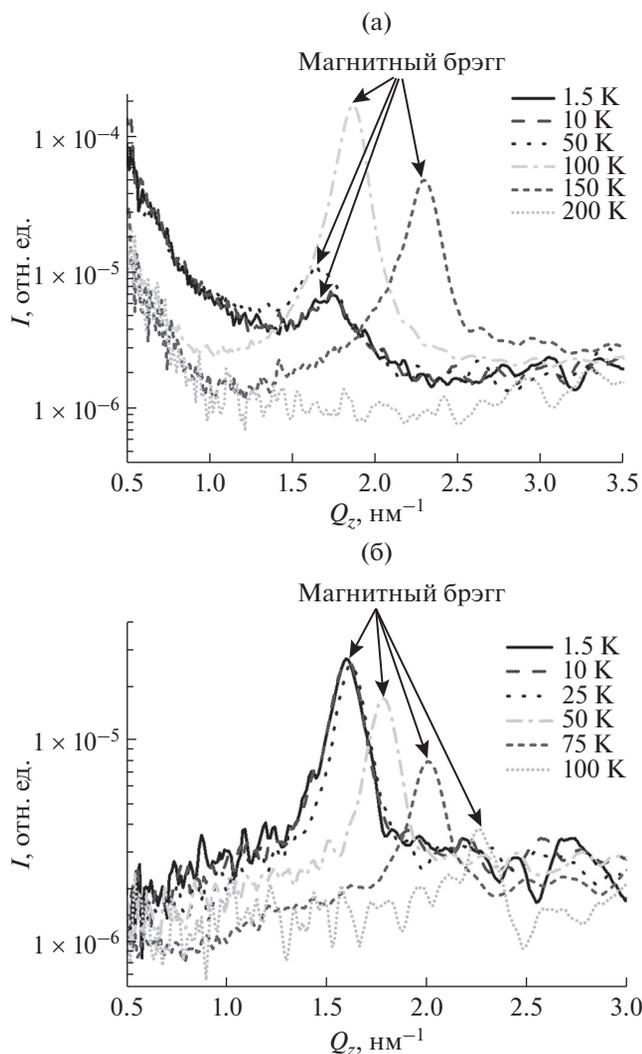


Рис. 3. Сечения спектров нейтронной рефлектометрии пленок Dy (а) и Ho (б) в области зеркального отражения.

вый переход АФМ → ФМ наблюдается при $T = 81$ К и приводит к полному исчезновению геликоидального магнитного упорядочения [1].

На рис. 4а приведены температурные зависимости интенсивности магнитного спутного рефлекса и периода геликоиды в пленке Dy, а также воспроизведена температурная зависимость периода геликоиды в объемном Dy для сравнения. Увеличение периода геликоиды с понижением температуры в диапазоне (50–150 К) согласуется с поведением геликоида в объемном материале, однако свидетельствует о несколько меньшей температуре Кюри в переходящих в ферромагнитное состояние частях образца. Уменьшение периода геликоиды с понижением температуры в диапазоне 1.5–50 К аналогов в объемном Dy не имеет.

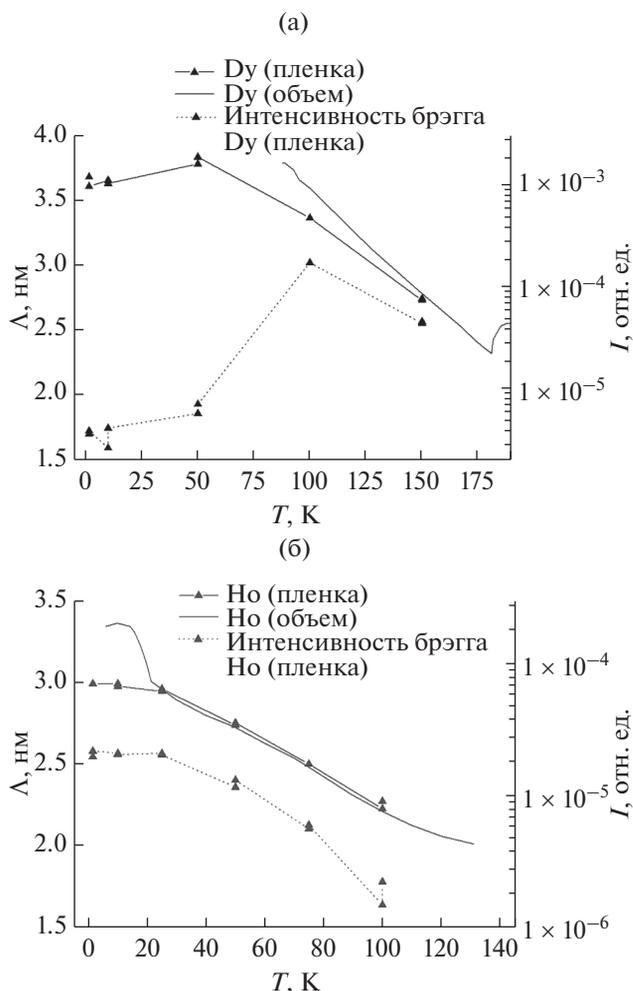


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивности магнитного спутного рефлекса и периода геликоиды в пленке Dy в сравнении с периодом геликоиды в объемном Dy (а), в пленке Ho в сравнении с периодом геликоиды в объемном Ho (б).

Для подтверждения предположения о неполном переходе в ферромагнитное состояние пленки Dy и установления температур Кюри и Нееля были проведены измерения температурной зависимости намагниченности при приложении магнитного поля в плоскости образца. Кривые намагниченности для объемного Dy и тонкой пленки представлены на рис. 5а. Температура Нееля в пленке составляет 181 К, температура Кюри – 62 К. Уменьшение намагниченности в пленке Dy практически вдвое связывается с ее структурным несовершенством и геликоидальным упорядочением, сохраняющимся в части вещества даже при низких температурах.

Анализ и обработка результатов измерений пленки Ho производились аналогичным образом. На рис. 3б приведены сечения спектров нейтронной рефлектометрии в области зеркального отра-

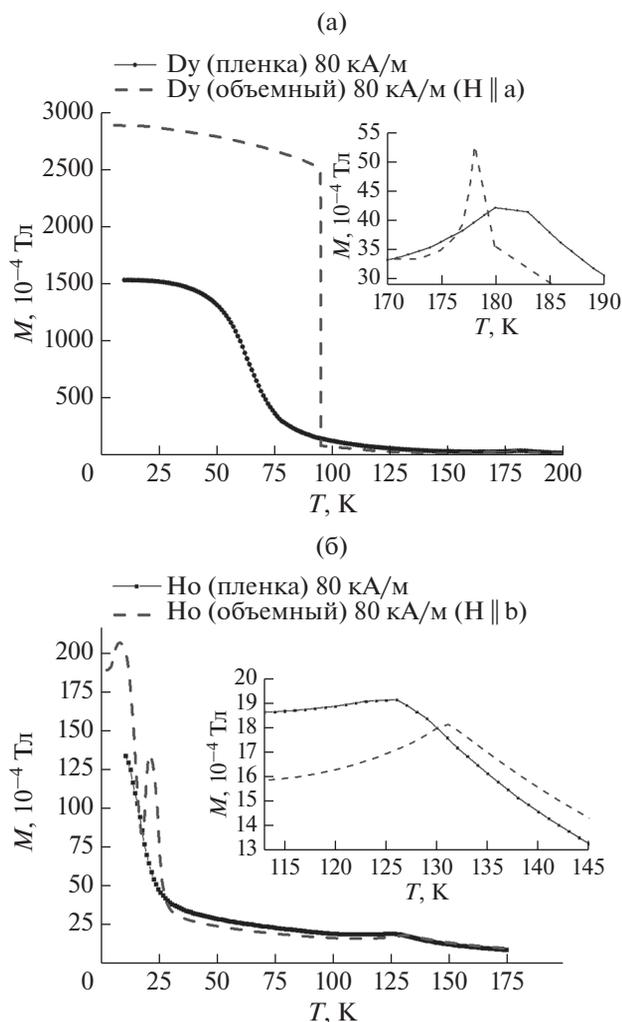


Рис. 5. Кривая намагниченности для объемного Dy и тонкой пленки Dy (а), для объемного Ho и тонкой пленки Ho (б). В объемных материалах магнитное поле прикладывалось вдоль осей легкого намагничивания (а для Dy и б для Ho).

жения. Магнитный спутниковый рефлекс отсутствует вплоть до температуры 100 К, таким образом, температура Нееля пленки лежит между 100 и 120 К, что несколько ниже температуры Нееля в объемном гольмии (131.4 К). При этом в температурном диапазоне 25–100 К интенсивность магнитного спутникового рефлекса монотонно возрастает, а при температурах ниже 25 К интенсивность рефлекса и его положение практически не меняются.

Изменения периода геликоида и интенсивности от температуры, а также температурная зависимость периода геликоида в объемном гольмии отражены на рис. 46. В отличие от пленки Ho в объемном Ho при $T = 21$ К происходит резкое изменение периода геликоида: он становится пропорциональным параметру решетки гольмия

$\Lambda_{\text{ho}} = c \times 6$. Этот переход к соизмеримому геликоидальному упорядочению в тонкой пленке Ho, по всей видимости, подавлен.

Для подтверждения предположения о подавленном спин–слип переходе в пленке Ho и установления температуры Нееля были проведены измерения температурной зависимости намагниченности в плоскости образца. Кривые намагниченности для объемного гольмия [17] и тонкой пленки представлены на рис. 5б. Температура Нееля в пленке составляет 125 К, что расходится с данными рефлектометрии поляризованных нейтронов, где при 120 К геликоидального магнитного упорядочения не обнаружено. Возможным объяснением является существование некоторого локального магнитного упорядочения, для которого нехарактерно образование длиннопериодических магнитных геликоид.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что основной текстурой в тонких пленках Dy и Ho, выращенных методом магнетронного распыления на буферном слое (110) Nb и подложке $[1\bar{1}02]Al_2O_3$, является (0002). Таким образом, волновой вектор магнитного геликоида оказывается ориентирован нормально к базисной плоскости образца, и магнитная структура может быть определена методом нейтронной рефлектометрии. При помощи рефлектометрии поляризованных нейтронов были получены температурные зависимости периода геликоида и интенсивности магнитного спутникового рефлекса, служащего параметром порядка для описания геликоидальной магнитной структуры. Было установлено, что (как минимум) в части пленки Dy в диапазоне температур от 1.5 до 100 К магнитный фазовый переход AFM \rightarrow FM оказывается подавлен, и геликоид продолжает существовать даже в низких температурах. В пленке Ho было обнаружено подавление магнитного фазового перехода в области низких температур, связанного с образованием о объемных кристаллах соизмеримой геликоидальной магнитной структуры из несоизмеримой.

БЛАГОДАРНОСТИ

Синтез образцов и магнитометрические измерения были выполнены в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-32-90007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Elliott J.* Magnetic Properties of Rare Earth Metals / N.Y.: Plenum, 1972. 420 с.
2. *Whittaker E.J.W., (R.W.G.)* Wyckoff Crystal Structures / N.Y.: Interscience Publishers 1963. 588 с.

3. Yu J., LeClair P.R., Mankey G.J., Robertson J.L., Crow M.L., Tian W. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. № 1. P. 014404.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.014404>
4. Chernyshov A.S., Tsokol A.O., Tishin A.M., Gschneidner K.A., Pecharsky V.K. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. № 18. P. 184410.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.184410>
5. Koeller W.C., Cable J.W., Wilkinson M.K., Wollan E.O. // Phys. Rev. 1966. V. 151. № 6A. P. 414.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1896>
6. Gibbs D., Moncton D.E., D'Amico K.L., Bohr J., Griener B.H. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. № 2. P. 234.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.234>
7. Cowley R.A., Bates S. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1988. V. 21. № 22. P. 4113.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/22/024>
8. Weschke E., Ott H., Schierle E., Schüßler-Langeheine C., Vyalikh D. V., Kaindl G., Leiner V., Ay M., Schmitte T., Zabel H., Jensen P.J. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. № 15. P. 157204.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.157204>
9. Tsui F., Flynn C.P. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. № 9. P. 1462.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.1462>
10. Erwin R.W., Rhyne J.J., Salamon M.B., Borchers J., Sinha Shantanu DuR., Cunningham J.E., Flynn C.P. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. № 13. P. 6808.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.6808>
11. Antropov N.O., Kravtsov E.A., Khaidukov Yu.N., Ryabukhina M.V., Proglyado V.V., Weschke O., Ustinov V.V. // JETP Letters. 2018. V. 108. № 5–6. P. 341.
<https://doi.org/10.1134/S0370274X18170113>
12. Tarnavich V.V., Lott D., Mattauch S., Oleshkevych A., Kapaklis V., Grigoriev S.V. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. № 5. P. 054406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.054406>
13. Kwo J., Gyorgy E.M., McWhan D.B., Hong M., DiSalvo F.J., Vettier C., Bower J.E. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. № 13. P. 1402.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.1402>
14. Adlmann F.A., Palsson G.K., Bilheux J.C., Ankner J.F., Gutfreund P., Kawecki M., Wolff M. // J. Appl. Cryst. 2016. V. 49. P. 2091.
<https://doi.org/10.1107/S1600576716014382>
15. Majkrzak C.F., Kwo J., Yjng M., Yafet Y., Gibbs D., Chen C.L., Bohr J. // Adv. Phys. 1991. V. 40. № 2. P. 99.
<https://doi.org/10.1080/00018739100101482>
16. Девятериков Д.И., Васильковский В.О., Жакетов В.Д., Кравицов Е.А., Макарова М.В., Проглядо В.В., Степанов Е.А., Устинов В.В. // Phys. Met. and Metallogr. 2020. V. 121. № 12. P. 1127.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X20120042>
17. Zverev V.I., Tishin A.M., Min Zou, Mudryk Ya., Gschneidner Jr K.A., Pecharsky J.V.K. // Phys.: Condens. Matter. 2015. V. 27. № 14. P. 146002.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/14/146002>

Investigation of Helimagnetism in Dy and Ho Thin Films by Neutron Reflectometry

D. I. Devyaterikov^{1,*}, E. A. Kravtsov^{1,2,**}, V. V. Proglyado¹, V. D. Zhaketov³, Yu. V. Nikitenko³

¹Institute of metal physics UB RAS, Ekaterinburg, 620108 Russia

²Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia

³Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

*e-mail: devidor@yandex.ru

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

The article presents the results of investigation of thin films of rare-earth helimagnetics (REM) Dy and Ho by polarized neutron reflectometry. It was shown that the growth of rare-earth structures on sapphire substrates with a buffer layer of Nb by magnetron sputtering Al₂O₃||[110]Nb|| results in complete relaxation of the NB crystal lattices and the rare-earth film. It was found that a number of magnetic phase transitions characteristic of bulk Dy and Ho are not observed in thin films (200 nm) or are observed in a modified form. Also, from the data of polarized neutron reflectometry and measurements of the temperature dependence of the magnetization in the sample plane, differences in the Neel and Curie temperatures for thin REM films compared to bulk REM were determined.

Keywords: rare earth metals, dysprosium, holmium, neutron reflectometry, magnetic ordering.

УДК 539.125.5:539.12:539.211

РЕФЛЕКТОМЕТР ПОЛЯРИЗОВАННЫХ НЕЙТРОНОВ С РЕГИСТРАЦИЕЙ НЕЙТРОНОВ И ГАММА-КВАНТОВ

© 2021 г. В. Д. Жакетов^а, К. Храмко^а, А. В. Петренко^а, Ю. Н. Хайдуков^б,
А. Чик^с, Ю. Н. Копач^а, Н. А. Гундорин^а, Ю. В. Никитенко^{а, *}, В. Л. Аксенов^а

^аОбъединенный институт ядерных исследований,
Дубна, Московская область, 141980 Россия

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

^сИнститут ядерных исследований Венгерской академии наук,
Дебрецен, H-4001 Венгрия

*e-mail: nikiten@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 25.09.2020 г.

После доработки 10.12.2020 г.

Принята к публикации 14.12.2020 г.

Методом рефлектометрии нейтронов измеряют пространственный профиль потенциала взаимодействия нейтронов со средой. На границе раздела сред потенциал взаимодействия является суммой потенциалов отдельных изотопов. Для определения потенциала взаимодействия нейтронов с отдельными изотопами регистрируют нейтроны и гамма-излучение, испускаемое атомными ядрами элемента. На спектрометре РЕМУР созданы каналы регистрации гамма-квантов и нейтронов, испытавших переворот спина. Приведены результаты тестирования каналов, выполнены модельные расчеты коэффициентов поглощения нейтронов, и обсуждаются перспективы, связанные с регистрацией гамма-квантов и поляризованных нейтронов.

Ключевые слова: рефлектометрия поляризованных нейтронов, гамма-излучение, элементный пространственный профиль изотопов.

DOI: 10.31857/S1028096021060170

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальным является изучение явлений близости, возникающих на границе раздела двух сред. Это, в частности, относится к границе раздела сверхпроводника и ферромагнетика. Из-за взаимного влияния ферромагнетизма и сверхпроводимости, обусловленного конечными значениями длин когерентности, происходит существенная модификация магнитных и сверхпроводящих свойств. Проявляется это, в частности, в изменении пространственного распределения намагниченности. Важно установить соответствие магнитного пространственного профиля (пространственной зависимости намагниченности) ядерным пространственным профилям элементов контактирующих сред. Для определения пространственного магнитного профиля используют стандартный метод рефлектометрии поляризованных нейтронов, позволяющий определить энергию потенциального взаимодействия (далее потенциал взаимодействия) нейтрона со средой [1]. На границе раздела двух сред потенциал взаимодействия является суммой

потенциалов взаимодействия проникающих друг в друга элементов. Стандартная рефлектометрия нейтронов не позволяет установить, с какими элементами связаны изменения потенциала взаимодействия и, в частности, магнитного профиля. Для определения профиля потенциала взаимодействия нейтрона с отдельными элементами необходимо регистрировать вторичное излучение элементов [2]. Тип и энергия излучения – признаки, которые идентифицируют изотопы элементов. Источником вторичного излучения являются заряженные частицы [3], гамма-кванты [4] и осколки деления ядер. При более широкой трактовке к вторичному излучению следует отнести потоки нейтронов, некогерентно рассеянных на ядрах атомов, неупруго рассеянных атомами и средой, а также диффузно рассеянных на границах раздела и неоднородностях в слоях структуры. К особому вторичному излучению относятся нейтроны, испытавшие когерентный переворот спина в неколлинеарной магнитной структуре. В этом случае при распространении спинора-нейтрона происходит “поглощение” нейтронов в

начальном спиновом состоянии, и появляются нейтроны, испытавшие переворот спина.

Интенсивность вторичного излучения определяется потоком нейтронов в среде и мнимой частью потенциала взаимодействия нейтрона со средой. Реальная часть потенциала обычно на несколько порядков больше мнимой. Поэтому пространственное распределение потока нейтронов в слоистой структуре определяется в основном реальной частью потенциала. Для получения пространственного распределения элемента используют два режима нейтронного волнового поля [5]. Первый режим – стоячая волна, образуется в результате интерференции нейтронных волн, падающей и отраженной от структуры. Второй режим – усиленная стоячая волна, возникает в слое при интерференции волн с различной кратностью отражения от границ слоя. В [6] уже был описан спектрометр в скользящей геометрии с регистрацией вторичного излучения, а именно заряженных частиц. Было показано, что при регистрации заряженных частиц ионизационной камерой достигается достаточно высокое пространственное разрешение 5 нм.

В настоящей работе описаны каналы регистрации гамма-излучения и поляризованных нейтронов, которые созданы на спектрометре РЕМУР реактора ИБР-2 в Дубне [7]. Приведены результаты тестирования каналов с использованием структур, содержащих слои из гадолиния, кобальта и сплава железо–кобальт. Приведены соотношения для расчетов интенсивности вторичного излучения и коэффициента поглощения нейтронов.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Для диапазона абсолютных значений волнового вектора нейтронов $k < \pi/d$, где d – расстояние между атомами среды, распространение нейтронов в среде описывается потенциалом взаимодействия нейтрона со средой:

$$U(z) = V - iW = \alpha \sum_g N_g b_g + \mu \mathbf{B} - i[\beta(\sum_g N_g \sum_m \sigma_{gm} + N_{sc} \sigma_{sc}) + \gamma_{ne} \sigma_{ne}], \quad (1)$$

где $N_g(z)$ – плотность ядер g -типа, b_g – амплитуда упругого когерентного рассеяния нейтрона ядром g -типа, $\sigma_k(E_m)$ – сечение взаимодействия (захват и неупругое рассеяние [8]) с ядром g -типа с генерацией излучения с энергией E_m , σ_{sc} – сечение рассеяния нейтронов в среде, σ_{ne} – сечение неупругого рассеяния нейтрона средой, N_{sc} – плотность рассеивающих нейтроны неоднородностей среды, γ_{ne} – размерный коэффициент, σ – вектор матриц Паули, \mathbf{B} – вектор индукции магнитного поля, $\alpha = 2\pi\hbar^2/m$, $\beta = \hbar v/2$, \hbar – постоянная Планка, μ – магнитный момент нейтрона, m – масса нейтрона, v – скорость нейтронов.

Прохождение нейтронов через слоистую структуру описывается коэффициентами отражения $R(Q)$, пропускания $T(Q)$ и поглощения $M(Q)$. Для коэффициентов выполняется уравнение баланса потоков:

$$\sum_j (R^{ij}(Q) + T^{ij}(Q)) + M^i(Q) = 1, \quad (2)$$

где i и j – начальное и конечное спиновые состояния нейтрона соответственно ($i, j \equiv +$ и $-$). Коэффициенты могут быть представлены через волновые функции, являющиеся решением уравнения Шредингера:

$$\begin{aligned} R^{ij} &= (k_z^j/k_z^i) |\psi_b^j(z=0)/\psi_d^i(z=0)|^2, \\ T^{ij} &= (k_z^j(L)/k_z^i) |\psi_d^j(z=L)/\psi_d^i(z=0)|^2, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\psi_d(z)$ и $\psi_b(z)$ – волновые функции в направлении падения нейтронов на структуру и обратно соответственно. Волновые функции, в свою очередь, могут быть записаны через амплитуды отражения r и пропускания t нейтронов структурой:

$$\begin{aligned} \psi_b^j(z=0) &= r^{ij} \psi_d^i(z=0), \\ \psi_d^j(z=L) &= t^i \psi_d^i(z=0). \end{aligned} \quad (4)$$

Амплитуды отражения и пропускания в случае многослойных структур рассчитывают по рекуррентным соотношениям для амплитуд отдельных слоев [9]. Например, в случае двух ядерно-магнитных слоев (обозначены индексами 1 и 2) и поляризованных нейтронов имеем для операторов (матрица 2×2) амплитуд отражения и пропускания бислоя:

$$\begin{aligned} r_{12} &= r_1(\sigma \mathbf{B}_1) + t_1(\sigma \mathbf{B}_1) \times \\ &\times (1 - r_2(\sigma \mathbf{B}_2) r_1(\sigma \mathbf{B}_1))^{-1} r_2(\sigma \mathbf{B}_2) t_1(\sigma \mathbf{B}_1), \\ t_{12} &= t_2(\sigma \mathbf{B}_2) (1 - r_1(\sigma \mathbf{B}_1) r_2(\sigma \mathbf{B}_2))^{-1} t_1(\sigma \mathbf{B}_1), \end{aligned} \quad (5)$$

где операторы амплитуд отдельного слоя

$$\begin{aligned} r &= r_d + t_b (1 - \exp(ik_z d) r_b \exp(ik_z d) r_b)^{-1} \times \\ &\times \exp(ik_z d) r_b \exp(ik_z d) t_d, \\ t &= t_b (1 - \exp(ik_z d) r_b \exp(ik_z d) r_b)^{-1} \exp(ik_z d) t_d, \\ r_d &= (k_z(\sigma \mathbf{B}) + k_{0z})^{-1} (k_{0z} - k_z(\sigma \mathbf{B})), \quad r_b = -r_d, \\ t_d &= 2(k_z(\sigma \mathbf{B}) + k_{0z})^{-1} k_z, \quad t_b = 2(k_z(\sigma \mathbf{B}) + k_{0z})^{-1} k_{0z}, \\ k_z &= (k_{0z}^2 - (k_v^2 - ik_w^2) - \sigma \mathbf{B})^{1/2}, \end{aligned}$$

k_{0z} , k_z – z -компоненты волнового вектора нейтронов в вакууме и среде соответственно, $k_v = (2mV)^{1/2}/\hbar$, $k_w = (2mW)^{1/2}/\hbar$.

Для дальнейших расчетов удобно привести операторы отражения и пропускания к виду $A + \sigma \mathbf{C}$. После этого амплитуды отражения и пропускания (введем общее обозначение a) для переходов $++$, $--$, $+-$ и $-+$ записываются в виде:

$$\begin{aligned} a^{++} &= A + C_z, & a^{--} &= A - C_z, \\ a^{+-} &= C_x + iC_y, & a^{-+} &= C_x - iC_y. \end{aligned} \quad (6)$$

Для приведения операторов к виду $A + \sigma C$ используют известные соотношения для функций, зависящих от σ . Первое соотношение:

$$f(\sigma \mathbf{B}) = If^+(B) + \sigma \mathbf{b} f^-(B), \quad (7)$$

где $f^\pm(B) = (f(B) \pm f(-B))/2$, $\mathbf{b} = \mathbf{B}/B$.

Второе соотношение:

$$(\sigma \mathbf{a})(\sigma \mathbf{b}) = ab + i\sigma[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]. \quad (8)$$

Третье соотношение:

$$I - (A + \mathbf{B}\sigma)(C + \mathbf{D}\sigma)^{-1} = R + \mathbf{S}\sigma, \quad (9)$$

где $R = E/(E^2 - \mathbf{F}^2)$, $\mathbf{S} = \mathbf{F}/(E^2 - \mathbf{F}^2)$, $E = 1 - AC - \mathbf{B}\mathbf{D}$, $\mathbf{F} = \mathbf{A}\mathbf{D} + \mathbf{C}\mathbf{B} + i\mathbf{G}$, $\mathbf{G} = \mathbf{D} \times \mathbf{B}$. Коэффициенты отражения и пропускания в общем виде:

$$R^i(k_z) = H^{ij}(k_z, U(z)), \quad T^{ij}(k_z) = G^{ij}(k_z, U(z)). \quad (10)$$

Из (10) следует, что из измерений $R^{ij}(k_z)$ и $T^{ij}(k_z)$ в достаточно широком диапазоне изменения волнового вектора $k_{0z} = Q/2$, где Q – переданный при зеркальном отражении волновой вектор, можно определить потенциал взаимодействия $U(z)$. Однако этого недостаточно для решения задачи определения пространственной зависимости плотности отдельных элементов. Рассмотрим выражение для парциального коэффициента поглощения нейтронов в i -м спиновом состоянии $M_g^i(E_m)$. Парциальный коэффициент поглощения есть отношение потока $J_g^i(E_m)$ поглощенных нейтронов, соответствующего вторичному излучению с энергией E_m , к падающему потоку нейтронов J_0 :

$$\begin{aligned} M_g^{+(-)}(k_z, E_m) &= J_g^{+(-)}(k_z, E_m)/J_0(k_z) = \\ &= \int [J^{++(-)}(k_z, z) + J^{+-(-)}(k_z, z)] \times \\ &\times N_g(z) \sigma_{gm}(k_z, E_m) dz / J_0(k_z), \end{aligned} \quad (11)$$

где $v_z = v \sin \theta$, $k_z = k \sin \theta$, θ – угол скольжения нейтронов.

В выражение (11) входит плотность отдельного элемента $N_g(z)$ и определяемые всей магнитной структурой поток нейтронов в начальном состоянии $J^{++(-)}$ и поток $J^{+-(-)}$, возникший в результате переворота спина нейтронов. Полезно представить $M_g^{+(-)}(k_z, E_m)$ через другие физические величины. Так, коэффициент $M_g^{+(-)}(k_z, E_m)$ может быть выражен через мнимую часть потенциала взаимодействия W_{gm} и плотность вероятности $n(z, k_z)$ обнаружить нейтрон с данными значениями z и k_z (далее просто плотность нейтронов):

$$\begin{aligned} M_g^{+(-)}(k_z, E_m) &= \\ &= (2m/\hbar^2) \int W_{gm}(n^{++(-)} + n^{+-(-)}) k_z / n_0 k_{0z} dz, \end{aligned} \quad (12)$$

Другое представление через волновые функции:

$$\begin{aligned} M_g^{+(-)}(k_z, E_m) &= \\ &= \int (|p^{++(-)}|^2 + |p^{+-(-)}|^2) (k_{g,w}^2 / k_{0z}) dz, \end{aligned} \quad (13)$$

где $p^{++(-)}(z, k_{0z}) = \Psi^{+(-)}(z, k_{0z}) / \Psi_0^{+(-)}(k_{0z})$, $p^{+-(-)}(z, k_{0z}) = \Psi^{-(+)}(z, k_{0z}) / \Psi_0^{+(-)}(k_{0z})$, $k_{g,w}^2 = N_g(z) \sigma_g(k_z, E_m) k_z$.

Как следует из (13), $M_g^{+(-)}(k_z, E_m)$ определяется коэффициентом изменения плотности нейтронов в исходном спиновом состоянии $|p^{++(-)}|^2$ и коэффициентом образования плотности нейтронов в конечном спиновом состоянии $|p^{+-(-)}|^2$. Значения $|p|^2$ определяются режимом нейтронного волнового поля. В режиме стоячих волн $(|p^{++(-)}|^2)$ находится в пределах от нуля до четырех, а в режиме усиленных стоячих волн может достигать 10^4 в случае реальных структур, в то время как $|p^{+-(-)}|^2$ из-за увеличения плотности нейтронов с переворотом спина в третьей степени по отношению к плотности нейтронов без переворота спина может достигать 10^{12} [10].

Запишем полную систему уравнений, имеющую место на границе раздела двух сред:

$$R^{ij}(k_z) = H^{ij}(k_z, U(z)), \quad (14a)$$

$$T^{ij}(k_z) = G^{ij}(k_z, U(z)), \quad (14б)$$

$$M_{1m}^i(k_z) = \int F^i(k_z, U(z)) \sigma_{1m}(k) N_1(z) dz, \quad (14в)$$

$$M_{2s}^i(k_z) = \int F^i(k_z, U(z)) \sigma_{2s}(k) N_2(z) dz, \quad (14г)$$

$$V(z) = \alpha(N_1(z)b_1 + N_2(z)b_2) + \mu \mathbf{B}, \quad (14д)$$

$$\begin{aligned} W(z) &= \beta(N_1(z)\Sigma_m \sigma_{1m} + \\ &+ N_2(z)\Sigma_s \sigma_{2s} + N_3(z)\sigma_{sc}) + \gamma_{ne} \sigma_{ne}, \end{aligned} \quad (14е)$$

$$U(z) = V(z) - iW(z). \quad (14ж)$$

Уравнение (14а) в основном “работает” в диапазоне малых абсолютных значений волнового вектора, тогда как (14б) – в диапазоне больших значений. Система уравнений (14а)–(14ж) позволяет определить зависимости $\mathbf{B}(z)$, $N_1(z)$, $N_2(z)$ и $M_{\text{res}} = M^i - M_{1m}^i - M_{2s}^i$ при известных b_k , σ_{1m} , σ_{2s} .

Коэффициент поглощения нейтронов, соответствующий незарегистрированным источникам вторичного излучения, определяется из соотношения

$$M_{\text{res}}^i = 1 - \Sigma_j (R^{ij} + T^{ij}) - M_{1m}^i - M_{2s}^i. \quad (15)$$

В случае наличия на границе раздела двух изотопов для решения (14) достаточно определить ко-

эффицент поглощения нейтронов в одном из изотопов.

Обратимся к вопросу о режимах нейтронного волнового поля. Стандартная рефлектометрия, измеряющая коэффициенты отражения и пропускания, “работает” в режиме бегущей нейтронной волны. Плотность нейтронов в этом случае “затухает” вглубь структуры по экспоненциальному закону. Благодаря изменению фазы нейтронной волны на π при прохождении отдельного слоя структуры, толщину слоя определяют из соотношения $L = \pi(1/k_{z2} - 1/k_{z1})$, где k_{z1} и k_{z2} – абсолютные значения волнового вектора, при которых интенсивность отражения нейтронов имеет локальные максимумы.

Мнимая часть потенциала при регистрации вторичного излучения позволяет провести идентификацию элементов, но ее влияние на отражение, пропускание и поглощение нейтронов в режиме бегущей волны очень мало, особенно в случае тонких слоев – толщиной несколько ангстрем. Для увеличения поглощения нейтронов в исследуемом слое и определения его пространственного положения используют режим стоячих нейтронных волн. Для создания режима стоячих волн в исследуемой структуре должен быть отражатель нейтронов. В режиме стоячих волн поток нейтронов в вакууме перед отражателем – периодическая функция

$$j(z, k_z) \equiv v |\psi(z, k_z) = \psi_d(z, k_z) + \psi_b(z, k_z)|^2 = \\ = vn_d(0, k_{0z}) [(1 - |r_r| \exp(-2k_{z1}z))^2 + \\ + 4|r_r| \exp(-2k_{z1}z) \cos^2(k_r z + \varphi_r/2)], \quad (16)$$

где r_r и φ_r – амплитуда и фаза амплитуды отражения нейтронов от отражателя, k_{z1} – мнимая часть волнового вектора в слое. При $|r_r| \approx 1$, $k_{z1} = 0$ и условии $k_r z_{\max} + \varphi_r/2 = n\pi$ плотность в четыре раза превышает плотность налетающих нейтронов ($n = 4n_d$). С увеличением потока $j = nv$ будет возрастать коэффициент поглощения нейтронов в слое, находящемся в позиции z_{\max} . В результате по значению k_r , при котором коэффициент поглощения имеет максимум, судят о позиции z_{\max} поглощающего слоя.

При интерференции волн в области структуры между двумя границами раздела возникает (при достаточной протяженности области) резонансный режим нейтронных стоячих волн. Для плотности потока нейтронов в этом случае

$$j(z, k_z) = vn_{sw} \left\{ \eta_{esw} = \frac{[|t_a|^2 |t_{vf}|^2 / |1 - r_a r_{f+r}|^2]}{[(1 - |r_{fa} r_{fr}| \exp(-2k_{z1}L))^2 + 4|r_{fa} r_{fr}| \times \\ \times \exp((-2k_{z1}L)) \sin^2(k_R L + \varphi_{fa}/2 + \varphi_{fr}/2)]} \right\}, \quad (17)$$

где v – скорость нейтрона в фазосдвигающем слое, n_{sw} – плотность стоячих волн, η_{esw} – коэф-

фициент преобразования плотности, обусловленный интерференцией волн, t_a – амплитуда пропускания усиливающего слоя, t_{vf} – амплитуда пропускания границы вакуум–фазосдвигающий слой, r_a – амплитуда отражения от усиливающего слоя, r_{f+r} – амплитуда отражения от структуры “фазосдвигающий слой + отражатель”, r_{fa} , φ_{fa} – амплитуда и фаза отражения от структуры “граница фазосдвигающего слоя + усиливающий слой”, r_{fr} , φ_{fr} – амплитуда и фаза отражения от структуры “граница фазосдвигающего слоя + отражатель”, L – толщина фазосдвигающего слоя.

При резонансном условии $Lk_z + \varphi_{fa}/2 + \varphi_{fr}/2 = m\pi$ коэффициент преобразования плотности имеет вид:

$$\eta_{esw} = \frac{[|t_a|^2 |t_{vf}|^2 / |1 - r_a r_{f+r}|^2]}{[(1 - |r_{fa} r_{fr}| \exp(-2k_{z1}L))^2]}. \quad (18)$$

При $r_{fa} \approx 1$, $r_{fr} \approx 1$ и $k_{z1} \ll 1/L$ выполняется $\eta_{esw} > 1$. Оценки показывают, что в случае слабо поглощающих ядерных слоев η_{esw} может достигать порядка 10^4 . В случае магнитной структуры усиление коэффициента отражения нейтронов с переворотом спина при определенных условиях возрастает квадратично и может достигать 10^9 [10].

МОДЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ

На рис. 1 приведена модель структуры, которая использовалась для расчетов. Бислоем, состоящий из двух слоев 1 и 2, расположен на расстоянии L от отражателя нейтронов. Рассматриваются потенциалы двух типов. В первом случае (рис. 1а) потенциалы слоев имеют вид прямоугольников, примыкающих вплотную к друг другу. Во втором случае (рис. 1б) потенциалы имеют вид треугольников, которые перекрываются на толщине бислоя. В результате толщина границы раздела изменяется, соответственно, от минимального нулевого значения до максимального, равного толщине бислоя. Интегральные по толщине бислоя значения потенциалов равны.

На рис. 2а приведены длинноволновые зависимости $M(k_{0z})$ в двух слоях бислоя толщиной 25 нм каждый с потенциалами прямоугольного и треугольного вида в случае отражателя из меди и расстояния от отражателя до бислоя $L = 20$ нм. Видно, что зависимости коэффициента поглощения в двух слоях существенно различаются, что отражает их пространственное положение в бислое. От вида слоев (формы границы раздела) зависит величина максимумов и их координатное положение. На рис. 2б приведены аналогичные рис. 2а зависимости, но в случае суперзеркального отражателя, для которого критическое значение волнового вектора k_{refl} в 10 раз превышает значение для медного отражателя. Очевидно, что в этом

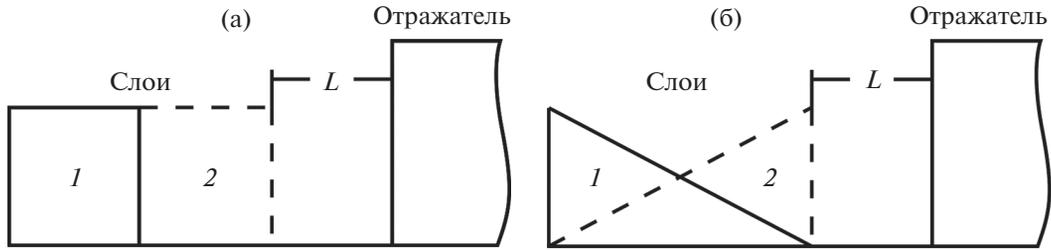


Рис. 1. Пространственная зависимость потенциала взаимодействия нейтронов с бислоем прямоугольного (а) и треугольного (б) вида.

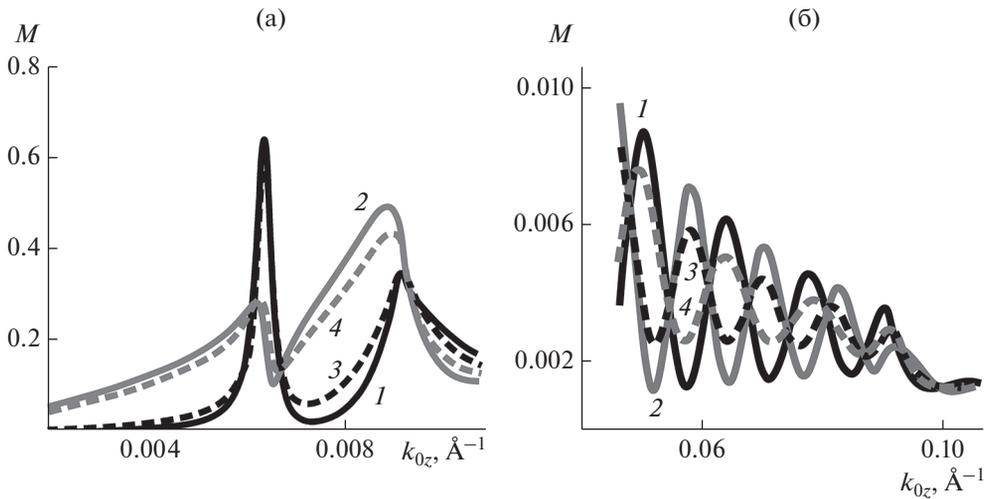


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения нейтронов $M(k_{0z})$ в первом (1, 3) и втором (2, 4) со стороны отражателя слоях с прямоугольными (1, 2) и треугольными (3, 4) потенциалами слоев: а – толщина бислоя 50 нм, отражатель с $k_v = 0.009 \text{ \AA}^{-1}$; б – толщина бислоя 5 нм, отражатель с $k_v = 0.09 \text{ \AA}^{-1}$.

случае из-за уменьшения максимального значения периода стоячих волн пространственное разрешение в 10 раз выше. Существенные изменения зависимостей наблюдаются для более тонкого бислоя толщиной 5 нм.

Рассмотрим теперь случай магнитно-неколлинеарной структуры и поляризованных нейтронов. На рис. 3 приведены зависимости коэффициента отражения с переверотом спина (кривые 1, 2, 3) и зависимости коэффициента поглощения (кривые 4, 5, 6). Видно, что при одинаковых значениях L максимумы зависимостей 1–3 и 4–6 совпадают. Это указывает на то, что в случае магнитной неколлинеарной структуры зависимости $R_y(k_{0z})$, определяемая магнитной частью реального потенциала, так же как и зависимость $M(k_{0z})$, определяемая как мнимым, так и реальным потенциалами, могут быть использованы для определения пространственного распределения потенциала. В случае коллинеарной магнитной структуры (рис. 4) зависимость $M(k_{0z})$ определяется начальным спиновым состоянием нейтронов $P_0 = \pm 1$. Очевидно, что в этом случае положе-

ние максимумов на зависимостях 1 и 2 определяется намагниченностью слоя.

Перейдем теперь к рассмотрению зависимости коэффициента поглощения в периодической структуре. В этом случае стоячая нейтронная волна образуется как в самой структуре, так и перед ней. Пространственный период стоячей волны равен периоду периодической структуры. На рис. 5 приведена расчетная зависимость плотности нейтронов D в модельной структуре $50 \times [\text{Cu}(3 \text{ нм})/\text{вакуум}(3 \text{ нм})]$ в зависимости от текущего номера бислоя n . Плотность нейтронов в структуре максимальна на границе вакуум–медь (градиент потенциала положительный) и минимальна на границе медь–вакуум (градиент потенциала отрицательный). Видно, что размах изменений плотности в бислое максимален в начале структуры и минимален в конце (плотность падающей волны нейтронов принята за единицу). В конце структуры средняя плотность нейтронов меньше единицы (плотность на входе принята за единицу), что связано с поглощением нейтронов в слоях меди. В случае магнитной периодической

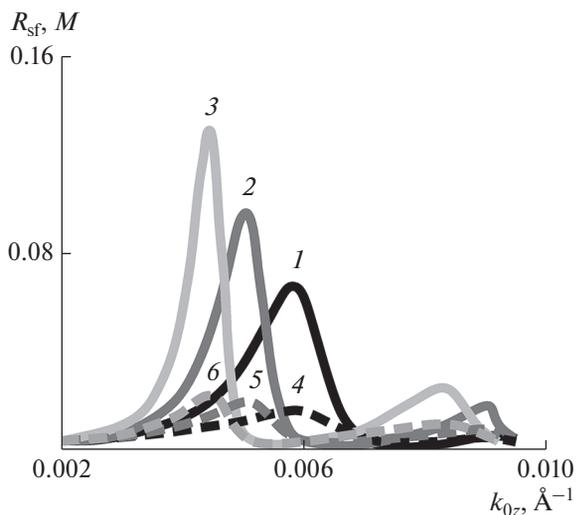


Рис. 3. Зависимости коэффициента поглощения M (1–3) и коэффициента отражения нейтронов с переворотом спина R_{sf} (4–6) для слоя толщиной 20 нм с перпендикулярной оси квантования намагниченностью 1 кГс, который расположен на расстоянии $L = 0$ (1, 4), 15 (2, 5) и 30 нм (3, 6) от отражателя с $k_v = 0.009 \text{\AA}^{-1}$.

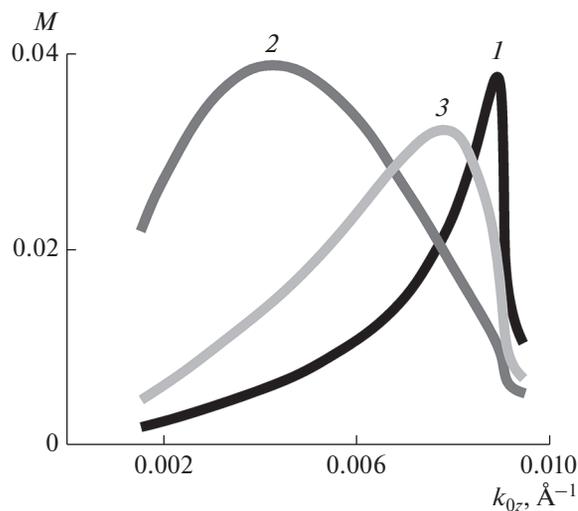


Рис. 4. Коэффициент поглощения нейтронов в слое толщиной 20 нм с $k_v = 0.0053$, $k_w = 0.00053 \text{\AA}^{-1}$, коллинеарной намагниченностью 10 кГс, расположенном на расстоянии 25 \AA от отражателя с $k_v = 0.009 \text{\AA}^{-1}$, начальная поляризация нейтронов: положительная (1); отрицательная (2); слой без намагниченности (3).

структуры пространственная зависимость потенциала различна для знаков “+” и “–” поляризации нейтронов. Из-за этого пространственные зависимости плотности нейтронов с поляризацией разных знаков оказываются различными. В результате, изменяя поляризацию нейтронов, можно исследовать различные участки бислоя.

На рис. 6 показаны зависимости потенциалов в бислое периодической структуры. Потенциал прямоугольного вида имеет в слоях бислоя фиксированную в единицах квадрата волнового вектора величину k_1^2 и k_2^2 . Потенциал треугольного вида имеет максимум в середине одного слоя и становится равным нулю к середине второго слоя. Интегралы потенциалов слоев на толщине бислоя имеют фиксированное значение. Для численных расчетов (рис. 7) использованы следующие потенциалы. Прямоугольный потенциал: для первого слоя $k_1^2 = 10^{-6}(1 - i10^{-2}) \text{\AA}^{-2}$, для второго – $k_2^2 = 8.1 \times 10^{-5}(1 - i10^{-3}) \text{\AA}^{-2}$. Потенциал треугольной формы: для первого слоя $k_1^2 = k_{1\max}^2(1 - 2|z|/d)$, где $k_{1\max}^2 = 1.3 \times 10^{-6}(1 - i10^{-2}) \text{\AA}^{-2}$, для второго – $k_2^2 = k_{2\max}^2(1 - 2z/d)$, где $k_{2\max}^2 = 1.1 \times 10^{-4}(1 - i10^{-3}) \text{\AA}^{-2}$, d – толщина слоя, координата z отсчитывается от центра слоя. На рис. 7 приведены коэффициенты поглощения M (кривые 1–4) и отражения R (кривые 5, 6) нейтронов для структуры $50 \times [k_2^2(5 \text{ нм})/k_1^2(5 \text{ нм})]/k_3^2$ в зависимости от нормальной к слоям компоненты волнового вектора нейтронов k_z . Коэффициенты по-

глощения приведены для первого (кривые 1, 3) и второго (кривые 2, 4) слоев бислоя в случаях прямоугольного (кривые 1, 2) и треугольного (кривые 3, 4) потенциалов. Коэффициент отражения показан для прямоугольного (кривая 5) и треугольного (кривая 6) потенциалов. Видно, что форма потенциала определяет характерный диапазон изменения волнового вектора. Действительно, все зависимости для треугольного потенциала сдвинуты в сторону больших абсолютных

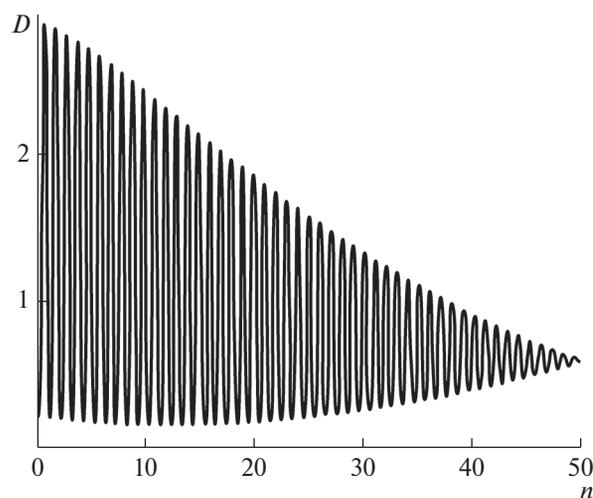


Рис. 5. Плотность нейтронов D в периодической структуре $50 \times [\text{Cu}(3 \text{ нм})/\text{вакуум}(3 \text{ нм})]$ в зависимости от текущего номера бислоя n .

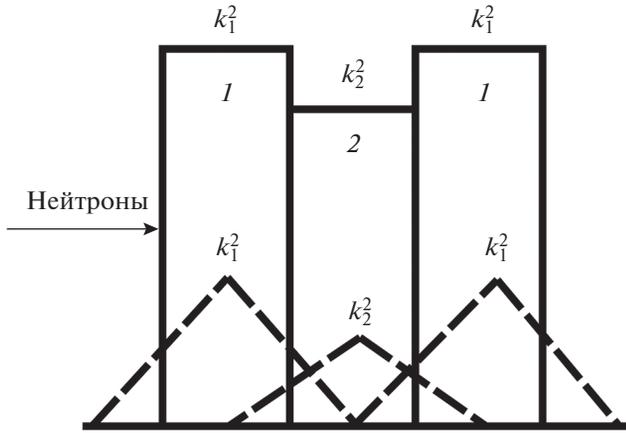


Рис. 6. Потенциал прямоугольного (сплошная линия) и треугольного (штриховая линия) вида в периодической структуре.

значений волнового вектора по отношению к зависимостям в случае прямоугольного потенциала.

На рис. 8а приведены зависимости коэффициента поглощения для поляризации нейтронов “+” и “-”. При поляризации “+” потенциал во втором слое, являющийся суммой ядерного и магнитного потенциалов, превышает ядерный потенциал в первом слое. При поляризации нейтронов “-” потенциал второго слоя равен нулю, а потенциал первого слоя остается равным ядерному. Как видно из рисунка, зависимости для поляризации со знаками “+” и “-” оказываются симметричными относительно максимума при $k_{0z} = 0.0326 \text{ \AA}^{-1}$ на зависимостях коэффициента поглощения первого слоя. На рис. 8б приведены аналогичные зависимости, но в этом случае намагниченность относится к первому слою. Видно, что зависимости для слоев бислоя поменялись местами. Теперь зависимости симметричны относительно максимума на зависимостях второго слоя, который в данном случае имеет ядерный потенциал. Отметим, что коэффициенты отражения в случае поляризации обоих знаков также симметричны относительно того же абсолютного значения волнового вектора, но они не меняются местами при изменении положения намагниченности. Таким образом, коэффициенты отражения не позволяют определить положение намагниченности. Напротив, коэффициенты поглощения дают эту информацию.

На рис. 9 приведены зависимости коэффициента отражения нейтронов с переворотом спина при различном положении в бислое магнитно-неколлинеарного слоя толщиной 1 нм. В случае исходной положительной поляризации потенциал первого слоя больше потенциала второго. В случае отрицательной, наоборот, потенциал второго слоя больше потенциала первого слоя.

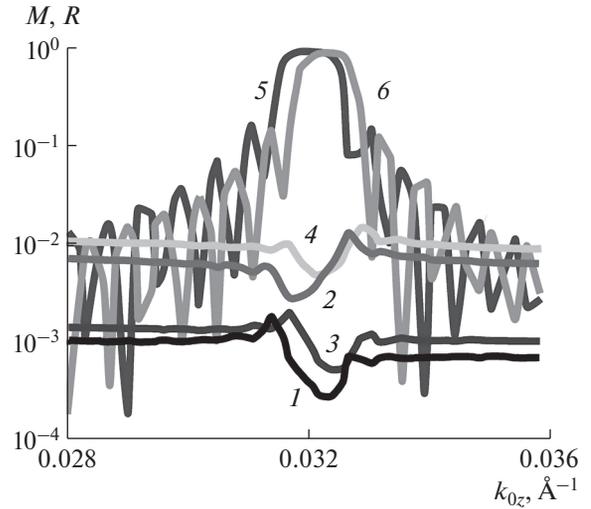


Рис. 7. Коэффициент поглощения нейтронов в первом (1, 3) и втором слое (2, 4) бислоя структуры $50 \times [k_2^2 (5 \text{ нм})/k_1^2 (5 \text{ нм})]/k_3^2$ с потенциалами слоев прямоугольной формы $k_1^2 = 10^{-6}(1 - i10^{-2}) \text{ \AA}^{-2}$, $k_2^2 = 8.1 \times 10^{-5}(1 - i10^{-3}) \text{ \AA}^{-2}$ (1, 2) и треугольной формы $k_1^2 = k_{1\text{max}}^2(1 - 2z/d)$, $k_2^2 = k_{2\text{max}}^2(1 - 2z/d)$, отсчет координаты z от центра слоя, $k_{1\text{max}}^2 = 1.3 \times 10^{-6}(1 - i10^{-2}) \text{ \AA}^{-2}$, $k_{2\text{max}}^2 = 1.1 \times 10^{-4}(1 - i10^{-3}) \text{ \AA}^{-2}$ (3, 4); $d = 5 \text{ нм}$ – толщина первого и второго слоя; $k_3^2 = k_{3v}^2 - ik_{3w}^2$, $k_{3v}^2 = 10^{-8} \text{ \AA}^{-2}$, $k_{3w}^2 = 10^{-4} \text{ \AA}^{-2}$. Коэффициент отражения для прямоугольного (5) и треугольного (6) потенциалов.

Как результат, пространственная зависимость плотности потока нейтронов и зависимости $R^{+-}(k_{0z})$ и $R^{-+}(k_{0z})$ будут различными. Видно, что плотность потока максимальна в середине второго слоя (кривые 2 и 8) и минимальна в середине первого слоя (кривые 5 и 11). Напротив, в других местах бислоя плотность потока нейтронов различна для поляризации разного знака. Таким образом, неколлинеарный слой в этом случае выступает в качестве анализатора плотности потока нейтронов в бислое. Очевидно, что использование нейтронов с различной поляризацией позволяет локализовать положение магнитно-неколлинеарного слоя. Отметим, что коэффициенты поглощения при изменении позиции магнитно-неколлинеарного подслоя не изменяются и имеют вид, представленный на рис. 8. Это связано с тем, что тонкий магнитно-неколлинеарный слой не изменяет существенно распределение потока нейтронов. На изменение пространственной зависимости плотности нейтронов при изменении их поляризации впервые обратила внимание М.А. Андреева (МГУ, Москва). Если реальная и мнимая части потенциала сравнимы, зависимости коэффици-

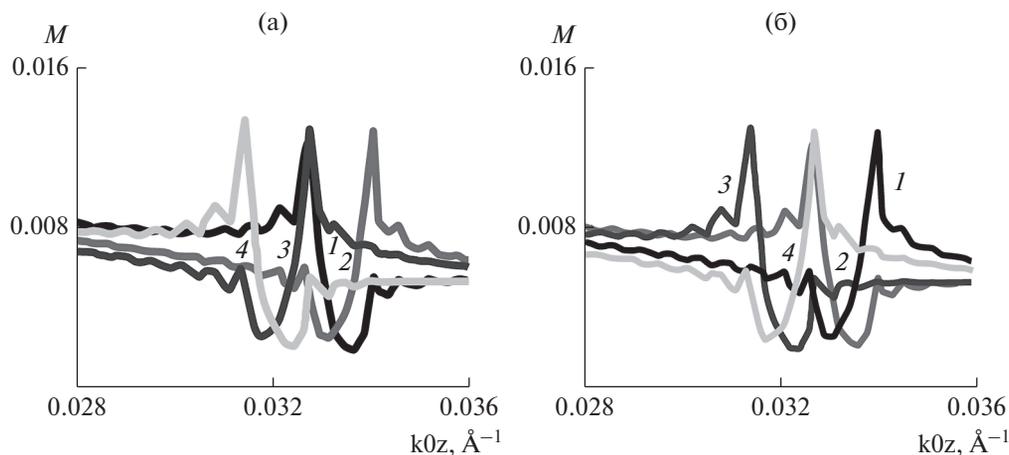


Рис. 8. Коэффициент поглощения в первом (1, 3) и втором (2, 4) слоях при ядерном потенциале прямоугольного вида $k_1^2 = k_2^2 = 8.1 \times 10^{-5}(1 - i10^{-3}) \text{ \AA}^{-2}$ для положительной (1, 2) и отрицательной (3, 4) поляризации нейтронов при намагниченности $J_z = 28.3 \text{ кГс}$ в слоях числа: а – втором, б – первом.

ентов поглощения нейтронов в слоях существенно изменяются.

КАНАЛЫ РЕГИСТРАЦИИ ВТОРИЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Регистрация вторичного излучения осуществлена на спектрометре РЕМУР, расположенном

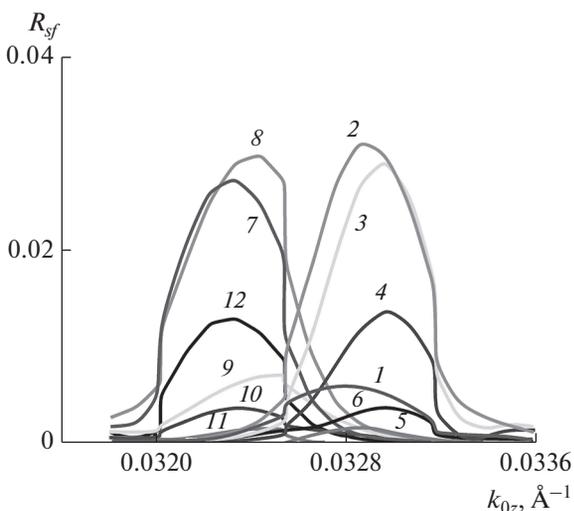


Рис. 9. Коэффициент отражения с переворотом спина при коллинеарной намагниченности первого слоя $J_z = 28.3 \text{ кГс}$. Подслой толщиной 1 нм с перпендикулярной оси квантования намагниченностью $J_x = 0.1J_z$ находится в начале (1, 7), середине (2, 8) и конце (3, 9) второго слоя и в начале (4, 10), середине (5, 11) и конце (6, 12) первого слоя числа. Зависимости 1–6 соответствуют R^{+-} , зависимости 7–12 – R^{-+} . Ядерный прямоугольный потенциал имеет вид: $k_1^2 = k_2^2 = 8.1 \times 10^{-5}(1 - i10^{-3}) \text{ \AA}^{-2}$.

на канале № 8 импульсного реактора ИБР-2 в Дубне (Россия). Частота повторений импульсов мощности ИБР-2 составляет 5 Гц, длительность импульса нейтронов в водяном замедлителе 340 мкс. Исследуемый образец находится на расстоянии 29 м от замедлителя нейтронов. Позиционно-чувствительный детектор нейтронов расположен на расстоянии 4.9 м от образца. Разрешение (среднеквадратичное отклонение) по длине волн регистрируемых нейтронов составляет 0.02 \AA . Разработаны и протестированы три канала регистрации вторичного излучения: заряженных частиц, поляризованных нейтронов и гамма-квантов.

Канал поляризованных нейтронов

На рис. 10 приведена функциональная схема канала регистрации поляризованных нейтронов. Канал включает поляризатор P , входной $SF-1$ и выходной $SF-2$ спин-флипперы нейтронов, анализатор поляризации AP и детектор нейтронов D . Между спин-флипперами располагается исследуемая структура S . Поляризатор состоит из стеклянной подложки, на которую нанесено суперзеркало. Подложка поляризатора выполнена из полированного куска стекла размером $10 \times 80 \times 2.8 \text{ см}$. Суперзеркало, изготовленное в Институте Лауэ–Ланжевена (Гренобль, Франция), характеризуется критическим углом отражения нейтронов 3.5 мрад/\AA (тип $m2$).

На рис. 11 приведена поляризационная способность поляризатора $P_p(\lambda)$ (кривая 1). $P_p(\lambda)$ превышает значение 0.9 в диапазоне длин волн $1.3\text{--}3.25 \text{ \AA}$. Анализатор поляризации выполнен в “верной” геометрии [11] в ПИЯФ (Гатчина). Анализатор представляет собой стопку 125 суперзеркал (рис. 12), помещенную в постоянный маг-

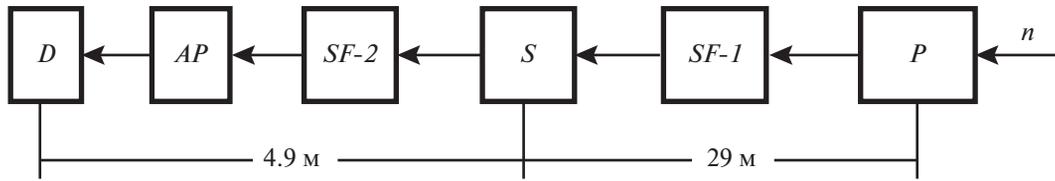


Рис. 10. Функциональная схема канала регистрации поляризованных нейтронов.

нит, имеет площадь приемного окна с сечением $18 \times 20 \text{ см}^2$. Суперзеркало – это стеклянная подложка толщиной 0.5 мм, на которую напылено суперзеркальное покрытие типа $m2$, характеризующееся критическим волновым вектором нейтронов $2.2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Зеркала ориентированы так, чтобы обеспечить на них один и тот же угол скольжения пучка нейтронов, равный в данном случае 3 мрад. Из рис. 11 видно, что $P_a(\lambda)$ (кривая 2) превышает значение 0.9 в диапазоне длин волн 1.15–4.5 \AA . В спектрометре используются изготовленные в ПИЯФ (Гатчина) градиентные радиочастотные спин-флипперы [12, 13], работающие на частоте 75 кГц. Вероятность переворота поляризации нейтронного пучка $f_1 = f_2$ в диапазоне $\lambda > 1.15 \text{ \AA}$ превышает 0.99 (рис. 11, кривые 3 и 4). Для регистрации нейтронов используется газонаполненный (^3He) позиционно-чувствительный детектор нейтронов. Площадь чувствительной области детектора $20 \times 20 \text{ см}^2$. Пространственное разрешение порядка 2.5 мм. Эффективность регистрации нейтронов детектором превышает 0.5 при $\lambda > 1 \text{ \AA}$. Интенсивность пучка на образце определяется его расходимостью, которую устанавливают с помощью кадмиевой диафрагмы,

расположенной на выходе поляризатора. Максимальный телесный угол видимости поляризатора с места установки образца $\Omega_{ps} = 2.0 \times 10^{-5}$ ср. Интенсивность поляризованных нейтронов на образце при расходимости пучка в горизонтальной плоскости отражения $2\Delta\theta = 0.7$ мрад составляет $2 \times 10^4 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Перейдем теперь к результатам тестирования канала с помощью слоистых структур, содержащих магнитный слой $\text{CoFe}(5 \text{ нм})$. Магнитный слой расположен на некотором расстоянии (10, 20 нм) от рефлектора нейтронов в виде подложки из стекла толщиной 5 мм. На рис. 13 приведены зависимости интенсивности для различных спиновых переходов в режимах стоячих и усиленных стоячих (резонаторная структура) волн. Видно (рис. 13а), что максимумам зависимостей с переворотом спина (состояния “вкл–выкл” (кривая 4) и “выкл–вкл” (кривая 3)) соответствуют минимумы зависимостей без переворота спина “вкл–вкл” (кривая 2) и “выкл–выкл” (кривая 1) соответственно. На зависимостях без переворота спина для резонаторной структуры (рис. 13б, кривые 1 и 2) наблюдаются по два минимума в районе $\lambda \approx 5 \text{ \AA}$. На зависимости 1 первый минимум соответствует однократному переходу “++”, второй – двум последовательным переходам “+-” и “-+”, которые в сумме дают также переход “++” (“+-” +

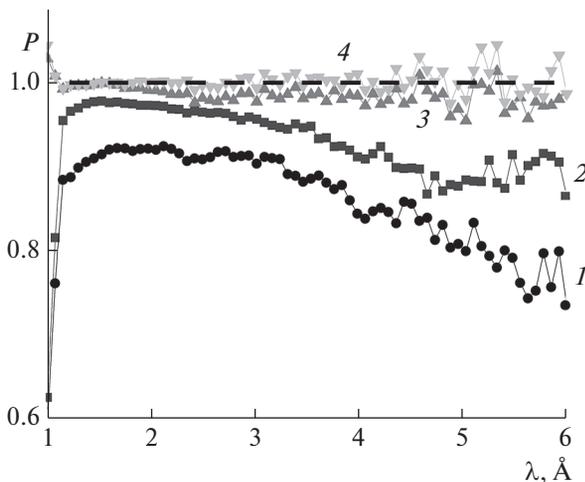


Рис. 11. Длинноволновые зависимости поляризационной эффективности поляризатора P_p (1), анализатора поляризации P_a (2) нейтронов и вероятности переворота поляризации входным (3) и выходным (4) спин-флиппером.

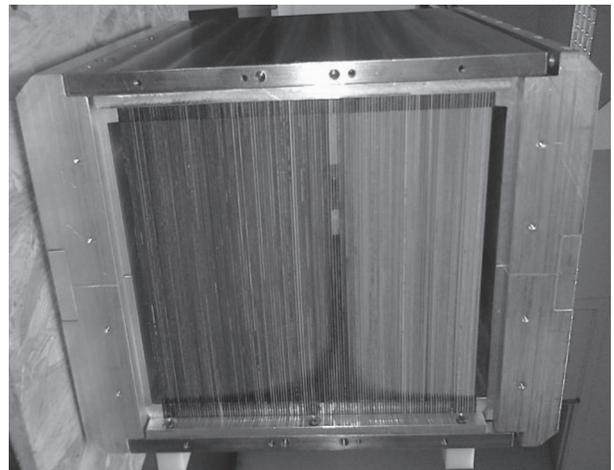


Рис. 12. Суперзеркальный анализатор поляризации нейтронов рефлектометра РЕМУР.

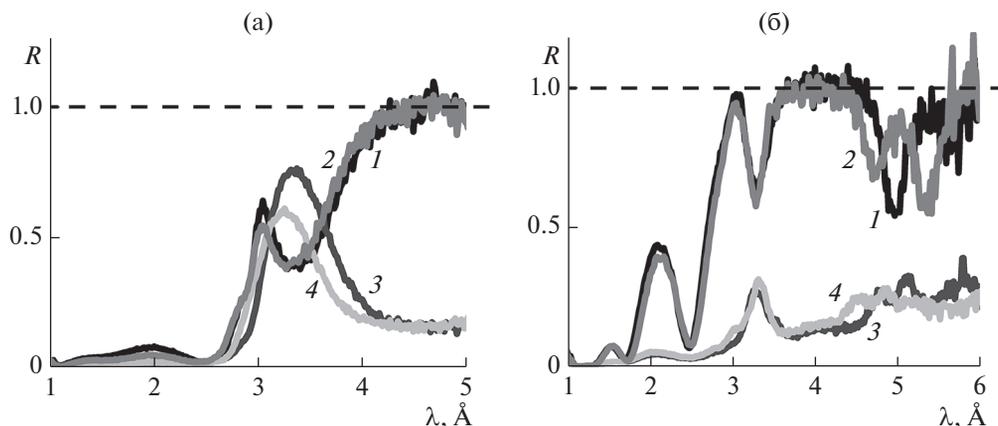


Рис. 13. Коэффициент отражения нейтронов для состояний входного и выходного спин-флипперов “выкл–выкл” (1), “вкл–вкл” (2), “выкл–вкл” (3), “вкл–выкл” (4), при угле скольжения пучка нейтронов $\theta = 3$ мрад, напряженности магнитного поля 295 Э и угле наклона магнитного поля к плоскости структуры 70° от структуры: а – V(10 нм)/CoFe(5 нм)/ 6 LiF(5 нм)/V(5 нм)/стекло, б – Cu(10 нм)/V(55 нм)/CoFe(5 нм)/ 6 LiF(5 нм)/V(15 нм)/стекло.

+ “–+” \equiv “++”). На зависимости 2 второй минимум соответствует однократному переходу “– –”, а первый – двум последовательным переходам “–+” и “+–”, дающим в итоге также переход “– –” (“– –” \equiv “–+” + “+–”).

На рис. 14 приведены зависимости интенсивности отражения нейтронов с переворотом спина для структур V(20 нм)/CoFe(4 нм)/ 6 LiF(5 нм)/V(5 нм)/стекло (кривая 1) и V(20 нм)/CoFe(4 нм)/ 6 LiF(5 нм)/V(15 нм)/стекло (кривая 2). Из рисунка видно, что с увеличением расстояния от магнитного слоя до отражателя нейтронов от 10 (L1) до 20 нм (L2) параметр $\beta_{\max} = \lambda/\theta$ при максимальном коэффициенте отражения, который опреде-

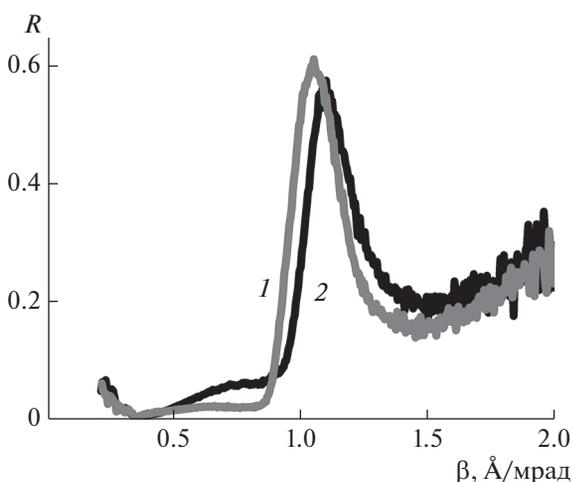


Рис. 14. Коэффициент отражения нейтронов от структур V(20 нм)/CoFe(4 нм)/ 6 LiF(5 нм)/V(5 нм)/стекло (1) и V(20 нм)/CoFe(4 нм)/ 6 LiF(5 нм)/V(15 нм)/стекло (2) в состоянии спин-флипперов “вкл–выкл”.

ляет пространственное положение слоя, увеличился на 10%. Экспериментальная неопределенность β при $\lambda = 2$ Å составляет 1%. Минимальное значение $\delta L = L2 - L1$, определяемое неопределенностью λ , составляет 0.5 нм.

Канал регистрации гамма-квантов

Для регистрации гамма-квантов использовали полупроводниковый германиевый детектор, работающий в диапазоне 3 кэВ–10 МэВ. Германиевый кристалл имеет диаметр 61.2 мм и длину 87.3 мм. Для гамма-излучения с энергией 1.33 МэВ эффективность регистрации составляет 45%, а разрешение по энергии 2 кэВ.

На рис. 15 показаны конструктивные элементы конечного участка гамма-канала: коллиматор нейтронного пучка 1 выполнен из борированного полиэтилена и свинца, место установки образца 2 окружено борированным полиэтиленом, образец устанавливают на столиках 3, обеспечивающих его перемещение и вращение, гамма-детектор 4 через отверстие в защите помещают на некотором расстоянии от образца (34 мм без антикомptonовской системы и 12 см с ней). Во второй позиции по сравнению с первой сигнал уменьшается в 5.3 раза, а фон в 13.7 раз. Для тестирования канала использовали структуры, содержащие слои естественного гадолиния. Регистрировали сильнейший переход в изотопе ^{157}Gd при энергии гамма-квантов 181.94 кэВ, доля которого в полном сечении взаимодействия нейтронов с изотопом составляет $\alpha_{\text{Gd-En}} = 0.1833$. Распространенность изотопа ^{157}Gd в естественной смеси составляет $\alpha_{\text{Gd-Nat}} = 0.1568$. С учетом этого парциальный коэффициент изотопа ^{157}Gd в смеси естественного гадолиния, соответствующий гамма-излучению с



Рис. 15. Элементы канала регистрации гамма-излучения: 1 – коллиматор нейтронного пучка; 2 – место установки образца; 3 – защита места установки образца; 4 – гамма-детектор вместе с криостатом.

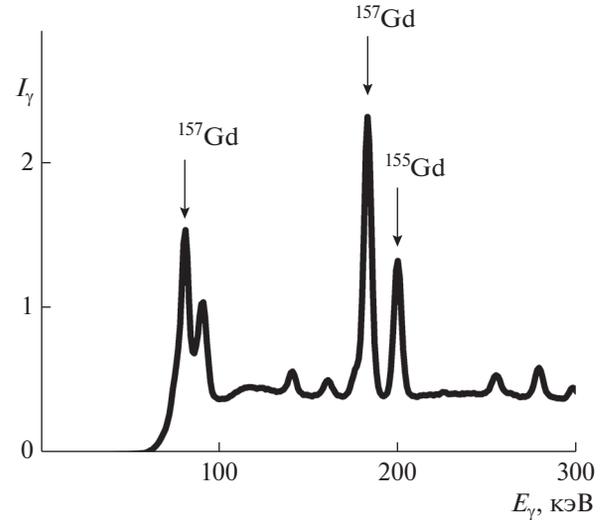


Рис. 16. Энергетический спектр гамма-квантов, генерируемых структурой № 1.

энергией 181.94 кэВ, равен $\alpha_p = \alpha_{\text{Gd-En}} \alpha_{\text{Gd-Nat}} = 0.029$. Соответственно, парциальное сечение захвата нейтронов при длине волны нейтронов 1.8 Å составляет $\sigma_p = 7.3$ кбарн. Для тестирования канала были использованы структуры, изначально описываемые формулами V(20 нм)/Gd(5 нм)/V(5 нм)/Cu(100 нм)/стекло (структура № 1), V(10 нм)/V(55 нм)/Gd(5 нм)/V(15 нм)/Cu(100 нм)/стекло (структура № 2), Cu(10 нм)/V(65 нм)/Gd(5 нм)/V(5 нм)/Cu(100 нм) (структура № 3) и Cu(10 нм)/V(55 нм)/Gd(5 нм)/V(15 нм)/Cu(100 нм)/стекло (структура № 4). На рис. 16 в качестве примера приведен энергетический спектр гамма-излучения структуры № 1 при отражении от нее нейтронов.

При регистрации гамма-излучения с определенной энергией, испускаемого ядрами изотопа, определяют парциальный коэффициент поглощения нейтронов элементом. Рассмотрим вопрос об экспериментальном определении парциального коэффициента поглощения нейтронов. Для потока поглощенных изотопом нейтронов в образце в случае сечения пучка нейтронов $L_b H_b$, превышающего сечение образца $S_s H_s \sin \theta$, имеем:

$$J_n = n_0 v_0 S_s H_s \sin(\theta) M, \quad (19)$$

где коэффициент поглощения $M = \int n(Z_s) k_i^2 \times (Z_s, N\sigma) / (n_0 k_0) dZ_s$. Для потока поглощенных в детекторе гамма-квантов имеем (рис. 17):

$$J_\gamma = S_s H_s \sin(\theta) v_0 M \alpha_p L^2 \times \iiint R^{-4} E(E_\gamma, Y_d, Y_s, X_d, X_s, L) \times dX_s dY_s dX_d dY_d / \iint dX_s dY_s, \quad (20)$$

где $R = [(Y_d - Y_s)^2 + (X_d - X_s)^2 + L^2]^{1/2}$, $E(E_\gamma, Y_d, Y_s, X_d, X_s, L)$ – эффективность регистрации гамма-излучения с энергией E_γ , излучаемого элементом поверхности Y_s, X_s и падающего на элемент поверхности детектора с координатами Y_d, X_d , $M_p = M \alpha_p$ – парциальный коэффициент поглощения нейтронов, соответствующий гамма-излучению с энергией E_γ .

Интегрирование по X_s ведется в интервале S_s , а по Y_s – в интервале H_s . В (20) предполагается, что в исследуемом образце гамма-излучение не ослабляется, а плотность потока падающих нейтронов принята за единицу. Калибровка канала регистрации гамма-излучения была проведена путем измерений с пластиной естественного кадмия толщиной $d_{\text{Cd}} = 1$ мм, расположенной под углом $\theta_{\text{Cd}} = 25^\circ$ к пучку нейтронов (угол скольжения пучка на пластине). Коэффициент поглощения

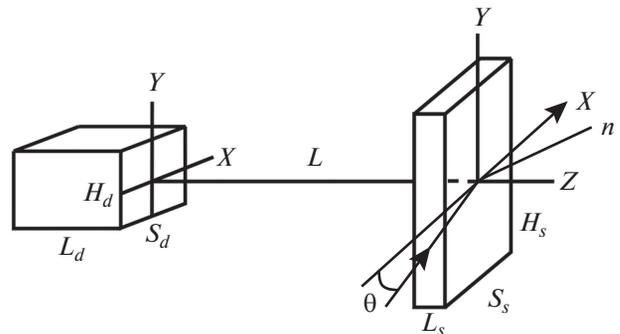


Рис. 17. Схема расположения исследуемого образца, характеризуемого геометрическими параметрами S_s, H_s и L_s , и гамма-детектора, характеризуемого геометрическими параметрами регистрирующей области S_d, H_d и L_d .

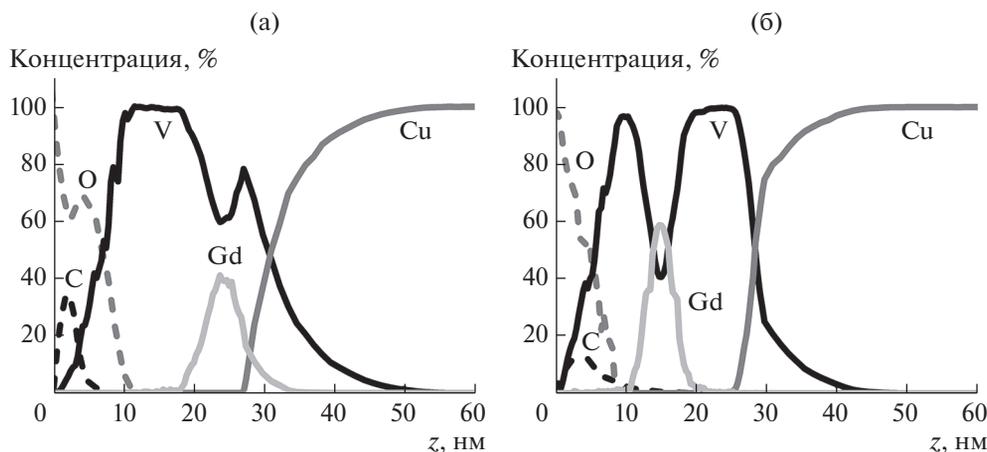


Рис. 18. Пространственные профили элементов для структуры: а – V(20 нм)/Gd(5 нм)/V(5 нм)/Cu(100 нм)/стекло; б – V(10 нм)/Gd(5 нм)/V(15 нм)/Cu(100 нм)/стекло.

нейтронов в пластине с объемной плотностью атомов естественного кадмия хорошо определен:

$$M_{Cd} = 1 - \exp(-N_{Cd}\sigma_{Cd}d_{Cd}/\sin\theta_{Cd}). \quad (21)$$

Наиболее сильнопоглощающим нейтроны изотопом с сечением взаимодействия $\sigma(^{113}\text{Cd}, 25 \text{ мэВ}) = 20.6$ кбарн является ^{113}Cd . Его содержание в естественной смеси $C(^{113}\text{Cd}) = 12.26\%$. Энергия гамма-излучения наиболее сильного перехода в ^{113}Cd $E_\gamma = 558.456$ кэВ. Вероятность этого излучения $F(558.456 \text{ кэВ}) = 0.74$. Таким образом, для кадмия $\alpha_p = 0.091$, а сечение взаимодействия нейтронов с естественным кадмием по каналу с $E_\gamma = 558.456$ кэВ в диапазоне длин волн $\lambda = 1-10 \text{ \AA}$ изменяется от 1.038 до 10.38 кбарн. Соответственно, при использованных значениях $d_{Cd} = 1$ мм, $\theta_{Cd} = 25^\circ$ и табличного значения плотности кадмия $N(\text{Cd}) = 4.6 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ коэффициент поглощения нейтронов находится в диапазоне $M_{Cd} = (1 - 3.9 \times 10^{-6}) - (1 - 7.7 \times 10^{-5})$, т.е. практически равен единице. В этом случае при ширине пучка d_n (ось Z), которая меньше ширины пластины, имеем:

$$J_\gamma = d_n H_s v_0 F(558.456 \text{ кэВ}) \times \iiint R^{-4} E(E_\gamma, Y_d, Y_s, X_d, X_s, L) \times dX_s(^{113}\text{Cd}) dY_s(^{113}\text{Cd}) dX_d dY_d / \iint dX_s(^{113}\text{Cd}) dY_s(^{113}\text{Cd}). \quad (22)$$

Здесь надо иметь в виду, что размер l_x светящейся области (испускающей гамма-излучение) вдоль оси X_s несколько превышает размер пучка нейтронов, равный $d_n \text{ctg}\theta_{Cd} = 2.41$ мм. Из $M_{Cd} \approx 0.9$ следует, что это превышение составляет порядка 0.36 мм (15%) при $\lambda = 1 \text{ \AA}$ и 0.036 мм (1.5%) при $\lambda = 10 \text{ \AA}$. В результате интегрирование по $X_s(^{113}\text{Cd})$

ведется в интервале $d_n \text{ctg}\theta_{Cd} + 1/(N(^{113}\text{Cd})\sigma(^{113}\text{Cd}))$, а по $Y_s(^{113}\text{Cd})$ – в интервале высоты пучка нейтронов H_b . При небольших значениях энергии гамма-излучения (100–300 кэВ), а также исходя из размеров регистрирующего кристалла детектора гамма-квантов эффективность $E(E_\gamma, Y_d, Y_s, X_d, X_s, L)$ порядка единицы, и в некотором приближении можно считать, что она не зависит от координат. В этом случае для парциального коэффициента поглощения исследуемой структуры выполняется соотношение

$$M_p = J_\gamma [F(558.456 \text{ кэВ}) L^2 (^{113}\text{Cd}) \times \iiint R^{-4} dX_s(^{113}\text{Cd}) dY_s(^{113}\text{Cd}) \times dX_d dY_d \iint dX_s dY_s] / [J_\gamma (^{113}\text{Cd}) \sin\theta L^2 \iiint R^{-4} dX_s dY_s dX_d dY_d \times \iint dX_s(^{113}\text{Cd}) dY_s(^{113}\text{Cd})]. \quad (23)$$

На рис. 18 приведены пространственные профили элементов для структур № 1 и № 2, полученные методом нейтральной масс-спектрометрии. На рис. 19 приведены длинноволновые зависимости коэффициента отражения нейтронов (кривые 1, 2) и парциального нормированного коэффициента поглощения нейтронов $M = M_p/\alpha_p$ в слое гадолиния (кривые 3, 4) для структур № 1 и № 2.

Видно (рис. 19), что при $\lambda_1 = 3.1 \text{ \AA}$ и $\lambda_2 = 3.3 \text{ \AA}$ для соответствующих структур наблюдаются минимумы на нейтронных зависимостях 1 и 2 и максимумы на гамма-зависимостях 3 и 4, связанные с захватом нейтронов ядрами изотопа ^{157}Gd . В диапазоне 3–10 \AA сумма $R + M < 1$. Это указывает на присутствие других, кроме регистрируемого, видов вторичного излучения. Это дополнительное излучение может быть пучком нейтронов, рассеянным на неоднородностях структуры. Рас-

четыре показывают, что зависимостям рис. 18 соответствуют структуры, описываемые формулами $A(k_v^2 = 42 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}, d = 10 \text{ нм})/0.35\text{Gd}0.6\text{V}(5 \text{ нм})/0.6\text{Gd}0.4\text{V}(3 \text{ нм})/0.35\text{Gd}0.65\text{V}(5 \text{ нм})/\text{V}(6 \text{ нм})/\text{Cu}$ и $A(k_v^2 = 42 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}, d = 10 \text{ нм})/0.35\text{Gd}0.6\text{V}(5 \text{ нм})/0.6\text{Gd}0.4\text{V}(3 \text{ нм})/0.35\text{Gd}0.65\text{V}(5 \text{ нм})/\text{V}(10 \text{ нм})/\text{Cu}$. Эффективная толщина слоя гадолиния, соответствующая слою с прямоугольным пространственным распределением и табличной плотностью атомов, составила $5.3 \pm 0.4 \text{ нм}$, что близко к первоначально заданному значению 5 нм. Толщина слоя ванадия между слоями меди и гадолиния 6 нм для структуры № 1 и 10 нм для структуры № 2, что расходится с первоначально заданными значениями 10 и 20 нм соответственно. Слой $A(k_v^2 = 42 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}, d = 10 \text{ нм})$ является оксидом или смесью оксидов ванадия. Для оксидов ванадия VO , V_2O_5 , V_2O_3 и VO_2 $k_v^2 = 34.8 \times 10^{-6}$, 38.9×10^{-6} , 40.3×10^{-6} и $43.8 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ соответственно. Из этого следует, что в слое $A(k_v^2 = 42 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}, d = 10 \text{ нм})$ преобладает оксид VO_2 . Потенциал взаимодействия для гадолиния зависит от длины волны нейтронов. В случае естественного гадолиния он определяется в основном изотопами ^{155}Gd и ^{157}Gd . По данным [14, 15] потенциал естественного гадолиния определяется как $k_v^2 - ik_w^2 = 3.78 \times 10^{-6} \{7.25 + 5.25 \times 10^2 [(81/\lambda^2 - 26.8) - 54i] / [4(81/\lambda^2 - 26.8)^2 + 108^2] + 2.36 \times 10^3 [(81/\lambda^2 - 31.4) - 53i] / [4(81/\lambda^2 - 31.4)^2 + 106^2]\}$. Длина волны нейтронов представлена в ангстремах, а квадраты компонент волнового вектора в обратных ангстремах в квадрате. Из зависимостей рис. 19 следует, что разность между минимумами на зависимостях коэффициента отражения нейтронов или максимумами на зависимостях интенсивности гамма-излучения для двух структур составляет $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = 0.18 \text{ \AA}$ ($\lambda = 3.24 \text{ \AA}$), и это соответствует изменению расстояния между слоем гадолиния и отражателем из меди $\Delta z = 4 \text{ нм}$. Учитывая, что разрешение по длине волны составляет $2\delta\lambda = 0.04 \text{ \AA}$, получим следующее из разрешения минимальное значение $\Delta z_{\min} = 2\delta\lambda\Delta z/\Delta\lambda \approx 0.9 \text{ нм}$.

На рис. 20 приведены пространственные профили элементов для структур № 1 и № 2, полученные методом нейтральной масс-спектрометрии. На рис. 21 приведены длинноволновые зависимости коэффициента отражения нейтронов (кривые 1, 2) и нормированных парциальных коэффициентов поглощения нейтронов (кривые 3, 4) для структур № 3 и № 4. В диапазоне полного отражения нейтронов ($\lambda > 2 \text{ \AA}$) от слоя меди наблюдаются два минимума на нейтронных зависимостях и соответствующие им два максимума на гамма-зависимостях при резонансных значениях

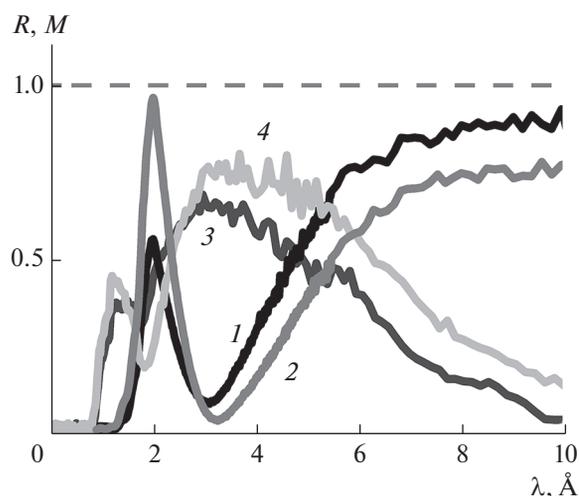


Рис. 19. Длинноволновые зависимости коэффициента отражения нейтронов (1, 2) и нормированных парциальных коэффициентов поглощения нейтронов (3, 4) для структур № 1 (1, 3) и № 2 (2, 4).

ях длины волны нейтронов $\lambda = 2.67$ и 5.24 \AA . Из этих зависимостей следуют структуры $\text{Cu}(12 \text{ нм})/0.7\text{Cu}0.3\text{V}(6 \text{ нм})/\text{V}(43.5 \text{ нм})/0.85\text{V}0.15\text{Gd}(5.5 \text{ нм})/0.08\text{V}0.92\text{Gd}(4 \text{ нм})/0.85\text{V}0.15\text{Gd}(5.5 \text{ нм})/0.1\text{Cu}0.9\text{V}(1 \text{ нм})/0.7\text{Cu}0.2\text{V}(2 \text{ нм})/\text{Cu}$ и $\text{Cu}(12 \text{ нм})/0.7\text{Cu}0.3\text{V}(6 \text{ нм})/\text{V}(40.5 \text{ нм})/0.85\text{V}0.15\text{Gd}(5.5 \text{ нм})/0.08\text{V}0.92\text{Gd}(4 \text{ нм})/0.85\text{V}0.15\text{Gd}(5.5 \text{ нм})/0.1\text{Cu}0.9\text{V}(8 \text{ нм})/0.7\text{Cu}0.2\text{V}(2 \text{ нм})/\text{Cu}$. Эффективная толщина слоя гадолиния составила 5.3 нм. Изменение амплитуды пика в гамма-канале при $\lambda = 2.67$ и 5.24 составляет 7% (статистическая ошибка в одном канале меньше 0.7%) и 20% (статистическая ошибка в одном канале 5%) соответственно. Отсюда следует, что при длине волны $\lambda \approx 1.5 \text{ \AA}$, когда интенсивность нейтронов максимальна, статистическая точность определения положения поглощающего слоя не превышает 0.5 нм.

Принципиально важно регистрировать гамма-излучение магнитных элементов. В случае неколлинеарной магнитной структуры можно регистрировать оба типа вторичного излучения (нейтроны с переворотом спина и гамма-излучение). Регистрация гамма-излучения повышает точность определения магнитного и элементного пространственных профилей. Однако только гадолиний (Gd) и диспрозий (Dy) имеют достаточно большое сечение взаимодействия с нейтронами. Остальные редкоземельные (Tb, Ho, Er, Tm) и переходные элементы (Fe, Co, Ni) характеризуются достаточно низкими сечениями. Тем не менее была предпринята попытка наблюдать гамма-излучение слоя кобальта. Естественный кобальт полностью состоит из изотопа ^{59}Co и в случае тепловых нейтронов ($\lambda = 1.8 \text{ \AA}$) имеет сечение взаимодействия 37.2 барн. Энергия наиболее сильной

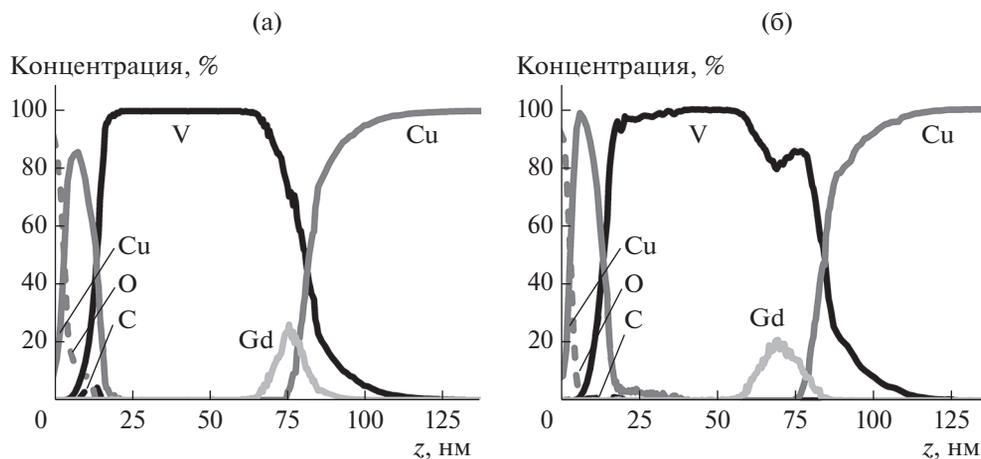


Рис. 20. Пространственные профили элементов для структуры: а – Cu(10 нм)/V(65 нм)/Gd(5 нм)/V(5 нм)/Cu(100 нм)/стекло; б – Cu(10 нм)/V(55 нм)/Gd(5 нм)/V(15 нм)/Cu(100 нм)/стекло.

линии гамма-излучения 229.72 кэВ, ее интенсивность составляет 15.18% (парциальный коэффициент равен $\alpha_p = 0.1518$) по отношению к полной интенсивности гамма-излучения. Этой гамма-линии соответствует сечение взаимодействия нейтронов $\sigma_p = 5.65$ барн.

Первые измерения были проведены для структуры Co(60 нм)/стекло. Площадь стеклянной подложки составила 40 см². При энергии гамма-квантов 230 кэВ наблюдается пик, составляющий по отношению к фоновой интенсивности величину 0.06. На рис. 22 приведен нормированный парциальный коэффициент поглощения нейтронов для структуры Co(60 нм)/стекло (кривая 1).

При длине волны $\lambda = 1.9$ Å наблюдается максимум коэффициента поглощения в слое кобальта, связанный с увеличением при критическом волновом векторе плотности нейтронов в стоячей волне.

Измерения также были проведены для периодической структуры Nb(10 нм)/10 × [Co(12.5 нм)/Si(12.5 нм)/Al₂O₃] (рис. 22, кривая 2). Максимум коэффициента поглощения наблюдается при длине волны 2.4 Å. Это значение среднее между брэгговской длиной волны 1.5 Å для периодиче-

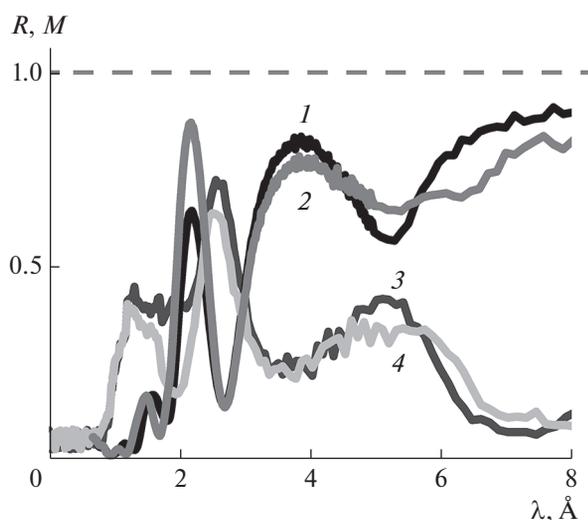


Рис. 21. Длинноволновые зависимости коэффициента отражения нейтронов (1, 2) и нормированных парциальных коэффициентов поглощения нейтронов (3, 4) для структур № 3 (1, 3) и № 4 (2, 4).

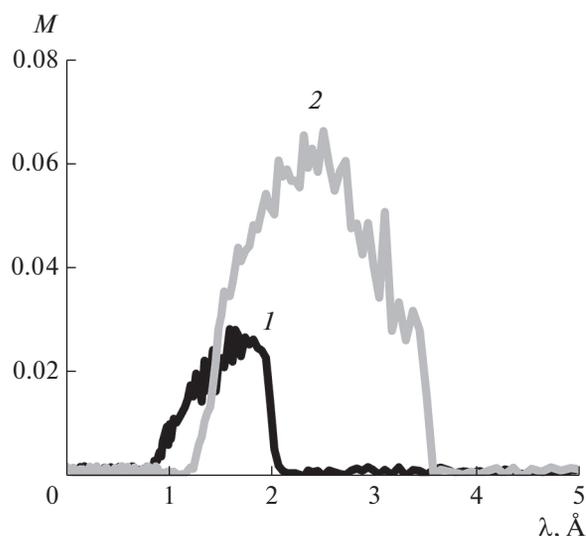


Рис. 22. Зависимость от длины волны нормированного парциального коэффициента поглощения нейтронов в слоях кобальта для структур Co(60 нм)/стекло (1) при $\theta = 1.7$ мрад и $S = 10$ см² и Nb(10 нм)/10 × [Co(12.5 нм)/Si(12.5 нм)/Al₂O₃] (2) при $\theta = 3.06$ мрад и $S = 1$ см².

ской структуры и критической длиной волны для кобальта 3.4 Å.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время на спектрометре РЕМУР для измерений доступно достаточно большое количество изотопов элементов. При времени измерения $t = 1$ сут, разрешении по волновому вектору $\delta k/k = 0.1$, $\lambda = 1.5$ Å, сечении пучка на образце 0.1 см², толщине слоя 5 нм и плотности потока нейтронов на образце 2×10^4 см⁻² · с⁻¹ параметры следующие: для канала регистрации гамма-квантов $\sigma_{\min} = 0.3$ барн более 100 изотопов имеют сечение $\sigma > 0.3$ барн; в канале поляризованных нейтронов минимальная перпендикулярная вектору поляризации нейтронов компонента намагниченности составляет 1 Гс.

Дальнейший прогресс связан со следующими возможностями. Первое — это увеличение за счет использования нейтронновода интенсивности нейтронов на структуре в пять—десять раз. Второе — снижение за счет более эффективной защиты фона быстрых нейтронов и гамма-излучения из активной зоны реактора в пять—десять раз. Третье — увеличение телесного угла видимости детектора гамма-излучения в четыре раза или увеличение числа гамма-детекторов до четырех. Одновременная реализация этих возможностей позволит довести сечение взаимодействия нейтрона с ядром до 1 мбарн при толщине поглощающего слоя 5 нм или уменьшить толщину слоя до 1 Å при сечении 50 мбарн. Пространственное разрешение в структурах с одиночными слоями или бислоями можно довести до 1 Å при применении в структуре суперзеркального отражателя нейтронов с $k_v \approx 0.09$ Å⁻¹. При исследовании периодических структур высокое пространственное разрешение может быть достигнуто путем уменьшения пери-

ода структуры. На данном технологическом уровне, по-видимому, достижим период 1 нм, что также дает пространственное разрешение 1–2 Å.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Никитенко Ю.В., Сыромятников В.Г.* Рефлектометрия поляризованных нейтронов. М.: Физматлит, 2014. 220 с.
2. *Nikitenko Yu.V., Petrenko A.V., Gundorin H.A. et al.* // *Crystallogr. Rep.* 2015. V. 60. № 4. P. 518.
3. *Aksenov V.L., Nikitenko Yu.V., Radu F. et al.* // *Physica B.* 2000. V. 276–278. P. 946.
4. *Аксенов В.Л., Гундорин Н.А., Никитенко Ю.В. и др.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2000. № 6. С. 7.
5. *Aksenov V.L., Nikitenko Yu.V.* // *Physica B.* 2001. V. 297. P. 101.
6. *Жакетов В.Д., Петренко А.В., Вдовичев С.Н. и др.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2019. № 6. С. 20.
7. *Аксенов В.Л., Жерненков К.Н., Кожевников С.В. и др.* Спектрометр поляризованных нейтронов РЕМУР на импульсном реакторе ИБР-2. Д13-2004-47. Дубна: ОИЯИ, 2004. 34 с.
8. *Шапиро Ф.Л.* Нейтронные исследования. М.: Наука, 1976. 348 с.
9. *Игнатович В.К.* Нейтронная оптика. М.: Физматлит, 2006. 336 с.
10. *Khaidukov Yu.N., Nikitenko Yu.V.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2011. V. 629. P. 245.
11. *Nikitenko Yu.V., Ulyanov V.A., Pusenkov V.M. et al.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2006. V. 564. P. 395.
12. *Dokukin E.B., Nikitenko Yu.V.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 1993. V. 330. P. 462.
13. *Grogoriev S.V., Okorokov A.I., Runov V.V.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 1997. V. 384. P. 451.
14. *Mughabghab S.F.* Neutron Cross Section. N.Y.: Academic Press, 1981. V. 1. Part A.
15. *Mughabghab S.F.* Neutron Cross Section. N.Y.: Academic Press, 1984. V. 1. Part B.

Polarized-Neutron Reflectometer with Registration of Neutrons and Gamma Quanta

V. D. Zhaketov¹, K. Hramco¹, A. V. Petrenko¹, Yu. N. Khaydukov², A. Csik³, Yu. N. Kopatch¹, N. A. Gundorin¹, Yu. V. Nikitenko^{1,*}, V. L. Aksenov¹

¹Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow oblast, 141980 Russia

²Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

³Institute for Nuclear Research, Hungarian Academy of Science, Debrecen, H-4001 Hungary

*e-mail: nikiten@nf.jinr.ru

The neutron reflectometry technique is used to measure the spatial profile of the interaction potential of neutrons with a medium. At the interface, the interaction potential is the sum of the potentials of separate isotopes. To determine the interaction potential of neutrons with separate isotopes, neutrons and gamma radiation emitted by the element's atomic nuclei are recorded. Channels for registration of gamma quanta and spin-flipped neutrons have been created on the REMUR spectrometer. The results of channel testing are presented, model calculations of the neutron absorption coefficients are performed, and the prospects associated with the registration of gamma quanta and polarized neutrons are discussed.

Keywords: polarized-neutron reflectometry, gamma radiation, elemental spatial profile of isotopes.

УДК 539.25.539.534.9

ИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЙ ПИТТИНГ ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ ОБЛУЧЕНИИ МОЛИБДЕНОВЫХ ЗЕРКАЛ ИОНАМИ ГЕЛИЯ И АРГОНА

© 2021 г. А. В. Рогов^{a, b, *}, Ю. В. Капустин^{a, b}, В. М. Гуреев^{a, b}, А. Г. Домантовский^c

^aНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
Москва, 123182 Россия

^bАвтономная некоммерческая организация Координационный центр
“Управляемый термоядерный синтез—международные проекты”, Москва, 123182 Россия

^cИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
Москва, 119071 Россия

*e-mail: alex-rogov@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.09.2020 г.

После доработки 02.12.2020 г.

Принята к публикации 05.12.2020 г.

Обнаружен эффект формирования множественных ямок (питтингов) на поверхности полированных поликристаллических и монокристаллических Мо-зеркал после их последовательного облучения ионами He^+ и Ar^+ в газовом разряде. Питтинги имеют форму округлых лунок и длинных разнонаправленных линейных борозд, максимальная глубина которых равна толщине нарушенного при полировке слоя. Форма линейных борозд соответствует замурованным на разных этапах полировки царапинам, а их ширина и глубина, предположительно, определяются характерным размером зерен использованного абразива (~1 мкм). Подавляющее большинство питтингов формируется на границе раздела нарушенного слоя и малодеформированного материала подложки, где скорость диффузии газа резко снижается. Эффект питтинга приводит к резкому ухудшению оптических характеристик зеркал. Полученные результаты могут быть использованы для совершенствования технологии полировки и при разработке систем очистки зеркал для оптической диагностики плазмы термоядерных установок.

Ключевые слова: питтинг, деградация зеркал, полировка, дефект, гелий, диффузия, распыление, газовый пузырек.

DOI: 10.31857/S1028096021060121

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных компонентов любой системы оптической диагностики, используемой в термоядерных установках, является зеркало, принимающее излучение непосредственно из термоядерной плазмы, так называемое “входное” или “первое” зеркало. Основными проблемами при его эксплуатации являются деградация оптических свойств при распылении отражающей поверхности поступающими из термоядерной плазмы атомами перезарядки и загрязнение продуктами эрозии конструкционных материалов установки в различных режимах ее работы.

Считается, что наиболее опасным фактором является загрязнение отражающей поверхности [1], поэтому в состав всех систем оптической диагностики, разрабатываемых в настоящее время для международного термоядерного реактора ИТЭР, входит встроенная подсистема плазменной очистки входного зеркала. Для проведения очистки

зеркал предусмотрен специальный режим работы установки с увеличенным давлением газа в рабочей камере. В качестве метода удаления загрязнений предполагается использовать ионное распыление поверхности в газовом разряде с осциллирующими электронами на постоянном токе [2] или в емкостном высокочастотном газовом разряде [3, 4].

Первая стенка токамака ИТЭР будет изготовлена из бериллия, поэтому именно этот материал станет основным загрязнением для входного зеркала. Скорость удаления загрязнений зависит от типа рабочего газа, используемого при очистке. Так, коэффициент распыления бериллия атомами и ионами дейтерия с энергией 200–500 эВ незначителен и примерно равен $Y_{\text{D-Be}} \approx 4 \times 10^{-2}$ атом/ион, а при распылении ионами аргона $Y_{\text{Ar-Be}}$ возрастает с 5×10^{-2} до 5×10^{-1} атом/ион с ростом энергии распыляющих частиц в пределах указанного диапазона [5]. По этой причине Ar

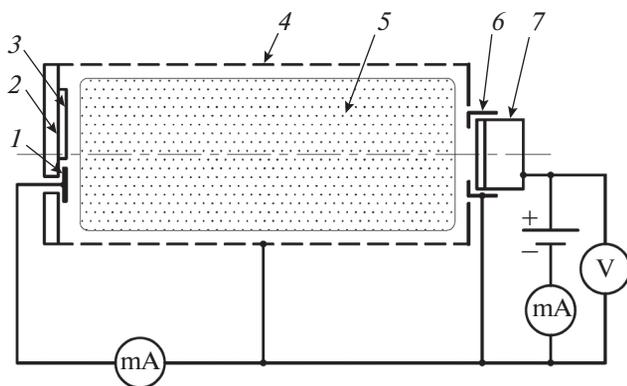


Рис. 1. Схема эксперимента по облучению зеркал ионами He^+ и Ag^+ : 1 – плоский коллектор, 2 – подложкодержатель, 3 – Мо-зеркало, 4 – цилиндрический сеточный полевой катод, 5 – область локализации плазмы, 6 – анод магнетрона, 7 – корпус магнетрона.

рассматривается в качестве одного из кандидатов [6] на роль рабочего газа для проведения очистки зеркал: его использование позволит существенно сократить длительности процесса очистки зеркал по сравнению с He и Ne .

В настоящей работе представлены результаты исследования распыления молибденовых монокристаллических (Single Crystal – SC-Mo) и поликристаллических (Poly Crystal – PC-Mo) зеркал ионами Ag^+ после предварительного облучения ионами He^+ . Такие зеркала предполагается использовать в качестве первого зеркала в нескольких системах оптической диагностики плазмы ИТЭР [7, 8]. Указанный сценарий моделирует условия воздействия на поверхность зеркала потока атомов перезарядки (D , T и He), поступающих из термоядерной плазмы во время рабочих импульсов, и последующее распыление ионами Ag^+ при использовании этого газа в плазменных системах очистки для удаления загрязнений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные исследования проводились на образцах поликристаллических и монокристаллических молибденовых зеркал, полученных из одной партии поставки (НИИ НПО “Луч”, г. Подольск). Диаметр исследованных образцов зеркал составлял 25 мм, толщина – 3 мм. Оба типа зеркал полировались по одной технологии механической полировки. Отметим, что производитель не раскрывает подробности технологии полировки, а контроль качества зеркал проводится посредством измерения спектров зеркального отражения и диффузного рассеяния зеркал, а также интерферометрии поверхности. В исходном состоянии (непосредственно после поставки) для всех исследованных образцов зеркал в видимом диапазоне спектра зеркальное отражение состав-

ляло 56–60%, а диффузное рассеяние было $<0.2\%$.

Облучение образцов ионами He^+ и Ag^+ проводилось в разряде с цилиндрическим сеточным полярным катодом диаметром 65 мм и длиной 130 мм, изготовленным из плетеной нержавеющей сетки с ячейкой 1.5×1.5 мм и диаметром проволоки 0.5 мм. Образцы зеркал закреплялись внутри полого катода на его “доньшке”. При этом моделировался режим плазменной очистки входных зеркал систем оптической диагностики “Спектроскопия водородных линий” и “Активная спектроскопия”, разрабатываемых в России для ИТЭР [9]. В качестве анода использовался планарный магнетрон в режиме инверсного включения [10]. Плотность тока распыляющих ионов на поверхности подложкодержателя в процессе распыления измерялась плоским изолированным коллектором, выполненным в виде диска диаметром 12 мм. Схема эксперимента представлена на рис. 1.

Все эксперименты проводились при одинаковых условиях и отличались только временем облучения (флуенсом ионов). Использовались следующие режимы:

1) Облучение ионами He : давление He в вакуумной камере $P_{\text{He}} = 4 \times 10^{-2}$ Торр, ток разряда $I_{\text{He}} \approx 250$ мА, напряжение разряда $U_{\text{He}} \approx 250$ В, плотность ионного тока на подложке $J_{\text{He}} \approx 0.8$ мА/см²;

2) Облучение ионами Ag : давление Ag в вакуумной камере $P_{\text{Ag}} = 2.5 \times 10^{-2}$ Торр, ток разряда $I_{\text{Ag}} \approx 200$ мА, напряжение разряда $U_{\text{Ag}} \approx 280$ В, плотность ионного тока на подложке $J_{\text{Ag}} \approx 1$ мА/см².

Морфология поверхности исследовалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием электронных микроскопов JEOL 35CF, Zeiss EVO MA10 и Zeiss Supra 40 VP.

Контроль толщины распыленного слоя проводился по результатам взвешивания образцов до и после распыления на аналитических весах CAS CAUW 220D, погрешность определения массы не превышала 0.01 мг, что позволяло контролировать толщину распыленного слоя с точностью ≈ 10 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

После первичного облучения SC-Mo и PC-Mo-зеркал ионами гелия ($\approx 2 \times 10^{19}$ ионов/см²) каких-либо изменений морфологии поверхности выявлено не было. При последующем облучении образцов ионами аргона с флуенсом $\approx 1 \times 10^{19}$ ионов/см² происходит резкое ухудшение оптического качества как PC-Mo, так и SC-Mo-зеркал. Визуально поверхность зеркал мутнеет. При электронно-микроскопическом исследовании обнаружено появление множественных ямок

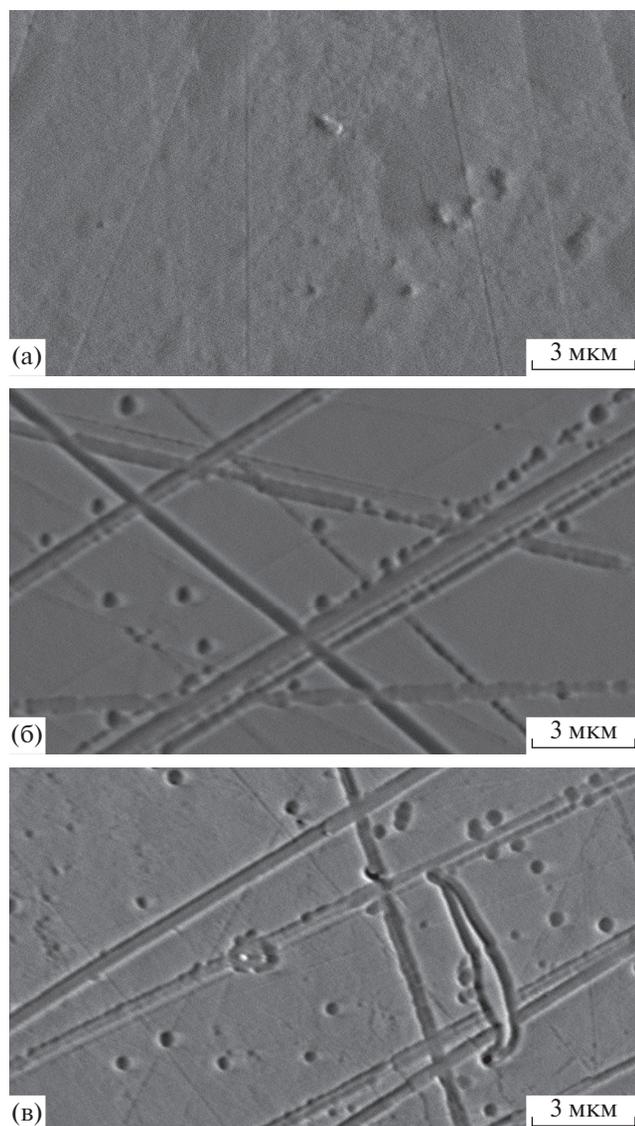


Рис. 2. Отражающая поверхность Мо-зеркала: а – исходное состояние; б – монокристаллическое зеркало после облучения ионами He^+ и Ag^+ ; в – поликристаллическое зеркало после облучения ионами He^+ и Ag^+ .

и длинных линейных борозд в виде царапин. На рис. 2 представлены результаты сравнительного исследования морфологии поверхности РС-Мо и SC-Мо-зеркал до и после последовательного облучения ионами He^+ и Ag^+ .

Новообразования, обнаруженные после облучения зеркал, показаны на рис. 3.

Можно выделить следующие новообразования: круглые лунки 1, линейные борозды 2 и не вскрывшиеся блистеры 3 округлой формы, по размеру соответствующие лункам. Их характерные поперечные размеры лежат в диапазоне 0.5–1 мкм. В зоне пластической деформации поверхности металла (центральная часть рис. 3) наблюдается множественное образование круглых лунок

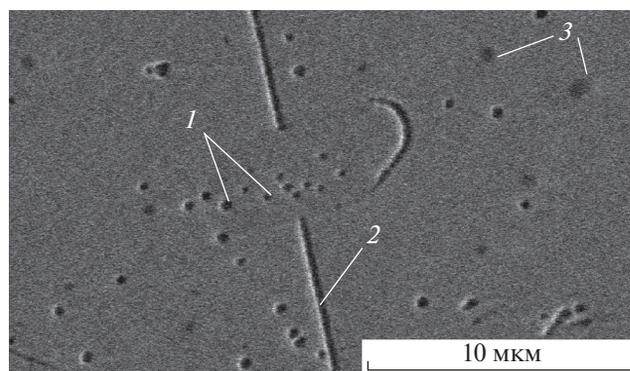


Рис. 3. Дефекты поверхности, образовавшиеся после последовательного облучения полированных Мо-зеркал ионами He и Ag : 1 – лунки, 2 – линейные борозды, 3 – блистеры.

с примерно одинаковым диаметром, что говорит о наличии в этой области высоких остаточных напряжений [11].

Исследование морфологии поверхности при больших увеличениях показало (рис. 4), что как линейные борозды, так и округлые ямки с поперечным размером ≈ 1 мкм имеют плоское дно и практически вертикальные стенки. При этом линейные борозды формируются посредством объединения цепочки из округлых ямок, образовавшихся над замурованными на границе дефектного слоя царапинами.

При исследовании разных РС-Мо-зеркал из одной партии поставки установлено, что питтинг проявляется по-разному, несмотря на одинаковые режимы облучения (флуенс He^+ 2.4×10^{19} ионов/ см^2 , флуенс Ag^+ 1.2×10^{19} ионов/ см^2). Соответствующие изображения приведены на рис. 5.

На рис. 5а вся поверхность покрыта лунками и полностью сформировавшимися линейными бороздами, в то время как на рис. 5б наблюдается гораздо меньше лунок, а крышки над линейными углублениями не полностью удалены. При этом характерные размеры дефектов в обоих случаях примерно одинаковы. Такое расхождение можно объяснить различиями в толщине и микроструктуре дефектного слоя, которые зависят от длительности этапов полировки, размера абразивных частиц и размера зерен поликристаллической подложки и их кристаллографической ориентации. По заявлению изготовителя, при полировке зеркал длительность каждого этапа полировки определяется заданным оптическим качеством и (в зависимости от исходного состояния подложки) для разных экземпляров может значительно отличаться.

Для оценки толщины дефектного слоя на исходном образце поликристаллического зеркала был проведен эксперимент по его распылению только ионами Ag с промежуточным контролем

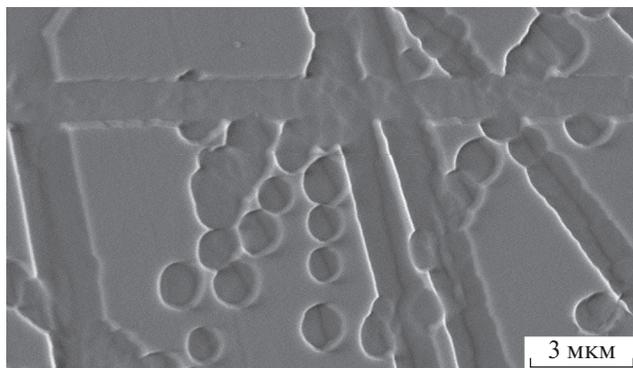


Рис. 4. РС-Мо-зеркало. Режим облучения: He (2.4×10^{19} ионов/см²) + Ag (2.5×10^{19} ионов/см²).

морфологии поверхности посредством растровой электронной микроскопии. Вплоть до полного удаления дефектного слоя (контролировалось по факту проявления границ зерен) питтинг не наблюдался. При этом толщина распыленного слоя составила ≈ 200 нм. Предварительное удаление слоя такой же толщины с поверхности SC-Мо-зеркал посредством распыления ионами Ag позволило полностью подавить эффект питтинга при последовательном облучении ионами He и Ag.

На следующем этапе было проведено исследование зависимости изменения морфологии поверхности РС-Мо-зеркал от флуенса ионов He при последовательном облучении образцов ионами He и Ag. Флуенс ионов Ag при этом составлял 1.2×10^{19} ионов/см². Результаты представлены на рис. 6.

При распылении поверхности только ионами Ag (рис. 6а) питтинг не наблюдается. По мере увеличения флуенса ионов He (рис. 6б и 6в) концентрация лунок увеличивается. При флуенсе ионов He $\approx 4.8 \times 10^{19}$ ионов/см² (рис. 6г) начинает проявляться поликристаллическая структура материала зеркала, что свидетельствует о почти полном распылении дефектного слоя, а питтинг наблюдался только на отдельных участках образца, где еще сохранился дефектный слой.

Результаты исследования одного и того же участка с использованием детектора вторичных электронов Эверхарта–Торнли (SE2) и внутрилинзового детектора вторичных электронов (In Lens) при использовании электронного микроскопа Zeiss Supra 40 VP показаны на рис. 7.

Детектор SE2 позволяет изучать (главным образом) топографические особенности поверхности, а детектор In Lens – визуализировать участки с измененным химическим составом [12]. На рис. 7б вокруг образовавшихся лунок наблюдаются области неправильной формы с измененной вторичной электронной эмиссией. Предположительно, это зоны, где произошло частичное пересаживание материала при разрушении крышки полости, заполненной He. Сравнение этих изоб-

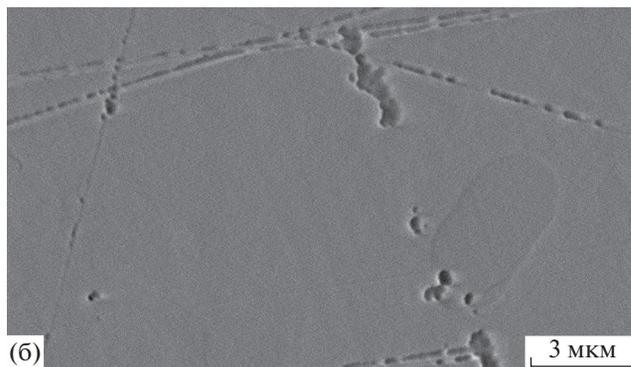
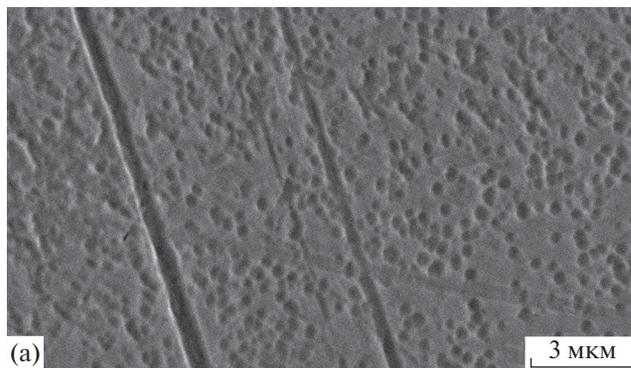


Рис. 5. Различия в проявлении питтинга на двух образцах РС-Мо-зеркал из одной партии поставки.

ражений также выявило наличие скрытых полостей, по размеру соответствующих наблюдаемым ямкам. На рис. 7б они наблюдаются в виде темных одиночных пятен без следов выбросов вокруг них. В отличие от блистеров, выпучивания крышки над ними не наблюдается (рис. 4). Отсутствие затемненных зон вокруг линейного дефекта свидетельствует о том, что процесс его формирования не завершен, то есть его “крышка” еще не потеряла герметичность. Таким образом, на этих изображениях зарегистрированы различные стадии проявления эффекта питтинга.

Распределение ямок, скрытых полостей и пересаживаемого при формировании питтингов материала показаны на рис. 8.

Звездообразная форма зон с измененными электронно-эмиссионными свойствами (более светлые пятна на рис. 9) вокруг сформированных ямок может свидетельствовать о взрывном характере процесса формирования питтинга: направление лучей соответствует трещинам, через которые происходил выброс газа при разрушении крышки блистера. О термическом механизме разрушения свидетельствует наличие застывших капель на дне борозд и ямок, а также оплавленных остатков крышек на их краях (рис. 9).

В отличие от рис. 4 на рис. 9 видно, что имеются ямки, чья глубина меньше толщины дефектного слоя, а поперечный размер ≤ 100 нм. Их отличительной особенностью является округлое дно.

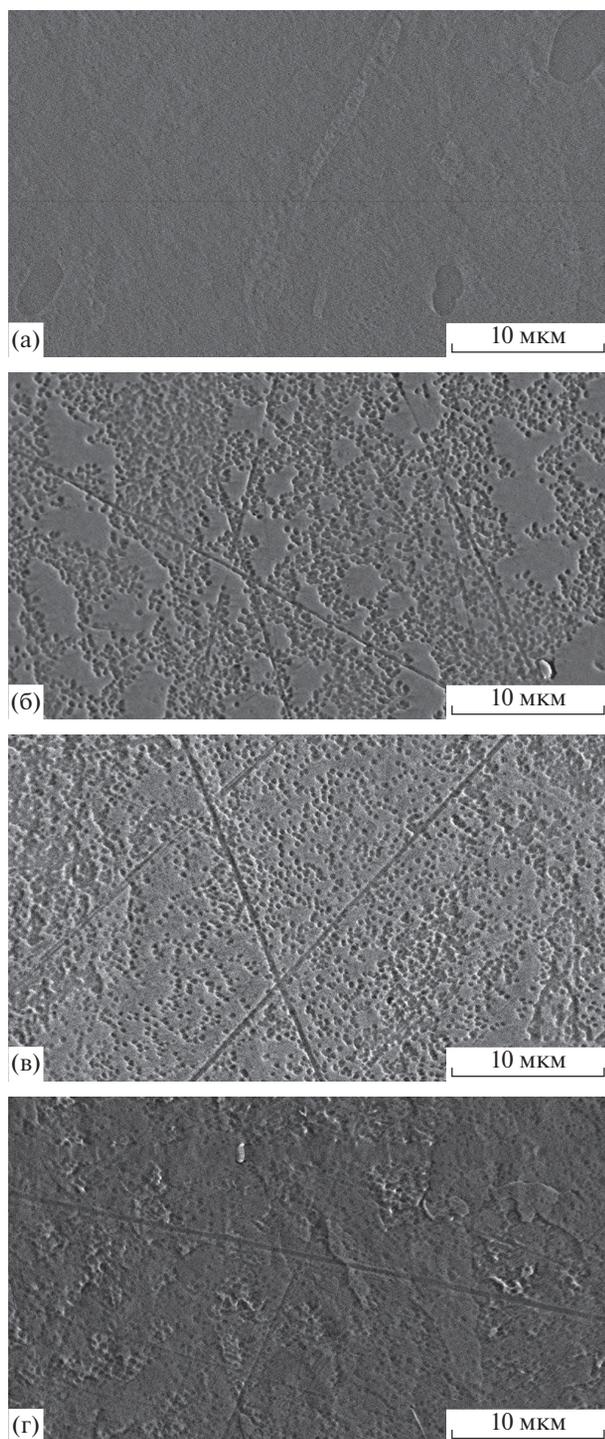


Рис. 6. Зависимость морфологии поверхности РС-Мо-зеркала от флуенса ионов He, ионов/см²: а – 0, б – 0.6×10^{19} , в – 1.2×10^{19} , г – 4.8×10^{19} . После облучения ионами He все образцы облучались ионами Ag с флуенсом 1.2×10^{19} ионов/см².

Более детальное исследование начального этапа формирования питтингов выявило, что начальной стадией их образования является блистеринг. При этом поперечная форма блистеров соответствует конечной форме питтингов. Соот-

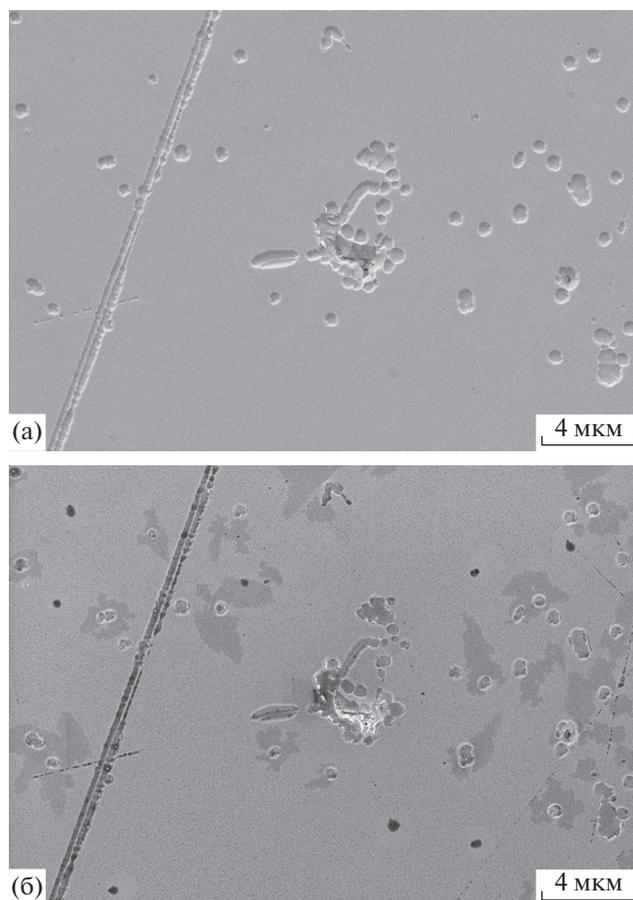


Рис. 7. Изображения одного и того же участка, полученные с использованием детектора вторичных электронов Эверхарта–Торнли (а) и внутри линзового детектора вторичных электронов (б).

ветствующее этому этапу изображение поверхности приведено на рис. 10.

Как показали проведенные ранее эксперименты [13], при осаждении Мо-столбчатых нанокристаллитных покрытий на полированную Мо-монокристаллическую подложку скалывание покрытия вместе с дефектным слоем происходит на границе дефектный слой–подложка (аналогично технологии “Smart Cut” [14]). Эффект формирования крупных блистеров (диаметром ≈ 10 мкм) наблюдался ранее на молибденовых зеркалах со столбчатым нанокристаллитным покрытием толщиной ≈ 1 мкм при интенсивном облучении ионами He и относительно высоком давлении нейтрального газа над облучаемой поверхностью [15]. В этом случае отслоение крышек блистеров также происходило на границе дефектного слоя и основного материала подложки, что свидетельствует об общности процессов при формировании питтингов и блистеров в рассматриваемых условиях.

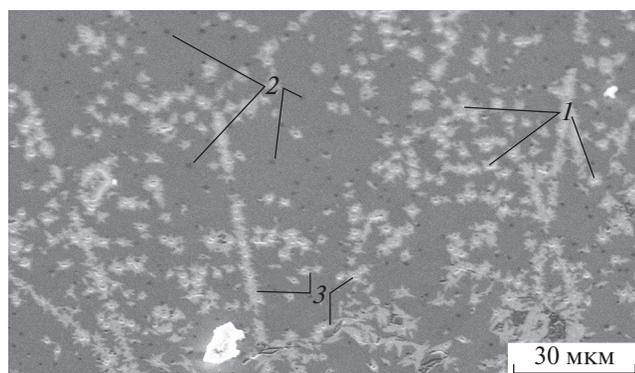


Рис. 8. Распределение ямок, скрытых полостей и зон переосаждения при формировании питтингов, где: 1 – ямки, 2 – скрытые приповерхностные полости, заполненные He, 3 – зоны переосаждения.

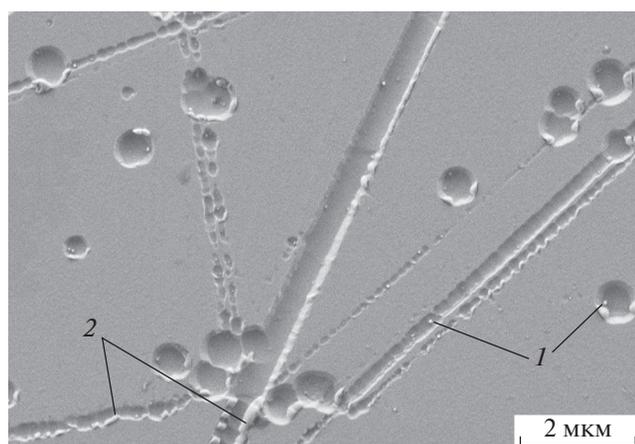


Рис. 9. Поверхность Mo-зеркала после проявления питтинга: 1 – застывшие капли, 2 – оплавленные остатки крышек.

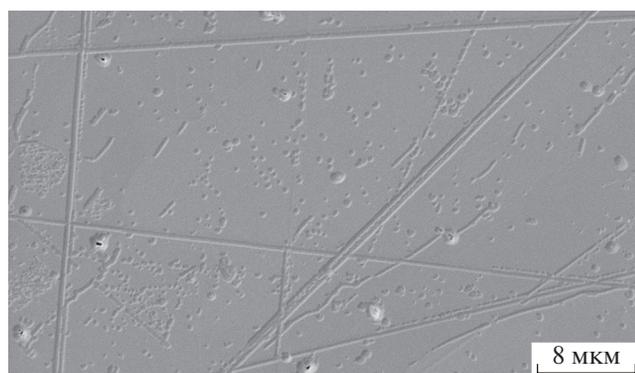


Рис. 10. Поверхность Mo-зеркала на этапе формирования блистеров. Режим облучения: He (1×10^{19} ионов/см²) + Ag (1.5×10^{19} ионов/см²).

АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основной вклад в инициирование и интенсификацию структурно-фазовых процессов в облученных металлических материалах вносят два

процесса: радиационно-усиленная диффузия и радиационно-индуцированная сегрегация. Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие заключения об особенностях проявления эффекта питтинга на Mo-зеркала при последовательном облучении поверхности низкоэнергетическими ионами He и Ag:

1. Эффект проявляется только при наличии на поверхности образца дефектного слоя, сформированного в ходе механической полировки. Для исследованных образцов поликристаллических и монокристаллических Mo-зеркал, полировка которых проводилась по одинаковой технологии в НИИ НПО “Луч”, толщина этого слоя находится в диапазоне 100–200 нм.

2. При одинаковом качестве (т.е. одинаковых оптических характеристиках) и технологии полировки на разных образцах зеркал (даже из одной партии поставки) проявление питтинга может сильно отличаться. Это связано с тем, что при полировке производится контроль только оптического качества зеркал и морфологии отражающей поверхности. При этом длительность обработки на разных этапах шлифовки и полировки для разных экземпляров зеркал может существенно варьироваться, что приводит к различиям в структуре и толщине поверхностного дефектного слоя.

3. Ионная бомбардировка должна производиться при достаточно высоком давлении газа вблизи облучаемой поверхности ($\sim 10^{-2}$ Торр). За счет удаления адсорбированного на обрабатываемой поверхности газа происходит повышение скорости поступления нейтрального He в материал нарушенного слоя (эффект ионной стимуляции). За счет диффузии по границам зерен, размер которых на несколько порядков меньше, чем в материале подложки, скорость диффузии газа внутри дефектного слоя значительно повышена по сравнению с крупнокристаллическим и монокристаллическим материалом.

4. Первичные микрополости образуются за счет диффузионного накопления He на дислокациях, образовавшихся в зоне сдвиговой пластической деформации поверхности материала при механическом воздействии зерна абразива в ходе полировки [16];

5. Характерный размер питтингов (диаметр круглых лунок, ширина борозд) пропорционален размеру абразивных частиц, использованных на разных этапах полировки [17]. На начальном этапе применяются наиболее крупнозернистые абразивы, финишная полировка производится порошками с размером частиц ≤ 1 мкм. Замена шлифовальной суспензии производится при уменьшении неровностей поверхности до требуемого на данном этапе значения, при этом толщина измененного слоя меньше, чем на предыдущем этапе полировки. Таким образом, формируется многослойная структура дефектного слоя, где наиболее крупные дефекты в виде царапин замуровываются

ся в толщу нарушенного слоя. При питтинге происходит проявление скрытых структурных дефектов этого слоя.

6. Основное накопление газа происходит на дефектах, расположенных на границе дефектного слоя и малодеформированного материала подложки, за счет резкого скачка скорости диффузии и максимальной концентрации дефектов в этой зоне [16], что обеспечивает наименьшую когезионную прочность материала. В этих условиях формируется полость с максимальным поперечным размером (≈ 1 мкм) и плоским дном. Соответственно, исходный пузырек с газом имел полусферическую форму с плоским основанием на границе раздела дефектный слой – подложка.

7. Питтинги меньшего размера формируются над замурованными в толще нарушенного слоя дефектами полировки, полученными в результате воздействия на поверхность материала зерен с характерным размером меньше толщины дефектного слоя. Кроме меньших размеров (0.05–0.2 мкм), их отличительной особенностью является полусферическое дно углубления. Скрытые полости вблизи поверхности имеют наименьшие размеры.

8. Питтинг проявляется только после дополнительного облучения образца ионами Ag^+ : распыление поверхности ионами Ag вызывает интенсивный нагрев дефектного слоя над полостью за счет малой теплопроводности ее крышки. С ростом температуры давление He в полости увеличивается. При нарушении герметичности крышки происходит выброс газа из полости через образовавшиеся трещины. При этом за счет локального увеличения давления плотность ионного потока в этой области резко возрастает и происходит дополнительный нагрев и испарение материала крышки блистера. Наиболее толстые края оплавляются. Согласно предлагаемой гипотезе, процесс носит взрывной характер. Выброс газа из полости приводит к конденсации металлического пара над кратером питтинга и формированию капель, наблюдаемых на рис. 9. Испарившийся материал крышки частично переосаждается за счет обратного рассеяния и ионизации вблизи зоны выброса. В пользу такой гипотезы свидетельствует звездообразная форма зоны переосаждения испаренного материала вокруг вскрытых ямок (рис. 8). Кроме He (за счет эффекта радиационной сегрегации) в полости скапливаются примеси, среди которых присутствует O_2 и химически активные вещества, использованные при полировке. По этой причине пленки, переосажденные вблизи лунок после вскрытия блистера, имеют измененный химический состав. Форма этих пятен (одиночные языки, звездообразная и линейная форма) определяется количеством, расположением и формой трещин при разрыве крышки блистера.

9. Питтинг проявляется как на монокристаллических, так и на поликристаллических зеркалах

с одинаковой технологией механической полировки (то есть определяется структурой дефектного отражающего слоя, сформированного при полировке).

10. Линейные борозды проявляются за счет объединения цепочки одиночных лунок, образующихся над скрытой (замурованной в толще дефектного слоя) царапиной.

11. Питтинг приводит к резкому ухудшению оптического качества зеркала (развитию рельефа поверхности, резкому снижению коэффициента отражения и увеличению коэффициента диффузного рассеяния).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При последовательном облучении полированных Мо-монокристаллических и поликристаллических зеркал ионами He и Ag с энергией ~ 100 эВ обнаружен эффект питтинга – образование множественных округлых ямок и линейных борозд над замурованными в толще нарушенного приповерхностного слоя дефектами полировки. Так как характерный размер дефектов (≈ 1 мкм) существенно превышает длину волны излучения, их появление приводит к резкому ухудшению оптического качества обоих типов зеркал в видимом диапазоне спектра. Проявление данного эффекта устраняется только при полном удалении дефектного слоя, образовавшегося в процессе полировки. В частности, питтинг может проявиться при использовании Ag в качестве рабочего газа при плазменной очистке входных Мо-зеркал в системах оптической диагностики установки ИТЭР. Эффект ионно-стимулированного диффузионного питтинга также может быть использован для контроля и исследования структуры нарушенного дефектного слоя, сформированного при полировке.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kotov V. // Nuclear Fusion. 2016. V. 56. № 10. P. 106027. <https://doi.org/10.1088/0029-5515/56/10/106027>
2. Рогов А.В., Капустин Ю.В. // Успехи прикладной физики. 2016. Т. 4. № 3. С. 240.
3. Leipold F., Reichle R., Vorpahl C., Mukhin E.E., Dmitriev A.M., Razdobarin A.G., Samsonov D.S., Marot L., Moser L., Steiner R., Meyer E. // Rev. Sci. Instrum. 2016. V. 87. № 11. P. 11D439. <https://doi.org/10.1063/1.4962055>
4. Dmitriev A.M., Babinov N.A., Bazhenov A.N., Bukreev I.M., Kochergin M.M., Koval A.N., Kurskiev G.S., Litvinov A.E., Masyukevich S.V., Mukhin E.E., Razdobarin A.G., Samsonov D.S., Solokha V.V., Tolstyakov S.Y., Andrew P., Leipold F., Shigin P.A., Reichle R., Bukhovets V.L., Gorodetsky A.E., Markin A.V., Zakharov A.P., Zalavutdinov R.K., Chernakov An.P., Chernakov Al.P., Chernakov P.V., Chernozumskaya T.V., Kobelev A.A., Smirnov A.S.,

- Marzinovsky I.A.* // Phys. Scripta. 2017. V. T 170. P. 014072.
<https://doi.org/10.1088/1402-4896/aa95e5>
5. *Eckstein W., Stephens J.A., Clark R.E.H., Davis J.W., Haasz A.A., Vietzke E., Hirooka Y.* // Atomic and Plasma—Material Interaction Data for Fusion. Part B: Physical Sputtering and Radiation-Enhanced Sublimation. 2001. V. 7. P. 30.
6. *Soni K., Moser L., Steiner R., Mathys D., Le Guern F., Piqueras J., Marot L., Meyer E.* // Nucl. Mater. Energy. 2019. V. 21. P. 100702.
<https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.100702>
7. *Orlovskiy I., Alekseev A., Andreenko E.N., Asadulin G., Gorshkov A.V.* // Fusion Engineering and Design. 2017. V. 123. P. 1011.
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.02.057>
8. *Kuznetsov A.P., Alexandrova A.S., Buzhinsky O.I., Gubskiy K.L., Kazieva T.V., Savchenkov A.V., Tugarinov S.N.* // Physics of Atomic Nuclei. 2015. V. 78. № 10. P. 1155.
<https://doi.org/10.1134/S1063778815100063>
9. *Lisitsa V.S., Bureyeva L.A., Kukushkin A.B., Kadomtsev M.B., Krupin V.A., Levashova M.G., Medvedev A.A., Mukhin E.E., Shurygin V.A., Tugarinov S.N., Vukolov K.Yu.* // J. Physics Conference Series. 2012. V. 397. P. 012015.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/397/1/012015>
10. *Рогов А.В., Капустин Ю.В.* // Приборы и техника эксперимента. 2018. № 2. С. 150.
<https://doi.org/10.7868/S0032816218020064>
11. *Городецкий А.Е., Залавутдинов Р.Х., Буховец В.Л., Маркин А.В., Захаров А.П., Рыбкина Т.В., Золотаревский В.И., Мухин Е.Е., Раздобарин А.Г., Дмитриев А.М.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 12. С. 1.
12. *Goldstein J.I., Newbury D.E., Michael J.R., Ritchie N.W.M., Scott J.H.J., Joy D.C.* Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. N.Y.: Springer, 2018. 554 p.
13. *Рогов А.В., Вуколов К.Ю.* // ЖТФ. 2006. Т. 76. № 4. С. 109.
14. *Auberton-Herve A.J., Bruel M.* // International J. High Speed Electronics and Systems. 2000. V. 10. № 1. P. 131.
<https://doi.org/10.1142/S0129156400000179>
15. *Рогов А.В., Вуколов К.Ю., Горшков А.В., Гуреев В.М.* // Вопросы атомной науки и техники. Серия: термоядерный синтез. 2005. № 2. С. 39.
16. *Новиков И.И., Розин К.М.* Кристаллография и дефекты кристаллической решетки. Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1990. 336 с.
17. *Городецкий А.Е., Маркин А.В., Буховец В.Л., Войтицкий В.Л., Рыбкина Т.В., Залавутдинов Р.Х., Золотаревский В.И., Захаров А.П., Архипушкин И.А., Казанский Л.П., Дмитриев А.М., Раздобарин А.Г., Самсонов Д.С., Мухин Е.Е.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 10. С. 12.
<https://doi.org/10.31857/S1028096020100088>

Ion-Stimulated Diffusion Pitting upon Sequential Irradiation of Polished Molybdenum Mirrors with Helium and Argon Ions

A. V. Rogov^{1,2,*}, Yu. V. Kapustin^{1,2}, V.M. Gureev^{1,2}, A. G. Domantovskii³

¹NRC Kurchatov Institute, Moscow, 123182 Russia

²Fusion Centre, Moscow, 123182 Russia

³Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

*e-mail: alex-rogov@yandex.ru

The effect of the formation of multiple pits on the surface of polished polycrystalline and monocrystalline Mo mirrors after their successive irradiation with He and Ar ions in a gas discharge is found. The pits have the shape of rounded holes and long, multidirectional linear grooves, the maximum depth of which is equal to the thickness of the layer damaged during polishing. The shape of the linear grooves corresponds to the scratches embedded at different stages of polishing, and their width and depth are determined by the size of abrasive grains. The majority of pits are formed at the boundary between the damaged layer and the slightly deformed substrate material, where the gas diffusion rate sharply decreases. The pitting effect leads to a sharp degradation of the mirrors optical characteristics. obtained results can be used to improve the polishing technology and in the development of mirror cleaning systems for optical diagnostics of thermonuclear plasmas.

Keywords: pitting, mirror degradation, polishing, defect, helium, diffusion, sputtering, gas bubble.

УДК 538.915

ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НАНОЛИСТОВ СУЛЬФИДА ЖЕЛЕЗА

© 2021 г. М. А. Солдатов^а, *, П. В. Медведев^а, И. Е. Горбань^а,
К. Лю^б, Ш. Вей^б, А. В. Солдатов^а

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

^бNational Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China,
Hefei, Anhui, 230029 China

*e-mail: mikhail.soldatov@gmail.com

Поступила в редакцию 26.09.2020 г.

После доработки 22.12.2020 г.

Принята к публикации 27.12.2020 г.

Проведены расчеты геометрической и зонной структуры наноллистов сульфида железа (макинавита). Данный материал является одним из представителей нового класса двумерных нанокатализаторов для реакции выделения водорода. Расчеты показывают отсутствие запрещенной зоны для модельных структур кристаллического и наноразмерного макинавита. В модели окисленного наноразмерного макинавита половина атомов серы была замещена атомами кислорода, ширина запрещенной зоны составила 0.37 эВ. Уширение запрещенной зоны может объяснить появление каталитической активности у окисленного наноразмерного макинавита. Спектры рентгеновского поглощения показали высокую чувствительность метода к изменению локального атомного окружения, особенно в первой координационной сфере атомов железа. Рассчитанные модельные спектры позволяют определить особенности локальной атомной и электронной структуры поверхности наноразмерного макинавита в ходе реакции выделения водорода.

Ключевые слова: поверхность, граница раздела жидкость–твердое тело, сульфид железа, материалы для преобразования энергии, реакция расщепления воды, двумерные катализаторы, XANES, реакция выделения водорода, локальная атомная структура, электронная структура.

DOI: 10.31857/S1028096021060145

ВВЕДЕНИЕ

Глобальное изменение климата какое-то время назад перешло из разряда предостережений ученых [1, 2] в область того, с чем сталкиваются отрасли, не занимающиеся климатическими исследованиями [3]. Климатические изменения связывают с систематическим повышением уровня парниковых газов – углекислого газа, метана, оксидов азота и других. Значительный вклад в выделение парниковых газов вносит энергетика, построенная на базе таких сжигаемых источников энергии, как уголь, нефть и газ. Стоит отметить, что парниковые газы активно выделяются не только в результате работы электростанций, но и при сжигании топлива в двигателях транспортных средств. Таким образом, развитие экологически чистой энергетики является одной из важнейших задач замедления климатических изменений и сохранения окружающей среды. Важной задачей является не только получение энергии из возобновляемых источников, но также ее эффек-

тивное преобразование и хранение. Одно из давно развивающихся направлений возобновляемой энергетики – использование солнечной энергии. Комплексное решение этого вопроса предполагает превращение солнечной энергии в химическое топливо для дальнейшего использования в топливных элементах. Благодаря высокой удельной эффективности хранения энергии молекулярный водород является одним из перспективных видов химического топлива. Ячейки для прямого преобразования солнечной энергии в химическую путем реакции расщепления воды существуют на рынке уже долгое время. Однако существующие катализаторы на основе платины обладают высокой стоимостью [4], которая может подняться еще выше при полномасштабном распространении технологии. Для широкого применения технологии требуется решить важные материаловедческие задачи – перейти от платиновых катализаторов к катализаторам на основе распространенных

элементов, сохранив стабильность и эффективность платиновых катализаторов.

Заменой платиновых катализаторов могут стать нанообъекты на основе соединений недорогих и распространенных переходных металлов [4]. Ширина их запрещенной зоны может варьироваться в интервале 1–3 эВ [5], что позволяет поглощать основную часть спектра видимого света для эффективной генерации электронно-дырочных пар. Наноструктурированные материалы обладают большой площадью поверхности и могут содержать упорядоченные поры. Такое строение может обеспечить высокую скорость переноса заряда и доступность активных каталитических центров для ионов электролита. Именно это делает наноматериалы на основе соединений переходных металлов отличными кандидатами для накопления энергии [6]. В реакции фотокаталитического выделения водорода ключевым этапом является генерация фотоэлектронов и “дырок”, а также их последующее перемещение к каталитически активной поверхности для восстановления с последующим образованием молекулярного водорода. В силу низкой электрической проводимости и короткой диффузионной длины материала эффективность разделения электронно-дырочных пар может снижаться. Для повышения эффективности катализаторов целесообразно уменьшить их толщину до величины, сравнимой с расстоянием переноса электронно-дырочных пар в материале.

Благодаря низкой цене и распространенности железа сульфид железа обладает высоким потенциалом для применения. Исследования показывают эффективность кристаллического дисульфида железа для катализа реакции выделения водорода [7–11]. Однако по эффективности и стабильности исследованные катализаторы существенно уступают платиновым. Более перспективны наноразмерные катализаторы [12]. Так, наноразмерный катализатор на основе пористого железа и сульфида железа [13] показал стабильность и эффективность, превосходящую платиновые аналоги. Более того, из одного материала на основе пористого железа и сульфида железа можно получать катализаторы, которые показывают высокую эффективность как для реакции выделения водорода, так и для реакции выделения кислорода. Другим подходом, позволяющим получить высокую эффективность, является допирование наночастиц сульфида железа кобальтом [14].

Для детального анализа механизма действия и повышения квантовой эффективности катализаторов на основе наноструктурированного сульфида железа необходимо глубокое понимание

фундаментальных взаимосвязей между параметрами его структуры и физико-химическими свойствами. Информацию о зонной структуре, плотности состояний, эффективной массе носителей заряда и периодической структуре могут дать расчеты на основе теории функционала плотности. Часто для исчерпывающего анализа структуры используют методы рентгеновской дифракции, просвечивающей и растровой электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии рентгеновского поглощения. К преимуществам спектроскопии поглощения можно отнести элементную селективность, чувствительность к локальному окружению атомов в структурах без дальнего порядка и возможность получать данные в режиме *operando*, т.е. в реальных условиях исследуемой каталитической реакции. Данные спектроскопии рентгеновского поглощения, как правило, делятся на две области, которые обрабатывают, используя различные подходы. Анализ спектров EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure – протяженная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения) позволяет путем подгонки параметров установить координационные числа и расстояния до нескольких координационных сфер. Теоретический анализ спектров рентгеновского поглощения XANES (X-Ray Absorption Near-Edge Structure – околопороговая структура спектров рентгеновского поглощения) в принципе может дать важную информацию о таких особенностях локальной атомной и электронной структуры материала, как зарядовое состояние, межатомные расстояния и углы между связями. Методы искусственного интеллекта для анализа спектров XANES позволяют получать данные о структуре даже без измерения эталонных соединений [15].

В настоящей работе были рассчитаны зонная структура, плотность состояний и спектры рентгеновского поглощения для модельных структур кристаллического и наноразмерного сульфида железа.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Геометрическая и зонная структуры макита были рассчитаны в рамках теории функционала плотности с использованием программного комплекса BAND [16–20]. Аналитические градиенты энергии для систем с трансляционной инвариантностью сформулированы в рамках теории функционала плотности Кона–Шэма. Энергетические градиенты реализованы в программе BAND, в которой непосредственно используется базисный набор функций Блоха, состоящий из числен-

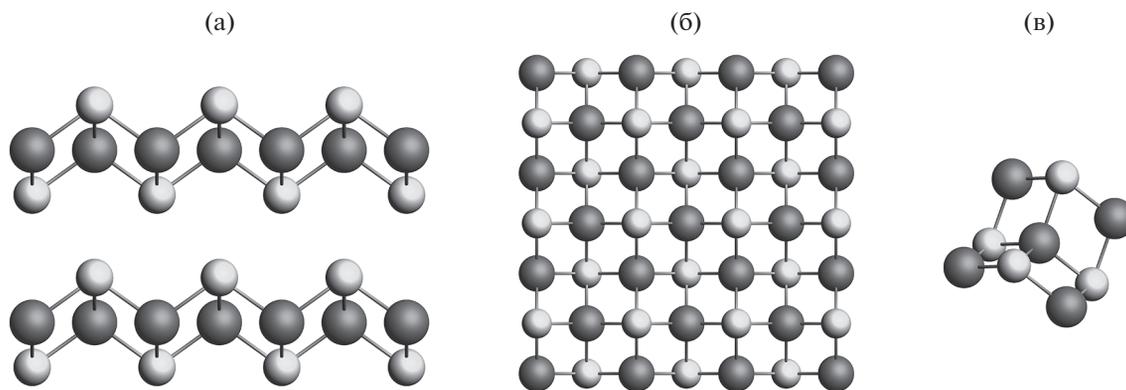


Рис. 1. Изображение периодической структуры макинавита вдоль (а) и перпендикулярно (б) оси c . Изображение локальной атомной структуры окружения железа (в). Атомы железа – крупные, темно-серые шары, атомы серы – светло-серые шары.

но рассчитанных атомных орбиталей и орбиталей слейтеровского типа [21].

При разработке методики расчетов были проведены вычисления с использованием обменно-корреляционных функционалов различных типов. В частности, рассматривали приближение обобщенных градиентов (GGA: BLYP [22, 23]) и приближение функционалов группы meta-GGA (SCAN) [24], которые показали хорошее согласие с экспериментальными данными для наноразмерных листов метагидроксида кобальта [25]. В случае приближения обобщенных градиентов использовали поправку на градиенты плотности, а в случае функционалов группы meta-GGA – зависимость от кинетической энергии и отсутствие эмпирических параметров [24]. Базисные наборы состояли из атомных орбиталей DZP (двухэкспонентные атомные орбитали с добавлением поляризационных функций), полученных в ходе численного решения уравнений Кона–Шэма для изолированных сферических атомов, дополненных набором слейтеровских орбиталей.

Спектры XANES были рассчитаны методом конечных разностей, реализованным в программе *fdmnes* [26–28]. Этот подход позволил избежать приближения *muffin-tin* и использовать “полный” потенциал системы для расчета спектров XANES. Данный подход хорошо зарекомендовал себя в случае систем с выраженными ковалентными связями или содержащих большие границы раздела – при исследовании пористых материалов на основе металл-органических каркасных структур [29] и метагидроксида кобальта [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Макинавит (FeS) представляет собой тонкодисперсное, слоистое, нерастворимое в воде со-

единение. Он образует черные кристаллы тетрагональной сингонии, пространственная группа $P4/nmm$, параметры ячейки $a = 0.36753$ нм, $c = 0.50328$ нм (база данных COD, № 9011800 [30]). Слоистость структуры наглядна при ее рассмотрении перпендикулярно оси c (рис. 1а). Расстояние между атомами серы двух соседних слоев составляет ~ 2.41 Å. Первая координационная сфера атома железа состоит из четырех атомов серы (рис. 1б), образующих почти идеальный тетраэдр, межатомные расстояния $R_{\text{Fe-S}} = 2.25(6)$ Å. Вторая координационная сфера удалена на $R_{\text{Fe-S}} = 2.95(8)$ Å и состоит из четырех атомов железа (рис. 1в). В случае рассмотрения двумерных наноллистов сульфида железа в воде практически весь материал представляет собой границу раздела между жидкостью и твердым телом. В данном случае существуют различные модели, описывающие активные центры наноструктурированных 2D катализаторов. Стоит отметить, что в чистом виде макинавит не проявляет выраженные каталитические свойства для реакции выделения водорода. Каталитические свойства обусловлены окислением макинавита [13], поэтому ожидается, что реакция выделения водорода будет проходить на атомах кислорода, замещающих атомы серы.

Для расчетов геометрической и зонной структуры были построены три модели: структуры кристаллического макинавита, наноразмерного макинавита и окисленного наноразмерного макинавита. Структура кристаллического макинавита была взята из открытой кристаллографической базы данных [30]. Для создания модельной структуры наноразмерного макинавита была построена суперъячейка на основе кристаллической структуры. Для этого было проведено сечение по плоскости (001) таким образом, чтобы на поверхности находились атомы серы. Суперъячейка состояла из монослоев S–Fe–S, разделенных расстоянием

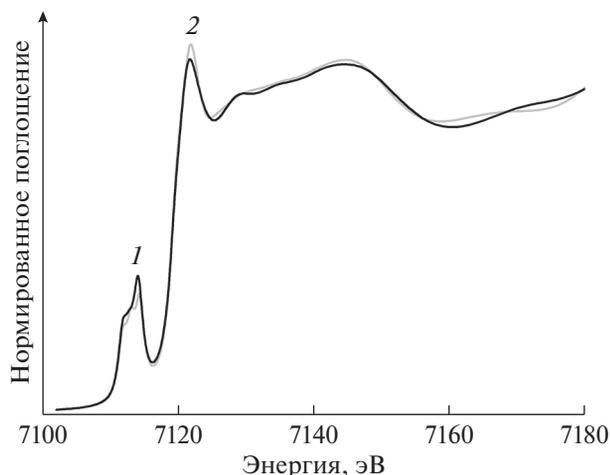


Рис. 2. Результаты теоретического расчета спектра XANES для кристаллического (1) и наноразмерного (2) макинавита.

15 Å. Оптимизация геометрической структуры кристаллического и наноразмерного макинавита не показала существенных изменений. Расчеты запрещенной зоны в рамках теории функционала электронной плотности позволяют говорить об отсутствии запрещенной зоны в кристаллическом и наноразмерном макинавите. Каталитически активные центры предполагают окисление сульфида железа [13], вплоть до достижения соотношения сера : кислород 1 : 1. Поэтому модельная структура окисленного наноразмерного макинавита была получена путем замещения половины атомов серы атомами кислорода. Расчеты в приближении теории функционала плотности показали увеличение ширины запрещенной зоны на 0.37 эВ. Этот результат может объяснить появление каталитической активности у окисленного наноразмерного макинавита. На основании проведенного моделирования были построены структурные модели макинавита.

Для моделирования структуры каталитически активных центров для реакции выделения водорода на базе структуры наноразмерного макинавита были построены три модели, включающие в себя дефекты замещения серы кислородом. Первая модель — замещение атомов серы атомами кислорода в транс-конфигурации, вторая — замещение в цис-конфигурации, третья модель — замещение в цис-конфигурации, в которой на атомах кислорода находятся атомы водорода. Для построенных моделей были вычислены спектры XANES. Сравнение теоретических спектров кристаллического и наноразмерного макинавита приведено на рис. 2. В случае наноразмерного макинавита наблюдается увеличение интенсивности основного максимума (7122 эВ) и сдвиг плеча

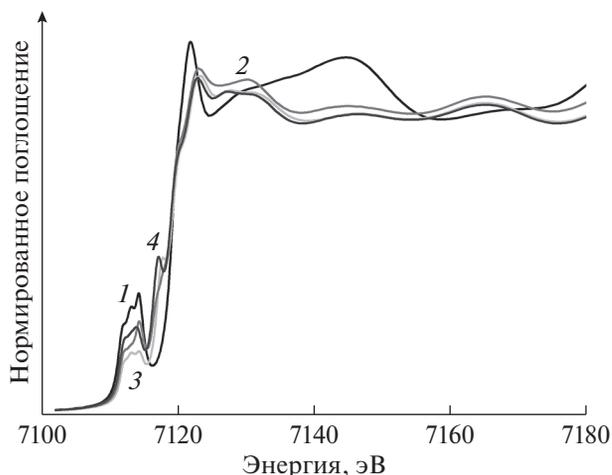


Рис. 3. Результаты теоретического расчета спектра XANES для модельных структур наноразмерного макинавита (1) и дефектов замещения двух атомов серы атомами кислорода в транс- (2) и цис-конфигурации (3), а также модели, учитывающей атомы водорода, связанные с атомами кислорода в цис-конфигурации (4).

7145 эВ в сторону меньших значений энергии. При рассмотрении моделей с дефектами замещения атомов серы атомами кислорода (рис. 3) следует отметить уменьшение интенсивности основного максимума (7122 эВ) и его смещение на 1.5 эВ в область высоких энергий, что согласуется с окислением. Также уменьшается интенсивность максимума при 7145 эВ, что можно объяснить снижением симметрии. Следует обратить внимание на появление предкраевого пика (7117 эВ). Отдельного внимания требует спектр структуры с дефектом замещения двух атомов серы двумя атомами кислорода в цис-конфигурации со связанными атомами водорода. Можно заметить еще большее снижение интенсивности основного максимума (7124 эВ) и интенсивности предкраевого пика (7114 эВ).

Стоит отметить, что аналогичные работы по теоретическому анализу спектров XANES на границе раздела двумерных наноструктурированных материалов практически отсутствуют. Основным преимуществом теоретически предсказанных спектров рентгеновского поглощения XANES является возможность провести моделирование принципиально новых типов структур, которые могут реализовываться как статически, так и в ходе динамических процессов, в том числе в ходе реакций в реальных технологических условиях (в режиме *operando*). Данный метод позволяет определять параметры локальной атомной структуры материалов с высокой точностью при сравнении теоретических данных с экспериментом. Данный метод является наиболее быстрым среди

имеющихся в мировой практике аналогов, что позволяет использовать его для изучения процессов преобразования локальной атомной структуры материалов в ходе быстропротекающих процессов.

ВЫВОДЫ

В ходе работы проведены расчеты атомной и электронной структур наноллистов сульфида железа, которые являются новыми перспективными двумерными нанокатализаторами для реакции выделения водорода. Установлено расширение запрещенной зоны для модельной структуры активного катализатора на основе макинавита в результате замещения половины атомов серы атомами кислорода по сравнению с наноразмерным макинавитом. Рассчитанные спектры XANES показывают чувствительность к изменению локального окружения атома железа, особенно его первой координационной сферы. Рассчитанные модельные структуры позволят определить особенности локальной атомной и электронной структуры на поверхности макинавита в ходе реакции выделения водорода.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-52-53046).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Walther G.R., Post E., Convey P. et al.* // Nature. 2002. V. 416. № 6879. P. 389. <https://doi.org/10.1038/416389a>
2. *Parmesan C.* // Annu. Rev. Ecology, Evolution, and Systematics. 2006. V. 37. P. 637.
3. *Lesk C., Rowhani P., Ramankutty N.* // Nature. 2016. V. 529. № 7584. P. 84. <https://doi.org/10.1038/nature16467>
4. *Kang D., Kim T.W., Kubota S.R. et al.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 23. P. 12839. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00498>
5. *Huang J.H., Shang Q.C., Huang Y.Y. et al.* // Ang. Chem. 2016. V. 55. № 6. P. 2137. <https://doi.org/10.1002/anie.201510642>
6. *Dhawale D.S., Kim S., Park D.H. et al.* // ChemElectroChem. 2015. V. 2. № 4. P. 497. <https://doi.org/10.1002/celec.201402365>
7. *Miao R., Dutta B., Sahoo S. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 39. P. 13604. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07044>
8. *Faber M.S., Lukowski M.A., Ding Q. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 37. P. 21347. <https://doi.org/10.1021/jp506288w>
9. *Giovanni C.D., Reyes-Carmona A., Coursier A. et al.* // ACS Catal. 2016. V. 6. № 4. P. 2626. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02443>
10. *Di Giovanni C., Wang W.-A., Nowak S. et al.* // ACS Catal. 2014. V. 4. № 2. P. 681. <https://doi.org/10.1021/cs4011698>
11. *Wu Z., Li X., Liu W. et al.* // ACS Catal. 2017. V. 7. № 6. P. 4026. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00466>
12. *Heift D.* // Inorganics. 2019. V. 7. № 6. P. 75. <https://doi.org/10.3390/inorganics7060075>
13. *Zou X., Wu Y., Liu Y. et al.* // Chem. 2018. V. 4. № 5. P. 1139. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.02.023>
14. *Wang D.Y., Gong M., Chou H.L. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 4. P. 1587. <https://doi.org/10.1021/ja511572q>
15. *Martini A., Guda S.A., Guda A.A. et al.* // Comput. Phys. Commun. 2020. V. 250. P. 107064. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2019.107064>
16. *Franchini M., Philipsen P.H.T., van Lenthe E. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2014. V. 10. № 5. P. 1994. <https://doi.org/10.1021/ct500172n>
17. *Franchini M., Philipsen P.H.T., Visscher L.* // J. Comput. Chem. 2013. V. 34. № 21. P. 1819. <https://doi.org/10.1002/jcc.23323>
18. *Velde G.T., Baerends E.J.* // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. № 15. P. 7888. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.7888>
19. *Wiesenecker G., Baerends E.J.* // J. Phys.: Condes. Matt. 1991. V. 3. № 35. P. 6721. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/3/35/005>
20. *Wiesenecker G., Tevelde G., Baerends E.J.* // J. Phys. C. 1988. V. 21. № 23. P. 4263. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/23/012>
21. *Kadantsev E.S., Klooster R., De Boeij P.L. et al.* // Mol. Phys. 2007. V. 105. № 19–22. P. 2583. <https://doi.org/10.1080/00268970701598063>
22. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. № 6. P. 3098. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
23. *Lee C.T., Yang W.T., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 2. P. 785. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
24. *Tao J.M., Perdew J.P., Staroverov V.N. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. № 14. P. 4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.146401>
25. *Soldatov M.A., Medvedev P.V., Wei S. et al.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. № 6. P. 1028. <https://doi.org/10.1134/s1027451019060193>
26. *Joly Y.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. № 12. P. 125120. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.125120>
27. *Joly Y.* // J. Synchr. Rad. 2003. V. 10. P. 58. <https://doi.org/10.1107/s0909049502017211>
28. *Joly Y., Grenier S.* // X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications / Ed. van Bokhoven J.A., Lamberti C. Chichester: John Wiley & Sons, 2016. P. 73.
29. *Guda S.A., Guda A.A., Soldatov M.A. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2015. V. 11. № 9. P. 4512. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00327>
30. *Lennie A.R., Redfern S.A.T., Schofield P.F. et al.* // Mineral. Magazine. 1995. V. 59. № 397. P. 677. <https://doi.org/10.1180/minmag.1995.059.397.10>

Local Atomic and Electronic Structure of Iron Sulfide Nanosheets

M. A. Soldatov^{1,*}, P. V. Medvedev¹, I. E. Gorban¹, Q. Liu², S. Wei², A. V. Soldatov¹

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

²*National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui, 230029 China*

**e-mail: mikhail.soldatov@gmail.com*

Geometry and band structure of iron sulfide nanosheets (mackinawite) have been calculated. This material is one of the representatives of a new class of two-dimensional nanocatalysts for the hydrogen evolution reaction. Calculations show the absence of a band gap for model structures of crystalline and nanosized mackinawite. In the model of oxidized nanosized mackinawite, half of sulfur atoms were replaced by oxygen atoms, and the band gap was 0.37 eV. The broadening of the band gap can explain the appearance of catalytic activity in oxidized nanosized mackinawite. The X-ray absorption spectra have shown a high sensitivity of the method to changes in the local atomic environment, especially in the first coordination sphere of iron atoms. The calculated model spectra make it possible to determine the features of the local atomic and electronic structures of the surface of nanosized mackinawite during the hydrogen evolution reaction.

Keywords: surface, liquid–solid interface, iron sulfide, materials for energy conversion, water splitting reaction, two-dimensional catalysts, XANES, hydrogen evolution reaction, local atomic structure, electronic structure.

УДК 532.6,544.725

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОР КАК МЕТОД УПРАВЛЕНИЯ РЕЛАКСАЦИЕЙ НЕСМАЧИВАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ, ДИСПЕРГИРОВАННОЙ В НАНОПОРИСТОЙ СРЕДЕ

© 2021 г. С. А. Бортникова^{a, b}, А. А. Белогорлов^{a, b, *}, П. Г. Мингалев^c

^aНациональный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, 115409 Россия

^bИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

^cХимический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

*e-mail: AABelogorlov@mephi.ru

Поступила в редакцию 14.04.2020 г.

После доработки 28.07.2020 г.

Принята к публикации 30.07.2020 г.

В работе представлены результаты исследования гидрофобизированного силикагеля Fluka 100 C₈ + C₁ с дополнительным химическим модифицированием поверхности однозвенным алкилсиланом. Материал был исследован методами низкотемпературной сорбции азота и жидкостной порометрии, в том числе дополнительными методиками жидкостной порометрии. Приведены результаты исследования системы без дополнительного модифицирования. Все результаты исследований представлены для трех температур: 20, 40, 60°C. Показано, что дополнительное химическое модифицирование позволяет увеличить долю вытекающей из пор жидкости с увеличением температуры с сохранением значительной доли не вытекшей жидкости при нормальных условиях. Из полученных результатов следует, что путем дополнительного модифицирования возможно управление процессом временной релаксации несмачивающей жидкости в пространстве нанопористой среды.

Ключевые слова: нанопористая среда, несмачивающая жидкость, адсорбция, жидкостная порометрия, химическая модификация поверхности, релаксация несмачивающей жидкости.

DOI: 10.31857/S1028096021060042

ВВЕДЕНИЕ

Одна из ключевых проблем современной медицины – эффективное лечение онкологических заболеваний с минимальной вредностью для организма в целом. Существующие методы борьбы с новообразованиями, например, вводимые внутривенно цитостатики, распространяясь по кровеносной системе, блокируют деление клеток во всем организме, включая и здоровые клетки. В связи с этим активно ведется поиск новых методов и средств для доставки противоопухолевых препаратов только к пораженным клеткам. В настоящее время для решения этой задачи предполагается использование наночастиц (оксид железа и хитозан) [1], наночастиц на основе эфиров [2], а также пористых сред [3, 4].

Такие системы, как неупорядоченная нанопористая среда – несмачивающая жидкость, перспективны в технологиях поглощения, хранения и генерации механической энергии, медицине, пожаротушении [5–7]. Их уникальность заключается в следующем: если приложить избыточное

давление к такой системе, то пространство пор может быть заполнено несмачивающей жидкостью. При снятии избыточного давления жидкость может вытекать полностью или частично, или не вытекать вообще [8–19]. В работах [12–14] было показано, что на эффект вытекания могут влиять температура и доля заполненного объема. При этом жидкость при увеличении температуры могла практически полностью вытекать из пространства пор.

На основе таких эффектов, как контролируемое вытекание жидкости из пространства пор, и могут быть созданы системы доставки лекарственных средств.

В настоящей работе представлены результаты исследования нанопористой среды Fluka 100 C₈ + C₁, которая представляет из себя коммерческий образец с дополнительным химическим модифицированием. Показано, что при применении дополнительного модифицирования поверхности доля вытекшей жидкости увеличивается с увеличением температуры с сохранением значительной до-

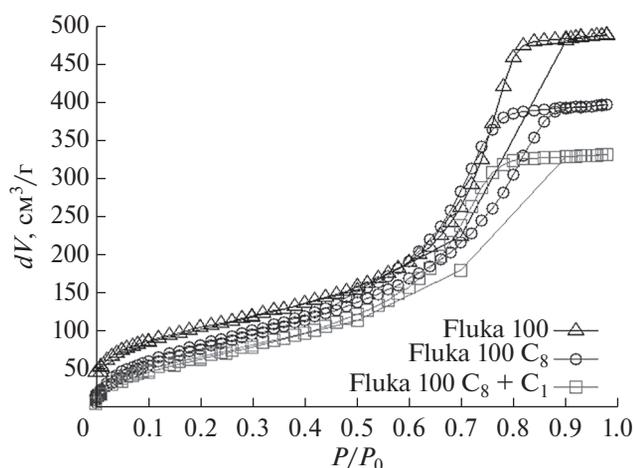


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной сорбции азота для Fluka 100, Fluka 100 C₈, Fluka 100 C₈ + C₁.

ли невытекшей жидкости при нормальных условиях. При этом распределение пор по размерам относительно коммерческого образца не имеет сильных изменений (средний размер пор остается прежним). Рассмотренная система может послужить прототипом системы для адресной доставки лекарственных средств в зоны поражения.

МАТЕРИАЛЫ

В работе исследована система нанопористая среда (Fluka 100 C₈ + C₁)–вода. Нанопористая среда Fluka 100 C₈ + C₁ была получена путем дополнительного химического модифицирования поверхности коммерческого образца (гидрофобизированного силикагеля) Fluka 100 C₈ (#60755-50G) производства фирмы Sigma Aldrich. Модифицирование было проведено на химическом факультете МГУ.

Модификация проводилась по следующей методике. Образец помещали в ампулу и добавляли N-триметилсилилморфолин в таком количестве, чтобы он заполнил все поры и межгранульное пространство. Далее ампулу отпаивали и прогревали 24 ч при температуре 120°C. Затем порошок три раза промывали смесью метанола и уксусной кислоты (в соотношении 3 : 1). Потом промывали метанолом и сушили на воздухе.

Таблица 1. Характеристики нанопористых сред

Нанопористая среда	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$S_{\text{пор}}$, м ² /г	$\langle r \rangle$, нм
Fluka100	0.76	367	4.7
Fluka100C ₈	0.61	326	3.8
Fluka100C ₈ + C ₁	0.54	263	3.8

Предварительно было проведено исследование нанопористых сред методом низкотемпературной сорбции азота. Экспериментальные данные были получены на установке Autosorb IQ (Quantachrome Instruments, США). Изотермы сорбции азота для Fluka 100 (образец Fluka 100 C₈ был отожжен при температуре 500°C с продувкой воздухом), Fluka 100 C₈ и Fluka 100 C₈ + C₁ (с дополнительным химическим модифицированием) представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что каждый этап модифицирования приводит к уменьшению доступного для сорбции объема пор. Согласно полученным экспериментальным данным были рассчитаны характеристики нанопористых сред: удельный объем пор $V_{\text{пор}}$ в соответствии с моделью ВЖН, удельная площадь поверхности $S_{\text{пор}}$ в соответствии с моделью БЭТ, размер пор $\langle r \rangle$ согласно модели ВЖН [20]. Результаты представлены в табл. 1.

Анализируя представленные результаты в табл. 1, можно говорить об изменениях характеристик нанопористых сред, связанных с химическим модифицированием поверхности. При увеличении количества модификатора на поверхности наблюдается уменьшение удельного объема пор и площади поверхности. На рис. 2 представлены функции распределения пор по размерам для рассматриваемых нанопористых сред. Результаты получены из экспериментальных данных десорбции в соответствии с моделью ВЖН.

Из рис. 2 следует, что модифицированные образцы Fluka 100 C₈ и Fluka 100 C₈ + C₁ имеют схожее распределение пор по размерам. Среднее значение размера пор совпадает, изменение наблюдается в высоте пика. Таким образом, дополнительное химическое модифицирование поверхности не внесло значительных изменений (изменение среднего радиуса) в структуру. Что касается изменений относительно исходного образца Fluka 100, то для Fluka 100 C₈ и Fluka 100 C₈ + C₁ наблюдается уменьшение среднего размера пор.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Было проведено исследование эффекта невытекания несмачивающей жидкости из пространства пор на системе Fluka 100 C₈ + C₁–вода при изменяемых параметрах: температуре и времени релаксации. Также было выполнено сравнение полученных результатов с результатами для системы Fluka 100 C₈–вода, представленными в работе [19]. Для исследований использовали экспериментальный стенд, описанный в работе [16]. Изучаемая нанопористая среда помещалась в

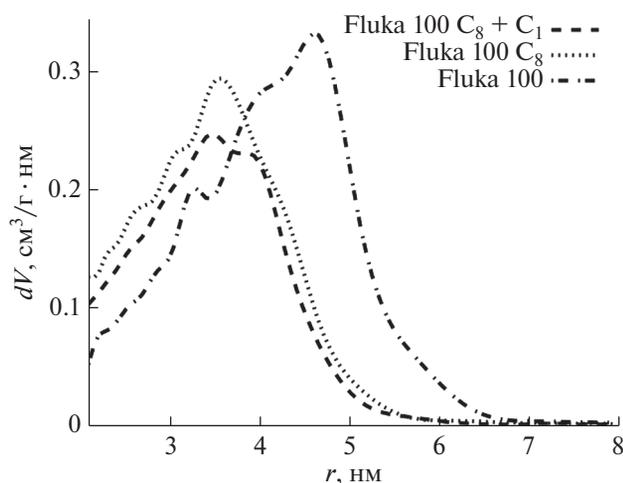


Рис. 2. Распределения пор по размерам для нанопористых сред: Fluka 100 $\text{C}_8 + \text{C}_1$, Fluka 100 C_8 , Fluka 100.

экспериментальную ячейку. Свободный объем полностью заполнялся несмачивающей жидкостью. Система выдерживалась при постоянной температуре с помощью термостата (1–1.5 ч). При увеличении избыточного давления в системе наблюдалось заполнение нанопористой среды несмачивающей жидкостью. На рис. 3 представлены экспериментальные результаты изменения внутреннего объема от избыточного давления в системах Fluka 100 $\text{C}_8 + \text{C}_1$ -вода и Fluka 100 C_8 -вода при температуре 40°C.

Из рис. 3 видно, что жидкость проникает в пространство пор при увеличении избыточного давления в обоих случаях и при одинаковом давлении. При повторном заполнении наблюдается невытекание части жидкости из порового пространства. Стоит отметить, что в случае с системой Fluka 100 $\text{C}_8 + \text{C}_1$ -вода объем вытекшей жидкости больше (~50% от заполненного объема), чем в системе Fluka 100 C_8 -вода.

Были также проведены исследования системы Fluka 100 $\text{C}_8 + \text{C}_1$ -вода дополнительными методиками жидкостной порометрии: методикой многочастичного заполнения и методикой исследования временной релаксации жидкости, диспергированной в нанопористой среде.

Многочастичное заполнение нанопористой среды состояло из следующих этапов. Нанопористая среда помещалась в измерительную ячейку. Ячейка полностью заполнялась несмачивающей жидкостью. Температура в системе поддерживалась с помощью термостата. Время предварительного термостатирования составляло 1–1.5 ч. Далее происходило увеличение избыточного давления в системе до того момента, пока доля

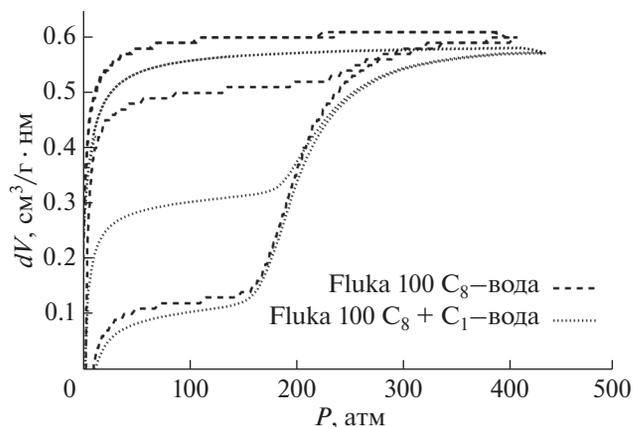


Рис. 3. Изменение объема от давления в системах Fluka 100 C_8 -вода, Fluka 100 $\text{C}_8 + \text{C}_1$ -вода при 40°C.

заполненного объема не составила ~10% от доступного объема пор для несмачивающей жидкости. Система разгружалась, и процесс повторялся с шагом ~10% от доступного объема до полного заполнения (т.е. 10, 20, 30% и т.д. до 100%). Такие измерения были проведены для системы Fluka 100 $\text{C}_8 + \text{C}_1$ -вода при температурах 20, 40, 60°C.

Временная релаксация – это еще одна дополнительная методика жидкостной порометрии, позволяющая определить количественное изменение доли невытекшей жидкости от времени. Эксперимент заключался в следующем. Исследуемый образец помещался в экспериментальную ячейку, которая затем полностью была заполнена несмачивающей жидкостью. В системе поддерживалась постоянная температура с помощью термостата с предварительным термостатированием в течение 1–1.5 ч. Далее увеличивалось избыточное давление в системе до тех пор, пока пористая среда полностью не заполнялась несмачивающей жидкостью. После полного заполнения давление сбрасывалось до атмосферного. Повторное заполнение повторялось через заданный временной промежуток. Для исследуемой системы были проведены эксперименты с временными интервалами между циклами заполнения: 1, 10, 100, 1000 и 10000 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе эксперимента методом многочастичного заполнения были получены значения доли невытекшей жидкости от доли заполненного объема для системы Fluka 100 $\text{C}_8 + \text{C}_1$ -вода. Ранее в работе [19] были получены аналогичные результаты для системы Fluka 100 C_8 -вода. Сравнительные результаты для каждой из систем представлены на рис. 4. Как видно из рис. 4, для исследуемой

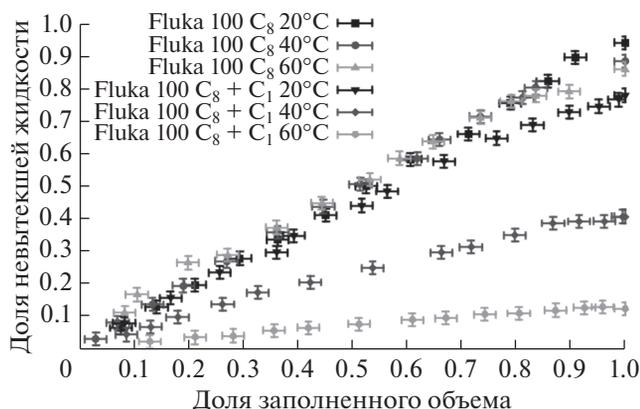


Рис. 4. Доля невытекшей жидкости от доли заполненного объема для систем Fluka 100 C₈–вода и Fluka 100 C₈ + C₁–вода при различных температурах.

системы Fluka 100 C₈ + C₁–вода при увеличении температуры наблюдается уменьшение доли невытекшей жидкости (от 80 до 10%). Также наблюдается вытекание при увеличении доли заполненного объема (~5% для каждой точки при температурах 20 и 40°C). При увеличении температуры до 60°C доля оставшейся жидкости составляет ~10% (при полностью заполненном объеме). Таким образом, часть жидкости вытекает при частичном заполнении. Из рис. 4 следует, что при увеличении температуры от 20 до 60°C, доля невытекшей жидкости уменьшается незначительно (от 98 до

84%) для системы Fluka 100C₈–вода. Вытекание воды при многочастичном заполнении коммерческого образца не наблюдается вплоть до заполнения 90% от доступного объема (сколько заполнено – столько осталось внутри порового пространства). При заполнении Fluka 100 C₈ до 90% от доступного объема не наблюдается влияние температуры, тогда как для Fluka 100 C₈ + C₁ влияние температуры наблюдается уже при заполненных 10% доступного объема.

Таким образом, дополнительное химическое модифицирование поверхности приводит к уменьшению доли невытекшей жидкости для каждой из рассматриваемых температур.

На рис. 5 показаны зависимости доли невытекшей жидкости от времени ожидания для системы Fluka 100 C₈ + C₁–вода. Результаты представлены на основе экспериментальных данных, полученных при температурах 20, 40, 60°C методом временной релаксации. Для сравнения на рис. 5 приведены результаты для системы Fluka 100 C₈–вода, полученные в работе [19].

Рассмотрим результаты для системы Fluka 100 C₈ + C₁–вода, содержащей нанопористую среду с дополнительным модифицированием. Из рис. 5 следует, что при увеличении времени ожидания доля невытекшей жидкости уменьшается для каждой из представленных температур. Например, при температуре 40°C при ожидании 10000 с наблюдается уменьшение объема невытекшей

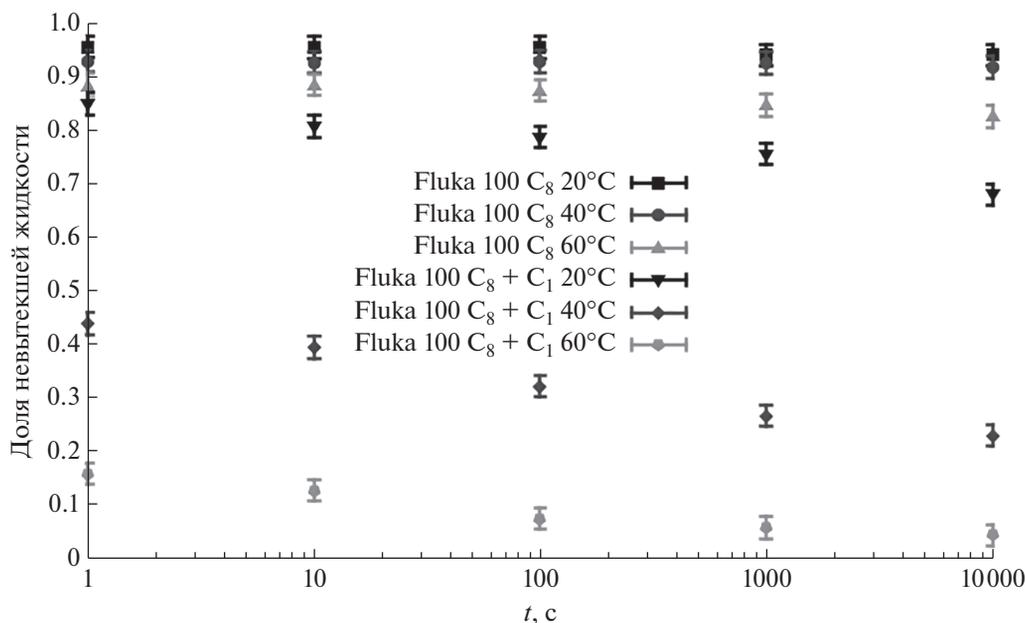


Рис. 5. Доля невытекшей жидкости от времени для систем Fluka 100 C₈–вода и Fluka 100 C₈ + C₁–вода при различных температурах.

жидкости от 43 до 22% из пространства пор Fluka 100 C₈ + C₁.

Из рис. 5 также видно, что для системы Fluka 100 C₈—вода тоже наблюдается вытекание жидкости из порового пространства. Однако, даже при максимальной температуре 60°C и времени ожидания 10000 с, доля невытекшей жидкости уменьшается от 88 до 82% (т.е. вытекает ~6%). Таким образом, дополнительное химическое модифицирование поверхности приводит к уменьшению доли невытекшей жидкости в условиях временной релаксации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в работе результаты исследования нанопористой среды Fluka 100 C₈ + C₁ с дополнительным химическим модифицированием показали, что:

1. После дополнительного модифицирования качественно распределение пор по размерам не изменяется относительно коммерческого образца Fluka 100 C₈ (средний размер пор не изменяется).

2. Дополнительное химическое модифицирование приводит к увеличению доли вытекшей жидкости для каждой из рассматриваемых температур.

3. Наблюдаемое увеличение вытекания может быть связано в соответствии с работой [16] с большей гидрофобностью поверхности, и, следовательно, с увеличением энергии поверхности раздела жидкость—твердое тело.

4. При температуре 20°C сохраняется большая (85%) доля невытекшей жидкости, а увеличение температуры до 40°C увеличивает долю вытекшего объема до 55%.

Таким образом, с помощью дополнительной химической модификации может быть реализовано управление релаксацией жидкости, диспергированной в пространстве пор за счет дополнительной гидрофобизации поверхности с сохранением структуры пористой среды.

Представленная методика может быть применена для разработки систем доставки лекарственных средств на основе нанопористой среды и несмачивающей жидкости (растворе препарата).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в центре “Физика неравновесных атомных систем и композитов” НИЯУ МИФИ при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-01140 и научного проекта № 17-08-01424.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gholami L., Tafaghodi M., Abbasi B., Daroudi M., Kazemi Oskuee // J. Cellular Physiology.* 2018. V. 234. № 2. P. 1547.
2. *Hong S.H., Larocque K., Jaunky D.B., Piekny A., Oh J.K. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 2018. V. 172. P. 608.
3. *Baeza A., Ruiz-Molina D., Vallet-Regí M. // Expert Opinion on Drug Delivery.* 2017. V. 14. № 6. P. 783.
4. *Zheng Y., Fahrenholtz C.D., Hackett C.L., Ding S., Day C.S., Dhall R., Bierbach U. // Chemistry—A European J.* 2017. V. 23. № 14. P. 3386.
5. *Coiffard L., Eroshenko V. // J. Colloid and Interface Science.* 2006. V. 300. № 1. P. 304.
6. *Vallet-Regí M., Rámila A., del Real R.P., Pérez-Pariente J. // Chem. Mater.* 2001. V. 13. P. 308.
7. *Baoxing Xu, Xi Chen, W. LuZhao C., Qiao Yu. // Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. P. 203107.
8. *Fadeev A.Y., Eroshenko V.A. // J. Colloid Interf. Sci.* 1997. V. 187. P. 275.
9. *Eroshenko V., Regis R.C., Soulard M., Patarin J. // J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 8129.
10. *Suciu C.V., Iwatsubo T., Yaguchi K., Ikenaga M. // J. Coll. and Int. Sci.* 2005. V. 283. P. 196.
11. *Борман В.Д., Белогорлов А.А., Грехов А.М., Тронин В.Н., Троян В.И., Лисичкин Г.В. // Письма в ЖТФ.* 2004. Т. 30. № 23. С. 1.
12. *Belogorlov A.A., Bortnikova S.A., Mingalev P.G. // Physics Procedia.* 2015. V. 72. P. 33.
13. *Borman V.D., Belogorlov A.A., Grekhov A.M., Tronin V.N. // Physics Letters A.* 2014. V. 378. № 1. P. 2888.
14. *Borman V.D., Belogorlov A.A., Tronin V.N. // Coll. And Surf. A: Phys. And Engin Aspects.* 2016. V. 496. P. 63.
15. *Ying Jackie Y., Mehnert Christian P., Wong Michael S. // Angew. Chem. Int. Ed.* 1999. V. 38. P. 56.
16. *Борман В.Д., Белогорлов А.А., Грехов А.М., Лисичкин Г.В., Тронин В.Н., Троян В.И. // ЖЭТФ.* 2005. Т. 127. № 2. P. 431.
17. *Han Aijie, Qiao Yu // Chemical Engineering J.* 2008. V. 141. P. 379.
18. *Borman V.D., Belogorlov A.A., Tronin V.N. // Physical Review E.* 2016. V. 93. № 2. P. 022142.
19. *Emelianova A.Yu., Bortnikova and S.A., Belogorlov A.A. // J. Physics: Conference Series.* 2018. V. 1099. P. 012025
20. *Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M. // Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density.* Springer Netherlands, 2004. P. 350.

Pore Surface Modification as a Method of Controlling the Relaxation of a Non-Wetting Liquid Dispersed in a Nanoporous Medium

S. A. Bortnikova^{1,2}, A. A. Belogorlov^{1,2,*}, P. G. Mingalev³

¹National Research Nuclear University MEPHI, Moscow, 115409 Russia

²Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Moscow, 119991 Russia

³Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: AABelogorlov@mephi.ru

The paper presents the results of the study of hydrophobized silica gel Fluka 100 C₈ + C₁ with additional chemical surface modification by a single unit alkylsilane. The material was studied by low-temperature nitrogen sorption and liquid porometry, including additional liquid porometry methods. The results of the study of the system without additional modification are also presented. All results are presented for three temperatures: 20, 40 and 60°C. It is shown that additional chemical modification allows increasing the fraction of the non-wetting liquid flowing out of pores with increasing temperature while maintaining a significant proportion of non-outflowed non-wetting liquid under normal conditions. The obtained results show that, by additional modification, it is possible to control the process of time relaxation of a non-wetting liquid in a nanoporous medium.

Keywords: nanoporous medium, non-wetting liquid, adsorption, liquid porometry, chemical modification of a surface, relaxation of a non-wetting liquid.

УДК 66.081.63

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ И ВОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН УАМ-50 И УАМ-100

© 2021 г. С. И. Лазарев^а, И. В. Хорохорина^{а, *}, Д. С. Лазарев^а,
М. И. Михайлин^а, А. А. Арзамасцев^а

^аТамбовский государственный технический университет, Тамбов, 392000 Россия

*e-mail: kotelnikovirina@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.09.2020 г.

После доработки 25.12.2020 г.

Принята к публикации 30.12.2020 г.

Проведены рентгенодифрактометрические, электронно-микроскопические и кинетические исследования поверхностных слоев ультрафильтрационных мембран УАМ-50 и УАМ-100. Рентгенодифрактометрические измерения кристалличности проводились в области больших углов 2θ от 2° до 40° на дифрактометре ДРОН-3 при использовании современных методов компьютерной обработки экспериментальных данных. Сравнительный анализ рентгенодифрактограмм позволил отметить совпадение углов дифракции для рабочего и воздушно сухого образцов ультрафильтрационных мембран, при этом образцы мембран имеют ярко выраженные три максимума, расположенные примерно в диапазоне углов от 17.50° до 25.60° . Кристалличность для воздушно сухих образцов составила у мембран УАМ-50 – 68% и УАМ-100 – 74%, а для рабочих образцов мембран УАМ-50 – 32% и УАМ-100 – 41%. Исследования поверхности дренажных слоев ультрафильтрационных мембран УАМ-50 и УАМ-100 проводили методом растровой электронной микроскопии. Показано, что толщина активного слоя мембраны УАМ-50 составляет 27 нм, а у мембраны УАМ-100 имеет значение 15 нм. На поверхности активного слоя мембраны видны поры разных диаметров. Для мембраны УАМ-50 это поры размером от 2.5 до 40 нм, для мембраны УАМ-100 – от 10 до 40 нм. Кинетические исследования ультрафильтрационных мембран подтвердили, что мембраны имеют асимметричную структуру пор. Небольшие поры задерживают молекулы-загрязнители, в то время как большие поры мембраны позволяют пермеату быстро проникать к более открытому пермеатному носителю, то есть к очищенному раствору. Установлено, что водопроницаемость на рабочей мембране с ростом трансмембранного давления возрастает за счет повышения движущей силы процесса и перестройки кристаллической структуры (уменьшения размеров кристаллов в рабочем образце мембраны) и снижения кристалличности мембран.

Ключевые слова: водопроницаемость, кристалличность, рентгенодифрактометрия, активный слой, поры, ультрафильтрационная мембрана.

DOI: 10.31857/S102809602106011X

ВВЕДЕНИЕ

Водопроницаемость – величина, которая определяет качество мембранного процесса разделения растворов, зависит от структурных и кинетических характеристик мембран, а также их физико-химических свойств. Водопроницаемость является важным параметром для исследования кинетики процесса разделения промышленных растворов и сточных вод и изучения структурных превращений, происходящих в полупроницаемых пленках. Связь кристалличности с проницаемостью веществ приведена в работе [1], авторы которой предполагают, что мембрана состоит из кристаллических и аморфных областей. Причем растворитель (вода) и растворенные ве-

щества проникают через аморфные, а не через кристаллические области. Дальнейшие исследования кристалличности мембран с использованием методов рентгенодифракции, электронной микроскопии и термического анализа были приведены в статье [2]. Результаты исследований выявили, что полупроницаемые мембраны обладают более равномерным распределением пор по размерам, имеют высокую степень кристалличности и лучшую стойкость к температуре по сравнению с монолитными пленками из целлюлозного материала. Исследованию кристалличности наноматериалов посвящена работа [3], где авторы методами рентгенографии, просвечивающей и растровой электронной микроскопии изучали образование нанокристаллов при деформации в

аморфных сплавах на основе алюминия, железа, кобальта. Образованию нанокристаллов способствует наличие большого количества пересекающихся полос сдвига, а также повышение температуры материала в области полосы сдвига при интенсивной пластической деформации. В работе [4] методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) определены различия в микроструктуре поверхности и объеме образцов мембран, возникающие после длительной эксплуатации в электродиализных аппаратах различного типа. Отмечен рост влагосодержания и диффузионной проницаемости на фоне потери обменной емкости и селективности мембран. Авторы статьи [5] методом РЭМ выполнили исследования микрофильтрационных мембран, у которых изучалось влагосодержание, гидравлическое сопротивление, производительность по чистой воде и уплотнение. Проанализировано влияние состава полимера и концентраций добавок на вышеуказанные параметры, проведено сравнение результатов. Авторами [6] методами РЭМ и атомной силовой микроскопии (АСМ) исследована морфология поверхности ионообменных мембран. Установлены различия в структуре поверхности гомогенных и гетерогенных мембран, коммерческих образцов после химического кондиционирования, а также подвергшихся эксплуатации при высокоинтенсивных токовых режимах. Определены микропрофили, размер и доля проводящих участков поверхности гетерогенных мембран.

Исследованию эксплуатационных свойств мембран посвящена работа [7], где авторы исследовали степень набухания первапорационных мембран. Высказано и экспериментально проверено утверждение, что механически напряженное состояние первапорационных мембран в экспериментальных установках зависит от их площади. Это обстоятельство может приводить к различным значениям плотности потоков пермеата (очищенного раствора). В качестве мембран использовали пленки из полиэтилентерефталата, ароматических сульфонатсодержащих полиамидов и хитозана. В статье [8] успешно получены новые двухслойные мембраны. Данные РЭМ мембран показали, что оба слоя являются однородными и хорошо внутренне сросшимися. Слои в структуре “сэндвич” имели одинаковую толщину 3–4 мкм и хорошую водопроницаемость, тогда как толщина каждого исходного затравочного слоя была различной. Затравочный слой был намного тоньше, чем затравочный слой силикалита-1. Методом рентгенографии показано, что оба слоя сосуществуют в двухслойной мембране. В работе [9] готовили мембраны из поли-2,6-диметил-1,4-оксифенилена, используя трихлорметилен как растворитель, при температурах испарения 25°–65°. Мембраны характеризовали электронным спиновым резонансом, атомной

силовой микроскопией и скоростью газопроницаемости. Установлено повышение эффективности газопроницаемости мембран, изготовленных при повышенных температурах. В работе [10] исследовались водопроницаемость и селективность однородных гибридных мембран. Измерения водопроницаемости показали, что эффективным размером пор можно управлять в диапазоне от 20 до 5 нм. Наблюдаемая селективная проницаемость почти идентична теоретической, получаемой при допущении о преобладании кнудсеновской диффузии). Свойства гибридных мембран исследовались с помощью методов РЭМ, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а также методом дифракции рентгеновских лучей.

Подводя итог в анализе работ, хочется остановиться на работе [11], где авторами выполнен большой обзор и рассмотрены последние научные достижения в области исследования структурных и транспортных характеристик, а также моделирования процессов в перфторированных сульфокислотных мембранах (PFSA). В обзоре рассмотрены проблемы, вытекающие из корреляции различных физических (например, механических) и транспортных факторов, свойств с морфологией и структурой мембраны. Здесь же анализируются темы, которые представляют в последнее время интерес, такие как корреляции структуры/транспорта и моделирование.

Хочется отметить, что в качестве объекта исследования необходимо выбирать мембраны, широко используемые в производственной практике, эксплуатирующиеся при низком трансмембранном давлении и имеющие высокую производительность (водопроницаемость) по пермеату. Выполненный анализ работ [1–11] по исследованиям структурных и транспортных характеристик поверхностных слоев мембран позволили оценить зависимость транспортных параметров от структурных характеристик поверхностных слоев мембран.

Целью данной работы является исследование влияния кристалличности на водопроницаемость поверхностных слоев низконапорных и высокопроизводительных по пермеату ультрафильтрационных мембран марки УАМ-50 и УАМ-100 рентгенодифрактометрическим, микроскопическим и кинетическим методами.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Провести рентгенодифрактометрические исследования кристалличности ультрафильтрационных мембран УАМ-50 и УАМ-100. Выполнить сравнительный анализ рентгенограмм воздушно-сухих и рабочих образцов ультрафильтрационных мембран УАМ-50 и УАМ-100 и рассчитать кристалличность и размеры кристаллов.

Таблица 1. Характеристика ультрафильтрационных мембран

Марка мембраны	УАМ-50	УАМ-100
Коэффициент задержания, %	98.5	95
Трансмембранное давление, МПа	0.15	0.15
Мин. удельный выходной поток по воде, мл/см ² · мин	0.002	0.01
Материал активного слоя	Ацетатцеллюлоза	Ацетатцеллюлоза
Дренажный материал мембраны	Нейлон тканый	Нейлон валяльный
Толщина дренажного слоя, нм	110000	80000
Объем пор, см ³ /г (cc/g)	0.037	0.128
Площадь поверхности, мл/г	10.394	19.327
Размер пор, нм	3.169	10.681

2. Методом растровой электронной микроскопии исследовать асимметричную структуру пор и толщины активного слоя для ультрафильтрационных мембран УАМ-50 и УАМ-100.

3. Экспериментально исследовать водопроницаемость ультрафильтрационных мембран УАМ-50 и УАМ-100. Получить зависимости водопроницаемостей от действия трансмембранного давления и проанализировать кривые с позиций влияния кристалличности на проницаемость мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Паспортные характеристики ультрафильтрационных мембран марок УАМ-50 и УАМ-100 представлены в табл. 1 [12]. Для исследования изменений кристалличности были проведены рентгеновские исследования образцов УАМ-50 и УАМ-100 воздушно сухих и рабочих (после эксплуатации). Рентгенограммы регистрировались на модернизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с медным антикатодом при напряжении 30 кВ и силе тока 20 мА (фильтр Ni). Длина волны рентгеновского излучения $\lambda \approx 0.15$ нм.

Кристалличность (РСК, %) рассчитывалась из соотношения между площадью под кристаллическими рефлексами и общей площадью под всей кривой рентгеновского рассеяния по формуле [13]

$$\text{РСК} = 100\% \times \frac{\sum (S_{\text{кр}1} + S_{\text{кр}2} + S_{\text{кр}3} + S_{\text{кр}4} + S_{\text{кр}5} + S_{\text{кр}6})}{\sum (S_{\text{кр}1} + S_{\text{кр}2} + S_{\text{кр}3} + S_{\text{кр}4} + S_{\text{кр}5} + S_{\text{кр}6} + S_{\text{ам}})} \quad (1)$$

где РСК – кристалличность, S – площадь кристаллических областей.

Размеры кристаллитов определяли по уравнению Селякова–Шеррера [14]:

$$L_{\text{окр}} = \frac{\lambda}{\beta \cos \frac{2\theta}{2}} \quad (2)$$

где $L_{\text{окр}}$ – размеры кристаллов, 2θ – угол дифракции, λ – длина волны рентгеновского излучения, β – полуширина пика.

Подготовка образцов для исследования асимметричной структуры пор и толщины активного слоя мембран УАМ-50 и УАМ-100 методом РЭМ с применением прибора SUPRA 60VP фирмы CarlZeiss проводилась в следующей последовательности. Небольшой кусочек мембраны отрезался и закреплялся на токопроводящем двустороннем скотче, фиксируемом на алюминиевом столике для образцов. При исследовании среза мембраны, образец закреплялся в вертикальные тиски.

Эксперименты по исследованию водопроницаемости ультрафильтрационных мембран проводились на установке и по методике, описанной в работе [15]. Трансмембранное давление над мембранной является движущей силой процесса ультрафильтрационного разделения. Коэффициент водопроницаемости мембраны связан с движущей силой процесса разделения следующим уравнением:

$$\alpha = G/P, \quad (3)$$

где G – удельная производительность, м³/м² · с; P – трансмембранное давление, МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 показаны рентгенограммы для ультрафильтрационных мембран УАМ-50 и УАМ-100. Основываясь на рентгенограммах, представленных на рисунках, мы можем предположить, что мембраны имеют ярко выраженные три максимума, расположенные примерно в диапазоне углов от 17.50° до 25.60°, которые характерны для ацетатцеллюлозных композиционных материалов [16, 17]. Особенностью рентгеновских спектров является однотипность положения и существенное перераспределение интенсивности рефлексов для воздушно сухих и рабочих образ-

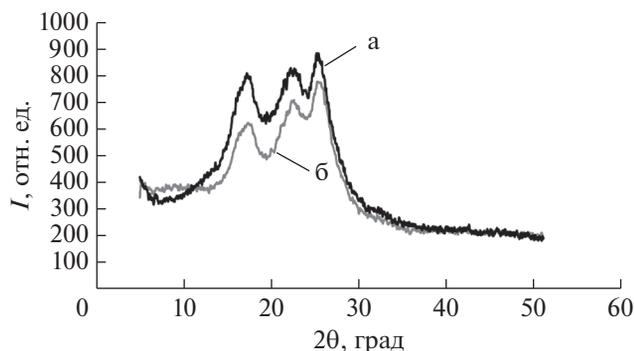


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов ультрафильтрационных мембран УАМ-50: а – воздушно сухого; б – отработанного в растворе анионных ПАВ.

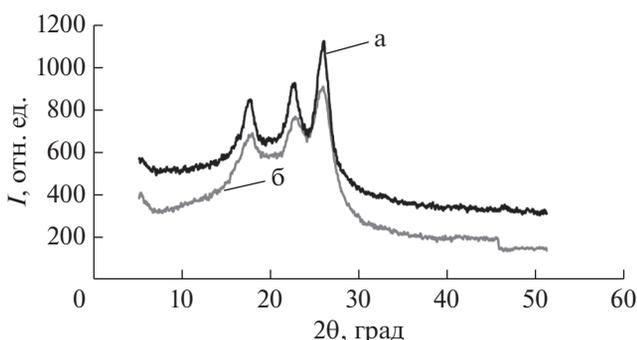


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов ультрафильтрационных мембран УАМ-100: а – воздушно сухого; б – отработанного в растворе анионных ПАВ.

цов в интервале углов рассеяния 2θ от 7° до 35° и проявление диффузного гало в районе $2\theta = 35^\circ - 55^\circ$ для рабочих образцов. Приведенные на рис. 1 и 2 данные (при их сравнении с литературными) указывают на однотипный набор дифракционных рефлексов при углах $2\theta = 17.50^\circ, 22.30^\circ, 25.60^\circ$

для обоих образцов мембран, что соотносится с кристаллическими рефлексами пленок, сформированных из полиамидных волокон (нейлон) [18].

Значения степени кристалличности при воздействии трансмембранного давления на рабочие образцы ультрафильтрационных мембран приведено в табл. 2. Следует отметить, что с воздействием трансмембранного давления кристалличность снижается практически в два раза, при этом размеры кристаллов для мембраны УАМ-50 уменьшаются с 2.6 до 2.1 нм, для мембраны УАМ-100 – с 2.9 до 2.4 нм в кристаллической решетке мембран. Так, кристалличность для воздушносухих образцов мембран УАМ-50 составляет 68%, для УАМ-100 – 74%, а для рабочих образцов мембран снижается: для УАМ-50 до 32% и для УАМ-100 до 41% (табл. 2). Различия в рентгенограммах, приведенных на рис. 1, 2 для мембран УАМ-50 и УАМ-100, можно связать с толщиной активного слоя (толщина активного слоя равна 27 нм для УАМ-50 и 15 нм для УАМ-100) и технологией изготовления дренажного слоя (основа дренажного слоя у мембраны УАМ-50 тканевая, а у мембраны УАМ-100 – валяльная).

Результаты исследований морфологии мембран методом РЭМ представлены на рис. 3–5. Из РЭМ-изображений следует, что на поверхности мембраны видны поры разных диаметров. Для мембраны УАМ-50 это поры размером от 2.5 до 40 нм, для мембраны УАМ-100 – от 10 до 40 нм. Следует отметить, что толщина активного слоя мембран УАМ-50 и УАМ-100 различна. Так активный слой мембраны УАМ-50 имеет толщину 27 нм, а толщина активного слоя у мембраны УАМ-100 составляет 15 нм.

Схематическое изображение активного слоя мембраны и подложки приведено на рис. 6. Можно отметить, что активный слой ультрафильтрационных мембран имеет ассиметричную структуру пор. Активный слой мембраны можно разделить на две составляющие: селективный слой с

Таблица 2. Структурные микропараметры исходных и рабочих образцов ультрафильтрационных мембран типа УПМ-50, УПМ-100

Тип мембраны	Структурные параметры	Исходный образец		Рабочий образец	
		$2\theta_1$	$2\theta_3$	$2\theta_1$	$2\theta_3$
УАМ-50	2θ , град	17.04	25.19	17.53	25.95
	I , %	11	9	15	31
	$L_{окр}$, нм	2.6	3.2	2.1	2.8
	РСК, %	68		32	
УАМ-100	2θ , град	17.34	25.82	18.35	26.38
	I , %	6	16	3	15
	$L_{окр}$, нм	2.9	4.1	2.4	3.8
	РСК, %	74		41	

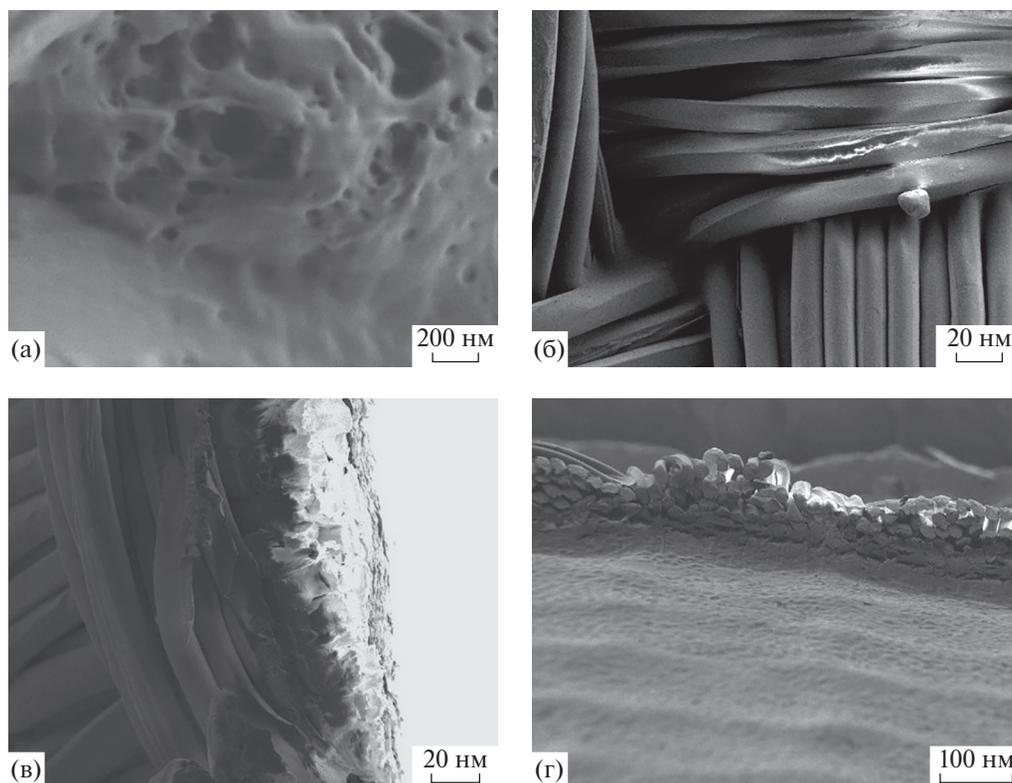


Рис. 3. РЭМ-изображение мембраны УАМ-50: а – поверхность мембраны (ее активный слой); б – поверхность подложки, для данной мембраны – нейлон тканевого типа; в – срез мембраны; г – срез мембраны, где видны границы активного слоя и подложки.

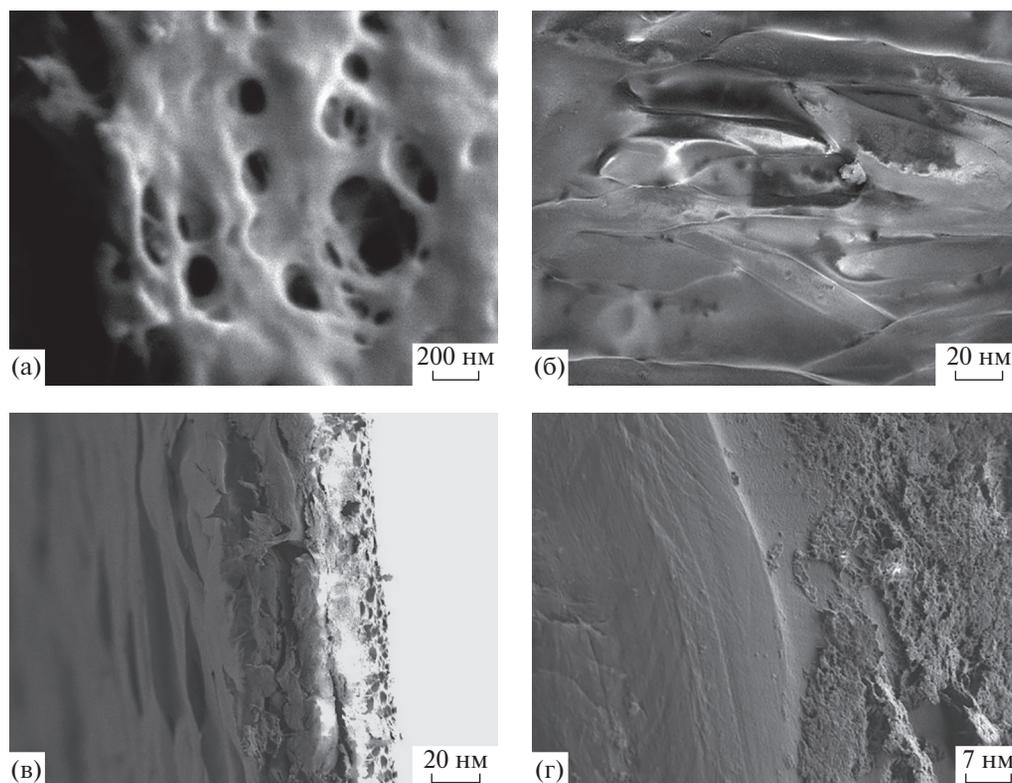


Рис. 4. РЭМ-изображение мембраны УАМ-100: а – поверхность мембраны (ее активный слой); б – поверхность подложки, для данной мембраны – нейлон тканевого типа; в – срез мембраны; г – срез мембраны, где мы видим границы активного слоя и подложки.

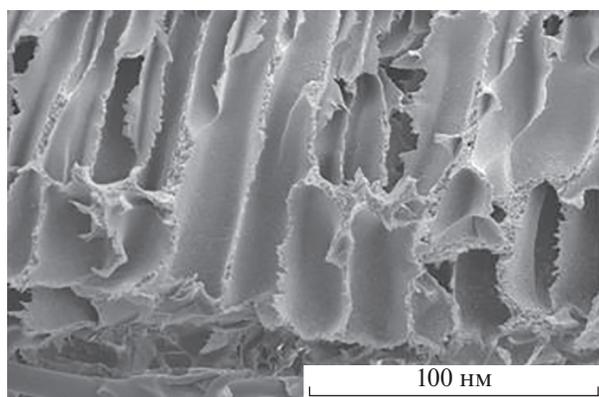


Рис. 5. РЭМ-изображение среза активной мембраны УАМ.

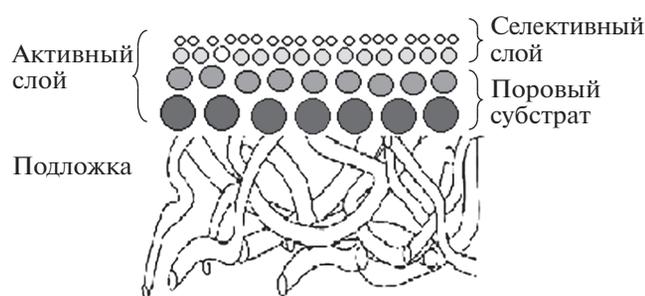


Рис. 6. Схематическое изображение активного слоя ультрафильтрационной ацетатцеллюлозной мембраны.

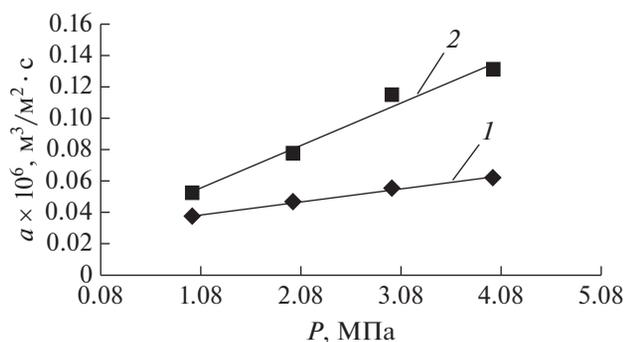


Рис. 7. Зависимость водопрооницаемости от трансмембранного давления для ультрафильтрационных ацетатцеллюлозных мембран: 1 – УАМ-50 и 2 – УАМ-100.

малым размером пор и поровый субстрат, в котором поры увеличиваются в диаметре по мере приближения их к подложке [19, 20].

На рис. 7 представлена зависимость водопрооницаемости ультрафильтрационных мембран от трансмембранного давления. Исходя из полученных данных видно, что водопрооницаемость мембран увеличивается с ростом трансмембранного давления, вероятнее всего происходят структур-

ные превращения, то есть уменьшается кристалличность при повышении движущей силы процесса. Следует отметить, что водопрооницаемость на мембране УАМ-100 выше, чем на мембране УАМ-50, так как размер пор мембраны УАМ-100 и общая пористость больше, чем у мембраны УАМ-50.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рентгенодифрактометрическими, электронно-микроскопическими и кинетическими исследованиями установлено, что в результате воздействия трансмембранного давления на рабочие образцы ультрафильтрационных мембран УАМ-50 и УАМ-100 происходят структурные превращения, в результате которых снижается кристалличность в два раза, уменьшаются размеры кристаллов в кристаллической решетке, что по кинетическим зависимостям приводит к увеличению водопрооницаемости. Анализ данных электронной микроскопии позволяет сделать вывод, что активный слой ультрафильтрационных мембран имеет ассиметричную структуру пор и его можно разделить на две составляющие: селективный слой с малым размером пор и поровый субстрат, в котором поры увеличиваются в диаметре по мере приближения их к подложке, имеющей для мембраны УАМ-50 тканевую основу, а для мембраны УАМ-100 валяльную основу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sourirajan S. // Pure and Applied Chemistry. 1978. V. 50. P. 593.
2. Корольков И.В., Машенцева А.А., Гювен О., Здоровец М.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 6. С. 414. <https://doi.org/10.1134/S2218117217060062>
3. Абросимова Г.Е., Аронин А.С. // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 5. С. 91. <https://doi.org/10.7868/S0207352818050116>
4. Васильева В.И., Акберова Э.М., Голева Е.А., Яцев А.М., Цхай А.А. // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 4. С. 49. <https://doi.org/10.7868/S0207352817040199>
5. Latha C.S., Shanthanalakshmi D., Mohan D., Balu K., Kumarasamy M. // J. Appl. Polym. Sci. 2005. V. 97. № 3. P. 1307.
6. Васильева В.И., Битюцкая Л.А., Зайченко Н.А., Гречкина М.В., Ботова Т.С., Агапов Б.Л. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. № 2. С. 260.
7. Агеев Е.П., Матушкина Н.Н., Вихорева Г.А., Федотов Ю.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 1. С. 55.
8. Zhang X., Liu H., Yeung K.L. // J. Phys. and Chem. Solids. 2005. V. 66. № 6. P. 1034.

9. *Khulbe K.C., Hamad F., Feng C., Matsuura T., Gumi T., Palet C.* // *Separ. and Purif. Technol.* 2004. V. 36. № 1. P. 53.
10. *Yoo S., Ford D.M., Shantz D.F.* // *Langmuir.* 2006. V. 22. № 4. P. 1839.
11. *Kusoglu A., Weber A.Z.* // *Chem. Rev.* 2017. № 117(3). P. 987.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159>
12. Мембраны и фильтрующие элементы. Владипор [Электронный ресурс]. URL: <http://www.vladipor.ru/> Дата обращения: 13.09.2020.
13. *Иоелович М.Я., Веверис Г.П.* // *Химия древесины.* 1987. № 5. С. 75.
14. *Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В.* // *Химия древесины и синтетических полимеров. Учебник для вузов.* СПб.: СПбЛТА, 1999. 628 с.
15. *Хорохорина И.В., Лазарев С.И., Головин Ю.М., Ковалев С.В., Кузнецов М.А.* // *Вестник технологическо-*
го университета. 2019. Т. 22. № 4. С. 95.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206307.6117>
16. *Стовбун С.В., Скоблин А.А.* // *Вестник МГУ.* 2012. Т. 3. № 4. С. 3.
17. *Lazarev S.I., Golovina Yu.M., Levina A.A.* // *Russian J. Physical Chemistry A.* 2019. V. 93. № 6. P. 985.
18. *Gregorio R.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 100. P. 3272.
19. *Choi Y.-J., Park J.-M., Yeon K.-H., Moon S.-H.* // *J. Membr. Sci.* 2005. V. 250. № 1–2. P. 295.
20. *Лазарев С.И., Ковалева О.А., Головин Ю.М., Рыжкин В.Ю.* // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2018. Т. 18. № 1. С. 83.
21. *Брык М.Т., Цапюк Е.А.* *Ультрафильтрация.* Киев: Наукова думка, 1989. 288 с.
22. *Lazarev S.I., Golovin Yu.M., Khorokhorina I.V., Lazarev D.S.* // *Russian J. Physical Chemistry A.* 2020. V. 94. № 9. P. 1914.

Research of Crystallinity and Waterproof of Surface Ultrafilter Layers Membranes UAM-50 and UAM-100

S. I. Lazarev¹, I. V. Khorokhorina^{1,*}, D. S. Lazarev¹, M. I. Mikhailin¹, A. A. Arzamastsev¹

¹*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Tambov State Technical University", Tambov, 392000 Russia*

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

X-ray diffractometric, microscopic and kinetic studies of the surface layers of UAM-50 and UAM-100 ultrafiltration membranes were carried out. X-ray diffractometric measurements of crystallinity were carried out in the region of large angles 2θ from 2° to 40° on a DRON-3 diffractometer, using modern methods of computer processing of experimental data. Comparative analysis of X-ray diffraction patterns made it possible to note the coincidence of the diffraction angles for the studied samples of air-dry and working samples of ultrafiltration membranes, as well as that the membrane samples have pronounced three maxima located approximately in the range of angles from 17.50° to 25.60° . Crystallinity for air-dry samples was 68% for UAM-50 and UAM-100 – 74%, and for working samples of UAM-50 – 32% and UAM-100 – 41%, respectively. The surface of the drainage layers of the UAM-50 and UAM-100 ultrafiltration membranes was studied using a SUPRA 60VP scanning electron microscope (CarlZeiss) and an AUTOSORB – iQ-C. Studies have shown that the thickness of the active layer of the UAM-50 membrane is 27 nm, while that of the UAM-100 membrane is 15 nm. On the surface of the active layer of the membrane, pores of different diameters are visible. For the UAM-50 membrane, these are pores ranging in size from 2.5 to 40 nm, for the UAM-100 membrane, from 10 to 40 nm. Kinetic studies of ultrafiltration membranes have confirmed that the membranes are likely to have an asymmetric pore structure. Small pores trap contaminant molecules, while large pores in the membrane allow the permeate to quickly permeate into a more open permeate carrier, i.e. a purified solution. It was found that the water permeability on the working membrane increases with an increase in the transmembrane pressure due to an increase in the driving force of the process and restructuring of the crystal structure (a decrease in the size of crystals in the working sample of the membrane) and a decrease in the crystallinity of the membranes.

Keywords: water permeability, crystallinity, X-ray diffractometry, active layer, pores, ultrafiltration membrane.

УДК 541.183:621.315.592.4

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ СИСТЕМЫ GaSb–ZnTe. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ИЗМЕНЕНИЯ

© 2021 г. И. А. Кировская^{а, *}, Л. В. Новгородцева^а, О. В. Кропотин^а, Ю. И. Матяш^б

^аОмский государственный технический университет, Омск, 644050 Россия

^бОмский государственный университет путей сообщения, Омск, 644046 Россия

*e-mail: kirovskaya@omgtu.ru

Поступила в редакцию 24.07.2020 г.

После доработки 21.10.2020 г.

Принята к публикации 25.10.2020 г.

На основе анализа и обобщения результатов исследований поверхностных свойств (кислотно-основных и адсорбционных) компонентов системы GaSb–ZnTe установлены закономерности их изменений с составом, которые как подчиняются правилу Вегарда (носят плавный характер), так и отклоняются от него (носят экстремальный характер). Объяснены причины появления экстремумов на диаграммах свойства–состав. Обнаружены корреляции между поверхностными и объемными свойствами, полезные не только в научном, но и в практическом аспекте. Выявлены наиболее активные адсорбенты по отношению к NH₃, CO, O₂, которые предложены для изготовления соответствующих датчиков. Показана возможность и целесообразность использования полученных результатов в полупроводниковом газовом анализе.

Ключевые слова: твердые растворы, кислотно-основные и адсорбционные свойства, закономерности и корреляции, избирательная чувствительность, активные адсорбенты, датчики.

DOI: 10.31857/S1028096021060091

ВВЕДЕНИЕ

В работе анализируются результаты исследований поверхностных свойств многокомпонентных алмазоподобных полупроводников – твердых растворов системы GaSb–ZnTe – в сравнении с исходными бинарными полупроводниками типа $A^{III}B^V$ (GaSb) и $A^{II}B^{VI}$ (ZnTe). Такие исследования актуальны. С одной стороны, они дополняют сведения о поверхностных свойствах, играющих зачастую определяющую роль в работе полупроводниковых приборов, в полупроводниковом катализе, во многих технологических процессах. С другой стороны, если бинарные полупроводники уже нашли применение в ряде областей современной техники (прежде всего, в микро- и оптоэлектронике), то многокомпонентные полупроводники (твердые растворы) еще таят в себе много неизвестного. В силу сложности внутренних процессов, сопровождающих образование твердых растворов, с изменением состава возможно не только плавное, но и, что особенно привлекательно, экстремальное изменение свойств. Так, в исследуемой системе GaSb–ZnTe катионо- и анионообразующими являются элементы различных групп периодической системы. Поэтому при образовании твердых растворов $(\text{GaSb})_x(\text{ZnTe})_{1-x}$ ато-

мы-заместители в решетке основного вещества выступают как электрически активные примеси. При легировании основного вещества с накоплением второго компонента изменяются кристаллическая решетка, физические и физико-химические свойства твердых растворов.

Задачами работы были исследования кислотно-основных и адсорбционных свойств обозначенных объектов, закономерности их изменений, избирательной чувствительности поверхностей к газам различной электронной природы, а также возможности использования изучаемых твердых растворов в полупроводниковом газовом анализе, создании для него определенного фундамента.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследований были тонкодисперсные порошки ($S_{уд} = 0.3–0.81 \text{ м}^2/\text{г}$) и тонкие пленки ($d = 20–100 \text{ нм}$) твердых растворов $(\text{GaSb})_x(\text{ZnTe})_{1-x}$ ($x = 5, 10, 15, 90, 95 \text{ моль } \%$) и исходных бинарных соединений (GaSb, ZnTe). Порошки твердых растворов получали методом изотермической диффузии, модернизированным с учетом физико-химических свойств исходных бинарных соединений, по отработанным режиму и программе

температурного нагрева [1]. Для получения пленок применяли дискретное термическое напыление в вакууме ($T_{\text{конд}} = 298 \text{ K}$, $P = 1.33 \times 10^{-4} \text{ Па}$) на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов АТ-среза [2, 3] с последующим отжигом в парах исследуемых объектов. Толщину пленок оценивали по изменению частоты пьезокварцевого резонатора, с помощью интерферометрии и исходя из условий напыления [1, 4].

О завершении синтеза, получении и структуре твердых растворов судили по результатам рентгенографических исследований в сочетании с результатами электрофизических исследований. Критериями были относительное положение и распределение по интенсивностям основных линий на дифрактограммах, зависимости от состава системы параметра решетки a , межплоскостных расстояний d_{hkl} , рентгеновской плотности ρ_r , удельной электропроводности σ .

Рентгенографические исследования выполняли при комнатной температуре на приборах ДРОН-3 ($\text{CuK}_{\alpha,\beta}$ -излучение, $\lambda = 0.154178$ и 0.139217 нм) и D8 Advance POWDER X-ray Diffractometer фирмы Bruker AXS (CuK_{α} -излучение, $\lambda = 0.154178 \text{ нм}$) в области больших углов [5, 6] с использованием позиционно-чувствительного детектора Лупхеуе, а также базы данных порошковой дифракции ICDDIPDF-2 и программы TOPAS 3.0 (Bruker) для расшифровки дифрактограмм и уточнения параметров решетки соответственно.

Удельную электропроводность определяли методом Ван дер Пау, представляющим собой видоизмененный четырехзондовый метод [7], кислотно-основные свойства поверхностей изучали методами гидролитической адсорбции (оценка рН изоэлектрического состояния – $\text{pH}_{\text{изо}}$) [8], неводного кондуктометрического титрования [9], механохимии в сочетании со спектроскопией многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) [10, 11].

При использовании метода гидролитической адсорбции находили рН среды, в которой адсорбенты-амфолиты отщепляют равные (незначительные) количества ионов H^+ и OH^- [8]. В роли таких адсорбентов выступали GaSb, ZnTe и твердые растворы с характерными изоэлектрическими точками, отвечающими минимуму растворимости. По значениям $\text{pH}_{\text{изо}}$ судили о средней силе и соотношении кислотных и основных центров.

Методом неводного кондуктометрического титрования [9] определяли электропроводность равновесной смеси (диспергированный компонент системы GaSb–ZnTe + растворитель + метилэтилкетон) при добавлении титранта (этилата калия), строили дифференциальные кривые зависимости удельной электропроводности от объ-

ема титранта, на основе которых рассчитывали концентрацию кислотных центров (для отдельных пиков и общую, в расчете на массу навески [г-экв/г]).

Особенность используемого механохимического метода в сочетании с ИК-спектроскопией МНПВО заключается в возможности работать со свежееобразованными поверхностями, следить за их поведением в выбранной реакционной среде (H_2O) по продуктам ее взаимодействия с поверхностными атомами полупроводников – компонентов изучаемой системы – и, таким образом, более четко выявлять природу активных центров, промежуточных соединений, а также возможность активации поверхностей [11].

Адсорбцию газов (NH_3 , CO , O_2) изучали методом пьезокварцевого микровзвешивания (чувствительность $1.23 \times 10^{-11} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{Гц)}$) [4] в интервалах температур 252–393 К и давлений 1.1–10.7 Па [4]. Газы-адсорбаты получали по известным методикам [12].

Воспроизводимость и точность экспериментальных данных проверяли по результатам параллельных измерений с использованием методов математической статистики и обработки результатов количественного анализа. Статистическую обработку полученных численных значений, расчет погрешностей измерений, построение и обработку графических зависимостей проводили с использованием компьютерных программ Stat-2, Microsoft Exel и Origin.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам рентгеновских исследований [13] в системе GaSb–ZnTe (при указанных составах) образуются твердые растворы замещения с кубической структурой сфалерита. В пользу этого свидетельствуют указанные выше критерии: относительное положение и распределение по интенсивностям основных линий на дифрактограммах бинарных соединений и твердых растворов, плавные кривые зависимостей от состава параметра кристаллической решетки a , межплоскостных расстояний d_{hkl} , рентгеновской плотности ρ_r и удельной электропроводности σ (табл. 1, рис. 1).

Основные результаты исследований кислотно-основных свойств поверхностей компонентов системы GaSb–ZnTe представлены на рис. 1–3. Значения рН изоэлектрического состояния поверхностей в основном укладываются в слабокислую область с переходом (применительно к ZnTe) в слабощелочную: в ряду GaSb \rightarrow $(\text{GaSb})_x(\text{ZnTe})_{1-x} \rightarrow \text{ZnTe}$ они изменяются от 6.2 до 7.7. Плавный характер изменения $\text{pH}_{\text{изо}}$ с составом дополнительно подтверждает образование в системе GaSb–ZnTe твердых растворов замещения.

В соответствии с приведенными данными логично считать ответственными за кислотно-основное состояние поверхностей, наряду с центрами Льюиса, играющими основную роль, и центры Бренстеда, на что указывают также результаты неводного кондуктометрического титрования и механохимических исследований (рис. 2, 3). Действительно, дифференциальные кривые неводного кондуктометрического титрования компонентов системы содержат по три пика, что подтверждает существование на поверхностях кислотных центров различных типов. Исходя из накопленного опыта исследования поверхностных свойств алмазоподобных полупроводников [1, 14], можно предположить, что за первые пики (рис. 2) ответственны льюисовские кислотные центры (координационно-ненасыщенные атомы), за вторые и третьи – бренстедовские (адсорбированные молекулы H_2O , группы OH^- и другие функциональные группы). Подтверждением является рост $pH_{изо}$ с увеличением содержания в системе ZnTe (рис. 1), а также рост со временем pH среды при механохимическом диспергировании, особенно теллурида цинка и твердых растворов с его избытком (рис. 3). При диспергировании в воде бинарных компонентов и твердых растворов системы GaSb–ZnTe, согласно [7, 11], возможно образование с участием координационно-ненасыщенных атомов (Sb, Te) кислот H_3SbO_4 и H_2TeO_4 на вновь

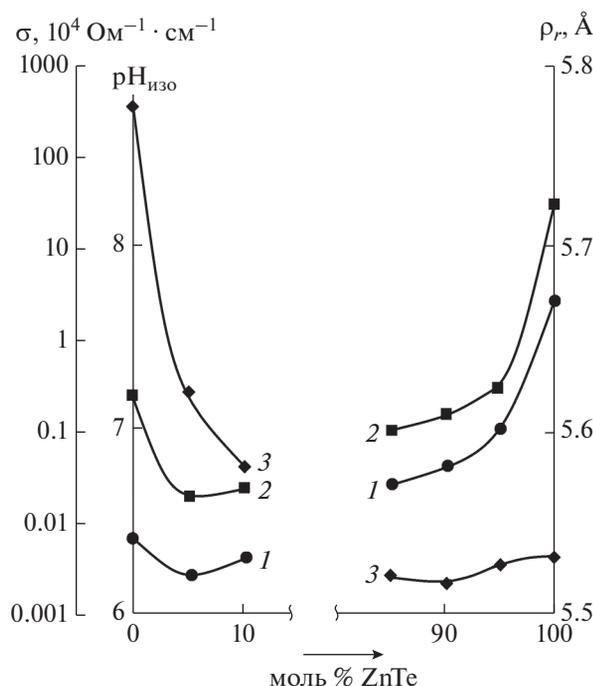


Рис. 1. Зависимости от состава компонентов системы GaSb–ZnTe: pH изоэлектрического состояния поверхностей (1); рентгеновской плотности ρ_r (2); удельной электропроводности σ (3).

Таблица 1. Параметр решетки (a), межплоскостные расстояния (d_{hkl}) и рентгеновская плотность (ρ_r) компонентов системы GaSb–ZnTe

X_{ZnTe} , (мольная доля ZnTe)	a , Å	d_{hkl} , Å	ρ_r , г/см ³
0	6.1301	1.841	5.619
0.05	6.1153	1.842	5.563
0.10	6.1145	1.847	5.566
0.85	6.1146	1.846	5.599
0.90	6.1118	1.845	5.609
0.95	6.1090	1.843	5.619
1.00	6.0850	1.825	5.721

созданных поверхностях. Они под влиянием механохимического воздействия переходят в объем с отщеплением своих остатков SbO_4^{3-} , TeO_4^{2-} и их возможным последующим гидролизом [1, 11]. Поэтому при диспергировании среда вначале подкисляется, а по истечении определенного отрезка времени (10–20 мин) подщелачивается (рис. 3).

Экспериментальные зависимости адсорбции $\alpha_p = f(T)$, $\alpha_T = f(p)$, $\alpha_T = f(t)$ при внешнем сходстве указывают на протекание химической активированной адсорбции начиная с 313, 323–343, 363 К для NH_3 , CO , O_2 соответственно (рис. 4, 5). Химическую активированную природу адсорбции в обозначенных температурных условиях подтверждают рассчитанные величины энергии активации E_α , теплоты q_α и изменения энтропии газов $-\Delta S_\alpha$ адсорбции (с поправкой для алмазоподобных полупроводников). Для различных газов и при

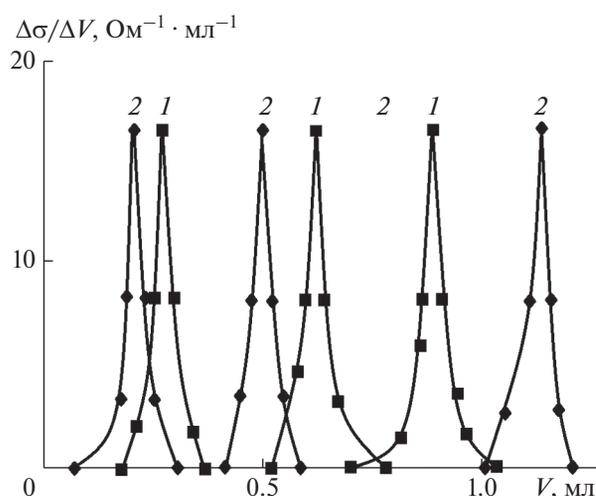


Рис. 2. Дифференциальные кривые неводного кондуктометрического титрования экспонированных на воздухе компонентов системы GaSb–ZnTe: GaSb (1); твердого раствора $(GaSb)_{0.90}(ZnTe)_{0.10}$ (2).

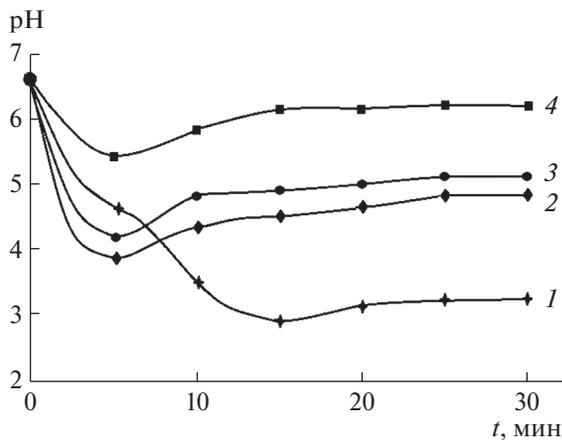


Рис. 3. Кинетические изотермы диспергирования в воде экспонированных на воздухе крупнодисперсных порошков GaSb (1), $(\text{GaSb})_{0.15}(\text{ZnTe})_{0.85}$ (2), $(\text{GaSb})_{0.10}(\text{ZnTe})_{0.90}$ (3) и ZnTe (4).

различных заполнениях поверхностей они укладываются в интервалы: $E_\alpha = 34.9\text{--}109.4$ кДж/моль, $q_\alpha = 2.1\text{--}17.6$ кДж/моль, $-\Delta S_\alpha = 38.9\text{--}74.7$ Дж/(моль · К). Рост энергии активации и уменьшение теплоты адсорбции с ростом степени заполнения поверхностей дополнительно подтверждает присутствие на них различных по силе и энергетическому состоянию активных центров, выявленное в результате исследований кислотно-основных свойств. Наиболее активным адсорбатом оказался аммиак: α_{NH_3} на порядок выше α_{CO} и α_{O_2} (рис. 4).

На основе совокупного рассмотрения результатов исследований адсорбционных и кислотно-основных свойств поверхностей компонентов системы GaSb–ZnTe, с учетом электронного строения молекул адсорбатов (NH_3 , CO , O_2) можно высказать следующие соображения о механизмах их адсорбционных взаимодействий. А именно, адсорбция NH_3 , CO протекает по донорно-акцепторному механизму с участием в качестве акцепторов преимущественно поверхностных атомов Ga, Zn, а в качестве доноров – молекул адсорбатов. Адсорбция кислорода – типичного акцептора электронов – протекает по ионно-радикальному механизму [1, 11, 14, 15].

В итоге при детальном анализе полученных результатов были выявлены интересные, научно и практически значимые закономерности, и корреляции. В ряду $\text{GaSb} \rightarrow (\text{GaSb})_x(\text{ZnTe})_{1-x} \rightarrow \text{ZnTe}$ с увеличением содержания в системе ZnTe плавно нарастают значения pH изоэлектрического состояния поверхностей ($\text{pH}_{\text{изо}}$), что свидетельствует об уменьшении силы кислотных центров и переходе их из слабокислой области в слабощелочную. С этим согласуется (что дополнительно свидетельствует об уменьшении силы кислотных центров) аналогичное “поведение” характеристик

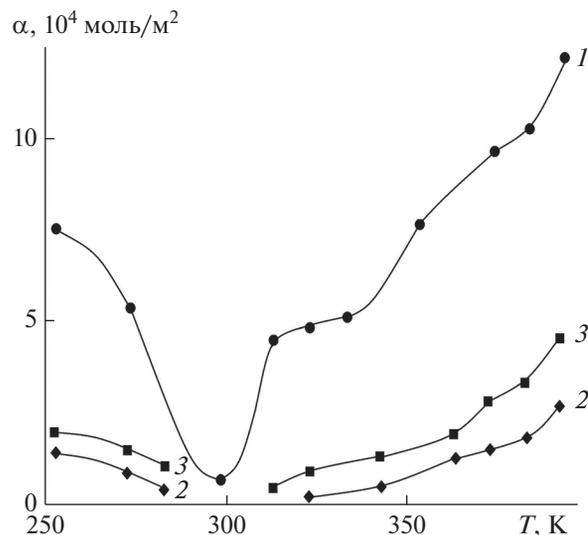


Рис. 4. Изобары адсорбции NH_3 (1), CO (2) и O_2 (3) на поверхности твердого раствора $(\text{GaSb})_{0.90}(\text{ZnTe})_{0.10}$ при $P_{\text{H}} = 8$ Па.

акцепторных свойств катионов – потенциалов ионизации (I_{Ga} , I_{Zn}), отношений заряда к радиусу ($e/r = 4/8$ для Ga и $2/4$ для Zn), а также рентгеновской плотности ρ_r (рис. 1) при переходе в системе GaSb–ZnTe от полупроводника типа $A^{III}B^V$ (GaSb) к полупроводнику типа $A^{II}B^VI$ (ZnTe).

Отмеченные тенденции уменьшения силы кислотных центров (кислотности) поверхностей компонентов системы GaSb–ZnTe с увеличением содержания в ней ZnTe (с переходом в слабощелочную область) коррелируют с результатами механохимических исследований и неводного кондуктометрического титрования. Кинетические изотермы диспергирования указали на повыше-

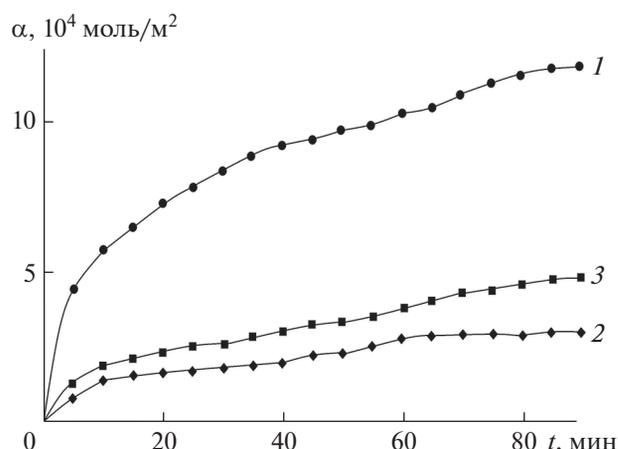


Рис. 5. Кинетические изотермы адсорбции NH_3 (1), CO (2) и O_2 (3) на поверхности твердого раствора $(\text{GaSb})_{0.90}(\text{ZnTe})_{0.10}$ при $P_{\text{H}} = 8$ Па, $T = 393$ К.

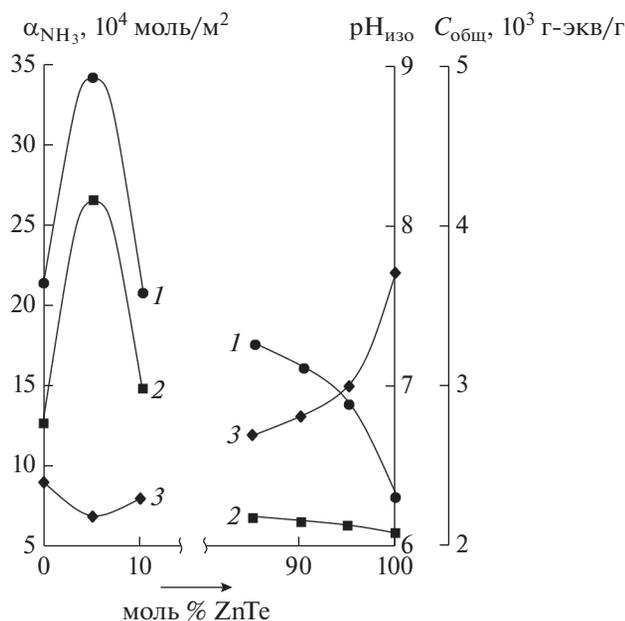


Рис. 6. Зависимости от состава компонентов системы GaSb–ZnTe: общей концентрации кислотных центров $C_{\text{общ}}$ (1); величины адсорбции аммиака α_{NH_3} (2); pH изоэлектрического состояния поверхностей – $\text{pH}_{\text{изо}}$ (3).

ние pH среды по истечении определенного промежутка времени (10–20 мин), особенно заметное при диспергировании ZnTe и твердых растворов с его избытком (рис. 3). Дифференциальные кривые неводного кондуктометрического титрования, содержащие по три пика, свидетельствуют о том, что кислотно-основное состояние поверхностей формируют не только центры Льюиса, но и центры Бренстеда, возрастания вклада которых и явилось причиной возрастания основности поверхностей и перехода из слабокислой области в слабощелочную. Это нашло отражение в зависимостях $\text{pH}_{\text{изо}} = f(x_{\text{ZnTe}})$, $\text{pH}_{\text{среды}} = f(t)$, $\Delta\sigma/\Delta V = f(V)$ (рис. 2, 3) (t – время [мин], σ – электропроводность среды $[\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}]$, V – объем титранта (этилата калия)).

Адсорбционные характеристики (величина адсорбции α , энергия активации E_α и теплота адсорбции q_α) с изменением состава системы GaSb–ZnTe изменяются экстремально (например, рис. 6). При четкой корреляции между адсорбционными характеристиками (росту α отвечает рост E_α и уменьшение q_α) наблюдается их корреляция с кислотно-основными характеристиками: максимуму $C_{\text{общ}}$ отвечает α_{max} , уменьшению $\text{pH}_{\text{изо}}$ – увеличение α (рис. 6). На корреляцию между адсорбционными и кислотно-основными характеристиками указывают рост E_α и падение q_α с ростом степени заполнения поверх-

ностей, что дополнительно подтверждает наличие на поверхностях компонентов системы различных по силе и энергетическому состоянию активных центров.

Из корреляций между $\text{pH}_{\text{изо}} = f(x_{\text{ZnTe}})$ и $\rho_r = f(x_{\text{ZnTe}})$, $\alpha = f(x_{\text{ZnTe}})$ и $\text{pH}_{\text{изо}} = f(x_{\text{ZnTe}})$ вытекает зависимость $\alpha = f(\rho_r)$, которая может быть использована при предварительной оценке чувствительности поверхностей новых материалов и, соответственно, при предварительной оценке возможностей их использования в полупроводниковом газовом анализе. Действительно, чем меньше ρ_r , тем меньше координационная насыщенность атомов, преимущественно выступающих в роли кислотных центров Льюиса и адсорбционных центров по отношению к молекулам типа NH_3 , CO , тем больше α и тем больше адсорбционная чувствительность поверхностей по отношению к соответствующему газу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексно изучены кислотно-основные и адсорбционные (по отношению к NH_3 , CO , O_2) свойства полученных твердых растворов $(\text{GaSb})_x(\text{ZnTe})_{1-x}$ и бинарных компонентов системы GaSb–ZnTe. Показаны преимущественно слабокислый характер их поверхностей с переходом в слабощелочной (применительно к ZnTe) и повышенная адсорбируемость аммиака, позволяющая ожидать аналогичное поведение и других основных газов. Высказаны соображения о происхождении и относительном вкладе активных центров.

Адсорбция газов (NH_3 , CO , O_2) в соответствии с опытными зависимостями, результатами определения значений энергии активации, теплоты и изменения энтропии адсорбции, с электронной структурой молекул адсорбатов начиная с температур 313, 323–343, 363 К (отвечающих указанным газам) имеет химическую активированную природу. Адсорбция NH_3 , CO протекает по донорно-акцепторному механизму, адсорбция кислорода – по ионно-радикальному.

Установлены закономерности изменений кислотно-основных и адсорбционных свойств с изменением состава компонентов системы GaSb–ZnTe. Они носят как плавный характер, так и экстремальный, обусловленный сложностью внутренних процессов, сопровождающих формирование твердых растворов.

Выявлены следующие серии корреляций между зависимостями: $\text{pH}_{\text{изо}} = f(x_{\text{ZnTe}})$, $\text{pH}_{\text{среды}} = f(t)$, $\Delta\sigma/\Delta V = f(V)$ (между кислотно-основными свойствами); $\alpha = f(x_{\text{ZnTe}})$, $E_\alpha = f(x_{\text{ZnTe}})$, $q_\alpha = f(x_{\text{ZnTe}})$ (между адсорбционными свойствами); $\alpha = f(x_{\text{ZnTe}})$, $C_{\text{общ}} = f(x_{\text{ZnTe}})$ и $\text{pH}_{\text{изо}} = f(x_{\text{ZnTe}})$ (между адсорбци-

онными и кислотно-основными свойствами); $pH_{\text{изо}} = f(x_{\text{ZnTe}})$, $\rho_r = f(x_{\text{ZnTe}})$ (между поверхностными и объемными свойствами). На основе корреляций между зависимостями $pH_{\text{изо}} = f(x_{\text{ZnTe}})$ и $\rho_r = f(x_{\text{ZnTe}})$, $\alpha = f(x_{\text{ZnTe}})$ и $pH_{\text{изо}} = f(x_{\text{ZnTe}})$ выявлена зависимость $\alpha = f(\rho_r)$, облегчающая поиск новых материалов для сенсоров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кировская И.А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск: СО РАН, 2015. 367 с.
2. Тонкие пленки антимонида индия. Получение, свойства применение / Ред. Касьян В.А. и др. Кишинев: Штиинца, 1989. 162 с.
3. Гладких Н.П. Структура тонких пленок. Харьков: ХНУ, 2006. 185 с.
4. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 300 с.
5. Горелик С.С., Расторгуев П.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографические и электронно-микроскопический анализ. М.: Металлургия, 1970. 107 с.
6. Смыслов Е.Ф. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 5. С. 33.
7. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. М.: Высшая школа, 1975. 203 с.
8. Майдановская Л.Г. // Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Изд-во КазССР, 1963. С. 212.
9. Крешков А.П., Быкова Л.Н., Казарян Н.А. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. М.: Химия, 1967. 192 с.
10. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 514 с.
11. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. 175 с.
12. Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А. Лабораторные методы получения чистых газов. М.: Госхимиздат, 1963. 300 с.
13. Новгородцева Л.В., Глушакова Ю.Д. Получение и идентификация твердых растворов системы GaSb–ZnTe. Матер. XI Междунар. конф. “Студент и научно-технический прогресс”. Новосибирск, 2002. С. 174.
14. Кировская И.А. Адсорбенты на основе систем типа $A^{II}B^{VI}-A^{II}B^{VI}$ – материалы для полупроводникового газового анализа. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. 267 с.
15. Кировская И.А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. 400 с.

Surface Properties of Binary and Multicomponent Semiconductors of the GaSb–ZnTe System. Regularities of Their Change

I. A. Kirovskaya^{1,*}, L. V. Novgorodtseva¹, O. V. Kropotin¹, Yu. I. Matyash²

¹Omsk State Technical University, Omsk, 644050 Russia

²Omsk State Transport University, Omsk, 644046 Russia

*e-mail: kirovskaya@omgtu.ru

Based on the analysis and generalization of the results of studies of the surface properties (acid-base and adsorption) of the components of the GaSb–ZnTe system, the regularities of their changes with composition are established, which both obey Vegard’s rule (are smooth) and deviate from it (are extreme). The reasons for the appearance of extrema in the property–composition diagrams are explained. Correlations between surface and bulk properties are found, which are useful not only in scientific but also in practical aspects. The most active adsorbents with respect to NH₃, CO, and O₂ are identified, which are proposed for the manufacture of the corresponding sensors. The possibility and feasibility of using the results obtained in semiconductor gas analysis is shown.

Keywords: solid solutions, acid-base and adsorption properties, regularities and correlations, selective sensitivity, active adsorbents, sensors.

УДК 666.3

ВЛИЯНИЕ АЭРОДИНАМИЧЕСКОЙ АБРАЗИВНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КЕРАМИКИ ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

© 2021 г. С. А. Гынгазов*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, 634050 Россия*

**e-mail: ghyngazov@tpu.ru*

Поступила в редакцию 16.10.2020 г.

После доработки 20.12.2020 г.

Принята к публикации 25.12.2020 г.

Керамика на основе частично стабилизированного диоксида циркония широко используется в стоматологии. Поверхность керамического изделия для надежного долговечного крепления перед нанесением полимерного цемента подвергают аэродинамической абразивной обработке. Механические свойства тонкого слоя керамики, подвергнутого механической обработке, во многом определяются его фазовым составом. Методом рентгенофазового анализа исследовано влияние аэродинамической абразивной обработки на фазовое состояние приповерхностных слоев частично стабилизированного диоксида циркония в зависимости от вида и условий формирования развитого микрорельефа. Установлено, что аэродинамическая абразивная обработка сопровождается изменением исходного фазового состава – появлением новой моноклинной фазы. Показано, что моноклинная фаза удаляется при термическом отжиге при температуре не менее 1000°C. В качестве альтернативы аэродинамической абразивной обработке перед нанесением полимерного цемента предлагается обработка склеиваемой поверхности сильноточным импульсным пучком низкоэнергетических электронов. Такая обработка создает развитый микрорельеф поверхности без наведения в нем моноклинной фазы.

Ключевые слова: диоксид циркония, керамика, стоматология, абразивная обработка, фазовый состав, микроструктура, импульсная электронная обработка.

DOI: 10.31857/S102809602106008X

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы являются хорошей альтернативой металлам и сплавам [1]. Их механические свойства, биосовместимость, химическая инертность обуславливают широкое применение в качестве узлов различных механизмов в технике и биоимплантов в медицине [2, 3]. Среди керамических материалов особое место занимает композиционная керамика на основе диоксида циркония [4–6]. Эта керамика применяется для изготовления газовых сенсоров, элементов катализа, инструментальной и функциональной керамики, имплантов в биомедицине и так далее. В связи с высокой эстетикой изделий циркониевую керамику широко используют в стоматологии [7, 8]. При выполнении несъемной протезной реставрации диоксид циркония закрепляют путем склеивания полимерным цементом [9]. Прочность склеивания определяется, кроме качества цемента, состоянием поверхности диоксида циркония. На практике перед нанесением клея ее

подвергают аэродинамической абразивной обработке [10, 11]. В качестве абразива используют частицы корунда размером в 40–50 мкм. Хорошо известно, что керамика на основе диоксида циркония обладает полиморфизмом [12, 13]. Он проявляется в том, что в зависимости от температуры обработки, наличия стабилизирующих добавок в циркониевой керамике можно наблюдать три фазовых состояния – моноклинную (m-фаза), тетрагональную (t-фаза) и кубическую (c-фаза) фазы. Циркониевая керамика может быть в одной из этих фаз или в комбинации с определенной пропорцией. Для получения устойчивой t-фазы в диоксид циркония вводят стабилизирующую добавку, например, оксид иттрия в количестве 3 моль %. Такая циркониевая керамика называется частично стабилизированной. Именно она широко применяется в стоматологии [13]. В виду разных свойств каждой из возможных фаз диоксида циркония свойства керамики могут сильно изменяться, что влияет на ее прочность, устойчивость к термоциклированию и воздействию вла-

ги. Все это имеет большое значение при изготовлении зубных протезов из керамики. Одним из факторов, ухудшающих качество склеивания элемента восстановленного зуба, может быть изменение фазового состояния приповерхностного слоя частично стабилизированного диоксида циркония под действием абразивной обработки. Как правило, эту возможную трансформацию не принимают во внимание при подготовке поверхности циркониевой керамики к склеиванию. Согласно [14] абразивная обработка частично стабилизированного диоксида циркония в виде шлифовки может привести к наведению в тонком приповерхностном слое моноклинной фазы. Ее присутствие на границе склеивания в виду разности коэффициентов линейного расширения м-фазы и т-фазы может сильно ухудшить качество склеивания. Таким образом, актуальным становится вопрос сохранения в приповерхностном слое изделия из циркониевой керамики исходной т-фазы при проведении абразивной обработки.

Цель настоящей работы заключалась в установлении влияния аэродинамической абразивной обработки на фазовое состояние приповерхностного слоя керамики частично стабилизированного диоксида циркония, а также в разработке способа устранения наведенных новых фаз.

МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы циркониевой керамики состава (моль %) $97\text{ZrO}_2-3\text{Y}_2\text{O}_3$ были изготовлены из коммерческого нанопорошка TZ-3Y-E (TOSOH, Япония). Порошковые компакты получали методом одноосного прессования с помощью лабораторного пресса ПГр-10. Давление прессования было 130 МПа. Спекание проводили в печи СНОЛ при температуре 1500°C в течение 2 ч. Спеченные образцы имели вид таблеток диаметром 9 мм и толщиной 4 мм. Пикнометрическую плотность ρ образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Для экспериментального исследования были отобраны образцы с $\rho = 5.95-6.0 \text{ г/см}^3$. Аэродинамическую абразивную обработку поверхности керамических образцов проводили микропорошком корунда со средним размером частиц 50 мкм в течение 30 с при давлении воздуха 4.5 бар. Шероховатость поверхности керамических образцов измеряли Профилометром 296. Стандартное отклонение составляло менее 10% от среднего значения шероховатости. Исследование фазового состава проводили методом рентгенофазового анализа (РФА). Измерения осуществляли на порошковом дифрактометре ARL X'TRA с полупроводниковым детектором Si(Li) Пельтье с использованием монохроматического излучения CuK_α в геометрии Брэгга–Брентано на

отражение. Расшифровку дифрактограмм проводили с использованием программного комплекса Powder Cell 2.4. Поверхность керамики исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью микроскопа Hitachi TM-1000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена дифрактограмма образца керамики частично стабилизированного диоксида циркония после спекания. Поверхность предварительно была подвергнута тонкой полировке с использованием алмазных паст. Из рисунка следует, что спеченная циркониевая керамика содержит только т-фазу. Исследования фазового состава по глубине показали, что в глубинных слоях имеется только одна тетрагональная фаза. После аэродинамической абразивной обработки средняя шероховатость поверхности диоксида циркония составляла 0.55 мкм. На рис. 2 представлена дифрактограмма образца, подвергнутого аэродинамической абразивной обработке. Видно, что на дифрактограмме присутствуют характерные для моноклинной фазы пики. Установлено, что эти пики исчезают, если образец подвергают дополнительно тонкой полировке с использованием алмазной пасты или без полировки отжигают при температуре 1000°C и более. То есть, в процессе аэродинамической абразивной обработки в приповерхностном слое циркониевой керамики наводится моноклинная фаза, избавиться от которой можно только, если прове-

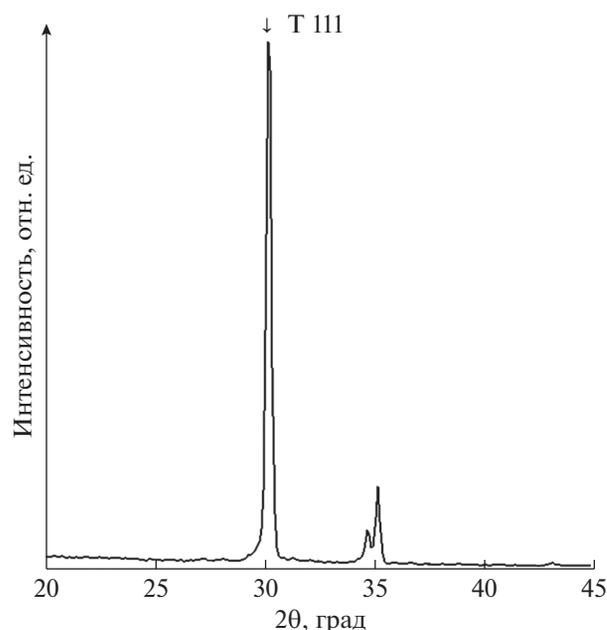


Рис. 1. Дифрактограмма образца керамики частично стабилизированного диоксида циркония после спекания.

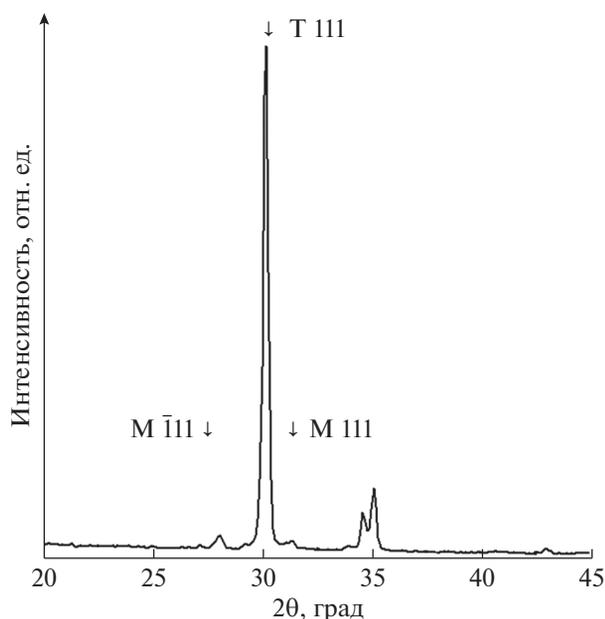


Рис. 2. Дифрактограмма образца керамики частично стабилизированного диоксида циркония после аэродинамической абразивной обработки.

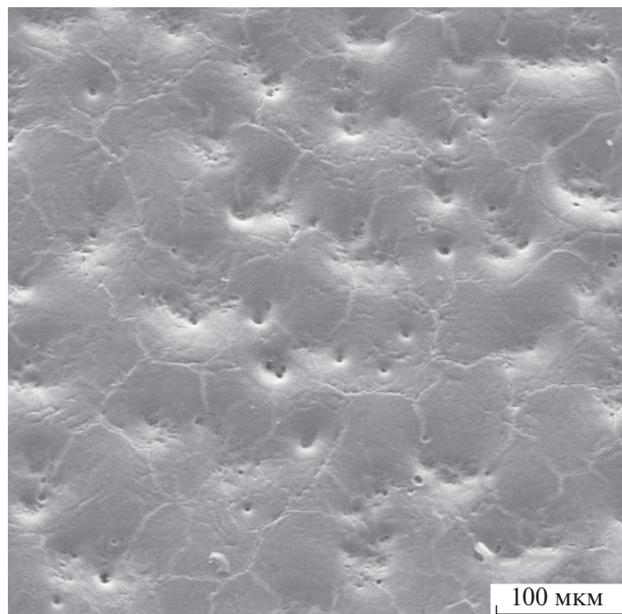


Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности образца керамики частично стабилизированного диоксида циркония после обработки сильноточным импульсным пучком низкоэнергетических электронов.

сти указанные выше действия. Полученный результат в целом совпадает с результатами, представленными в [14] для случая, когда циркониевую керамику подвергают механической шлифовке при помощи влажного абразивного порошка.

Поскольку фазовый состав изменяется только в тонком приповерхностном слое керамики в результате аэродинамической абразивной обработки, логично было предположить, что для устранения наведенной моноклинной фазы в этом слое достаточно подвергнуть его локальному перегреву при температуре выше 1000°C . Это может быть электронный или лазерный нагрев. Справедливость данного утверждения была проверена путем обработки циркониевой керамики сильноточным импульсным пучком низкоэнергетических электронов (СИПНЭ). Методология и техника данного вида обработки подробно описана в [15, 16].

РЭМ-изображение поверхности керамики после обработки СИПНЭ при ускоряющем напряжении $U = 15$ кВ, токе пучка $J = 100$ А, длительности импульса $t = 50$ мкс представлено на рис. 3. На ней видны характерные для данного вида воздействия следы оплавления и растрескивания. Согласно [15] эти дефекты обусловлены воздействием высокой температуры и возникновением больших температурных градиентов во время импульсной радиационной обработки. РФА образца со стороны воздействия СИПНЭ показал наличие только одной тетрагональной фазы. Перед обработкой кроме т-фазы в приповерхностном

слое наблюдалась м-фаза, наведенная аэродинамической абразивной обработкой. Полученные данные говорят о том, что в качестве альтернативы абразивной обработке можно использовать мощное импульсное радиационное воздействие. Такое воздействие приводит к образованию развитого микрорельефа, наличие которого даст возможность повысить прочность склеивания при использовании полимерного цемента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведены исследования влияния аэродинамической абразивной обработки на фазовый состав приповерхностных слоев изделий из циркониевой керамики стоматологического назначения. Установлено, что поверхностная абразивная обработка приводит к появлению в приповерхностном слое м-фазы. Удаление этой фазы без нарушения микрорельефа возможно при проведении отжига образцов при температуре не ниже 1000°C .

Воздействие СИПНЭ на поверхность циркониевой керамики, содержащую м-фазу, приводит к исчезновению этой фазы вследствие локального импульсного нагрева. Обработка СИПНЭ может быть рекомендована для подготовки изделий стоматологического назначения для склеивания полимерным цементом. Такая обработка придает керамической поверхности, развитый микрорельеф и гарантирует отсутствие новых наведенных фаз.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания “Наука” и гранта по Программе повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Garvie R.C., Hannink R.H., Pascoe R.T.* // Sintering Key Papers / Ed. Sōmiya S., Moriyoshi Y. Dordrecht: Springer, 1990. P. 253.
https://doi.org/10.1007/978-94-009-0741-6_14
2. *Nettleship I., Stevens R.* // Int. J. High Technol. Ceram. 1987. V. 3. P. 1.
3. *Stawarczyk B., Keul C., Eichberger M., Figge D., Edelhoff D., Lümke N.* // Quintessence Int. 2017. V. 48. P. 369.
<https://doi.org/10.3290/j.qi.a38057>
4. *Taylor S., Singh M.* // J. Cluster Sci. 2016. V. 27. P. 1097.
<https://doi.org/10.1007/s10876-016-1014-y>
5. *Restivo T.A.G., Durazzo M., de Mello-Castanho S.R.H. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 131. P. 249.
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6560-5>
6. *Taheri M., Mazaheri M., Golestani-Fard F., Rezaie H., Schaller R.* // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 3347.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.098>
7. *Špehar D., Jakovac M.* // Acta Stomatol. Croat. 2015. V. 49. № 2. P. 137.
<https://doi.org/10.15644/asc49/2/7>
8. *Özcan M., Volpato C.A.M.* // Curr. Oral Health Rep. 2015. V. 2. P. 190.
<https://doi.org/10.1007/s40496-015-0071-x>
9. *Oilo G, Jorgensen K.D.* // J. Oral Rehabil. 1978. V. 5. № 4. P. 377.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2842.1978.tb01257.x>
10. *Inokoshi M., De Munck J., Minakuchi S., Van Meerbeek B.* // J. Dent. Res. 2014. V. 93. № 4. P. 329.
<https://doi.org/10.1177/0022034514524228>
11. *Blatz M.B., Vonderheide M., Conejo J.* // J. Dental Res. 2018. V. 97. № 2. P. 132.
<https://doi.org/10.1177/0022034517729134>
12. *Kurapova O.Y., Glukharev A.G., Glumov O.V., Kurapov M.Y., Boltynjuk E.V., Konakov V.G.* // Electrochim. Acta. 2019. V. 320. P. 134573.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134573>
13. *Lazar D.R.R., Bottino M.C., Özcan M. et al.* // Dental Mater. 2008. V. 24. № 12. P. 1676.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2008.04.002>
14. *Frangulyan T.S., Vasil'ev I.P., Ghyngazov S.A.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 2. P. 2501.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.234>
15. *Surzhikov A.P., Frangulyan T.S., Ghyngazov S.A., Vasil'ev I.P.* // Tech. Phys. Lett. 2014. V. 40. № 9. P. 762.
<https://doi.org/10.1134/S1063785014090144>
16. *Zaguliaev D., Gromov V., Rubannikova Y., Konovalov S., Ivanov Y., Romanov D., Semin A.* // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 383. P. 125246.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125246>

Influence of Aerodynamic Abrasive Treatment on the Phase State of the Surface Layer of Ceramics of Partially Stabilized Zirconium Dioxide

S. A. Ghyngazov*

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: ghyngazov@tpu.ru

Ceramics based on partially stabilized zirconium dioxide are widely used in dentistry. The surface of a ceramic product is subjected to aerodynamic abrasive processing for reliable durable fixing before applying polymer cement. The mechanical properties of a machined thin ceramic layer are largely determined by its phase composition. The method of X-ray phase analysis was used to study the effect of aerodynamic abrasive treatment on the phase state of the near-surface layers of partially stabilized zirconium dioxide, depending on the type and conditions of formation of the developed microrelief. It was found that aerodynamic abrasive treatment was accompanied by a change in the initial phase composition—the appearance of a new monoclinic phase. The monoclinic phase was shown to remove during thermal annealing at a temperature of no less than 1000°C. As an alternative to aerodynamic abrasive treatment prior to the application of polymer cement, it is proposed to treat the bonded surface with a high-current pulsed beam of low-energy electrons. Such processing creates a developed surface microrelief without introducing a monoclinic phase in it.

Keywords: zirconium dioxide, ceramics, dentistry, abrasive processing, phase composition, microstructure, pulse electronic processing.

УДК 537.8

ВЛИЯНИЕ МНОГОКРАТНОГО РАССЕЯНИЯ НА ПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ, ВОЗБУЖДАЕМОЕ ПУЧКОМ РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ В МОНОКРИСТАЛЛЕ

© 2021 г. М. В. Алябьева^a, С. В. Блажевич^{b, *}, А. С. Горлов^c,
А. В. Носков^{b, c, **}, А. Э. Федосеев^b

^aБелгородский университет кооперации, экономики и права,
Белгород, 308023 Россия

^bБелгородский государственный университет, Белгород, 308015 Россия

^cБелгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Белгород, 308012 Россия

*e-mail: blazh@bsu.edu.ru

**e-mail: noskovbupk@mail.ru

Поступила в редакцию 20.10.2020 г.

После доработки 25.12.2020 г.

Принята к публикации 30.12.2020 г.

Исследовано параметрическое рентгеновское излучение, генерируемое пучком релятивистских электронов в монокристаллической пластине в геометрии Брэгга в условиях многократного рассеяния электронов на атомах мишени. Получены выражения, описывающие спектрально-угловую и угловую плотности излучения в условиях многократного рассеяния. Продемонстрировано усиление влияния многократного рассеяния на спектрально-угловую плотность излучения как при увеличении толщины мишени, так и при уменьшении энергии релятивистских электронов. Показано существенное влияние асимметрии отражения поля электрона относительно поверхности мишени на спектрально-угловую и угловую плотности параметрического рентгеновского излучения в условиях сильного многократного рассеяния.

Ключевые слова: монокристалл, параметрическое рентгеновское излучение, многократное рассеяние, пучок релятивистских электронов.

DOI: 10.31857/S1028096021060029

ВВЕДЕНИЕ

Параметрическое рентгеновское излучение (ПРИ) возникает вследствие рассеяния кулоновского поля релятивистского электрона на системах параллельных атомных плоскостей кристалла [1–3]. В настоящее время существуют кинематический [4, 5] и динамический [2, 3] подходы для описания ПРИ. В отличие от динамического кинематического подхода учитывает взаимодействие каждого атома только с первичной или преломленной волной в монокристалле, т.е. пренебрегают взаимодействием атома с волновым полем, которое создается в монокристалле в результате совокупного рассеяния на других атомах. Существенный прогресс в описании ПРИ релятивистских электронах в монокристаллах достигнут в динамическом подходе [6, 7]. Ярким подтверждением объективности и целесообразности использования динамической теории ПРИ является экспериментальное наблюдение пика параметрического рентгеновского излучения вдоль скорости релятивистского электрона [8], который не предсказывает кинематическая теория.

Дальнейшее развитие динамической теории параметрического рентгеновского излучения релятивистского электрона в монокристалле в геометрии рассеяния Лауэ и Брэгга было представлено в [9, 10] в общем случае асимметричного относительно поверхности мишени отражения поля электрона, когда система параллельных отражающих слоев мишени может располагаться под любым заданным углом к поверхности мишени. Теория когерентного рентгеновского излучения для пучков релятивистских электронов в монокристалле в геометрии рассеяния Лауэ была развита в [11], где было показано влияние расходимости пучка релятивистских электронов на когерентное рентгеновское излучение. В [12] динамическую теорию когерентного рентгеновского излучения расходящегося пучка релятивистских электронов, генерируемого в монокристаллической пластине в геометрии рассеяния Лауэ, рассматривали в условиях многократного рассеяния падающих частиц. Показаны условия, при которых вкладом дифрагированного тормозного излучения можно пренебречь.

Настоящая работа посвящена исследованию спектрально-угловых характеристик ПРИ, возбуждаемого пучком релятивистских электронов, пересекающих монокристаллическую пластинку в геометрии рассеяния Брэгга, с учетом многократного рассеяния на атомах мишени. Для учета многократного рассеяния использован традиционный метод усреднения спектрально-угловой и угловой плотностей излучения по расширяющемуся пучку электронов с прямолинейными траекториями. Исследовано влияние многократного рассеяния и асимметрии отражения поля электрона относительно поверхности мишени на спектрально-угловую плотность ПРИ.

ГЕОМЕТРИЯ ПРОЦЕССА ИЗЛУЧЕНИЯ

Рассмотрим пучок релятивистских электронов, пересекающих монокристалл в геометрии рассеяния Брэгга (рис. 1). Введем угловые переменные ψ , θ и θ_0 в соответствии с определением скорости выделенного в пучке релятивистского электрона \mathbf{V} и единичных векторов: \mathbf{n} – в направлении импульса фотона, излученного вблизи направления вектора скорости электрона, и \mathbf{n}_g – в направлении рассеяния Брэгга:

$$\begin{aligned} \mathbf{V} &= \left(1 - \frac{1}{2}\gamma^{-2} - \frac{1}{2}\psi^2\right)\mathbf{e}_1 + \psi, \quad \mathbf{e}_1\psi = 0, \\ \mathbf{n} &= \left(1 - \frac{1}{2}\theta_0^2\right)\mathbf{e}_1 + \theta_0, \quad \mathbf{e}_1\theta_0 = 0, \quad \mathbf{e}_1\mathbf{e}_2 = \cos 2\theta_B, \quad (1) \\ \mathbf{n}_g &= \left(1 - \frac{1}{2}\theta^2\right)\mathbf{e}_2 + \theta, \quad \mathbf{e}_2\theta = 0, \end{aligned}$$

где θ – угол излучения, отсчитываемый от оси детектора излучения \mathbf{e}_2 , ψ – угол отклонения рассматриваемого электрона в пучке, отсчитываемый от оси электронного пучка \mathbf{e}_1 , θ_0 – угол между направлением распространения падающе-

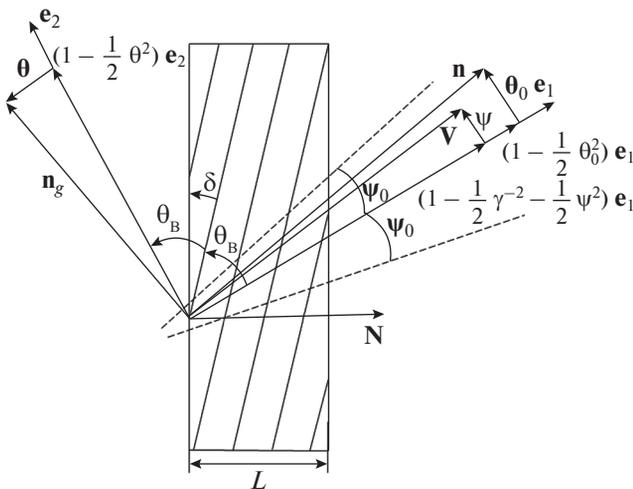


Рис. 1. Геометрия процесса излучения.

го фотона и осью \mathbf{e}_1 , $\gamma = 1/\sqrt{1-V^2}$ – фактор Лоренца электрона. Угловые переменные рассматривают в виде суммы составляющих, параллельных и перпендикулярных плоскости рисунка: $\theta = \theta_{\parallel} + \theta_{\perp}$, $\theta_0 = \theta_{0\parallel} + \theta_{0\perp}$, $\psi = \psi_{\parallel} + \psi_{\perp}$, ψ_0 – начальная расходимость электронного пучка.

СПЕКТРАЛЬНО-УГЛОВАЯ ПЛОТНОСТЬ ПРИ

В [13] была разработана теория когерентного рентгеновского излучения пучка релятивистских электронов в монокристалле в направлении, близком к оси пучка в геометрии рассеяния Брэгга \mathbf{n} (рис. 1). Были получены выражения, описывающие спектрально-угловые характеристики параметрического рентгеновского излучения вблизи скорости релятивистского электрона. При аналогичных рассуждениях и использовании аналогичных обозначений в настоящей работе получено выражение для спектрально-угловой плотности ПРИ релятивистского электрона с учетом отклонения направления его скорости \mathbf{V} относительно оси электронного пучка \mathbf{e}_1 (угол $\psi(\psi_{\perp}, \psi_{\parallel})$):

$$\omega \frac{d^2 N_{\text{ПРИ}}^{(s)}}{d\omega d\Omega} = \frac{e^2}{\pi^2} \frac{\Omega^{(s)2}}{(\Delta - \chi_0')^2} R_{\text{ПРИ}}^{(s)}, \quad (1a)$$

$$\begin{aligned} R_{\text{ПРИ}}^{(s)} &= \frac{\left(\xi^{(s)} + \sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon}\right)^2}{\xi^{(s)2} - \varepsilon + \varepsilon \sin^2\left(\frac{b^{(s)}\sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon}}{\varepsilon}\right)} \times \\ &\times \frac{\sin^2\left(\frac{b^{(s)}}{2}\left(\frac{\xi^{(s)} + \sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon}}{\varepsilon} - \sigma^{(s)}\right)\right)}{\left(\frac{\xi^{(s)} + \sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon}}{\varepsilon} - \sigma^{(s)}\right)^2}, \quad (1b) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \sigma^{(s)} &= \frac{1}{|\chi_g'| C^{(s)}} \left(\gamma^{-2} + (\theta_{\perp} - \psi_{\perp})^2 + (\theta_{\parallel} + \psi_{\parallel})^2 - \chi_0'\right), \\ \xi^{(s)}(\omega) &= \eta^{(s)}(\omega) + \frac{1 + \varepsilon}{2v^{(s)}}, \quad \eta^{(s)}(\omega) = \frac{2 \sin^2 \theta_B}{V^2 |\chi_g'| C^{(s)}} \times \\ &\times \left(1 - \frac{\omega(1 - \theta_{\parallel} \text{ctg} \theta_B)}{\omega_B}\right), \quad v^{(s)} = \frac{\chi_g' C^{(s)}}{\chi_0'}, \quad (2) \\ \varepsilon &= \frac{|\gamma_g|}{|\gamma_0|} = \frac{\sin(\theta_B - \delta)}{\sin(\theta_B + \delta)}, \quad \Delta(\theta_{\perp}, \theta_{\parallel}, \psi_{\perp}, \psi_{\parallel}) = \\ &= \gamma^{-2} + (\theta_{\perp} - \psi_{\perp})^2 + (\theta_{\parallel} + \psi_{\parallel})^2, \\ b^{(s)} &= \frac{1}{2 \sin(\theta_B + \delta)} \frac{L}{L_{\text{ext}}}, \quad L_{\text{ext}}^{(s)} = 1/\omega |\chi_g'| C^{(s)}. \end{aligned}$$

При фиксированном значении θ_B параметр асимметрии ε определяет ориентацию входной поверхности мишени относительно отражающих слоев, которая определяется углом δ . Параметр $b^{(s)}$ равен половине пути электрона в мишени $L_e = L/\sin(\theta_B + \delta)$, выраженной в длинах экстинкции рентгеновских волн в кристалле $L_{\text{ext}}^{(s)} = 1/\omega |\chi'_g| C^{(s)}$.

Угловую плотность ПРИ получаем из (1) после интегрирования по частотной функции $\xi^{(s)}(\omega)$, используя соотношение $\frac{d\omega}{\omega} = -\frac{|\chi'_g| C^{(s)}}{2 \sin^2 \theta_B} d\xi^{(s)}$, которое следует из выражения для $\xi^{(s)}(\omega)$ в (2):

$$\frac{dN_{\text{ПРИ}}^{(s)}}{d\Omega} = \frac{e^2 |\chi'_g| C^{(s)}}{\pi^2 2 \sin^2 \theta_B (\Delta - \chi'_0)^2} \int_{\sqrt{\varepsilon}}^{\infty} R_{\text{ПРИ}}^{(s)} d\xi^{(s)}. \quad (3)$$

Так как спектр ПРИ очень узкий при условии $b^{(s)} \gg 1$, для интегрирования воспользуемся хорошо известной аппроксимацией $\frac{\sin^2(ax)}{x^2} \rightarrow \pi a \delta(x)$ и получим угловую плотность ПРИ:

$$\frac{dN_{\text{ПРИ}}^{(s)}}{d\Omega} = \frac{e^2}{2\pi \sin^2 \theta_B |\chi'_g| C^{(s)}} \times \times \Omega^{(s)^2} \varepsilon^2 \frac{\sigma^{(s)^2} \varepsilon - 1}{(\sigma^{(s)^2} \varepsilon - 1)^2 + 2\varepsilon \sigma^{(s)^2}} b^{(s)}. \quad (4)$$

Так как электроны многократно рассеиваются на атомах среды, проведем усреднение спектрально-угловой и угловой плотности ПРИ по угловому распределению электронов в пучке в виде функции Гаусса, меняющейся с длиной пути прохождения в мишени t за счет многократного рассеяния электрона:

$$f(\psi, t) = \frac{1}{\pi(\psi_0^2 + \psi_s^2 t)} \exp\left(-\frac{\psi^2}{\psi_0^2 + \psi_s^2 t}\right), \quad (5)$$

т.е. усредним по расширяющемуся пучку излучающих электронов с прямолинейными траекториями на длине пути электрона в мишени $L_e = L/\sin(\theta_B + \delta)$, где ψ_0 – начальная расходимость электронного пучка, $\psi_s^2 = \frac{E_s^2}{m^2 \gamma^2 L_R} \left(1 + 0.038 \ln\left(\frac{t}{L_R}\right)\right)^2$ – средний квадрат угла многократного рассеяния электрона на единице длины с учетом его зависимости от длины пройденного пути t в монокристалле [14], $E_s \approx 21$ МэВ. Усредненные выражения для спектрально-угловой и угловой плотности ПРИ с учетом многократного рассеяния принимают вид:

$$\left\langle \omega \frac{d^2 N_{\text{ПРИ}}^{(s)}}{d\omega d\Omega} \right\rangle = \frac{e^2}{\pi^2} \frac{1}{L_e} \int_0^{L_e} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} R_{\text{ПРИ}}^{(s)} \frac{\Omega^{(s)^2} (\psi_{\perp}, \psi_{\parallel})}{(\Delta(\psi_{\perp}, \psi_{\parallel}) - \chi'_0)^2} \times \times \frac{\exp\left(-\frac{\psi^2}{\psi_0^2 + \psi_s^2 t}\right)}{\pi(\psi_0^2 + \psi_s^2 t)} d\psi_{\perp} d\psi_{\parallel} dt, \quad (6a)$$

$$\left\langle \frac{dN_{\text{ПРИ}}^{(s)}}{d\Omega} \right\rangle = \frac{1}{L_e} \int_0^{L_e} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dN_{\text{ПРИ}}^{(s)}}{d\Omega} \times \times \frac{\exp\left(-\frac{\psi^2}{\psi_0^2 + \psi_s^2 t}\right)}{\pi(\psi_0^2 + \psi_s^2 t)} d\psi_{\perp} d\psi_{\parallel} dt. \quad (6b)$$

В отсутствие многократного рассеяния будем усреднять спектрально-угловую и угловую плотности ПРИ по всем возможным прямолинейным траекториям электронов в пучке по функции Гаусса $f(\psi, t) = \frac{1}{\pi\psi_0^2} \exp\left(-\frac{\psi_{\perp}^2 + \psi_0^2}{\psi_0^2}\right)$. Обозначения в этом случае оставим без изменения:

$$\omega \frac{d^2 N_{\text{ПРИ}}^{(s)}}{d\omega d\Omega} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\psi_{\perp} d\psi_{\parallel} \frac{\exp\left(-\frac{\psi^2}{\psi_0^2}\right)}{\pi\psi_0^2} \omega \frac{d^2 N_{\text{ПРИ}}^{(s)}}{d\omega d\Omega}, \quad (7a)$$

$$\frac{dN_{\text{ПРИ}}^{(s)}}{d\Omega} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\psi_{\perp} d\psi_{\parallel} \frac{\exp\left(-\frac{\psi^2}{\psi_0^2}\right)}{\pi\psi_0^2} \frac{dN_{\text{ПРИ}}^{(s)}}{d\Omega}. \quad (7b)$$

АНАЛИЗ СПЕКТРАЛЬНО-УГЛОВОЙ ПЛОТНОСТИ ПРИ. ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ

Рассмотрим пучок релятивистских электронов с энергией $E = m\gamma$, пересекающих монокристаллическую пластинку углерода C(111) толщиной L (рис. 1). Пусть ось пучка релятивистских электронов e , расположена под углом $\theta_B = 16.2^\circ$ к рассматриваемой отражающей системе параллельных атомных плоскостей монокристалла, частота Брэгга $\omega_B = 10.9$ кэВ. Численные расчеты будем проводить для σ -поляризованных волн ($s = 1$).

Рассмотрим влияние многократного рассеяния на спектрально-угловую плотность ПРИ с фиксированным углом наблюдения θ . На рис. 2 представлены кривые, построенные по формулам (6a) и (7a), описывающие спектрально-угловые плотности ПРИ для фиксированного угла наблюдения $\theta_{\perp} = \sqrt{\gamma^{-2} - \chi'_0} \approx 4.84$ мрад, $\theta_{\perp} = 0$ в максимуме угловой плотности ПРИ при толщине мишени $L = 15$ мкм. Пунктирная кривая соответствует ПРИ без учета, а сплошная – с учетом многократного рассеяния. Видно, что в рассматриваемых условиях многократное рассеяние электро-

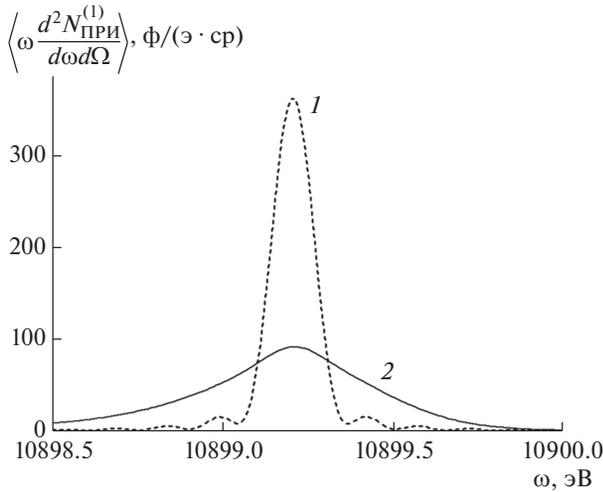


Рис. 2. Спектрально-угловые плотности ПРИ при фиксированном угле наблюдения $\theta(\theta_{\perp}, \theta_{\parallel})$ без учета (1) и с учетом (2) многократного рассеяния: $L = 15$ мкм, $\epsilon = 1$, $\gamma = 300$, $\theta_{\perp} = 4.84$ мрад, $\theta_{\parallel} = 0$, $\psi_0 = 1$ мрад. Здесь и далее Φ – фотон, э – электрон.

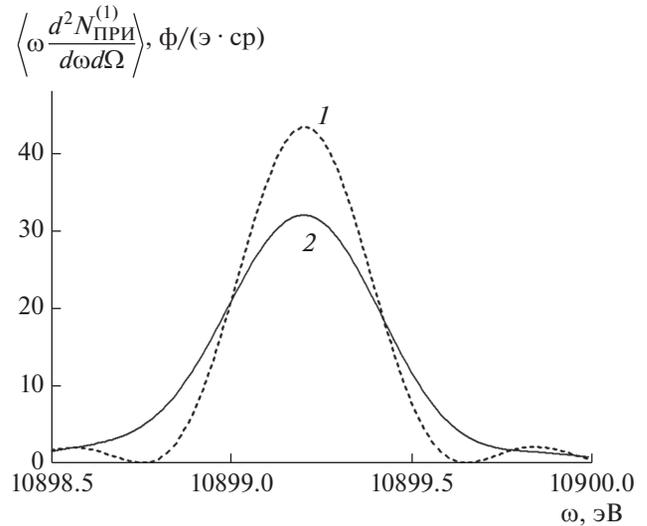


Рис. 3. То же, что на рис. 2, но при $L = 5$ мкм.

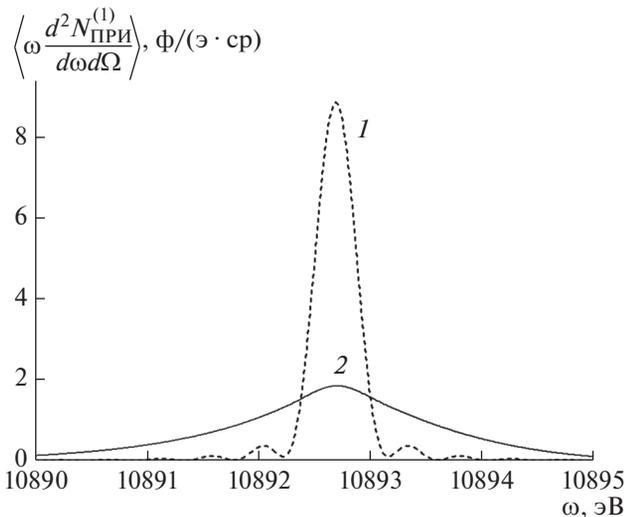


Рис. 4. Спектрально-угловые плотности ПРИ при фиксированном угле наблюдения $\theta(\theta_{\perp}, \theta_{\parallel})$ без учета (1) и с учетом (2) многократного рассеяния: $L = 15$ мкм, $\epsilon = 1$, $\gamma = 100$, $\theta_{\perp} = 11$ мрад, $\theta_{\parallel} = 0$, $\psi_0 = 1$ мрад.

нов пучка существенно влияет на спектрально-угловую плотность ПРИ. На рис. 3 представлены кривые, аналогичные рис. 2, но при меньшей толщине мишени $L = 5$ мкм. Видно, что при уменьшении толщины мишени существенно ослабляется влияние многократного рассеяния, что связано с уменьшением пути электрона в мишени. На рис. 4 представлены кривые, аналогичные рис. 3, но при меньшей в три раза энергии электрона ($\gamma = 100$). Из рис. 4 следует существенное

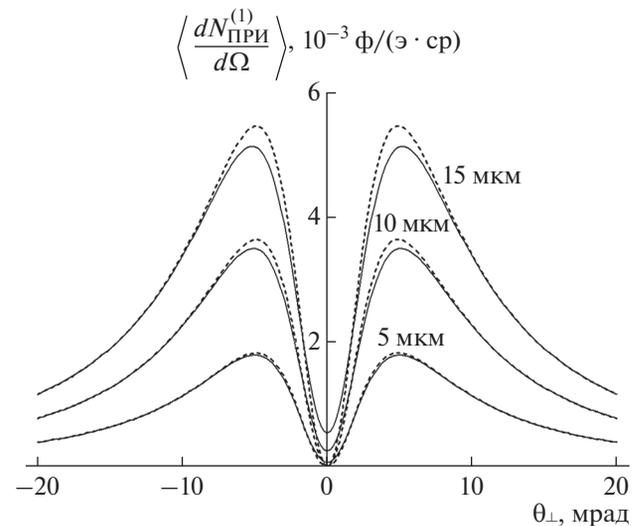


Рис. 5. Угловые плотности ПРИ без учета (пунктирные линии) и с учетом (сплошные линии) многократного рассеяния для различных толщин мишени L : $\epsilon = 1$, $\gamma = 300$, $\psi_0 = 1$ мрад.

влияние многократного рассеяния релятивистских электронов атомами среды, что является следствием увеличения среднего квадрата угла многократного рассеяния при уменьшении энергии.

Рассмотрим угловую плотность ПРИ и влияние на нее многократного рассеяния ПРИ. На рис. 5 представлены построенные по формулам (66) и (76) кривые, описывающие угловые плотности ПРИ для разной толщины мишени L . Пунктирная кривая соответствует угловой плот-

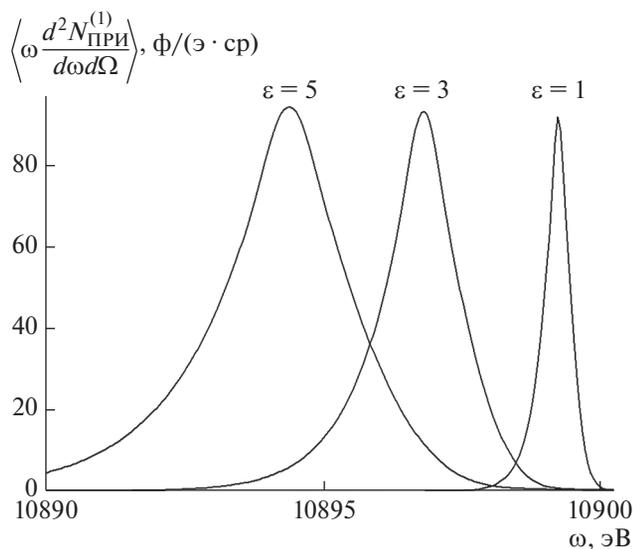


Рис. 6. Спектрально-угловые плотности ПРИ при различных параметрах асимметрии ε : $L = 15$ мкм, $\gamma = 300$, $\theta_{\perp} = 4.84$ мрад, $\theta_{\parallel} = 0$, $\psi_0 = 1$ мрад.

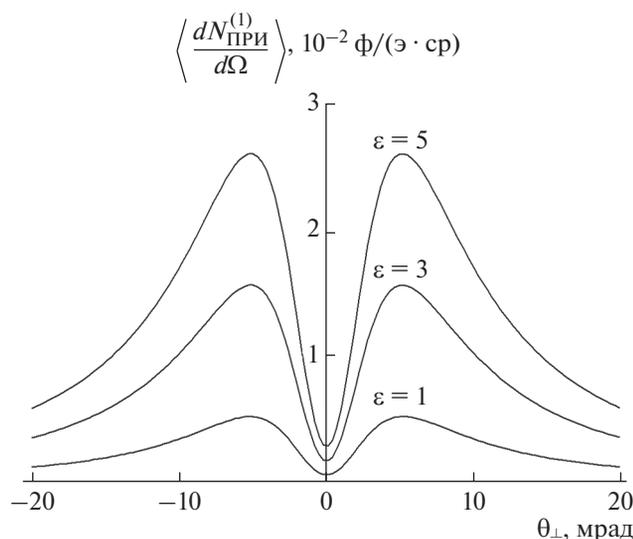


Рис. 7. Угловые плотности ПРИ при различных параметрах асимметрии ε : $L = 15$ мкм, $\gamma = 300$, $\psi_0 = 1$ мрад.

ности ПРИ без учета многократного рассеяния, а сплошная — с учетом многократного рассеяния. Рис. 5 показывает увеличение угловой плотности ПРИ с увеличением толщины мишени. Видно, что в рассматриваемых условиях при $L = 10$ мкм и выше многократное рассеяние электронов пучка существенно влияет на угловую плотность ПРИ.

Рассмотрим влияние асимметрии отражения поля электрона относительно поверхности мишени на спектрально-угловую и угловую плотности ПРИ в условиях многократного рассеяния ре-

лятивистских электронов на атомах мишени. Асимметрия отражения определяется параметром $\varepsilon = \frac{\sin(\theta_B - \delta)}{\sin(\theta_B + \delta)}$. Меняя угол между поверхностью мишени и системой параллельных атомных плоскостей монокристалла δ (рис. 1), изменяем параметр ε при фиксированном угле Брэгга θ_B .

В случае, когда $\varepsilon > 1$, угол $\delta < 0$, на рис. 1 указан положительный угол δ . На рис. 6 представлены кривые, построенные по формуле (6а), описывающие спектрально-угловую плотность ПРИ в условиях сильного многократного рассеяния (аналогичные кривым на рис. 2), при различных параметрах асимметрии ε : $\varepsilon = 1$ ($\delta = 0$), $\varepsilon = 3$ ($\delta = -8.3^\circ$), $\varepsilon = 5$ ($\delta = -10.9^\circ$). Из рис. 6 следует существенное влияние асимметрии отражения на ширину пика спектра ПРИ, что может привести также к увеличению угловой плотности ПРИ (рис. 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе развита динамическая теория параметрического рентгеновского излучения, генерируемого пучком релятивистских электронов в монокристаллической пластине в геометрии рассеяния Брэгга в условиях многократного рассеяния падающих частиц. Получены выражения, описывающие спектрально-угловые и угловые плотности ПРИ с учетом и без учета многократного рассеяния электронов пучка атомами мишени. Исследовано влияние многократного рассеяния на спектрально-угловые и угловые плотности ПРИ при различных толщинах мишени и разной энергии релятивистских электронов. Продемонстрировано усиление влияния многократного рассеяния на спектрально-угловую плотность ПРИ при увеличении толщины мишени и уменьшении энергии релятивистских электронов. Показано существенное влияние асимметрии относительно поверхности мишени отражения поля электрона на спектрально-угловую и угловую плотности ПРИ в условиях сильного многократного рассеяния релятивистских электронов атомами мишени. Результаты работы могут быть полезными при постановке новых экспериментов по исследованию свойств ПРИ и дают более точную интерпретацию экспериментов в условиях динамической дифракции и асимметрии отражения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тер-Микаэлян М.Л. Влияние среды на электромагнитные процессы при высоких энергиях. Ереван: АН АрмССР, 1969. 459 с.
2. Гарибян Г.М., Ян Ши // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. С. 930.
3. Барышевский В.Г., Феранчук И.Д. // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. С. 944.
4. Nitta H. // Phys. Lett. A. 1991. V. 158. С. 270.

5. *Feranchuk I.D., Ivashin A.V.* // J. Physique. 1985. V. 46. P. 1981.
6. *Kubankin A.S., Nasonov N.N., Sergienko V.I., Vnu-
kov I.E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2003. V. 201. P. 97.
7. *Nasonov N., Noskov A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2003. V. 201. P. 67.
8. *Алейник А.Н., Балдин А.Н., Богомазова Е.А. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 80. С. 447.
9. *Blazhevich S.V., Noskov A.V.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2008. V. 266. P. 3770.
10. *Блажевич С.В., Носков А.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 4. С. 65.
11. *Blazhevich S.V., Grazhdankin G.A., Zagorodnyuk R.A.,
Noskov A.V.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2015. V. 355. P. 170.
12. *Блажевич С.В., Москаленко Н.И., Коськова Т.В.,
Ткаченко Е.А., Носков А.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 12. С. 72.
13. *Блажевич С.В., Люшина К.С., Носков А.В.* // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. Вып. 2. С. 242.
14. *Barnett R.M., Carone C.D., Groom D.E. et al.* // Phys. Rev. D. 1996. V. 54. P. 1.

Influence of Multiple Scattering on Parametric X-Ray Radiation Excited by a Beam of Relativistic Electrons in a Single Crystal

M. V. Alyabyeva¹, S. V. Blazhevich^{2,*}, A. S. Gorlov³, A. V. Noskov^{2,3,**}, A. E. Fedoseev²

¹*Belgorod University of Cooperation, Economics and Law, Belgorod, 308023 Russia*

²*Belgorod State University, Belgorod, 308015 Russia*

³*Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, 308012 Russia*

*e-mail: blazh@bsu.edu.ru

**e-mail: noskovbupk@mail.ru

Parametric X-ray radiation generated by a beam of relativistic electrons in a single-crystal plate is studied in the Bragg geometry under conditions of multiple electron scattering by target atoms. Expressions are obtained that describe the spectral-angular and angular radiation density under conditions of multiple electron scattering. An increase in the influence of multiple scattering on the spectral-angular radiation density is demonstrated both with an increase in the target thickness and decrease in the energy of relativistic electrons. It is shown that the asymmetry of the electron field reflection relative to the target surface considerably affects the spectral-angular and angular densities of parametric X-ray radiation under condition of strong multiple scattering.

Keywords: single crystal, parametric X-ray radiation, multiple scattering, relativistic electron beam.

УДК 53.092

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОДА НА ЭЛЕКТРОННОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ В СТРУКТУРЕ МЕТАЛЛ/ПОЛИМЕР/МЕТАЛЛ

© 2021 г. А. Ф. Галиев^{а, *}, А. А. Лачинов^а, Д. Д. Карамов^а,
А. Н. Лачинов^а, А. Р. Юсупов^б, М. Ф. Киан^б

^аИнститут физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
Уфа, 450054 Россия

^бБашкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы,
Уфа, 450008 Россия

*e-mail: azat-red@ya.ru

Поступила в редакцию 22.09.2020 г.

После доработки 28.11.2020 г.

Принята к публикации 30.11.2020 г.

Исследован эффект обратимого электронного переключения тонких полимерных пленок (40–1300 нм) в металлоподобное состояние под воздействием малого одноосного механического давления (0–240 кПа). Были изучены зависимости критического давления от эффективной работы выхода электродов, приложенного напряжения, толщины полимерной пленки. Установлено, что увеличение эффективной работы выхода приводит к росту критического давления, как и увеличение толщины полимерной пленки. Полученные результаты интерпретированы в аспекте изменения параметров потенциального барьера на границе раздела металл–полимер при изменении работы выхода металла. Установлено, что размерная зависимость проводимости от давления коррелирует с изменением энергии активации центров захвата в полимерной пленке вследствие изменения надмолекулярного упорядочения.

Ключевые слова: эффект электронного переключения, полимерные пленки, эффективная работа выхода, граница раздела металл–полимер, потенциальный барьер, атомно-силовая микроскопия, отрицательное дифференциальное сопротивление.

DOI: 10.31857/S1028096021060078

ВВЕДЕНИЕ

В тонких субмикронных пленках органических полимерных диэлектриков наблюдается состояние высокой электропроводности, которое может возникать либо спонтанно в процессе формирования пленок [1, 2], либо при дополнительных малых внешних воздействиях, таких как механическое давление, электрическое поле [3], облучение частицами [4]. Одним из ключевых условий реализации состояния высокой проводимости является критическая толщина пленки, которая должна быть сопоставима с глубиной проникновения поверхностного заряда. При толщине больше критической переход в состояние высокой проводимости не наблюдается.

Учитывая малую величину внешних воздействий, приводящих к скачкообразному переходу диэлектрик–проводник, и то, что рассматриваемые полимеры являются диэлектриками с шириной запрещенной зоны ~4.2 эВ, механизм явления нельзя объяснить в рамках классического представления о строении энергетических зон.

В ряде работ [5–7] было экспериментально показано, что в тонких диэлектрических пленках возможно формирование глубоких электронных состояний и узкой зоны проводимости вблизи уровня Ферми. В [5] этот вывод был сделан на основе анализа вольт-амперных характеристик, измеренных вблизи перехода диэлектрик–проводник в рамках модели инжекционных токов [8]. В [5] было непосредственно измерено энергетическое распределение электронов вблизи эмиссионного уровня (уровня Ферми металла). Другими методами также установлено наличие глубоких ловушек [9, 10].

Из предложенной на основе описанных экспериментальных данных энергетической модели границы раздела металл–полимер следует, что потенциальный барьер такой границы должен определяться не разностью работы выхода металла и энергии электронного средства полимера:

$$U_6 = \varphi_m - \xi_n, \quad (1)$$

где U_6 – высота потенциального барьера на границе металл/полимер, φ_m – работа выхода элект-

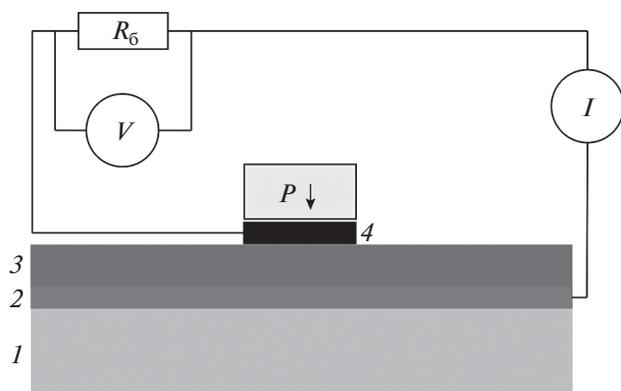


Рис. 1. Структура образца и схема проведения измерений: 1 – стеклянная подложка; 2 – нижний металлический электрод; 3 – полимерная пленка; 4 – верхний металлический электрод; R_b – балластное сопротивление; V – вольтметр; I – амперметр; P – устройство, подающее давление на структуру.

трона из металла, ξ_n – энергия электронного средства к электрону полимера, а разностью работ выхода металла и полимера:

$$U_b = \phi_m - \phi_n, \quad (2)$$

где ϕ_n – работа выхода электрона из полимера. Экспериментальное измерение высоты потенциального барьера подтвердило справедливость данного предположения [11]. Необходимо отметить, что ранее неоднократно отмечали необъяснимо заниженную высоту потенциального барьера [12] в структуре с полимерной границей, но соответствующее значению U_b , определенному согласно (2). Следовательно, при близких значениях ϕ_m и ϕ_n высота потенциального барьера должна быть небольшой. Очевидно, что при постоянной величине ϕ_n транспорт носителей заряда через границу раздела полимер–металл будет определяться работой выхода электрона из инжектирующего электрода. Влияние материала электрода также должно отразиться на параметрах перехода диэлектрик–проводник, индуцированного каким-либо внешним воздействием в гетероструктуре металл/полимер/металл (МПМ). Однако до сих пор этому вопросу не уделяли достаточного внимания. В связи с этим целью настоящей работы было исследование влияния работы выхода электрона из инжектирующего электрода на параметры электронного переключения, индуцированного поперечным одноосным механическим давлением в структуре МПМ.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были использованы пленки полидифенилфталида (ПДФ), несопряженного полимера с большой шириной запрещенной зоны (~4.2 эВ) из класса полиари-

ленфталидов [13]. В тонких пленках этого полимера возможно достижение высокопроводящего состояния, в котором температурная зависимость проводимости аналогична зависимости в металлах [14, 15]. Выбор объекта также связан с уникальными технологическими характеристиками данного полимера. ПДФ хорошо растворим в органических растворителях, термически (температура начала размягчения составляет 360°C на воздухе) и химически стойкий. Благодаря высоким пленкообразующим свойствам полимера можно получать технологически простыми методами сплошные однородные пленки субмикронной толщины с модулем упругости порядка 80 МПа. Многие электрофизические свойства этого полимера хорошо были изучены ранее [4].

Исследуемая структура представляла собой структуру МПМ, состоящую из нескольких слоев и сформированную на поверхности стеклянной подложки. Нижний электрод в структуре МПМ (рис. 1) был сформирован методом термодиффузионного напыления металла в вакууме. В качестве электродов были выбраны металлы с разной работой выхода: алюминий, медь и хром с работами выхода 4.20, 4.36, 4.60 эВ соответственно. Полимерную пленку наносили методом центрифугирования в течение 20 с при частоте вращения 3000 об./мин из раствора в циклогексаноне концентрацией 5 мас. %. Верхний электрод цилиндрической формы площадью 10 мм² был изготовлен из индия и прижат к образцам путем одноосного механического давления от 0 до 1800 кПа.

Измерения проводили по схеме, представленной на рис. 1. Сопротивление R_b составляло 10 кОм и было подобрано таким образом, чтобы получить хороший сигнал в диэлектрическом состоянии полимерной пленки и ограничить ток при переходе в проводящее состояние. Напряжение изменялось в интервале от 0 до 5 В.

Толщину и качество пленок контролировали методом контактной атомно-силовой микроскопии с помощью микроскопа СММ 2000Т. Толщина полимерных пленок образцов всех видов составляла 280 ± 10 нм, толщина электродов 50 ± 5 нм. Толщину полимерной пленки определяли по АСМ-изображению края скола пленки. На рис. 2 представлено АСМ-изображение поверхности полимерной пленки, часть которой механически удалена. Поперек образовавшегося скола проведена измерительная линия, профиль сечения вдоль линии представлен в нижней части рисунка. Разность высот между вертикальными маркерами на графике определяет толщину пленки, которая в данном случае составляет 283 нм.

Выбор индия был обусловлен тем, что его работа выхода наиболее близка к эффективной работе выхода полимера. В данном случае под эффективной работой выхода понимали разницу

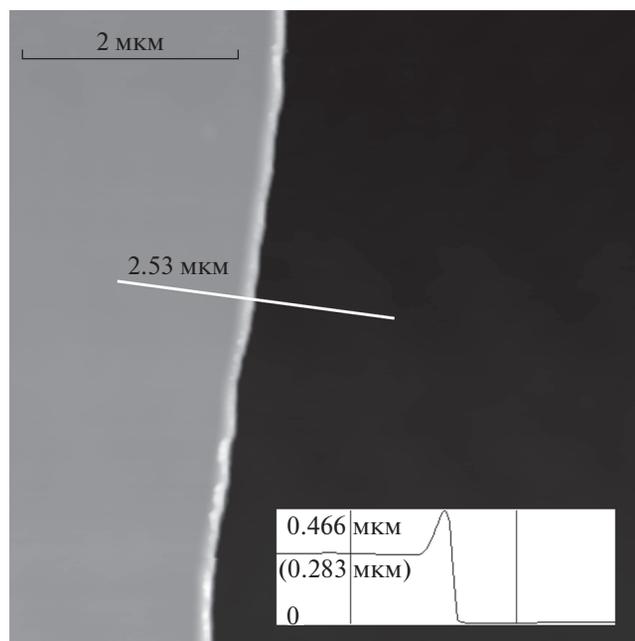


Рис. 2. АСМ-изображение полимерной пленки. На вставке – профиль поверхности вдоль измерительной линии.

между уровнем Ферми полимера и уровнем вакуума. Также важна была и пластичность индия. Выбор интервала давлений определялся величиной, необходимой для реализации электронного переключения в системе МПМ при заданной толщине полимерной пленки при относительно небольших значениях разности потенциалов на электродах.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 3а представлена зависимость проводимости структуры МПМ от приложенного одноос-

ного механического давления для различных материалов, из которых изготовлен нижний электрод, при постоянном напряжении 1 В. При небольших величинах давления проводимость мала и практически не изменяется. Увеличение давления приводит к переходу пленки ПДФ в высокопроводящее состояние при достижении некоторой пороговой величины $P_{\text{пор}}$. Это давление различно для структур с разными материалами электродов. Наблюдается увеличение $P_{\text{пор}}$ по мере увеличения эффективной работы выхода электрода. Увеличение давления выше $P_{\text{пор}}$ не приводит к существенному изменению проводимости, так как по условиям проведения измерений ток в цепи ограничен балластным сопротивлением 10^4 кОм. Было установлено, что критическое давление, при котором наблюдается переход пленки в состояние высокой проводимости, зависит от величины разности потенциалов, приложенной к структуре металл/полимер/металл. На рис. 3б представлены зависимости напряжения перехода полимерной пленки в высокопроводящее состояние от давления на образцах. Установлено, что при увеличении давления переключение происходит при меньшей разности потенциалов, приложенной к многослойной структуре.

Для оценки характера изменения параметров носителей заряда в структуре металл/полимер/металл были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) для трех выбранных металлов при четырех различных давлениях (рис. 4). При наименьшем давлении 65 кПа на ВАХ отсутствуют какие-либо особенности. Ток очень мал, и зависимость тока от приложенного напряжения линейная. Если эту зависимость представить в виде $I \sim U^n$, то $n = 1$. При больших давлениях на ВАХ возникает область отрицательного дифференциального сопротивления S-типа. Необходимо от-

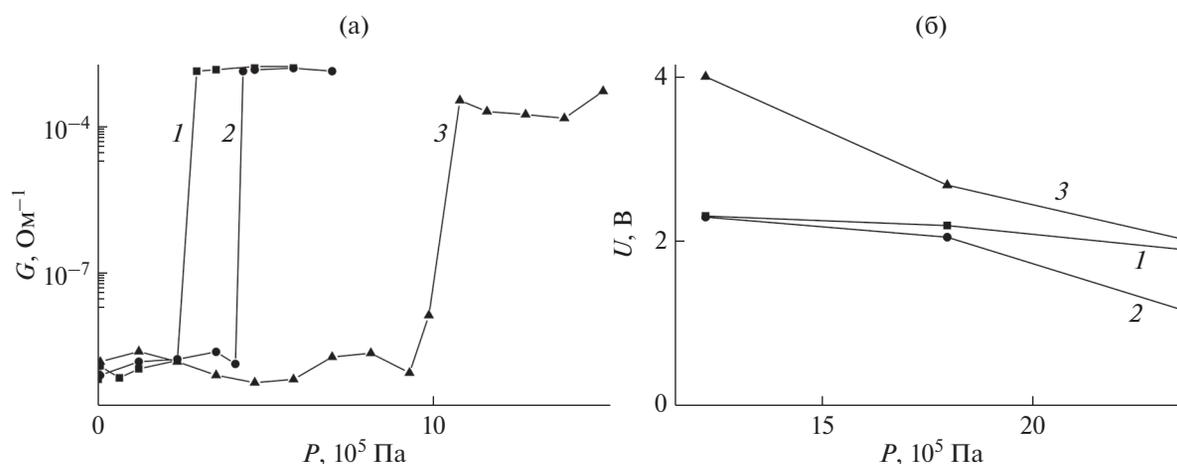


Рис. 3. Зависимость от приложенного одноосного механического давления для структуры МПМ, нижний электрод которой изготовлен из Al (1), Cu (2), Cr (3): а – проводимости; б – напряжения перехода в высокопроводящее состояние.

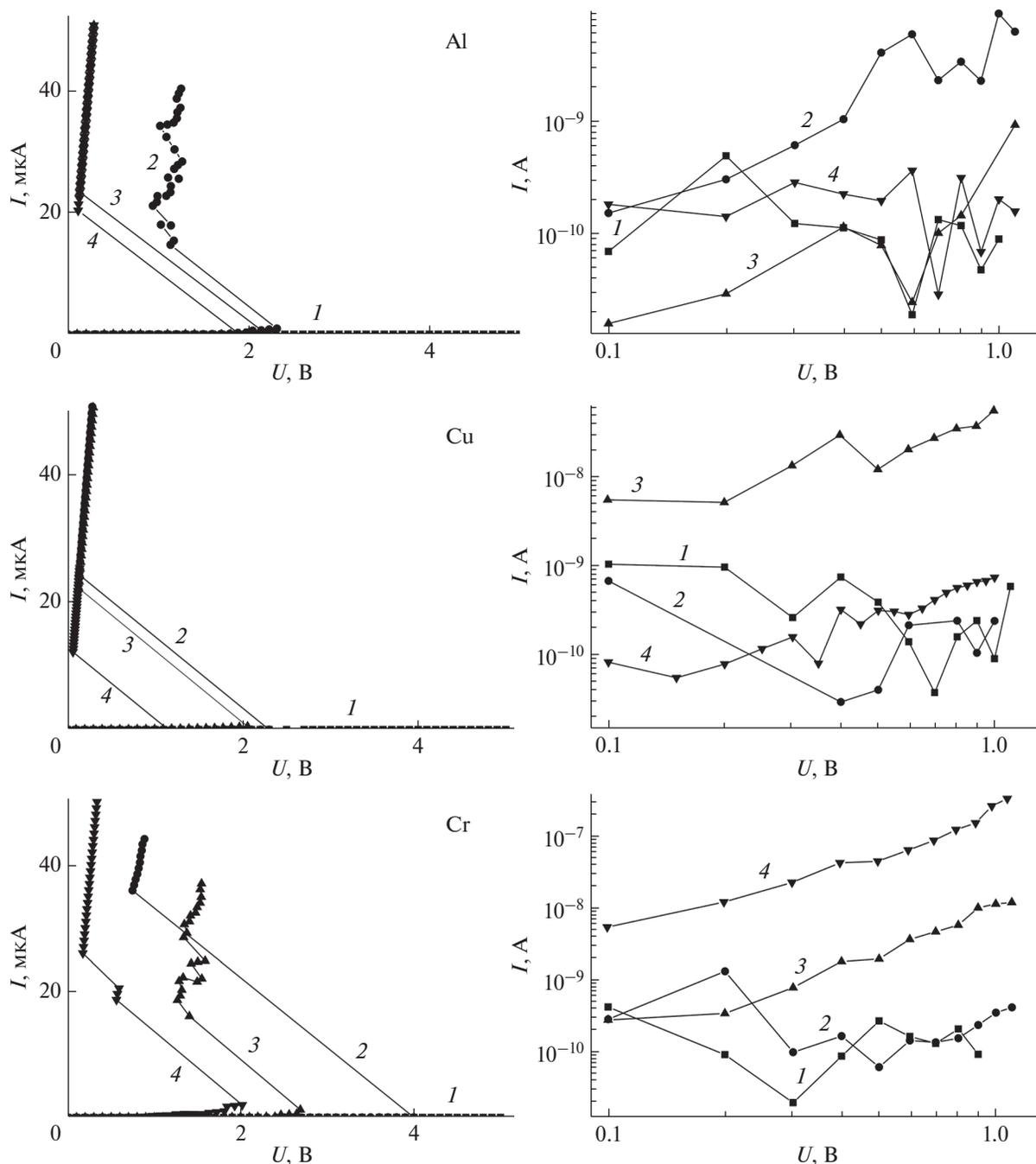


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики образцов металл/ПДФ/In в зависимости от работы выхода металла при различных давлениях: 1 – 65; 2 – 122; 3 – 180; 4 – 237 кПа. Справа представлены ВАХ в логарифмических координатах для визуализации в области малых напряжений.

метить, что чем больше давление, тем меньше $U_{\text{пор}}$ – напряжение, при котором возникает отрицательное дифференциальное сопротивление. В области отрицательного дифференциального сопротивления уменьшение сопротивления полимерных пленок превышает пять порядков, а сила тока в структуре ограничивается балластным сопротивлением.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В структурах типа металл/ПДФ/металл транспорт носителей заряда часто ограничен объемным зарядом [16]. На границе раздела металл–полимер формируется барьер Шоттки, и перенос носителей заряда обеспечивается за счет инжекции носителей заряда из электрода в полимер. В связи с этим модель инжекционных токов яв-

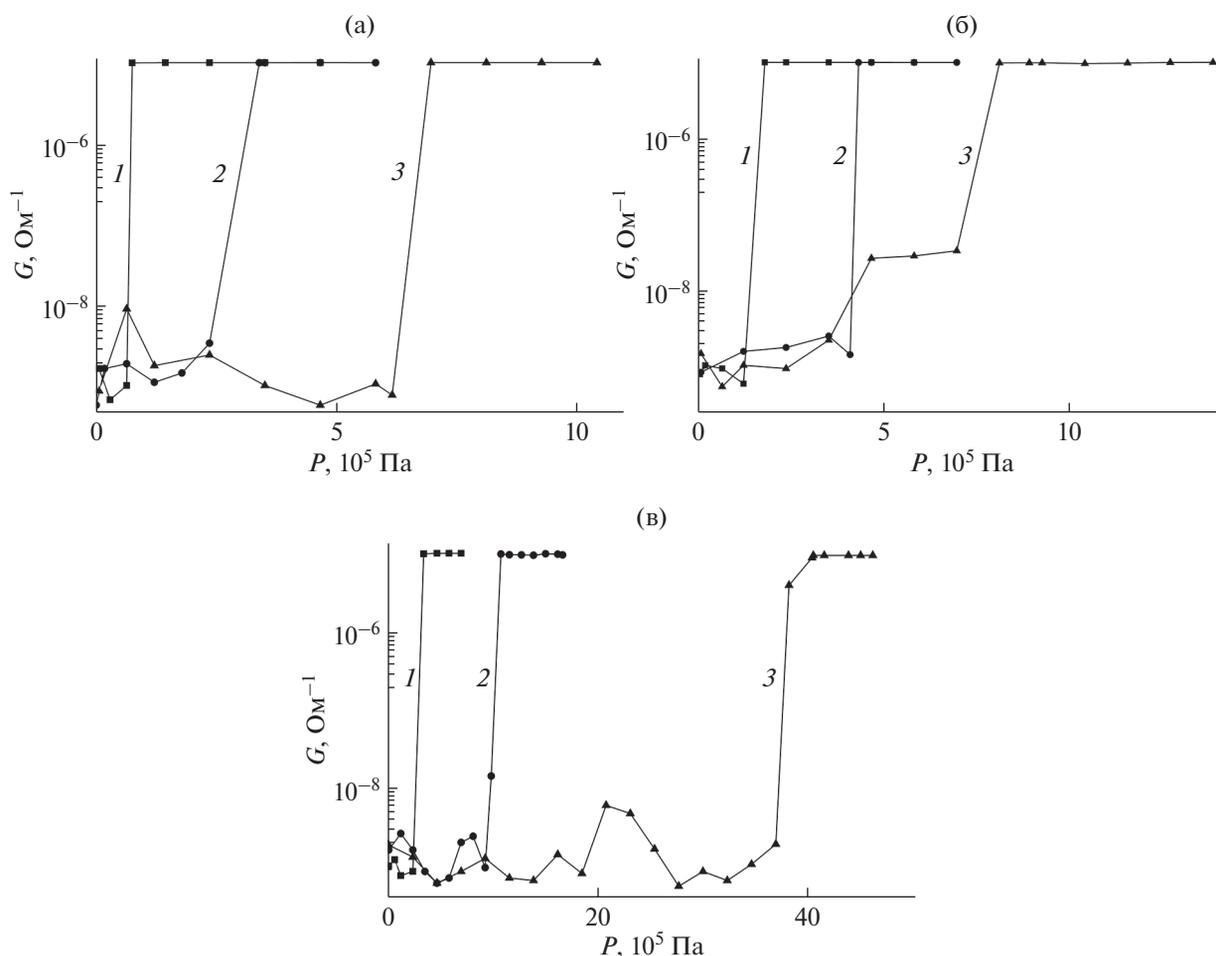


Рис. 5. Зависимость проводимости от давления для толщины полимерной пленки ~ 40 (1), ~ 280 (2), ~ 1300 нм (3) и материала электрода: а – Al; б – Cu; в – Cr.

ляется удобным инструментом для описания процесса переноса заряда в исследуемой структуре. В сложной системе металл/органический изолятор/металл в нестационарных условиях, вызванных одноосным давлением, изменение транспорта носителей заряда может происходить по нескольким причинам. По-видимому, наиболее существенными будут следующие: превышение концентрации инжектированных носителей заряда над концентрацией собственных носителей [17], совпадение положения квазиуровня Ферми с зоной ловушек полимерного диэлектрика [18], разрушение поверхностных электронных состояний в результате воздействия давления [19]. Таким образом, многое будет определяться изменением потенциального барьера на границе раздела в результате перестройки энергетической структуры и заполненности ловушек в полимерной пленке. Известно [20], что с увеличением глубины электронной ловушки на вольт-амперной характеристике уменьшается пороговое напряжение перехода от линейной к степенной зависимо-

сти вида $I \sim U^n$ с $n \gg 1$, и в пределе он может происходить при очень малых напряжениях. Изучение спектра ловушек в тонких пленках ПДФ термостимулированными методами позволило установить его сложность [7]. Характерным для него было наличие группы глубоких ловушек, расположенных вблизи уровня Ферми. Часто эти группы ловушек связывают с поверхностными состояниями полимера, которые влияют на формирование потенциального барьера металл–полимер. Потому потенциальный барьер в этом случае определяется не как разница между работами выхода металла (квазиуровня Ферми при наличии поля) и полимера, а как разница положений уровня Ферми металла и полимера (2), так как вблизи уровня Ферми полимера располагается зона ловушек, способная принять участие в транспорте инжектированных носителей заряда. Все это может объяснить переход на вольт-амперной характеристике к участку с $n \gg 1$ при достижении $U_{\text{пор}}$ сразу после начального линейного участка.

Недавние исследования [21] показали, что при изменении толщины полимерной пленки изменяется энергия активации ловушек. Закономерности этого изменения зависят от надмолекулярной структуры объекта. Поэтому важно изучить влияние давления на проводимость полимерной пленки при разной ее толщине. Известно, что зарядовая неустойчивость в пленках несопряженных полимеров возникает при условии, что толщина пленки должна быть меньше некоторой критической. Эту критическую толщину связывают с глубиной проникновения поверхностного заряда в полимерную пленку. Поэтому в настоящей работе были проведены дополнительные измерения проводимости пленок разной толщины в зависимости от приложенного давления (рис. 5). Были выбраны три толщины. Толщина 40 нм представляет интерес, так как согласно [22] при такой толщине надмолекулярное строение имеет глобулярную структуру. При толщинах более 100–200 нм в пленке формируется надмолекулярная структура, которая представляет собой агрегаты с размерами, значительно превышающими отдельные глобулы. В связи с этим были изготовлены пленки толщиной ~280 нм. Толщина 1300 нм близка к граничному значению, выше которого эффекты электронного переключения в пленках ПДФ наблюдать практически невозможно.

Увеличение толщины полимерной пленки приводит к смещению $P_{\text{пор}}$ в сторону больших значений. Если для алюминиевого и медного электродов увеличение составляет приблизительно 10 раз, то для образца с хромовым электродом — более чем два порядка. Данные рис. 5 подтверждают ранее сделанный вывод о том, что увеличение эффективной работы выхода электрода приводит к росту порогового давления. Чем больше толщина пленки, тем больше эта зависимость. Особенно это заметно в случае хромового электрода, который характеризуется наибольшей эффективной работой выхода по сравнению с тремя использованными металлами.

Таким образом, установлено, что эффективная работа выхода электрода существенным образом влияет на пороговые характеристики электронного переключения в структуре металл/полимер/металл, индуцированного давлением. Чем больше эффективная работа выхода металла, тем выше пороговое давление, необходимое для переключения структуры МПМ в высокопроводящее состояние. Если говорить о возможности применения явления зарядовой неустойчивости, индуцированной давлением, то, выбирая подходящую пару полимер–металл, можно задавать необходимое давление для срабатывания электронного устройства.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была выполнена в рамках гранта развития ЦКП (соглашение № 05.621.21.0033).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лачинов А.Н., Корнилов В.М., Загуренко Т.Г. // ЖТФ. 1999. Т. 69. № 3. С. 85.
2. Wang X., Parrish K.D., Malen J.A., Chan P.K.L. // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 16095. <https://doi.org/10.1038/srep16095>
3. Lee J.S., Lee S., Noh T.W. // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. P. 031303. <https://doi.org/10.1063/1.4929512>
4. Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. // УФН. 2006. Т. 176. № 12. С. 1249. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0176.200612a.1249>
5. Лачинов А.Н., Корнилов В.М., Загуренко Т.Г., Жеребов А.Ю. // ЖЭТФ. 2006. Т. 129. Вып. 4. С. 728.
6. Юмагузин Ю.М., Корнилов В.М., Лачинов А.Н. // ЖЭТФ. 2006. Т. 130. № 2. С. 303.
7. Накаряков А.С., Лачинов А.Н., Пономарев А.Ф., Цеплин Е.Е., Антипин В.А. // ФТТ. 2011. Т. 53. В. 12. С. 2397. <https://doi.org/10.1134/S1063783411120171>
8. Lutsyk P., Janus K., Sworakowski J., Kochalska A., Nespurek S. // Chem. Phys. 2012. V. 404. P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.01.020>
9. Никитенко В.Р. Нестационарные процессы переноса и рекомбинации носителей заряда в тонких слоях органических материалов. М.: НИЯУ МИФИ, 2011. 316 с.
10. Sworakowski J., Lipiński J., Janus K. // Organic Electronics. 2016. V. 33. P. 300. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.03.031>
11. Юсупов А.Р., Рахмеев Р.Г., Лачинов А.Н., Калимуллина Л.Р., Накаряков А.С., Бунаков А.А. // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 7. С. 1392. <https://doi.org/10.1134/S1063783413070342>
12. Musa I., Eccleston W. // Thin Solid Films. 1999. V. 343–344. P. 469. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01661-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01661-7)
13. Салазкин С.Н. // Высокомолекулярные соединения. Б. 2004. Т. 46. С. 1244.
14. Закревский В.А., Ионов А.Н., Лачинов А.Н. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. № 13. С. 89.
15. Галиев А.Ф., Лачинов А.Н., Корнилов В.М., Гадиев Р.М. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 5. С. 623. <https://doi.org/10.31857/S0367676520050099>
16. Mollinger S.A., Salleo A., Spakowitz A.J. // ACS Cent. Sci. 2016. V. 2. P. 910. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.6b00251>
17. Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах. М.: Мир, 1984. 352 с.
18. Ениколопан Н.С., Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А. // ДАН СССР. Сер. физ. хим. 1981. Т. 258. Вып. 6. С. 1400.

19. Божков В.Г. Контакты металл–полупроводник: физика и модели. Томск: Изд-во Томского гос. ун-та, 2016. 528 с.
20. Pope M., Swenberg C.E. Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers. New York–Oxford: Oxford University Press, 1999.
21. Карамов Д.Д., Ильясов В.Х., Лачинов А.Н., Галиев А.Ф., Лачинов А.А. // ФТТ. 2020. Т. 62. Вып. 8. С. 1306. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2020.08.49619.067>
22. Корнилов В.М., Лачинов А.Н., Карамов Д.Д., Кульвельс Ю.В. // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 5. С. 1030. <https://doi.org/10.1134/S1063783416050115>

Effect of the Electrode Material on Electronic Switching in the Metal/Polymer/Metal Structure

A. F. Galiev^{1,*}, A. A. Lachinov¹, D. D. Karamov¹, A. N. Lachinov¹, A. R. Yusupov², M. F. Kian²

¹*Institute of Molecule and Crystal Physics of Ufa Federal Research Center RAS, Ufa, 450054 Russia*

²*Bashkir State Pedagogical University, Ufa, 450008 Russia*

*e-mail: azat-red@ya.ru

The effect of reversible electronic switching of thin polymer films (40–1300 nm) into a metal-like state under the influence of low uniaxial mechanical pressure (0–240 kPa) is studied. The dependences of the critical pressure on the effective work function of electrodes, applied voltage, and polymer films thickness are studied. An increase in the effective work function is found to lead to the critical pressure growth, as well as an increase in the polymer film thickness. The results obtained are interpreted in terms of changes in the parameters of the potential barrier at the metal–polymer interface with a change in the metal work function. The size dependence of the conductivity on pressure is shown to correlate with a change in the activation energy of capture centers in a polymer film due to a change in supramolecular ordering.

Keywords: electronic switching, polymer films, effective work function, metal–polymer interface, potential barrier, atomic force microscopy, negative differential resistance.

УДК 537.533

ОБ ОБРАЗОВАНИИ ПЛЕНОК СИЛИЦИДОВ МЕТАЛЛОВ (Li, Cs, Rb, Ba) ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ В Si И ПОСЛЕДУЮЩЕМ ТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ

© 2021 г. А. С. Рысбаев^{а, *}, М. Т. Нормуродов^{б, **}, Ж. Б. Хужаниёзов^а,
А. А. Рысбаев^б, Д. А. Нормуродов^б

^аТашкентский государственный технический университет,
Ташкент, 100095 Республика Узбекистан

^бКаршинский государственный университет,
Карши, 180103 Республика Узбекистан

*e-mail: rysbaev@mail.ru

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

Поступила в редакцию 24.09.2020 г.

После доработки 22.12.2020 г.

Принята к публикации 27.12.2020 г.

В работе методами электронной спектроскопии и дифракции медленных электронов исследованы процессы образования тонких монокристаллических пленок силицидов Li, Cs, Rb, Ba, формирующихся при имплантации ионов в Si(111) и Si(100) с низкой энергией (<5 кэВ) и большой дозой (~10¹⁷ см⁻²). Установлено, что имплантация ионов Li, Cs, Rb, Ba с энергией 1 кэВ и дозой 2 × 10¹⁷ см⁻² с последующим кратковременным прогревом приводит к образованию пленок, имеющих следующие сверхструктуры Si(111)–2 × 2Rb, Si(111)–4 × 4Cs и Si(111)–4 × 4Li. Описано влияние ионной имплантации и последующего прогрева на частоту поверхностных и объемных плазменных колебаний валентных электронов кремния.

Ключевые слова: поверхность, ионная имплантация, постимплантационный отжиг, концентрационные профили распределения атомов, сверхструктура, силицидные пленки, поверхностные и объемные плазменные колебания валентных электронов, картины дифракции медленных электронов.

DOI: 10.31857/S1028096021060133

ВВЕДЕНИЕ

Значительный интерес к исследованию силицидов (особенно наноразмерных пленок силицидов) обусловлен большой потенциальной возможностью их применения в качестве материала для низкоомных контактов, *p-n*-переходов, элементов кремниевых интегральных схем, что подтверждается интенсивным ростом публикаций по этой тематике [1–3]. Технология получения, структура и свойства силицидов металлов достаточно хорошо изучены [4, 5]. В настоящее время бурно развивается направление по созданию тонкопленочных структур на поверхности кремния. При этом преимущество отдается системам “пленка–подложка”, имеющим близкие значения параметров кристаллической решетки и температурного коэффициента расширения [6–9].

МЕТОДИКА

Экспериментальные измерения проводили в приборе с анализатором типа сферического зер-

кала с тормозящим полем, позволяющим исследовать поверхность методами электронной спектроскопии и дифракции медленных электронов при давлении остаточных газов не более 10⁻⁷ Па [10, 11]. В качестве объектов исследования были выбраны монокристаллы Si(111) и Si(100) *n*- и *p*-типа с удельным сопротивлением 6000 Ом · см. В технологической камере проводилась очистка поверхности исследуемых материалов термическим прогревом, электронной бомбардировкой, ионным травлением, а также имплантация ионов Ba и щелочных элементов с энергией 0.5–5 кэВ и с различной дозой: от 10¹³ до 2 × 10¹⁷ см⁻². Очистку образцов Si проводили термическим прогревом в два этапа: длительно при температуре 1200 К в течение 60 мин и кратковременно при 1500 К в течение 1 мин. Кроме того, использовался разработанный авторами новый способ очистки поверхности монокристаллов Si, который заключается в предварительной имплантации ионов Ba или щелочных элементов с низкой энергией и большой дозой в очищенный традиционным спо-

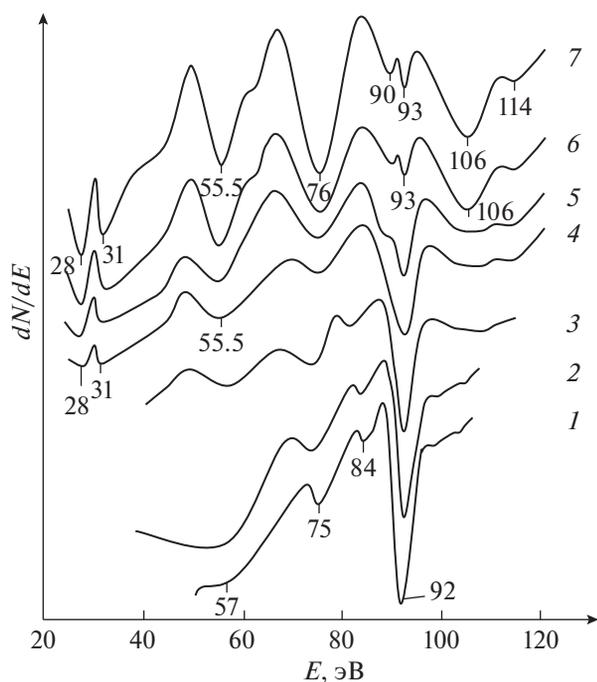


Рис. 1. Оже-спектры кремния при имплантации ионов Rb^+ с $E_0 = 1$ кэВ и с различной дозой облучения D , $см^{-2}$: 0 – спектр 1; 5×10^{13} – 2; 5×10^{14} – 3; 5×10^{15} – 4; 10^{16} – 5; 8×10^{16} – 6; 2×10^{17} – 7.

собом кремний и в последующем кратковременном прогреве при 1550 К [12]. В результате внедренные атомы щелочных металлов удаляются из приповерхностной области Si, образуя соединения с атомами Si, C, O, S и др., и в итоге происходит дополнительная очистка Si.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изменения элементного состава приповерхностной области Si при имплантации Ba и щелочных элементов исследовали методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС). На рис. 1 приведены оже-спектры кремния, имплантированного ионами Rb с $E_0 = 1$ кэВ с различной дозой D . Как следует из спектров ЭОС, при имплантации ионов Rb^+ до дозы 10^{15} $см^{-2}$ пики, характерные для Rb, практически отсутствуют. Это, вероятно, связано с глубоким проникновением ионов Rb^+ при малых дозах облучения (за счет каналирования). Начиная с дозы 5×10^{15} $см^{-2}$ (спектр 4), в спектре появляются оже-пики, характерные для Rb: 28, 31, 57, 76, 106 и 114 эВ. При этом также присутствует основной низкоэнергетический пик кремния $Si_{L_{2,3VV}}$ (92 эВ).

С увеличением дозы ионов Rb^+ ($D > 10^{16}$ $см^{-2}$) в спектре наблюдается превращение оже-пика $Si_{L_{2,3VV}}$ из синглетной формы в дублетную (рис. 1,

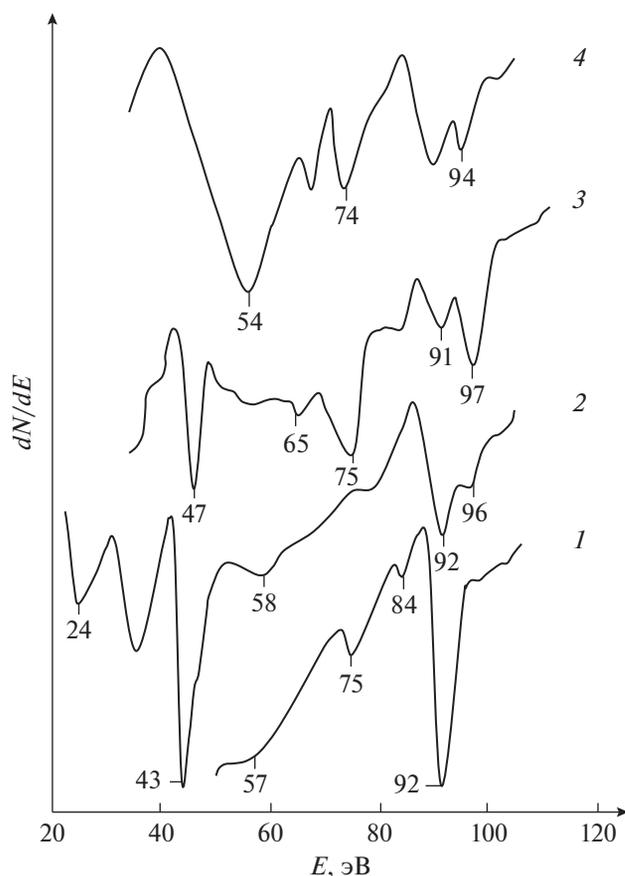


Рис. 2. Спектры ЭОС для чистого Si (спектр 1) и Si, имплантированного ионами Li (2), Cs (3), Ba (4) с $E_0 = 1$ кэВ и $D = 2 \times 10^{17}$ $см^{-2}$.

спектры 5–7). При этом сохраняются оже-пики Rb при 28, 31, 55.5 и 76 эВ.

Такое изменение формы оже-пика кремния при 92 эВ, как мы полагаем, связано с образованием химического соединения атомов Rb с атомами Si. При этом связь осуществляется sp^3 -гибридизированными электронами Si с s -электронами Rb. Аналогичное раздвоение оже-пика кремния $Si_{L_{2,3VV}}$ нами наблюдалось также при имплантации ионов Li^+ , Cs^+ и Ba^+ . На рис. 2 приведены спектры ЭОС для чистого Si (спектр 1) и Si, имплантированного ионами Li (спектр 2), Cs (спектр 3), Ba (спектр 4) с энергией 1 кэВ и с большой дозой облучения ($D = 2 \times 10^{17}$ $см^{-2}$), из которых следует, что в ионно-имплантированном слое Si атомы внедренной примеси образуют химическое соединение с кремнием.

Для оценки типа образующихся соединений нами были определены концентрационные профили распределения внедренных атомов по глубине, полученные расчетным способом с учетом коэффициентов элементной оже-чувствительности с помощью компьютерной программы. На

рис. 3 приведены концентрационные профили распределения атомов Ba, Cs, Rb и Li, имплантированных в Si с $E_0 = 1$ кэВ с максимальной дозой облучения, полученные после кратковременного отжига образцов в интервале температур 600–800 К в течение 1–2 мин. Из сравнения профилей следует, что ионы Li проникают в Si(111) гораздо глубже, чем другие ионы. Глубина проникновения Li при имплантации с энергией 1 кэВ составляет 15 нм. Это связано с тем, что ковалентный радиус атомов Li является наименьшим по сравнению с остальными выше перечисленными элементами и составляет 1.23 Å, что значительно меньше межатомного расстояния атомов Si на грани (111). Для того, чтобы довести концентрацию Li в приповерхностной области Si до 50 ат. %, после имплантации ионов Li с дозой 5×10^{17} см⁻² необходим прогрев при $T = 1000$ К в течение 1 минуты. При этом за счет диффузии атомов Li к поверхности в приповерхностном слое толщиной 6 нм образуется моносилицид лития. В процессе получения профилей распределения атомов Ba и щелочных элементов в Si(100) было установлено, что глубина проникновения ионов при одинаковых условиях имплантации больше, чем в Si(111). Это очевидно связано с тем, что грань (111) кремния является наиболее плотной, а (100) – наименее плотной. Экспериментально также установлено, что кратковременный отжиг ионно-имплантированных с большой дозой образцов Si в течение 2–4 мин при температуре $T = 700$ –1000 К приводит к десорбции несвязанных атомов примеси, при этом оставшиеся атомы полностью вступают в химическое соединение с атомами Si. Следует отметить, что соединение BaSi (а также соединения CsSi, LiSi и RbSi), образованное в имплантированном слое, не соответствует правилу нормальной валентности (в противном случае должно было образоваться соединение Ba₂Si) и характеризуется укороченными расстояниями между атомами кремния, что свидетельствует о ковалентном типе связи Si–Si.

Барий, как и все щелочные элементы, выступая в кремнии в качестве донора, оказывает стабилизирующее действие на sp^3 -конфигурации атомов кремния и тем самым упрочняет ковалентные связи Si–Si.

Согласно [13] в кристаллических структурах силицидов щелочных металлов (NaSi, KSi, RbSi, CsSi) атомы кремния образуют тетраэдрические изолированные группировки с электронной конфигурацией sp^3 , представляющие (Si₄)⁴⁻ – полианионы, окруженные 16 атомами щелочного металла. Таким образом, в данном случае характерно сочетание ионной связи (между атомами металлов и атомами кремния) с ковалентной связью между атомами Si. Однако полученные нами ионно-имплантированные слои BaSi оказались

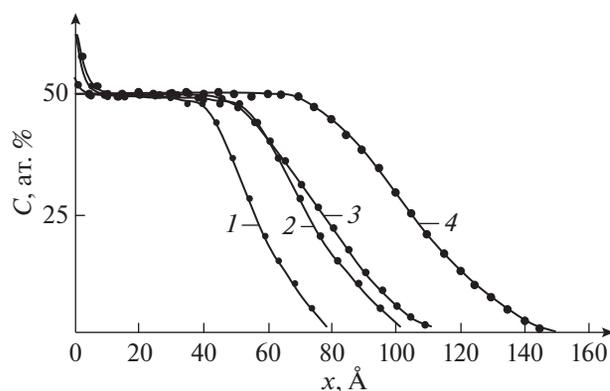


Рис. 3. Концентрационные профили распределения атомов Ba (1), Cs (2), Rb (3) и Li (4), имплантированных в Si с $E_0 = 1$ кэВ с максимальной дозой облучения, полученные после кратковременного отжига имплантированных образцов Si в интервале температур 600–800 К в течение 1–2 мин.

более термически устойчивыми, чем пленки силицидов щелочных элементов. Это вероятно является следствием того, что связь между атомами бария и Si является более ковалентной, чем связь между кремнием и щелочными элементами.

Исследование поверхности силицидов металлов методом ДМЭ показало, что они обладают следующими структурами: Si(111)–2 × 2Rb (рис. 4а), Si(111)–4 × 4Cs (рис. 4б), Si(111)–4 × 4Li (рис. 4в), полученными при энергии падающих электронов $E_p = 43, 45$ и 42 эВ соответственно.

Примечательно, что на картинах ДМЭ для CsSi (рис. 4б) помимо основных и дробных рефлексов, свидетельствующих об образовании поверхностной структуры Si(111)–4 × 4Cs присутствуют дополнительные рефлексы, связанные с наличием плоскостей (104), ограничивающих фасетки. Наличие фасеток легко устанавливается по характеру их смещения при изменении энергии электронов E_p : если основные рефлексы смешиваются к центру, то рефлексы от фасетированных плоскостей смещаются от центра. На рис. 4а и 4в для Si(111)–2 × 2Rb и Si(111)–4 × 4Li фасетки отсутствуют, однако на ДМЭ картине для силицида лития наблюдаются двойниковые рефлексы (дублеты), что говорит о доменном характере пленки лития.

Об образовании силицидных соединений при имплантации ионов в Si и последующем отжиге также свидетельствуют изменения в спектрах характеристических потерь энергии (ХПЭ). На рис. 5 приведены спектры ХПЭ для чистого Si и Si, имплантированного ионами Rb с $E_0 = 1$ кэВ и различной дозой D , см⁻². Спектр (7) получен после отжига имплантированного Si при 800 К в течение 1 мин. Из рис. 5 следует, что начиная с дозы 5×10^{14} см⁻² (рис. 5, спектр 3) пики потерь энер-

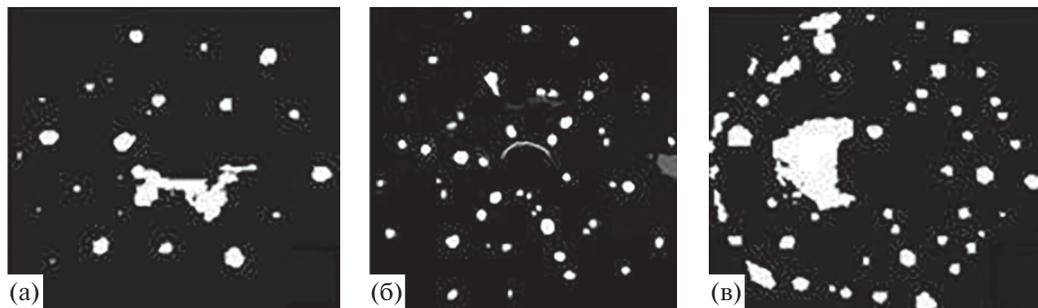


Рис. 4. Картины ДМЭ поверхности Si(111), имплантированного ионами Rb, Cs, Li и последующего прогрева: а – Si(111)– 2×2 Rb, б – Si(111)– 4×4 Cs, в – Si(111)– 4×4 Li.

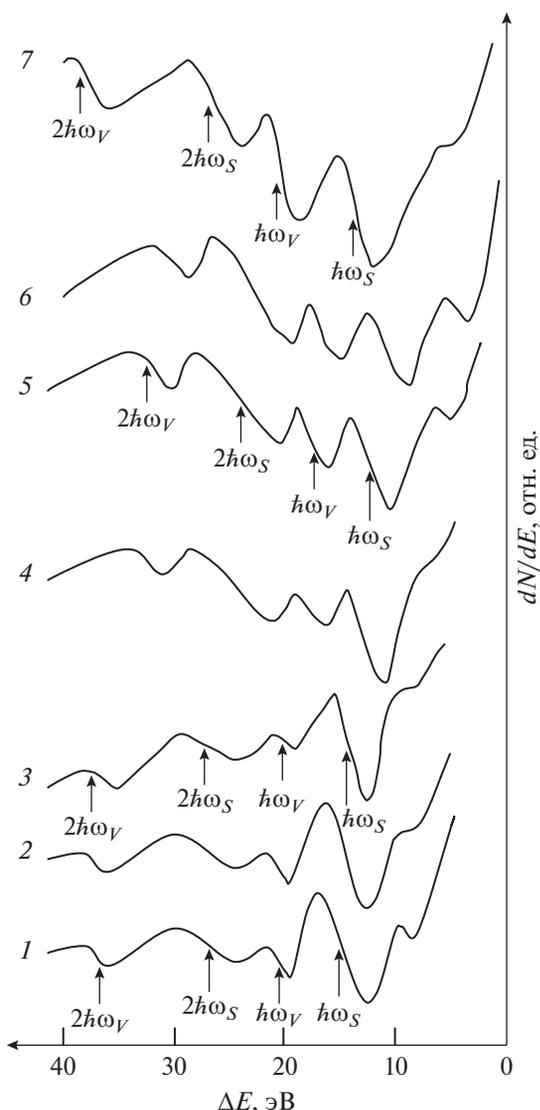


Рис. 5. Спектры ХПЭ для чистого Si (1) и Si, имплантированного ионами Rb с $E_0 = 1$ кэВ и различной дозой D , см^{-2} : 5×10^{13} (2), 5×10^{14} (3), 5×10^{15} (4), 8×10^{16} (5), 2×10^{17} (6). Спектр (7) получен после отжига имплантированного Si при температуре 800 К в течение 1 мин.

гии при 11 и 17 эВ, обусловленные возбуждением поверхностных ($\hbar\omega_S$) и объемных ($\hbar\omega_V$) плазмонов, смещаются в область меньших энергий, что связано, как мы полагаем, с сильным затуханием плазменных колебаний электронов из-за разупорядочения кристаллической структуры имплантированного слоя Si [14]. Кратковременный прогрев ионно-имплантированного Si при 800 К в течение 1 мин. приводит к смещению в спектрах ХПЭ (рис. 5, спектр 7) пиков потерь на возбуждение объемных и поверхностных плазмонов в сторону больших энергий, что, по видимому, связано с увеличением концентрации валентных электронов в монокристаллических силицидных пленках по сравнению с чистым Si.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что имплантация ионов Ва и щелочных элементов с низкой энергией приводит к частичному образованию химического соединения вводимой примеси с Si, а при дозах $\geq 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ практически все атомы примеси образуют химическое соединение с Si.

Кратковременный (1–2 мин) постимплантационный прогрев ионно-имплантированных образцов Si при $T = 600\text{--}800$ К приводит к формированию тонких силицидных пленок RbSi, CsSi, LiSi, BaSi с следующими сверхструктурами: Si(111)– 2×2 Rb, Si(111)– 4×4 Cs и Si(111)– 4×4 Li и Si(111)– 1×1 Ba.

Уменьшение частоты поверхностных и объемных плазменных колебаний валентных электронов Si(111) при имплантации щелочных ионов авторами объясняется сильным затуханием плазменных колебаний электронов вследствие разупорядочения кристаллической структуры имплантированного слоя Si.

Увеличение энергии пиков потерь на возбуждение объемных и поверхностных плазмонов после кратковременного прогрева ионно-имплантированного Si объясняется образованием химического соединения и соответственно, уве-

личением концентрации валентных электронов в монокристаллических силицидных пленках по сравнению с чистым Si.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Климов В.В.* // Наноплазмоника. М.: Изд-во Физматлит, 2009. С. 76.
2. www.sciencedirect.com.
3. *Иваненко Л.И.* // Доклады БГУИР, 2005. № 2. С. 90.
4. *Ivanenko L.I., Shaposhnikov V.L., Filonov A.B., Krivosheeva A.V.* // Thin Solid Films. 2004. V. 461. P. 141.
5. *Петрова Л.И., Федоров М.И., Зайцев В.К., Енгальчев А.Э.* // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 4. С. 367.
6. *Суворова Е.И., Клечковская В.В.* // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 6. С. 855.
7. *Orekhov A.S., Kamilov T.S., Orekhov A.S., Arkharova N.A., Rakova E.V., Klechkovskaya V.V.* // Nanotechnol. Russ. 2016. V. 11. № 9–10. P. 610.
8. *Bezbabnyi D.A.* Study of the formation, structure and properties of films of semiconductor calcium silicides on Si (111): Extended Abstract of Doctoral Dissertation. Vladikavkaz, 2014. 25 p.
9. *Kamilov T.S., Rysbaev A.S., Klechkovskaya V.V., Orekhov A.S., Igamov B.D., Bekpulatov I.R.* // Applied Solar Energy. 2019. V. 55. № 6. P. 380.
10. *Рысбаев А.С., Нормуродов М.Т., Насриддинов С.С.* // Радиотехника и электроника. 1997. Т. 42. № 1. С. 125.
11. *Нормуродов М.Т., Руми Д.С., Рысбаев А.С.* // Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. 1986. № 4. С. 70.
12. *Рысбаев А.С., Хужаниязов Ж.Б., Рахимов А.М., Бекпулатов И.Р.*, РУз. Патент № IAP 05720, 2018.
13. *Самсонов Г.В., Дворнина Л.А., Рудь Б.М.* Силициды. Москва: Изд-во Металлургия, 1979. С. 120.
14. *Либенсон Б.Н., Нормуродов М.Т., Рысбаев А.С.* // Физика и техника полупроводников. 1990. Т. 24. № 1. С. 166.

On the Formation of Metal Silicide Films (Li, Cs, Rb, Ba) with Ionic Implantation in Si and Subsequent Thermal Annealing

A. S. Rysbaev^{1,*}, M. T. Normurodov^{2,**}, J. B. Khujaniyozov¹, A. A. Rysbaev², D. A. Normurodov²

¹Tashkent State Technical University named after I.A. Karimov, University str., 2, Tashkent, 100095 Uzbekistan

²Karshi State University, Kuchabag str., 17, Karshi, 180103 Uzbekistan

*e-mail: rysbaev@mail.ru

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

The processes of the formation of thin single-crystal films of silicides Li, Cs, Rb, Ba which are formed upon implantation of ions in Si(111) and Si(100) with a low energy of <5 keV and a large dose of $\sim 10^{17}$ cm⁻² are studied by electron spectroscopy and slow electron diffraction methods. It was established that implantation of Li, Cs, Rb, Ba ions with an energy of 1 keV and a dose of 2×10^{17} cm⁻² and subsequent short-term heating leads to the formation of films Si(111)–Si(111)–2 × 2Rb, Si(111)–4 × 4Cs and Si(111)–4 × 4Li. The effect of ion implantation and subsequent heating on the frequency of surface and bulk plasma vibrations of valence is described silicon electrons.

Keywords: surface, ion implantation, postimplantation annealing, concentration distribution profiles of atoms, superstructure, silicide films, surface and volume plasma vibrations of valence electrons, slow electron diffraction patterns.

УДК 537.534.8

ИЗУЧЕНИЕ ПРОФИЛЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ, ИМПЛАНТИРОВАННОГО В КРЕМНИЙ, И ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ

© 2021 г. Б. Э. Эгамбердиев^{а, *}, А. А. Акбаров^а

^аТашкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова,
Ташкент, 100095 Узбекистан

*e-mail: bahrom_prof@mail.ru

Поступила в редакцию 18.10.2020 г.

После доработки 12.01.2021 г.

Принята к публикации 17.01.2021 г.

Приводятся результаты исследования профилей распределения атомов никеля, имплантированных в кремний, в зависимости от дозы облучения и температуры отжига методом резерфордовского обратного рассеяния. Изучено влияние термического отжига на распределения никеля и, в частности, кислорода. Доказано, что при определенных условиях термической обработки и дозах облучения на поверхности монокристалла образуются так называемые эпитаксиальные силициды, которые могут играть роль проводящих слоев или металлических покрытий. Отмечена возможность использования метода резерфордовского обратного рассеяния для анализа распределения концентрации легирующих примесей и их взаимодействия.

Ключевые слова: примесь, термический отжиг, тонкие слои, доза облучения, температура активации, ионная имплантация, эпитаксиальные силициды.

DOI: 10.31857/S1028096021060066

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, в кремнии, легированном элементами переходных групп, в частности никелем, наблюдается ряд физических явлений, представляющих научный и практический интерес [1–4]. Получение тонких слоев имплантированных атомов в приповерхностной области кремния с заданными электрофизическими свойствами важно, в частности, для технологий создания различных датчиков и приборов высокой чувствительности. Наиболее интересно в этой области введение примеси элементов переходных групп, в частности никеля. С технологической точки зрения создать достаточную концентрацию тонких слоев в кремнии на ограниченной глубине диффузионным методом невозможно из-за большого коэффициента диффузии этих элементов. Поэтому прибегают к методу ионного легирования. Так как примеси никеля в кремнии могут находиться в узлах и междоузлиях кристаллической решетки и взаимодействовать с ее дефектами, их распределение при ионной имплантации и механизм их активации представляют определенный интерес. Однако в литературе практически отсутствуют работы, посвященные ионной имплантации и исследованию профиля распределения никеля в кремнии по глубине.

Ионная имплантация в зависимости от дозы и энергии облучения приводит к существенному изменению состава, структуры и свойств полупроводниковых материалов. В этом отношении монокристаллы кремния, легированные ионами Ni с энергией 20–40 кэВ, представляют особый интерес, так как при низких дозах облучения ($D < 10^{15} \text{ см}^{-2}$) и большой концентрации, которые невозможно получить методом термодиффузии, и при высоких дозах ионов образуются силициды металлов с новыми физическими свойствами. Однако такие силициды в настоящее время получают методами молекулярно-лучевой и твердофазной эпитаксии. Получение скрытых проводящих пленок силицидов Ni методом ионной имплантации и исследование их физико-химических, электрофизических свойств пока еще находятся в стадии развития. Кроме того, изучение изменений структуры очень тонких слоев поверхности связано с определенными трудностями. Во-первых, использование рентгеновских лучей требует очень сложных методических процедур. Так как рентгеновские лучи проникают очень глубоко в кристалл, для получения достоверных результатов на исследуемой глубине необходимо нанести на поверхность образца некоторой слой пленки известного и чистого элемента.

Во-вторых, очень трудно аналитически выделить рентгеновские рефлексы, связанные именно с нужной глубиной. Поэтому, не вдаваясь в подробности структуры и ее параметры, для определения структурных изменений использовали растовый электронный микроскоп РЭМ-200.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе приводится ряд новых оригинальных результатов исследования свойств, влияния отжига на кристаллическую структуру поверхности кремния, легированного ионами никеля. Как известно, среди переходных элементов никель обладает достаточно высокой растворимостью и большим коэффициентом диффузии. Выбор никеля в качестве компенсирующей примеси обусловлен тем, что в широкой области температур (100–450°C) состояние атомов примеси в решетке кремния достаточно стабильно и, соответственно, параметры легированного кремния. Технология легирования кремния никелем с заданными параметрами разработана и освоена практически на промышленном уровне и не требует дополнительных операций (механических, химических и других) после диффузионного легирования. Можно легировать никелем кремниевые пластины достаточно большой площади, более 100 см², что очень важно для промышленного и серийного выпуска преобразователей температур с воспроизводимыми параметрами.

Были проведены экспериментальные исследования концентрационных профилей распределения атомов Ni, имплантированных в кремний с энергией $E_0 = 40$ кэВ при дозе облучения в интервале $10^{15} - 10^{17}$ см⁻². В качестве исходного материала использован кремний марки КДБ с удельным сопротивлением $\rho = 10$ Ом · см, исследования проводили методами вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), резерфордовского обратного рассеяния и электронной оже-спектроскопии.

В качестве объектов исследований использовали слитки монокристаллического кремния *n*- и *p*-типов, легированного бором или фосфором соответственно, с концентрацией от 10^{13} до 10^{18} см⁻³, выращенного методом Чохральского и бестяжной зонной плавки. В качестве примесей были выбран элемент переходной группы никель. Выбор примеси продиктован тем, что, с одной стороны, поведение и свойства кремния, легированного этой примесью, мало изучены, а с другой стороны, возможностями выявления новых особенностей, связанных с наличием у примеси незаполненной 3*d*-оболочки. Применяли метод ионной имплантации.

Имплантацию ионов Ni с энергией 40 кэВ в кремний вдоль кристаллографической оси [111]

осуществляли на установке ИЛУ-3. Профиль распределения никеля в кремнии измеряли на вторично-ионной масс-спектрометрической установке LAS-2200 фирмы Riber и на установке, описанной в [5]. Удельное сопротивление образцов измеряли четырехзондовым методом.

На рис. 1 представлена аналитическая камера. В состав комплекса входят три ростовые камеры (1, 2 и 3). В камере 1 осуществлялся эпитаксиальный рост кремния, силицида кобальта CoSi₂ и фторида кальция CaF₂. Другая камера была оборудована тремя источниками молекулярных пучков: двумя электронно-лучевыми испарителями 2 и 3, служащими источниками кремния и никеля соответственно, и эффузивного источника 4 для осаждения CaF₂. Образец 5, укрепленный на молибденовом держателе, помещали внутрь камеры на манипулятор 6. Манипулятор был оборудован нагревателем 7 и термопарой 8, позволяющими регулировать температуру образца в диапазоне от комнатной температуры до 1000°C с точностью 0.5°C. Для обеспечения равномерного нагрева образца и равномерного осаждения испаряемых материалов было предусмотрено вращение держателя с образцом при помощи электромотора.

Ростовая камера была оборудована дифрактометром быстрых электронов на отражение, позволяющим анализировать структуру поверхности кристалла непосредственно в процессе роста. Дифрактометр включал в себя электронную пушку 9 и люминесцентный экран 10. Для контроля состава атмосферы остаточных газов использовали квадрупольный газоанализатор 11. В аналитической камере 3 исследовали выращенные эпитаксиальные структуры методами оже-электронной спектроскопии, вторично-ионной масс-спектрометрии. Вакуум в системе поддерживали на уровне 5×10^{-9} Па.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 2 представлены спектры обратного рассеяния ионов He⁺ на монокристалле Si(111), имплантированному ионами Ni⁺ при дозе от 10^{15} до 10^{17} см⁻². Видно, что в спектре пик, характерный для Ni, появляется при дозе $D \approx 10^{15}$ см⁻². Одновременно изучали кристаллическую структуру поверхности и электрофизические свойства ионно-легированных слоев. Результаты этих экспериментов показали, что при $D \leq 10^{15}$ см⁻² пока еще не происходит заметное разупорядочение приповерхностного слоя, а концентрация электроактивных атомов Ni не превышает $\sim 5 \times 10^{13}$ см⁻³.

Увеличение дозы до 5×10^{15} см⁻² практически не приводит к увеличению концентрации электроактивных атомов Ni. Приповерхностная область частично разупорядочивается, а пик обрат-

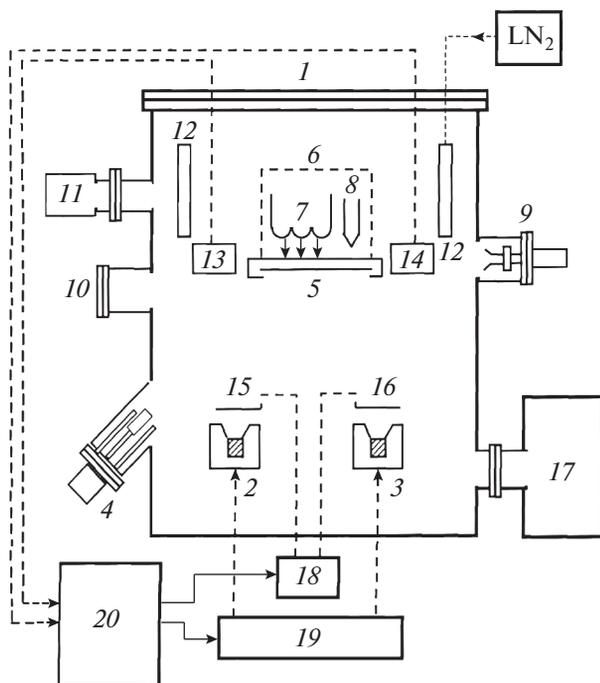


Рис. 1. Аналитическая камера роста: 1, 2, 3 – электронно-лучевые испарители; 4 – эффузионный источник; 5 – образец; 6 – манипулятор; 7 – нагреватель; 8 – термопара; 9 – электронная пушка дифрактометра быстрых электронов; 10 – люминесцентный экран; 11 – квадрупольный газоанализатор; 12 – криопанель; 13, 14 – кварцевые датчики скорости осаждения; 15, 16 – заслонки; 17 – ионный насос; 18 – управление заслонками с терм приводом; 19 – источники питания электронно-лучевых испарителей; 20 – ЭВМ.

ного рассеяния на Ni становится более четким и интенсивным. При дозе 10^{16} см⁻² происходит аморфизация приповерхностного слоя и наблюдается существенный рост пика Ni, а на отдельных участках ионно-легированного слоя появляются кластерные фазы Ni + Si. Эти изменения происходят до дозы $(8-10) \times 10^{16}$ см⁻². Дальнейшее увеличение дозы не приводит к заметному изменению относительной интенсивности пиков Si и Ni. Поэтому дозу $D \approx 10^{17}$ см⁻² можно принимать как дозу насыщения.

Для целенаправленной модификации свойств ионно-легированных материалов во многих случаях требуется послеимплантационный отжиг. Как известно, даже при низких дозах облучения концентрация электрически активных металлов в Si в десятки раз меньше концентрации введенной примеси. Послеимплантационный отжиг может способствовать увеличению концентрации электроактивных атомов. Такой отжиг особенно необходим для образцов, имплантированных высокой дозой ионов. Поэтому при высоких дозах облучения приповерхностная область полностью

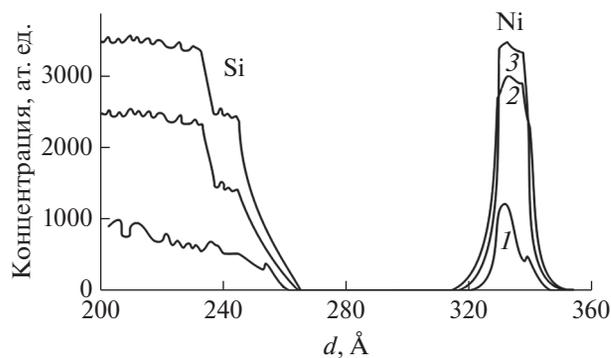


Рис. 2. Спектры резерфордского обратного рассеяния ионов He⁺ на монокристалле Si, легированного ионами Ni с энергией 40 кэВ при дозе: 10^{15} (1); 10^{16} (2); 10^{17} см⁻² (3).

амортизируется, и не формируются однородные соединения металлов.

На рис. 3 приведены профили распределения Ni в Si для двух доз облучения. Профили были получены методом ВИМС [6]. Как видно из рисунка, максимум распределения по глубине не очень сильно отличается от Fe в Si и составляет 335 Å. Эксперименты показали, что и в случае Ni при больших дозах облучения 10^{17} см⁻² при отжиге при температуре 850–900°C образуется эпитаксиальная пленка силицида Ni. При отжиге образцов до $T \geq 650^\circ\text{C}$, легированных дозой $D \leq 10^{15}$ см⁻², наблюдается резкое увеличение концентрации активных атомов в приповерхностном слое. Путем выбора температуры и длительности отжига можно достичь равномерного распределения примесей в объеме кристалла до определенной глубины.

На рис. 4 представлены электронно-микроскопические изображения поверхности Si до и после ионного легирования, а также после обработки при разных температурах. Как видно из рисунков, в случае чистого кремния поверхность гладкая и равномерная, так как образцы были отшлифованы и отполированы (рис. 4а). После ионного легирования, в зависимости от дозы облучения и типа ионов, электронно-микроскопическая картина существенно изменяется (рис. 4б).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурный отжиг сильно влияет на состояние имплантированных образцов. При малых дозах облучения и термическом отжиге до 800°C существенных изменений не происходит. При температуре 800°C и выше на электронно-микроскопическом изображении поверхности наблюдаются некоторые окантованные области, характерные для монокристаллов. Элементный анализ этих “окантовок” методом электронной оже-

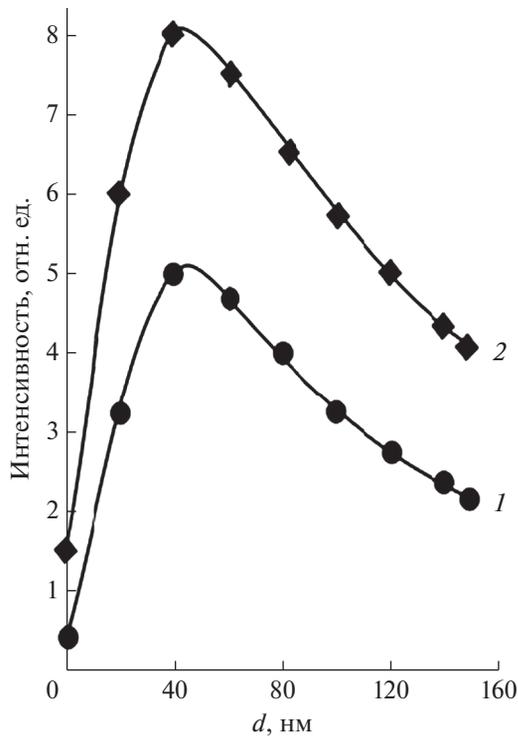


Рис. 3. Профили распределения легированных атомов Ni в Si, полученные методом ВИМС, доза: 10^{16} (1); 10^{17} см^{-2} (2).

спектроскопии показал, что они состоят в основном из атомов Si и Ni и частично — кислорода. Распределение оже-пиков кремния и никеля по амплитудам позволяет утверждать, что эти области являются силицидами типа NiSi₂.

В процессе термообработки при $T \approx 750^\circ\text{C}$ концентрация электроактивных атомов Ni увеличивается до $(2-5) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, что в четыре—пять раз больше, чем при диффузионном легировании. Дальнейшее увеличение температуры отрицательно влияло на концентрацию электроактивных атомов никеля. Начиная с температуры 1000°C , концентрация была сравнима с концентрацией, получаемой при диффузионном легировании. В образцах кремния, имплантированных Ni, заметное увеличение концентрации электроактивных атомов происходило при температурах отжига выше 600°C . По мере увеличения температуры отжига ($600-1250^\circ\text{C}$) концентрация электроактивных атомов Ni увеличивалась монотонно в пределах $10^{15}-6 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, превышающих концентрацию электроактивных атомов, достигаемую при диффузионном легировании. Изучение профилей распределения показало, что активация примесных атомов происходит в тонком приповерхностном слое. Распределение концентрации электроактивных атомов в тонком слое не

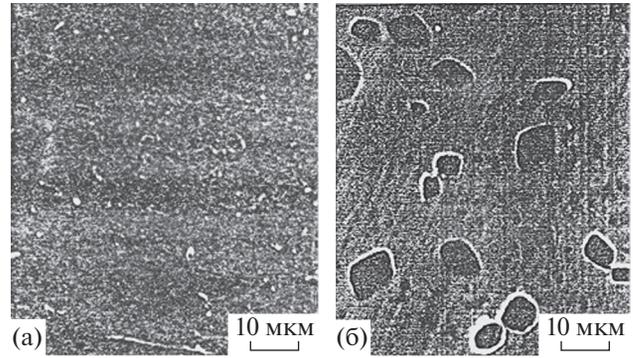


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения поверхности чистого кремния (а) и поверхности, облученной ионами Ni⁺ (доза 10^{16} см^{-2}), после отжига при температуре 850°C (б).

гауссово, а монотонно убывающее вглубь кристалла [7–9].

Температурный отжиг сильно влияет на состояние имплантированных образцов. При малых дозах облучения и термическом отжиге до 800°C электронная картина существенно не изменяется. При температуре 800°C и выше на картине наблюдаются некоторые окантованные области, характерные для монокристаллов. Дальнейшее повышение температуры отжига до 1100°C приводит к существенному изменению состояния поверхности. Электронная картина соответствует переходу от “эпитаксиальной” поверхности к аморфной. Эти изменения относятся не только к структуре, но и к составу поверхности. Заметно уменьшаются амплитуды пиков легирующих элементов, что свидетельствует о разложении силицидных слоев и частичном испарении легирующих примесей. Результаты этих экспериментов доказывают, что сложные поверхностные процессы зависят от температуры и дозы легирующих примесей [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных данных подтверждает, что в процессе ионной имплантации как на поверхности образца, так и на глубине максимум распределения никеля в основном меняется за счет содержания и изменения концентрации кислорода. Можно предположить, что внедренные ионы никеля в основном вытесняют кислород. Это предположение оправдывается в случае, если кислород в кристалле кремния не находится в химическом соединении. Процесс ионной имплантации влияет не только на состояние кислорода, но также и на состояние дефектов. Созданные дефекты как на поверхности, так и на глубине кремния открывают свободные радикалы, в частности кислород. Полученные результаты хорошо согласуются с аналогичными данными, полученными

методом ВИМС. Отмечена возможность использования метода Резерфордского обратного рассеяния для анализа распределения концентрации легирующих примесей и их взаимодействия. Анализ полученных результатов показывает, что легирование кремния ионами переходных металлов имеет ряд преимуществ по сравнению с диффузионным легированием: активация примесей непосредственно в процессе имплантации или при низкотемпературном отжиге; резкое увеличение концентрации электроактивных атомов в тонком приповерхностном слое; получение резких n - p -переходов; получение термостабильных легированных слоев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС. М.: Мир, 1986. 176 с.
2. Гельд П.В., Сидоренко Ф.А. Силициды переходных металлов IV периода. М.: Металлургия, 1971. 584 с.
3. Лифшиц В.Г. Электронная спектроскопия и атомные процессы на поверхности кремния М.: Наука, 1985. 260 с.
4. Суздаев И.П. Нанотехнология. Физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Комкнига, 2006. 592 с.
5. Эгамбердиев Б.Э. Электронно-спектроскопические исследования физических свойств эпитаксиальных комбинаций и ионно-имплантированных слоев в кремнии: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.04. М.: МФТИ, 2003. 243 с.
6. Эгамбердиев Б.Э., Бахадырханов М.К. Профили распределения по глубине имплантированных атомов переходной группы Ni в Si. // Матер. I Всероссийской конф. по материаловедению и физико-химическим основам технического получения легированных кристаллов кремния. Москва, 1996. С. 134.
7. Зайнабидинов С.З., Мусаев К.Н., Тургунов Н.А., Тураев А.Р. // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 11. С. 1195.
8. Асташенков А.С., Бринкевич Д.И., Петров В.В. // Докл. БГУИР. 2018. № 8(38). С. 37.
9. Bakhadurkhanov M.K., Iliyev Kh.M., Ayirov K.S., Abdurakhmatov V.A. // Inorg. Mater. 2011. V. 47. № 9. P. 962.
10. Egamberdiyev B.E., Rakhmanov A.T. // Int. J. Adv. Res. Sci. Eng. Technol. 2018. V. 5. Iss. 1. P. 5038.
11. Эгамбердиев Б.Э., Насриддинов С.С. // Химическая технология контроля и управления. 2010. № 1–2. С. 101.

Study of the Distribution Profile for Nickel Implanted in Silicon and the Effect of Annealing on the Structure

B. E. Egamberdiyev^{1,*}, A. A. Akbarov¹

¹Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, Tashkent, 100095 Uzbekistan

*e-mail: bahrom_prof@mail.ru

The results of studying the profiles of distribution of nickel atoms implanted in silicon by the Rutherford backscattering method depending on the irradiation dose and annealing temperature are presented. The effect of thermal annealing on the distribution of nickel and, in particular, oxygen is studied. It has been proved that under certain conditions of heat treatment and radiation doses, so-called epitaxial silicides are formed on the surface of a single crystal, which can play the role of conducting layers or metal coatings. The possibility of using the Rutherford backscattering method for analyzing both the distribution of the concentration of dopants and their interaction is noted.

Keywords: impurities, thermal annealing, thin layers, irradiation doses, activation temperature, ion implantation, epitaxial silicides.

УДК 53.086

ГАРМОНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТОПОГРАФИЧЕСКИХ АСМ-ИЗОБРАЖЕНИЙ НАНОРАЗМЕРНЫХ ГЛОБУЛЯРНЫХ СТРУКТУР

© 2021 г. И. В. Антонец^{а, *}, Е. А. Голубев^{б, **}, В. И. Щеглов^с

^аСыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкар, 167001 Россия

^бИнститут геологии им. Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 167982 Россия

^сИнститут радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, Москва, 125009 Россия

*e-mail: aiv@mail.ru

**e-mail: golubev@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 22.09.2020 г.

После доработки 18.12.2020 г.

Принята к публикации 25.12.2020 г.

Рассматривается алгоритм для статистического анализа изображений наночастиц, полученных методами сканирующей зондовой микроскопии, на основе гармонического анализа профилей поверхности со сложным рельефом. С помощью гармонического анализа были определены средние размеры частиц и оценены размеры их агрегатов. Алгоритм позволяет анализировать большие выборки частиц, и в данной работе был апробирован на модельных природных объектах с упорядоченным и разупорядоченным расположением наноразмерных частиц. Дополнительно рассмотрена зависимость результатов анализа от типа распределения частиц по размерам, выявлены особенности определения средних размеров при гауссовом и логарифмически нормальном распределениях. Среди возможных применений алгоритма можно назвать анализ средних размеров частиц и величины их агрегации в микро- и нанодисперсных структурах (тонких аморфных пленках, коллоидных системах, некристаллических веществах, полимерах) на основе трехмерных или псевдотрехмерных микроскопических изображений.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, гармонический анализ, наночастицы, агрегаты частиц, морфология поверхности, распределения частиц, микроструктура дисперсных материалов, обработка изображений.

DOI: 10.31857/S1028096021060030

ВВЕДЕНИЕ

Свойства наночастиц и нанодисперсных материалов обусловлены размерами дисперсных элементов и характеристикой их агрегации. Поэтому развитие методов измерения размеров и контроля дисперсности наночастиц является актуальной задачей. Статистический анализ размеров частиц в нанодисперсных материалах позволяет решить проблемы, связанные с факторами и механизмами их образования, оптимизацией разработки новых материалов с наночастицами на основе, как экспериментального синтеза, так и природоподобных технологий [1].

В настоящее время в наиболее широко используемых программах в основу автоматического анализа размеров и дисперсий наночастиц положен принцип пороговой обработки изображе-

ний, который после предварительных процедур фильтрования от шума позволяет оценивать средние размеры изометричных объектов [2]. Этот подход хорошо себя зарекомендовал при анализе индивидуальных частиц и их агрегатов, которые расположены на плоской поверхности. Несмотря на некоторые проблемы (учет степени изометричности и правильности формы частиц, немонотонный характер контраста частиц, идентификация нескольких слипшихся частиц как одной, игнорирование или обрезка частиц, лежащих ниже порогового уровня), этот подход является наиболее перспективным для анализа изображений наночастиц в просвечивающей электронной микроскопии, а также осадков микро- и наночастиц на плоских подложках в сканирующей зондовой микроскопии [3–5].

Для изучения строения и локальных свойств микро- и наноструктурированных твердых тел широко используются методы сканирующей микроскопии, прежде всего атомно-силовой микроскопии. Свежесколотые поверхности дают существенную информацию о строении веществ, которые имеют субмикронную дисперсность. При этом дисперсные образцы имеют сложный рельеф поверхности скола. В целом, для таких образцов его можно характеризовать шероховатостью нескольких порядков: волны микронного размера в плоскости изображения, волны субмикронного размера в плоскости изображения, островки неопределенной формы с субмикронным размером, которые покрыты холмиками с размером от единиц до первых десятков нанометров. Холмики являются постоянной составляющей изображений при любой макроволнистости поверхности. Они наблюдаются достаточно контрастно и в большинстве своем обособленно друг от друга. Как правило, эти холмики отвечают элементам микро- и нанодисперсной структуры материала соответственно, их собственный размер и размеры их скоплений (островков), а также распределение по размерам являются подходящими параметрами для оценки дисперсности вещества и сравнения образцов друг с другом [6–10].

При изучении естественной поверхности и сколов с помощью сканирующей микроскопии (электронной или зондовой) недостатки пороговой обработки изображений, прежде всего, связанные с плотным контактированием (вплоть до слипания) частиц в объеме образца и естественной макро- и микроволнистостью поверхности, становятся критическими для корректности оценки размеров [3].

Ручное определение размеров каждой частицы по профилям поверхности является очень трудоемким, хотя, по-видимому, наиболее точным на данный момент способом. Однако, значительным его ограничением являются большие временные затраты для анализа больших выборок частиц, что необходимо, например, при логнормальном распределении частиц по размерам. Поэтому для автоматического определения размеров большого числа плотноупакованных частиц, формирующих разноуровневые скопления актуально использование методов обработки, использующих иные математические основы.

Анализ профилей поверхности является одним из оптимальных способов выделения частиц и определения их размеров. Типичный профиль АСМ-изображения имеет сложный характер, в котором сочетается множество волн различного масштаба, обусловленных макроволнистостью и проявляющимися в виде холмиков микро- и наноструктурами. Для математической обработки профилей с такими характеристиками оптималь-

ным является гармонический анализ на основе представления линии профиля в виде суммы синусоидальных колебаний дискретных частот. Такое представление используется для фильтрации изображений от приборных шумов, однако оно позволяет выделить и значимые частоты, среди которых присутствуют структурно-обусловленные элементы рельефа [11, 12].

Гармонический анализ подразумевает периодичность расположения исследуемых объектов. Учитывая, что фурье-преобразование лежит в основе многих программ обработки изображений в АСМ, представляет интерес сравнение результатов применения гармонического анализа материалов с периодическим расположением структурных элементов и при отсутствии такового. Среди веществ природного происхождения распространены некристаллические вещества с микро- и наноразмерной глобулярной структурой. Для большей их части характерно отсутствие закономерного взаимного расположения глобул, при этом есть природные вещества с дальним порядком в расположении наноразмерных глобул [6].

В данной работе приводятся результаты применения гармонического анализа для оценки параметров глобулярной наноструктуры природных объектов: благородного опала, представляющего собой природный фотонный кристалл, и графеносодержащих шунгитов Карелии, интересных своими электромагнитными и сорбционными свойствами [13–16].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе изучались образцы шунгитов с содержанием углерода не менее 95 ат. % из месторождений Максово и Загогино, а также образец австралийского благородного опала.

Исследование топографии поверхности образцов проводилось с помощью атомно-силового микроскопа Интегра Prima (NT-MDT, Зеленоград, Россия). Для сканирования использовались кантилеверы SSS-NCH (Nanosensors) с резонансной частотой около 330 кГц, радиусом закругления зонда около 2–4 нм и жесткостью около 35 Н/м. Разрешение при сканировании составляло 256×256 точек. Съемки проводились на свежесколотых поверхностях при комнатных условиях (температура 25–27°C, относительная влажность воздуха 60–65%). Для повышения достоверности результатов все участки сканировались неоднократно, при этом анализировались только те из них, для которых наблюдалась воспроизводимость изображений.

АСМ-изображение размером 256×256 точек представляет собой совокупность из 256 двумерных массивов (x, z) по 256 точек в каждом, расположенных на расстоянии шага сканирования

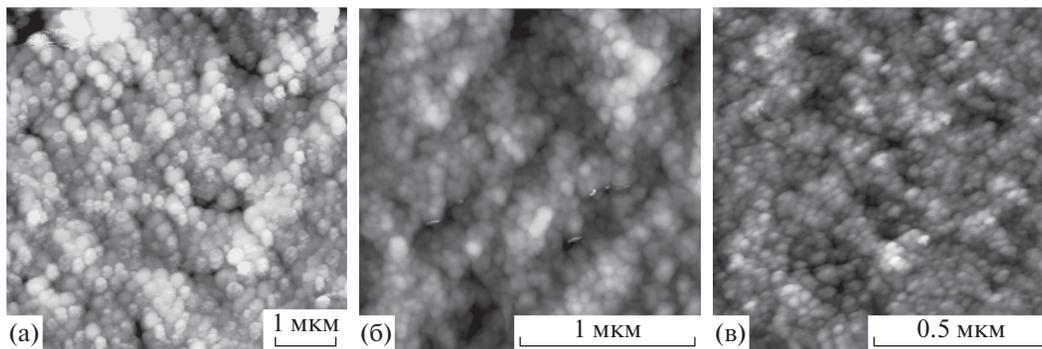


Рис. 1. Типичные АСМ-изображения глобулярного строения благородного опала (а), шунгитов Зажогино (б) и Максого (в).

вдоль оси y . Каждый такой массив (x, z) можно рассмотреть, как реализацию случайного процесса, для которого можно применить дискретное преобразование Фурье [17–19]. Объектом для анализа являлись профили поверхности. Величина шага разреза поверхности на профили определялась визуально. Профили вырезались в местах наиболее плотного скопления частиц таким образом, чтобы каждая частица была разрезана не менее чем 5 раз.

РЕЗУЛЬТАТЫ

АСМ-изображения образцов

Изображения поверхности показывают глобулярную надмолекулярную структуру образцов (рис. 1).

Структура благородного опала (рис. 1а) характеризуется регулярным чередованием глобул с редкими нарушениями регулярности, обусловленными либо отсутствием одной или нескольких глобул в ряду, либо сдвигом друг относительно друга рядов, расположенных на разных уровнях и формирующих блоки. Для шунгитов (рис. 1б, 1в) характерно плотное, но разупорядоченное расположение глобул, которые формируют агрегаты, представляющие собой неправильной формы скопления надмолекулярных частиц.

Распределения частиц по размерам, определенные вручную по выборкам из 50 частиц, приведены на рис. 2. Для опала выявлено характерное нормальное (гауссово) распределение частиц, для шунгитов – логарифмически нормальные распределения. Средние размеры частиц и дисперсии, оцененные из распределений, составляют 245 ± 7 нм (опал, рис. 2а), 56 ± 15 нм (шунгит Зажогино, рис. 2б) и 25 ± 5 нм (шунгит Максого, рис. 2в).

Алгоритм гармонического анализа

Общий алгоритм проведения гармонического анализа покажем на примере профиля поверхности опала, представленного на рис. 3. Дискретизированный профиль с шагом 0.0114 мкм приведен на рис. 4.

Сравнивая рис. 4 и рис. 3 можно заключить, что равномерно расставленные точки с заданным шагом отражают конфигурацию профиля с высокой точностью.

Предположим, что исследуемый профиль есть один период функции, которую можно продолжить до бесконечности в обе стороны. При таком предположении можно выполнить разложение сигнала профиля в гармонический ряд Фурье [18, 19]:

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \cos \frac{\pi n x}{L} + b_n \sin \frac{\pi n x}{L} \right), \quad (1)$$

где L – полупериод функции, а представленные в (1) коэффициенты имеют вид:

$$a_0 = \frac{1}{L} \int_{-L}^L f(x) dx, \quad (2)$$

$$a_n = \frac{1}{L} \int_{-L}^L f(x) \cos \frac{\pi n x}{L} dx, \quad (3)$$

$$b_n = \frac{1}{L} \int_{-L}^L f(x) \sin \frac{\pi n x}{L} dx. \quad (4)$$

При этом полная амплитуда спектральной составляющей на частоте $\pi n/L$ составляет:

$$D_n = (a_n^2 + b_n^2)^{1/2}. \quad (5)$$

Интегралы (2)–(4) брались численно, как интегральная сумма, в результате чего расчетные формулы для коэффициентов a_0, a_n, b_n принимают вид:

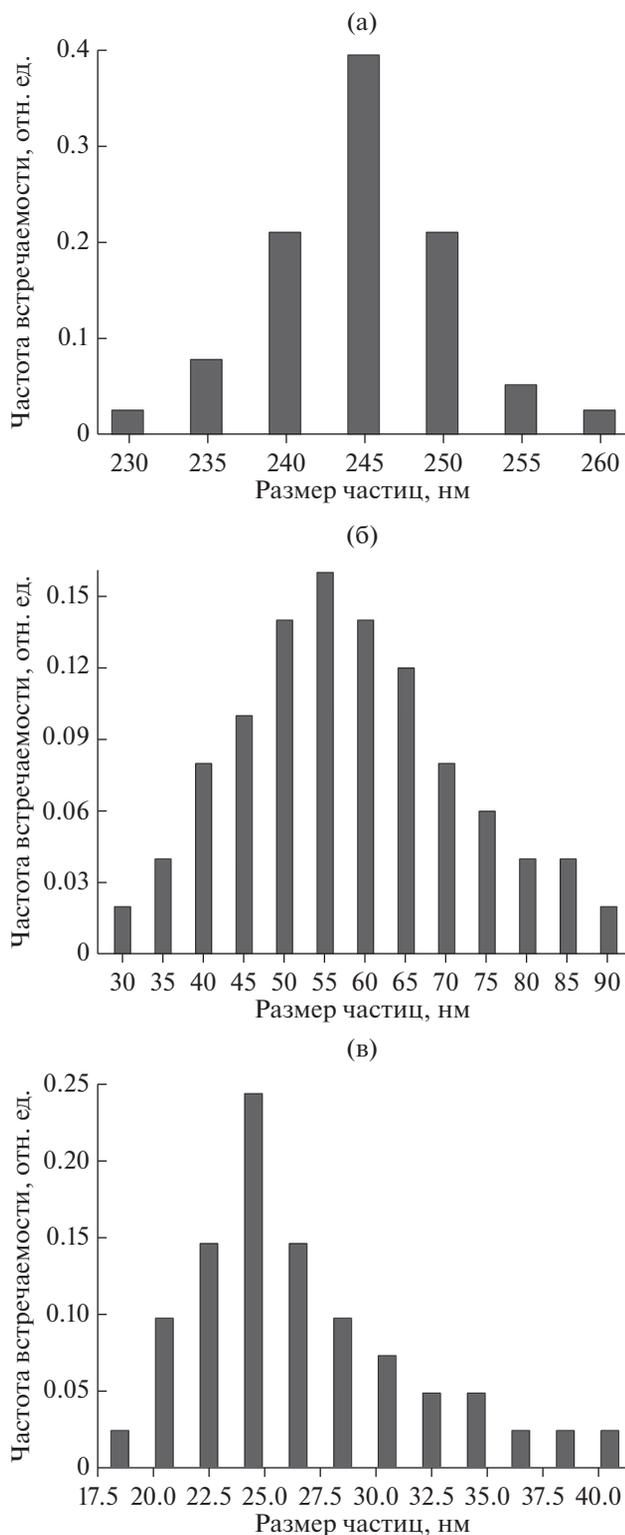


Рис. 2. Распределения частиц по размерам: а – благородный опал, б – шунгит Зажого, в – шунгит Максово.

$$a_0 = \frac{1}{L} \left[\frac{(b-a)}{m} \sum_{i=0}^{m-1} B(x_i) \right], \quad (6)$$

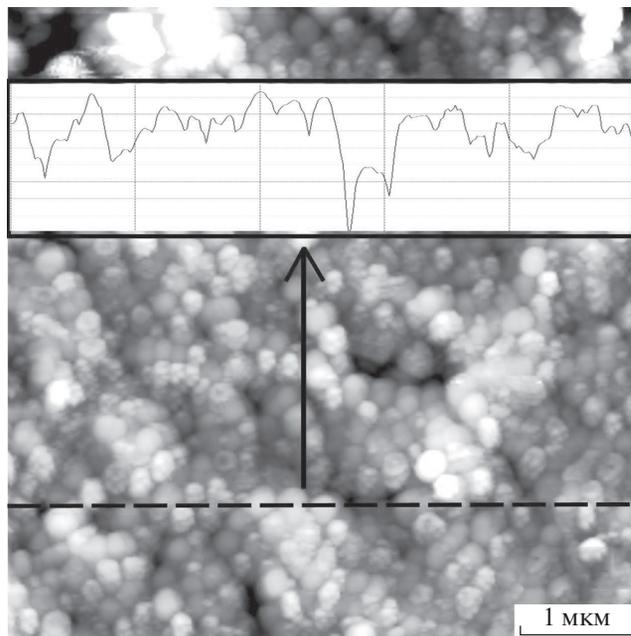


Рис. 3. АСМ-изображение надмолекулярной структуры благородного опала. Пунктирной линией показан пример траектории получения профилей. Профиль поверхности опала представлен на врезке.

$$a_n = \frac{1}{L} \left[\frac{b-a}{m} \sum_{i=0}^{m-1} \left(B(x_i) \cos \frac{\pi n x_i}{L} \right) \right], \quad (7)$$

$$b_n = \frac{1}{L} \left[\frac{b-a}{m} \sum_{i=0}^{m-1} \left(B(x_i) \sin \frac{\pi n x_i}{L} \right) \right], \quad (8)$$

где m – общее количество расчетных точек (для данного профиля составляет 458), $B(x_i)$ – амплитуда сигнала, приведенного на рис. 4 при соответствующих x_i , $b = x_{m-1}$, $a = x_0$, $L = (b-a)/2$.

Полученный спектр профиля для 20-ти гармоник приведен на рис. 5. Разложение профиля до 20-ой гармоники мотивировано тем, что при выбранном нами размере окна сканирования (5×5 мкм для опала, 2×2 мкм для шунгита Зажого, 1×1 мкм для шунгита Максово) размеры объектов, соответствующих гармоникам за пределами 20-ой, меньше размеров наблюдаемых на изображениях глобул. На рисунке по горизонтальной оси отложен номер гармоники n , а по вертикальной оси – амплитуда спектральной составляющей в относительных единицах, рассчитанная по формуле (5) и нормированная на величину максимальной амплитуды (для данного профиля – четвертой гармоники) Dn .

Для каждого образца были получены гармонические спектры для десяти последовательно вырезанных профилей, которые затем статистиче-

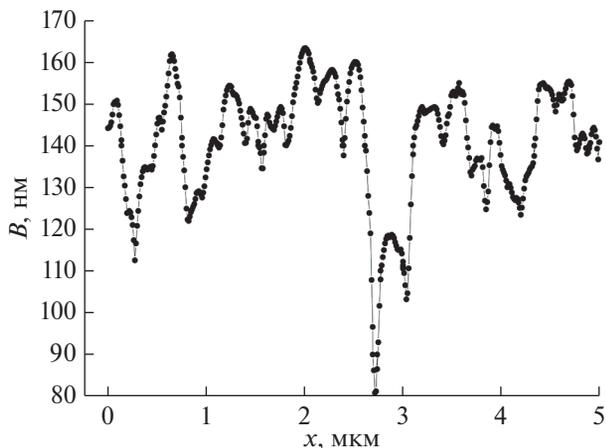


Рис. 4. Дискретизированный профиль поверхности опала.

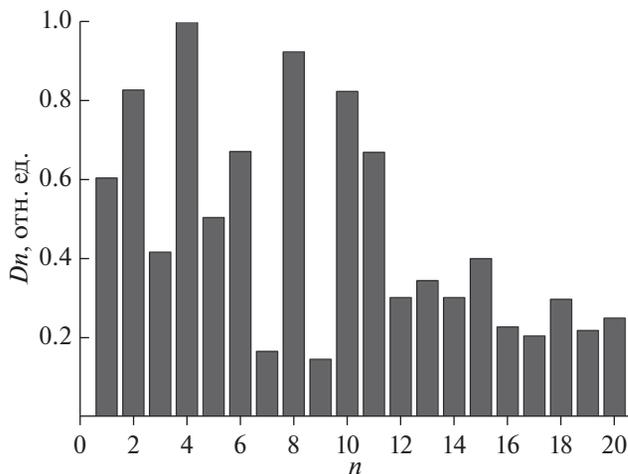


Рис. 5. Гармонический спектр профиля поверхности опала.

ски усреднялись, и на усредненных спектрах проводился анализ выделяющихся гармоник.

Гармонический анализ

В качестве примера упорядоченной наноразмерной структуры исследован образец австралийского благородного опала. Он характеризуется монодисперсной надмолекулярной структурой из упакованных по принципу плотнейшей упаковки сферических глобул (рис. 1а), диаметр которых для формирующихся в различных по температуре и скорости осаждения условиях образцов варьирует в пределах 180–300 нм. Упорядоченная надмолекулярная структура благородного опала нарушается только блочностью упаковки глобул. Для опала были проанализированы произвольно вырезанные относительно текстуры профили с шагом профилирования 39 нм.

На рис. 6 приведена результирующая спектральная гистограмма профиля АСМ-изображения надмолекулярной структуры благородного опала. Размер окна сканирования составлял 5 мкм. В целом, гистограмма представляет собой полный набор гармоник разной амплитуды, которые меняются волнообразно с увеличением номера гармоники и с наличием индивидуально или группами по две–три явно выделяющихся гармоник. Такой гармонический шум на спектре возникает из-за отсутствия строгой регулярности взаимного расположения пиков, обусловленного в данном случае (прежде всего) блочностью надмолекулярного строения.

Каждая гармоника соответствует размеру области, занимаемой топографически выделенным элементом на изображении. Будем считать, что размер такой области равен половине периода соответствующей гармоники. Например, для пер-

вой гармоники, соответствующей укладыванию на полной длине профиля одного периода синуса (или косинуса), каждая половина синусоиды (положительная и отрицательная) дает одну область, т.е. на длине полного периода размещаются две области равного размера. Таким образом, для первой гармоники при длине анализируемого профиля 5 мкм размер области оставляет 2.5 мкм. Для второй гармоники, где на длине профиля укладываются уже два периода синусоиды (косинусоиды), этот размер будет равен 1.25 мкм и так далее.

Видно, что ключевой в спектре является десятая гармоника, которая соответствует размеру частиц 250 нм. Это совпадает с предварительной оценкой размеров с помощью специальной функции в программном обеспечении микроскопа,

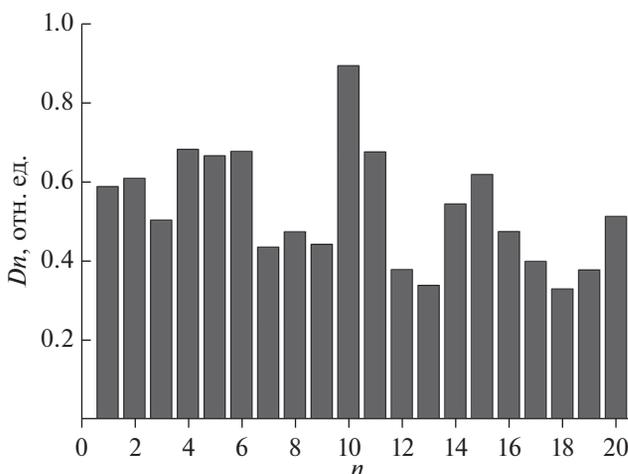


Рис. 6. Результирующая спектральная гистограмма глобулярной структуры австралийского опала.

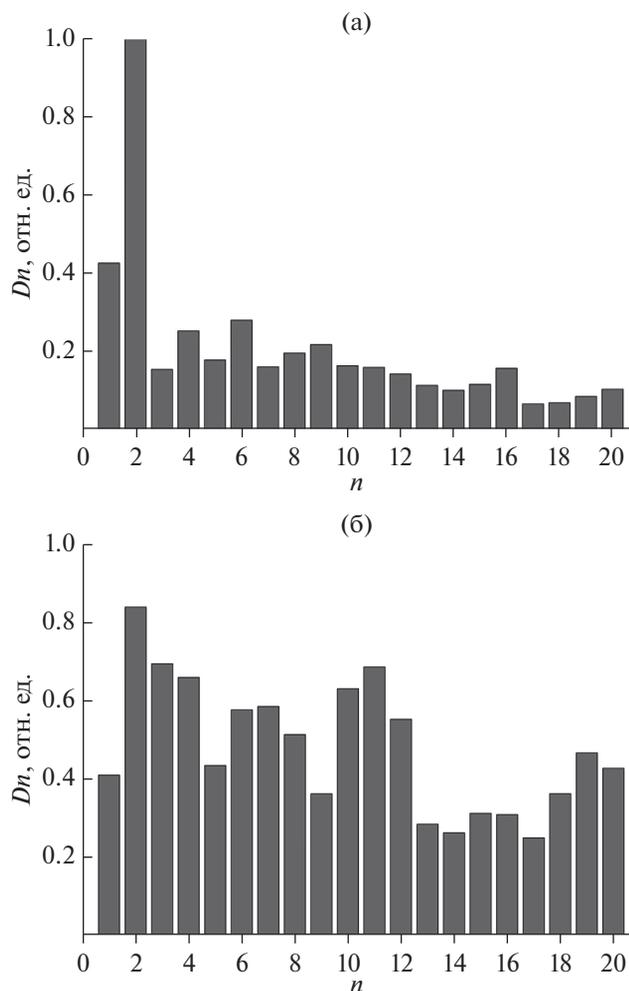


Рис. 7. Усредненные спектральные гистограммы глобулярной структуры шунгитов: образец Зажогино (а), образец Максово (б).

позволяющей вручную определять размеры объектов на изображении (рис. 2а). На фоне ближайшего окружения выделяются также гармоники 15 и 20, однако размеры объектов на изображении, которым они соответствуют, наиболее вероятно отвечают приборному шуму. Гармоники 4, 5 и 6, выделяющиеся группой, отвечают среднему размеру объектов на изображении около 500 нм, что свидетельствует о выделении в спектре двойных опаловых частиц.

Шунгиты имеют более сложную по сравнению с опалами глобулярную структуру (рис. 1б, 1в), которая характеризуется логнормальным распределением глобул по размерам (рис. 2б, 2в) и их хаотичным пространственным расположением. Единственной закономерностью в их расположении является агрегация десятка и более глобул в скопления неопределенной формы. Поэтому их спектральные разложения имеют более сложный для интерпретации характер. На рис. 7 приведены

усредненные спектральные гистограммы профилей АСМ-изображений шунгитов Зажогино (рис. 7а) с окном сканирования 2 мкм (шаг профилирования 15 нм) и Максово (рис. 7б) с окном сканирования 1 мкм (шаг профилирования 7.8 нм).

При этом для шунгитов также можно выделить гармоники, которые соответствуют их структурным особенностям. В первую очередь можно заметить, что наиболее высокоамплитудными являются гармоники из первой тройки, прежде всего, вторая. Размеры объектов, которые соответствуют этим гармоникам (500 нм для Зажогино и 167 нм для Максово), очевидно отвечают скоплениям углеродных глобул. Наблюдаемым на изображениях глобулам, средние размеры которых можно оценить из рис. 2б, 2в, отвечают 16-ая гармоника (образец Зажогино, 62.5 нм) и 19-ая гармоника (образец Максово, 25 нм). Эти гармоники явно выделяются на фоне ближайших, но не являются (в отличие от спектра упорядоченной надмолекулярной структуры благородного опала) доминирующими для всего спектра. Еще одна явно выделяющаяся гармоника образца Максово (гармоника 11) по размерам соответствует контактирующим группам (агрегатам) глобул размером около 100 нм.

Результаты показывают, что, несмотря на более сложные структурные особенности, гармонический анализ позволил в автоматизированном режиме выделить и статистически оценить размеры глобул и их скоплений на АСМ-изображениях, так как отвечающие им гармоники хорошо выделяются на фоне статистического шума.

Возможной причиной того, что гармоники глобулярных частиц не являются доминирующими в спектрах шунгитов, является обратная зависимость амплитуды гармоник от их номера. Для оценки данной зависимости нами был проанализирован модельный профиль, представленный разноразмерными регулярными выступами, в целом сопоставимый с профилями АСМ-изображений надмолекулярной наноструктуры. Анализ модельного профиля (рис. 8) показал, что величина амплитуды гармоники экспоненциально зависит от ее номера при четном количестве гармоник.

Если нормировать спектры шунгитов полученной на модельном профиле экспоненциальной зависимостью (рис. 9), то можно увидеть, что гармоники, отвечающие глобулярным частицам (16-ая гармоника у образца Зажогино (рис. 9а) и 19-ая гармоника образца Максово (рис. 9б)), становятся преобладающими на спектрах. Это правильно, так как количество глобулярных частиц существенно превышает количество сформированных ими скоплений.

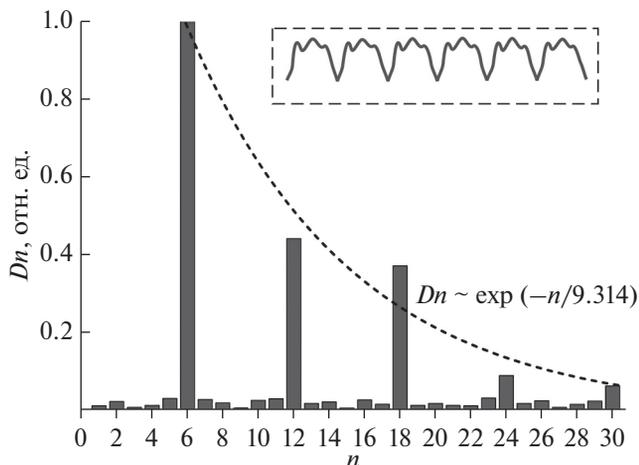


Рис. 8. Гармонический спектр модельного профиля (профиль приведен на врезке).

ОБСУЖДЕНИЕ

При монодисперсном распределении частиц по размерам гармонический анализ позволяет достоверно определить средний размер частиц и размеры их скоплений. Однако в природе чаще всего встречается логарифмически нормальное распределение по размерам, особенно для некристаллических веществ. И даже монодисперсное может иметь широкий разброс размеров. В этом случае многое зависит от дисперсии распределения (рис. 10). Если разброс по размерам является достаточно узким, то на гармонических спектрах происходит четкое выделение гармоник, отвечающих средним размерам частиц (рис. 10а). При большом разбросе размеров и логнормальном распределении также возможна корректная оценка размеров частиц, оптимальной для которой является нормировка спектра (рис. 10б, 10в).

Важным достоинством гармонического анализа профилей является возможность достоверного определения средних размеров плотных скоплений (агрегатов) частиц, что позволяет оценить иерархичность и многоуровневость строения дисперсных материалов.

Следует отметить, что на точность определения среднего размера частиц в случае гармонического анализа влияет не только собственный разброс частиц по размерам, но и то, что линия секущего профиля редко пересекает частицу по середине, показывая ее диаметр. Чаще всего линия пересекает частицу выше или ниже середины, таким образом уменьшая размер анализируемой частицы. Это выдвигает требования к шагу профилирования, который должен обеспечивать пересечение каждой частицы не менее пяти раз. В таком случае три линии будут пересекать частицу вблизи ее геометрического центра, что (с учетом дискретности гармонического анализа) поз-

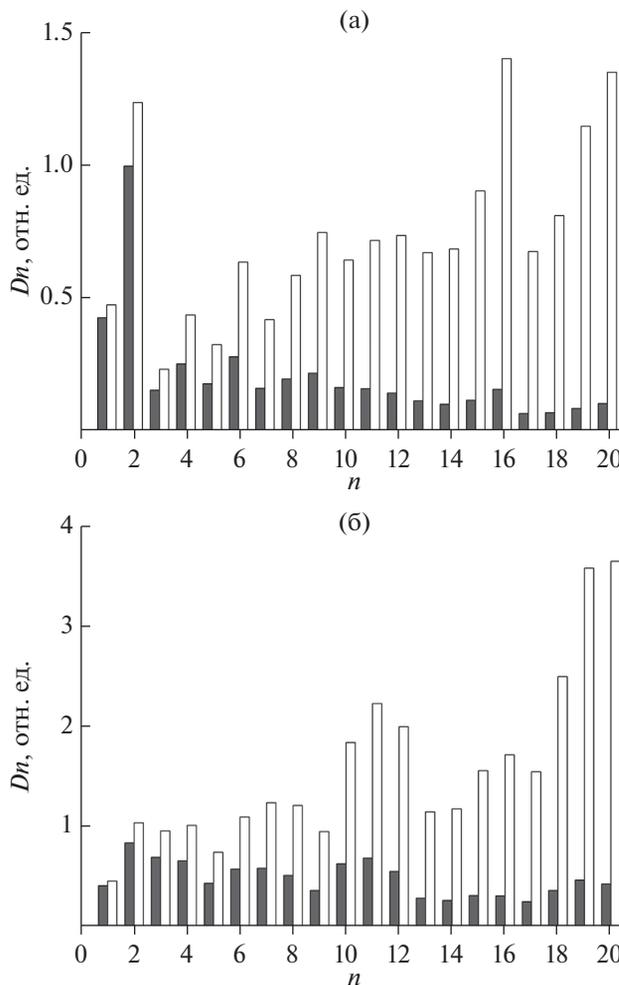


Рис. 9. Усредненные спектральные гистограммы глобулярной структуры шунгитов Жагоино (а) и Максво (б). Заполненные столбики – исходные спектры, пустые – нормированные спектры.

волит определить средний размер частиц с погрешностью около 10%. Такая погрешность является приемлемой для оценки размеров частиц по микроскопическим изображениям, особенно учитывая возможность анализа статистически большой выборки.

Важной особенностью анализа гармонического спектра является необходимость “ручной” сортировки выделенных гармоник с учетом наблюдаемых на изображении объектов и их природы (полезный сигнал, приборный шум). Тем не менее, описанные в данной работе алгоритмы позволяют получать статистические характеристики исследуемых материалов посредством обработки больших выборок, что наиболее важно при логарифмически нормальных распределениях частиц по размерам с большим разбросом.

Гармонический анализ профилей АСМ-изображений дает возможность в автоматическом ре-

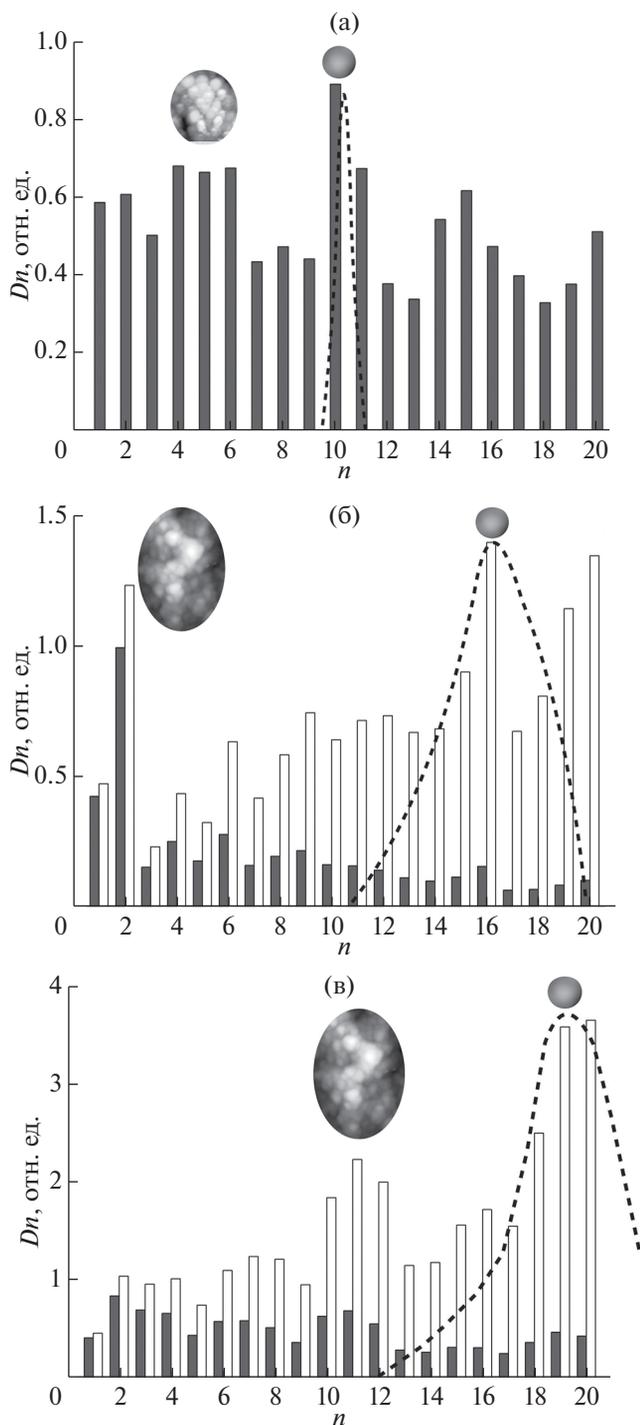


Рис. 10. Иллюстрация влияния распределения частиц по размерам на гармонические спектры опала (а), шунгита Жагогино (б) и шунгита Максого (в). Распределения частиц по размерам (пунктирные линии) приведены согласно рис. 2.

жиге определить наиболее вероятные размеры частиц при оценке статистически большой выборки данных, а также оценить средние размеры их скоплений. Дополнительно гармонический

анализ позволяет избежать трудностей с определением корректного размера частиц, связанных с разномасштабными неровностями поверхности, ее сложным рельефом, а также с наличием слипшихся частиц, которые достоверно разделяются при разложении профиля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере образцов с упорядоченной монодисперсной и разупорядоченными наноструктурами было проведено определение средних размеров частиц и их скоплений на топографических АСМ-изображениях разложением секущего профиля в гармонический ряд Фурье. Развита методика определения средних размеров частиц с помощью гармонического анализа позволяет автоматически анализировать топографические АСМ-изображения с большим количеством наночастиц в условиях, когда исследуемая площадь образца содержит перепады высот порядка или больше высоты наночастиц, также при недостаточно контрастном разрешении близко расположенных частиц, то есть когда достоверность пороговой обработки изображений низка. Выделена зависимость точности оценки размеров частиц с помощью гармонического анализа от типа распределения частиц по размерам. Показано, что с помощью такого анализа могут быть с высокой точностью определены средние размеры частиц как при нормальном, так и при логарифмически нормальном их распределении по размерам. Особое значение предложенный способ имеет для случаев логарифмически нормального распределения частиц по размерам, так как вследствие значительной дисперсии распределений требуется измерение очень большого количества частиц для корректного определения среднего размера. При логарифмически нормальном распределении частиц по размерам для повышения корректности анализа следует провести нормировку амплитуды гармоник. Важным дополнением является возможность с помощью гармонического анализа выявлять и оценивать размеры обособленных скоплений частиц, так как процессы агрегации и размеры агрегатов влияют на многие (в том числе механические, сорбционные) свойства материалов. Представленная методика может применяться и для анализа изображений частиц в сканирующем электронном микроскопе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и NSFC (проект № 20-55-53019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martin-Martinez F.J., Jin K., Barreiro D.L., Buehler M.J.* // ACS Nano. 2018. V. 12. P. 7425. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b04379>
2. *Bishop C.M.* Neural Networks for Pattern Recognition. Oxford: Oxford Univ. Pres, 1995. 504 p.
3. *Чукланов А.П., Бородин П.А., Зиганшина С.А., Бухараев А.А.* // Ученые записки Казанского государственного университета. 2008. Т. 150. № 2. С. 220.
4. *Северюк В.А., Брунков П.Н., Шальнев И.В., Гуткин А.А., Клишко Г.В., Гронин С.В., Сорокин С.В., Конников С.Г.* // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. № 7. С. 921. <https://doi.org/10.1134/S106378261307021X>
5. *Меньшиков Е.А., Большакова А.В., Виноградова О.И., Яминский И.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 1. С. 108.
6. *Golubev Ye.A.* // J. Crystal Growth. 2005. V. 275. № 1–2. P. e2357. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.335>
7. *Golubev Ye.A., Kovaleva O.V., Yushkin N.P.* // Fuel. 2008. V. 87. № 1. P. 32. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.04.005>
8. *Golubev Ye.A., Rozhkova N.N., Kabachkov E.N., Shul'ga Yu.M., Natkaniec-Hołderna K., Natkaniec I., Antonets I.V., Makeev B.A., Popova N.A., Popova V.A., Sheka E.F.* // J. Non-Crystalline Solids. 2019. V. 524. 119608. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119608>
9. *Антонец И.В., Котов Л.Н., Голубев Е.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2007. № 8. С. 65.
10. *Antonets I.V., Kotov L.N., Golubev E.A.* // Materials Chemistry and Physics. 2020. V. 240. 122097. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122097>
11. *Julius O. Smith III.* Mathematics of Discrete Fourier Transformation (DFT) with audio Applications. W3K Publishing, 2007. 322 p.
12. *Daniell P.J.* // Suppl. J. R. Stat. Soc. 1946. V. 8. № 1. P. 88.
13. *Berezkin V.I., Kholodkevich S.V., Konstantinov P.P.* // Phys. Solid State. 1997. V. 39. № 10. P. 1590. <https://doi.org/10.1134/1.1129903>
14. *Голубев Е.А.* // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. № 5. С. 995. <https://doi.org/10.1134/S1063783413050107>
15. *Kovalevski V.V., Prikhodko A.V., Buseck P.R.* // Carbon. 2005. V. 43. P. 401. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.09.030>
16. *Golubev E.A., Antonets I.V., Shcheglov V.I.* // Materials Chemistry and Physics. 2019. V. 226. № 3. P. 195. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.033>
17. *Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Шеглов В.И.* // Журн. радиоэлектроники. 2019. № 4. С. 7. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2019.4.1>
18. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике (для научных работников и инженеров). М.: Наука, 1973. 832 с.
19. *Романовский П.И.* Ряды Фурье. Теория поля. Аналитические и специальные функции. Преобразование Лапласа. М.: ФИЗМАТГИЗ. 1964. 304 с.

Harmonic Analysis of Topographic AFM Images of Nanosized Globular Structures

I. V. Antonets^{1,*}, E. A. Golubev^{2,**}, V. I. Shcheglov³¹*Pitirim Sorokin Syktyvkar State University, Syktyvkar, 167001 Russia*²*Institute of Geology named N.P. Yushkin FSC of Komi SC, Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, 167982 Russia*³*Institute of Radio Engineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 125009 Russia***e-mail: aiv@mail.ru****e-mail: golubev@geo.komisc.ru*

The paper considers an algorithm for statistical analysis of images of nanoparticles obtained by scanning probe microscopy, based on harmonic analysis of surface profiles. Using harmonic analysis, the average particle sizes were determined and the sizes of their aggregates were estimated. The algorithm allows analyzing large samples of particles and in this work was tested on model objects with an ordered and disordered arrangement of nanosized particles. Additionally, the dependence of the analysis results on the type of particle size distribution is considered, and the features of determining the average size for Gaussian and lognormal distributions are revealed. Possible applications of the algorithm include the analysis of the average particle size and the value of their aggregation in micro-nanodispersed structures (thin amorphous films, colloidal systems, non-crystalline substances, polymers) based on three-dimensional or pseudo-three-dimensional microscopic images.

Keywords: atomic force microscopy, harmonic analysis, nanoparticles, particle aggregates, surface morphology, particle distribution, microstructure of dispersed materials, image processing.

УДК 537.534.9

ВКЛАД ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ АТОМНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ В ЭЛЕКТРОННЫЕ ТОРМОЗНЫЕ СПОСОБНОСТИ

© 2021 г. А. Н. Зиновьев^а, П. Ю. Бабенко^{а, *}

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

*e-mail: babenko@npd.ioffe.ru

Поступила в редакцию 27.06.2020 г.

После доработки 17.09.2020 г.

Принята к публикации 30.09.2020 г.

Проведено сопоставление электронных тормозных потерь для систем p -He и p -Ag с независимыми измерениями сечений элементарных процессов. Показано, что количественного согласия удается достичь, если учесть, что значительные потери энергии уносятся выбитыми электронами. Зависимость средней энергии выбитых электронов от скорости соударения при скоростях, меньших 1.5 ат. ед., удается описать в рамках динамической теории ионизации. Установлено, что равновесный заряд частиц пучка зависит от соотношения сечений обдирки и перезарядки, и использование часто применяемых универсальных моделей для описания равновесного заряда в рассматриваемом случае не оправдано. Показано, что вклад процессов возбуждения для изученных случаев не превышает 7–12%, что расходится с традиционными представлениями о равенстве вклада процессов ионизации и возбуждения. Оказался важным учет процессов многократной ионизации, который на 6% в случае p -He и на 23% в случае p -Ag увеличивает значение электронной тормозной способности.

Ключевые слова: электронные тормозные способности, потеря энергии, атомные столкновения, ионизация, обдирка, перезарядка, возбуждение.

DOI: 10.31857/S1028096021060182

ВВЕДЕНИЕ

При торможении частиц в веществе различают электронные тормозные способности, связанные с взаимодействием налетающей частицы с электронами мишени, и ядерные тормозные способности, обусловленные рассеянием частиц на атомах мишени. Ядерные тормозные способности можно рассчитать, если известен потенциал, описывающий рассеяние. В работе [1] показано, что расчеты с применением метода функционала плотности при использовании для выбора базиса волновых функций пакета Dmol [2], позволяют получить значения межатомных потенциалов, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными о рассеянии частиц.

При расчете электронных тормозных способностей в основном учитывают процессы ионизации мишени налетающей частицей. Развитие описания началось с работы Бете [3], в последующем Линдхард [4–6] предложил использовать диэлектрический формализм, более поздние усовершенствования отражены в работах [7–9]. В работах [10, 11] развиты модели на основе анализа взаимодействия со свободными электронами в

металле и теории бинарных соударений [12–16]. Расширенный список публикаций можно найти в обзорах [17–21]. При энергиях удара вблизи максимума сечения торможения и при более высоких энергиях имеется удовлетворительное согласие с экспериментом.

При низких энергиях столкновения ситуация иная. Фирсовым [22] была предложена модель на основе статистической модели атома, учитывающая передачу импульса электрону при столкновении частиц. Эксперименты по рассеянию частиц на поверхности дают значения неупругих потерь в 3–10 раз больше, чем предсказания этой модели. Попытки улучшить модель Фирсова [23, 24] не удалась. Среди других работ по торможению при низких энергиях можно отметить работы Эченике [25, 26], Наги [26–29], Ариста [30–33], Кабрера-Трухильо [34], Кадырова [35, 36] и Гранде [37]. По нашему мнению, наиболее многообещающим подходом к проблеме торможения при низких энергиях столкновения является подход, основанный на использовании нестационарной теории функционала плотности [38–41].

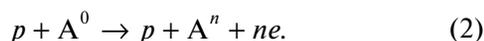
В работах [42–52] предприняты попытки теоретического описания потерь энергии при соударениях p –He и p –Ag. Как правило, возникают трудности с расчетом в районе максимума сечения торможения, когда плохо применимы расчеты с использованием атомного базиса и имеются проблемы с учетом трансляционного фактора и плотной базиса.

Целью настоящей работы являлось сопоставление экспериментальных данных об электронных тормозных способностях с расчетом, основанным на анализе сечений элементарных процессов. Для случаев p –He и p –Ag имеются достаточно точные измерения тормозных способностей [53], в то же время имеются подробные измерения сечений элементарных процессов. Подобного сопоставления ранее не проводилось. Результаты анализа позволяют рассмотреть вклад различных атомных процессов в торможение частиц.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ АТОМНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ

Мы будем обозначать реакцию $A^k + B^l \rightarrow A^m + B^n$ как $(klmn)$, где верхние индексы k, l – начальные заряды сталкивающихся частиц, а m, n – конечные заряды. Например, для реакции $A^0 + B^+ \rightarrow A^0 + B^{2+} + e$ обозначение будет (0102) .

При столкновениях протонов с мишенями происходит возбуждение и ионизация атомов мишени:

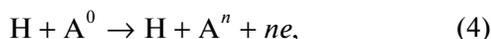


При этом имеется вклад процессов многократной ионизации.

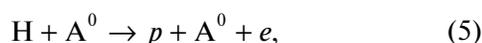
Одновременно происходит перезарядка протонов с образованием нейтральных атомов в основном и возбужденном состоянии:



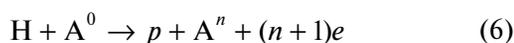
Таким образом, нужно учитывать появление фракции нейтральных атомов водорода в пучке. В свою очередь атомы водорода могут ионизовать мишень



могут потерять электрон в реакции обдирки



а также может произойти ионизация обоих партнеров соударения



и их возбуждение.

РАВНОВЕСНЫЙ ЗАРЯД ПУЧКА АТОМОВ

Концентрация атомов водорода в пучке, проходящем сквозь достаточно толстую мишень, определяется соотношением сечения перезарядки σ_{cx} и сечения обдирки σ_{st} , при этом доля нейтральной фракции в пучке

$$n_0 = \sigma_{cx} / (\sigma_{cx} + \sigma_{st}), \quad (7)$$

а доля заряженной фракции будет составлять

$$n_+ = \sigma_{st} / (\sigma_{cx} + \sigma_{st}). \quad (8)$$

В рассматриваемых случаях в пучке может появиться небольшая фракция отрицательных ионов H^- . В случае столкновений p –He она не превышает 1%, а в случае p –Ag – 4%. Чтобы не усложнять рассмотрение в данной работе, мы не будем уделять внимание присутствию в пучке отрицательных ионов.

На рис. 1 приведено сопоставление прямых измерений состава зарядовых фракций в пучке [54, 55] и значений, рассчитанных с использованием формул (7), (8). Как видно, имеется хорошее согласие данных прямых измерений с расчетом по формулам (7), (8).

Изменение зарядового состава пучка для изученных случаев носит существенно разный характер. В случае столкновений p –He в диапазоне энергий 10–100 кэВ в пучке появляется значительная фракция нейтральных атомов водорода, а при малых энергиях вновь доминирует фракция H^+ . В случае столкновений p –Ag доля нейтральных атомов постоянно растет при уменьшении энергии соударения. Данное разнообразие, обусловленное различием поведения сечений обдирки и перезарядки, должно учитываться при построении теоретических моделей для расчетов равновесного заряда в пучке. При моделировании торможения частиц в твердом теле, в частности в программе SRIM [56], используется универсальная зависимость для описания зарядовой фракции в пучке, что, как показано нами, не всегда оправдано.

СВЯЗЬ МЕЖДУ СЕЧЕНИЕМ ЭЛЕКТРОННЫХ ТОРМОЗНЫХ ПОТЕРЬ S_e И СЕЧЕНИЕМ n -КРАТНОЙ ИОНИЗАЦИИ σ_n

При ионизации атомов энергия затрачивается не только на преодоление потенциала ионизации, но часть энергии уносит появившийся электрон, поэтому связь величины сечения электронных тормозных потерь S_e с сечениями n -кратной ионизации σ_n может быть записана следующим образом:

$$S_e = \sum_n \sigma_n \left(\sum_{k=1}^n (I_k + W_e) \right), \quad (9)$$

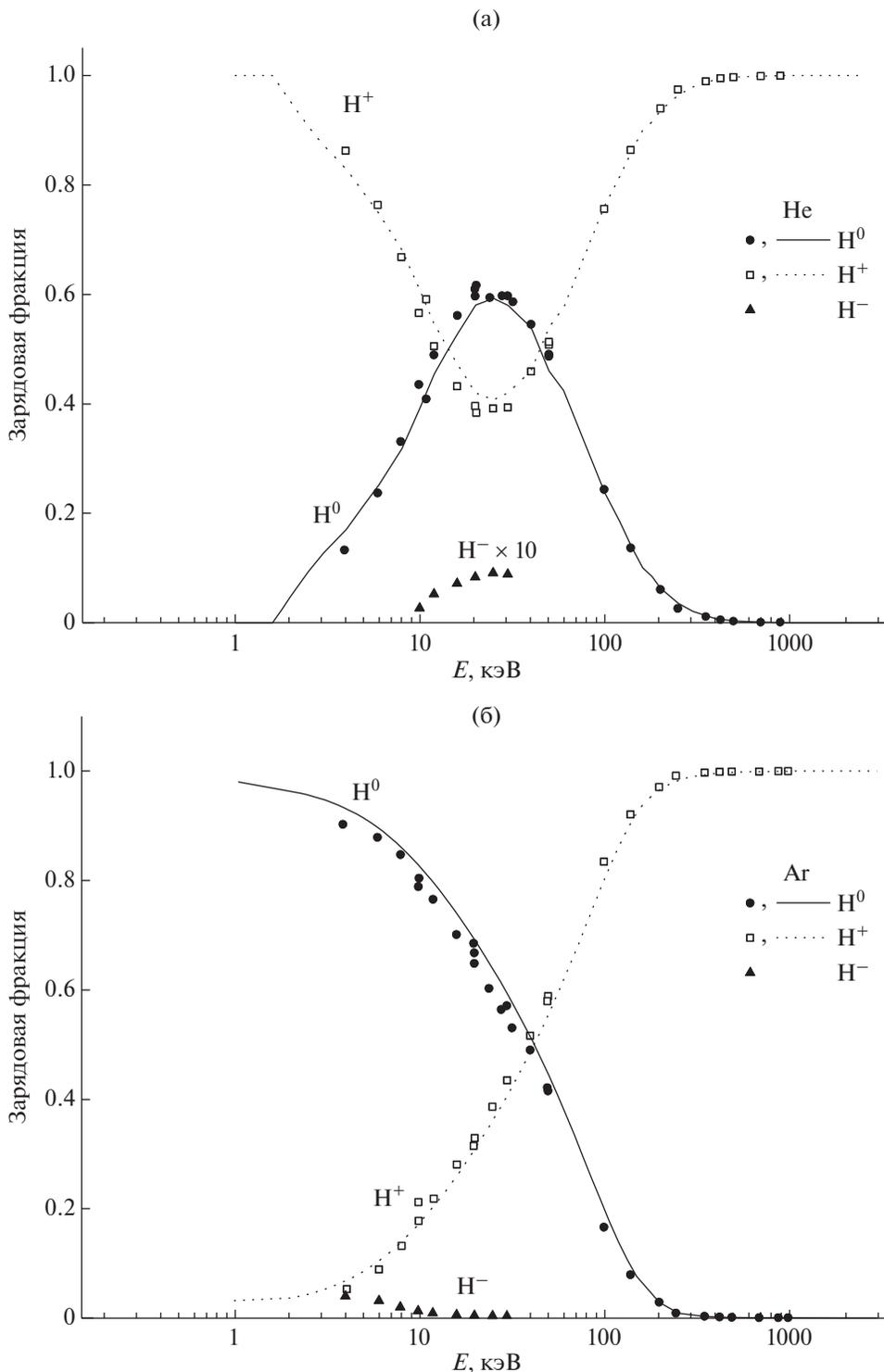


Рис. 1. Зарядовые фракции в пучке для случаев $p\text{-He}$ (а) и $p\text{-Ar}$ (б). Точки – измеренные фракции из работ [54, 55]. Линии – наши вычисления с помощью формул (7), (8).

где I_k – потенциал k -кратной ионизации, W_e – средняя энергия, уносимая электроном. В случае многократной ионизации нужно суммировать соответствующие ионизационные потенциалы и

учитывать суммарный вклад энергий всех удаляемых электронов.

Наиболее точно сечения интересующих нас процессов могут быть измерены с применением

методики совпадений, когда фиксируются конечные зарядовые состояния обоих партнеров соударения. Для учета вклада многократной ионизации иногда применяется масс-спектрометрия вторичных ионов мишени. Мы будем использовать также сечения появления электронов σ_- и сечения образования медленных ионов σ_+ , обычно получаемые при измерениях методом конденсатора. Тогда сечение обдирки σ_{st} может быть получено как $\sigma_{st} = \sigma_- - \sigma_+$. Сечение обдирки может быть также получено из измерений соотношения зарядовых фракций в пучке.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ВЫБИТЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

В работах Радда и др. [57–59] были выполнены детальные измерения энергетических и угловых зависимостей спектров выбитых электронов. С ростом энергии соударения значительно увеличивается вклад электронов, летящих по направлению вперед [60]. При больших энергиях измерения проводились только в диапазоне углов $30^\circ - 70^\circ$, поэтому мы рассматриваем эти данные как менее надежные. В обзорах [57–59] проведено усреднение получаемых спектров по углу вылета электрона и рассчитаны средние энергии наблюдаемых электронов W_e .

На рис. 2а приведены зависимости средних энергий выбитых электронов от начальной энергии падающих частиц. Обращает на себя внимание, что поведение кривых для случаев p -He и p -Ag подобно. Для столкновений H^0 -He значения W_e превышают соответствующие значения для случая p -He. На наш взгляд это связано с тем, что в случае H^0 -He значительная часть электронов возникает в процессе обдирки налетающей частицы и сказывается Доплер-эффект. В работе [60] было предложено описать поведение энергетических спектров с помощью расчетов в борновском приближении, а также путем сопоставления со спектрами, получаемыми в модели бинарных соударений.

При низких энергиях соударения эти модели не работают. В работе [61] была развита модель динамической ионизации, которая позволила описать поведение сечения ионизации для простых систем во всем диапазоне энергий соударения. В работе [61] исследовалась прямая ионизация при столкновениях Ne-Ne, и было показано, что энергетические спектры выбитых электронов хорошо описываются экспоненциальной зависимостью $d^2\sigma/(d\Omega dE) = A \exp\{\alpha(E_a - E_e)/v\}$, где v – скорость соударения частиц, E_e – энергия вылетевшего электрона, A , α , E_a – параметры. В случае экспоненциального распределения средняя энергия вылетевшего электрона равна $W_e = v/\alpha$. Как видно из рис. 2б, эта зависимость подтверждается

экспериментальными данными при низких энергиях.

На спектры выбитых электронов влияет Доплер-эффект [63], с этим связана разница в средних энергиях выбитых электронов в случаях p -He и H^0 -He.

На рис. 3 приведены экспериментальные величины сечения тормозных способностей для систем p -He (3а) и p -Ag (3б). Точки – эксперимент [53]. Сплошная линия (сумма А) – сумма вкладов всех процессов с учетом экспериментальных значений средних энергий выбитых электронов. Штриховая линия (сумма Б) – сумма вкладов всех процессов в предположении, что средняя энергия выбитых электронов равна потенциалу ионизации. Видно, что недоучет энергии вылетевших электронов приводит к невозможности описать экспериментальные данные.

СЕЧЕНИЯ ИОНИЗАЦИИ И ВОЗБУЖДЕНИЯ АТОМОВ МИШЕНИ ПРОТОННЫМ УДАРОМ

На рис. 4а. приведены результаты измерений сечения ионизации для случая p -He [64–67], которые хорошо согласуются между собой. На рис. 4а для сопоставления представлены также данные работ [64, 68] о роли многократной ионизации в рассматриваемом случае (процессы 1002 и 1012). Результаты работы [69] о сечении двукратной ионизации (процесс 1012) для системы p -Ag приведены на рис. 4б. Показаны также данные о сечениях двукратной и трехкратной ионизации из работ [67, 70, 71]. В работе Монтанари [71] проведен анализ выхода многозарядных ионов при протонном ударе. Доля выхода многозарядных ионов несколько уменьшается с ростом начальной энергии при различной начальной энергии протона, а при больших энергиях хорошо согласуется с выходом многозарядных ионов при бомбардировке электронами с той же скоростью соударения. Хотя выход двукратно ионизованных частиц обычно составляет несколько процентов, при расчете вклада в сечение тормозных потерь S_e учет этого процесса важен. Наши оценки показывают, что учет процессов многократной ионизации существенен и вносит поправку на уровне 6% в случае p -He и 23% в случае p -Ag.

Роль процессов возбуждения в рассматриваемых случаях не велика. В случае p -He сечения возбуждения оболочек He с $n = 2$ и $n = 3$ [72] приведены на рис. 4а. Как видно из рисунка, сечение возбуждения при малых энергиях в 6 раз меньше сечения ионизации. При больших энергиях сечение возбуждения в 2 раза меньше сечения ионизации. Потенциал возбуждения He в несколько раз меньше потерь энергии при ионизации ($I_n + W_e$). Наши оценки показывают, что вклад возбужде-

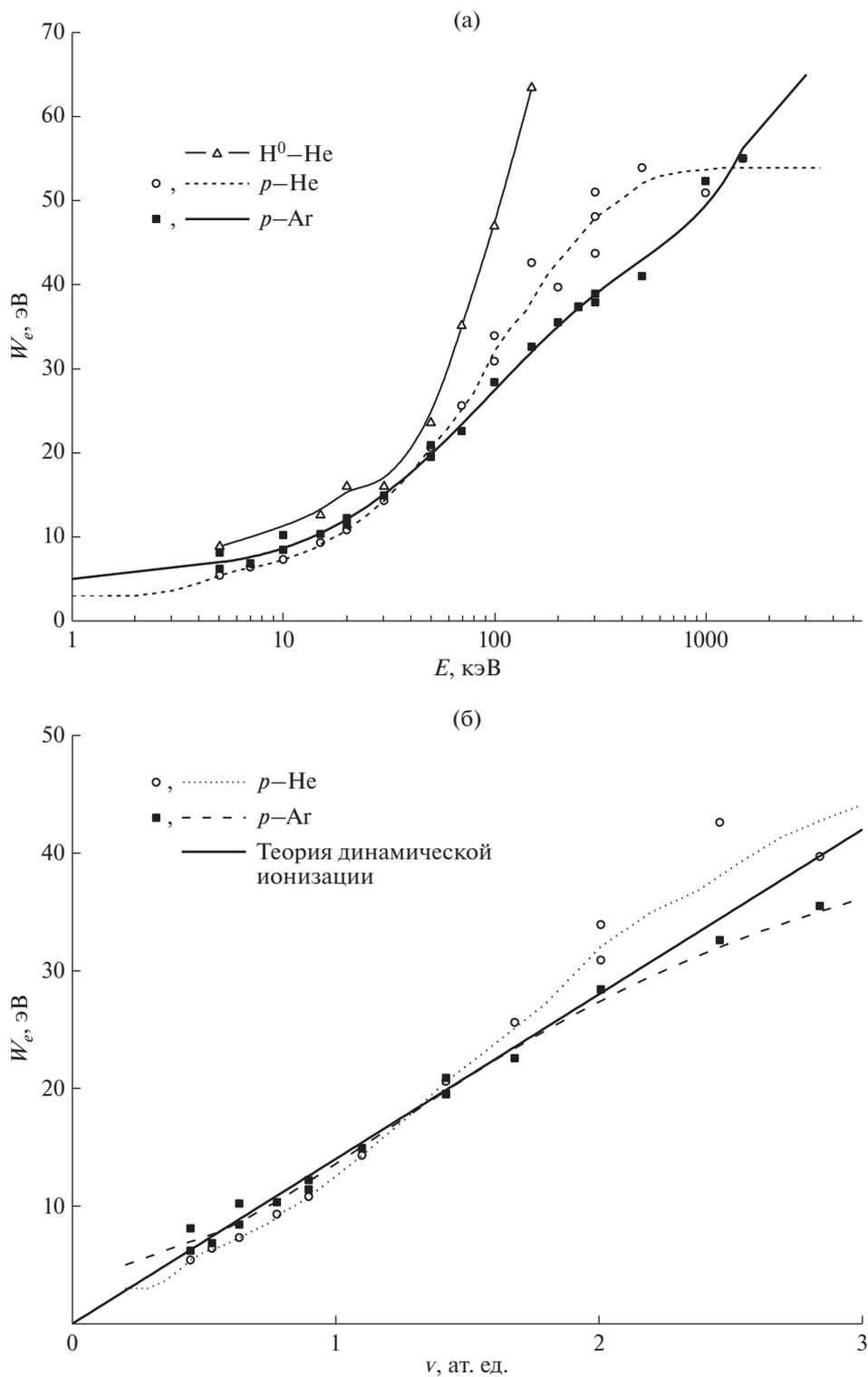


Рис. 2. Зависимости средних энергий выбитых электронов W_e для столкновений H^0-He , $p-He$ и $p-Ar$: а – от начальной энергии падающих частиц E . Линии – наша интерполяция. б – от начальной скорости падающих частиц v . Точки – эксперимент. Предсказания динамической теории ионизации показаны сплошной жирной линией.

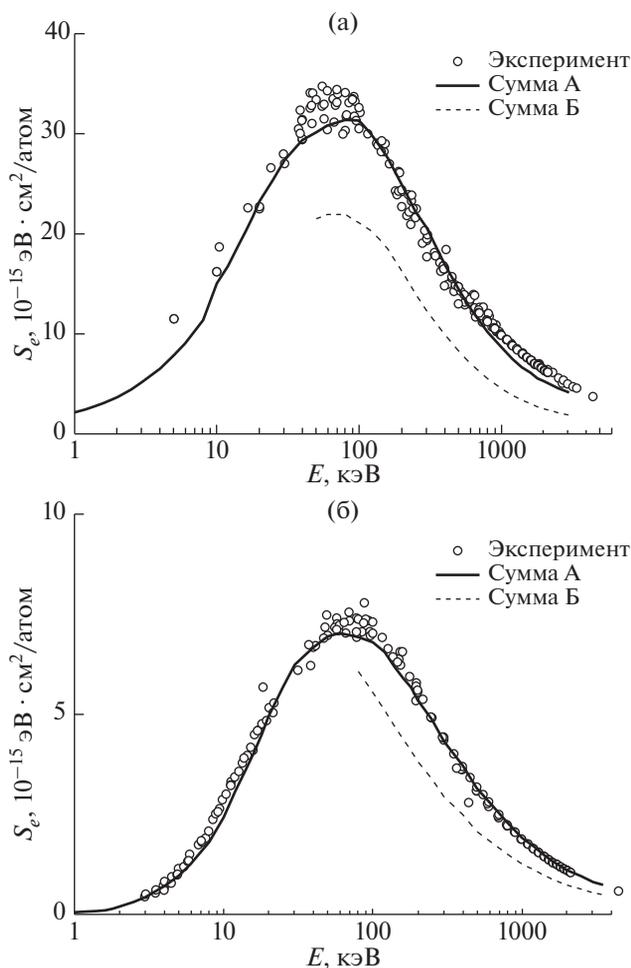


Рис. 3. Экспериментальные величины сечения тормозных способностей для систем $p\text{-He}$ (а) и $p\text{-Ag}$ (б). Точки – эксперимент [53]. Сплошная линия (сумма А) – сумма вкладов всех процессов с учетом экспериментальных значений средних энергий выбитых электронов. Штриховая линия (сумма Б) – сумма вкладов всех процессов в предположении, что средняя энергия выбитых электронов равна потенциалу ионизации.

ния составляет в случае $p\text{-He}$ 7–12% от вклада ионизации.

В случае $p\text{-Ag}$ нам не удалось найти сведений о сечениях возбуждения Ag. В качестве хорошей оценки нами были взяты данные о сечениях возбуждения при электронном ударе [73]. При энергиях свыше 100 кэВ сечение возбуждения в 6 раз меньше сечения ионизации. Потенциал возбуждения также существенно меньше величины $(I_n + W_e)$, что позволяет оценить вклад процессов возбуждения в случае $p\text{-Ag}$ как 6–8% от вклада ионизации.

Показано, что вклад процессов возбуждения для изученных случаев не превышает 7–12%, что расходится с традиционными представлениями о

равенстве вклада процессов ионизации и возбуждения [45].

СЕЧЕНИЯ ИОНИЗАЦИИ АТОМОВ МИШЕНИ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ С АТОМАМИ ВОДОРОДА

На рис. 5 приведены результаты измерений сечения ионизации при столкновениях атомов водорода с He и Ag [66, 70, 74]. В случае $\text{H}^0\text{-He}$ (рис. 5а) для энергий больше 200 кэВ приведена также наша экстраполяция. Сечения процессов близки к сечениям процессов при протонном ударе. Приведен также вклад процессов многократной ионизации.

СЕЧЕНИЯ ПЕРЕЗАРЯДКИ

Сечения перезарядки для изучаемых систем приведены на рис. 6. Имеется хорошее согласие данных независимых измерений [55, 54, 64, 68, 75, 76] для случая $p\text{-He}$ и [65, 69, 76, 77] для случая $p\text{-Ag}$. Как видно из рис. 6а, в случае $p\text{-He}$ при энергии 3 кэВ доля захвата в состояние с $n = 2$ составляет 3.4%, а в состояние с $n = 3$ – 0.3%. С ростом энергии эта доля возрастает и при $E = 100$ кэВ составляет 13 и 3.6% для состояний с $n = 2$ и 3 соответственно. При дальнейшем росте энергии эти доли сохраняются. В случае $p\text{-Ag}$ данные о перезарядке в возбужденные состояния отсутствуют. Однако, роль процесса перезарядки в возбужденные состояния в рассматриваемых случаях невелика, так как вероятность переходов электрона от атома мишени к иону сильно зависит от разности энергий ΔE начального и конечного состояний. Для основного состояния $\Delta E = 2.16$ эВ, тогда как для захвата в состояние с $n = 2$ $\Delta E = 12.36$ эВ.

СЕЧЕНИЯ ОБДИРКИ

На рис. 7 приведены данные измерений сечения обдирки для систем $p\text{-He}$ (а) [55, 66, 70, 72, 78] и $p\text{-Ag}$ (б) [70, 72, 79].

ВКЛАД РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЭЛЕКТРОННЫЕ ПОТЕРИ ЭНЕРГИИ

На рис. 8 представлены относительные вклады процессов ионизации атомов мишени при протонном ударе (в этой компоненте учтен вклад многократной ионизации и возбуждения мишени), вклад процессов перезарядки и вклад ионизации при столкновении с атомами мишени перезарядившихся атомов пучка (в этом случае также учтен процесс обдирки и процесс ионизации мишени), а также вклад возбуждения обоих партнеров соударения.

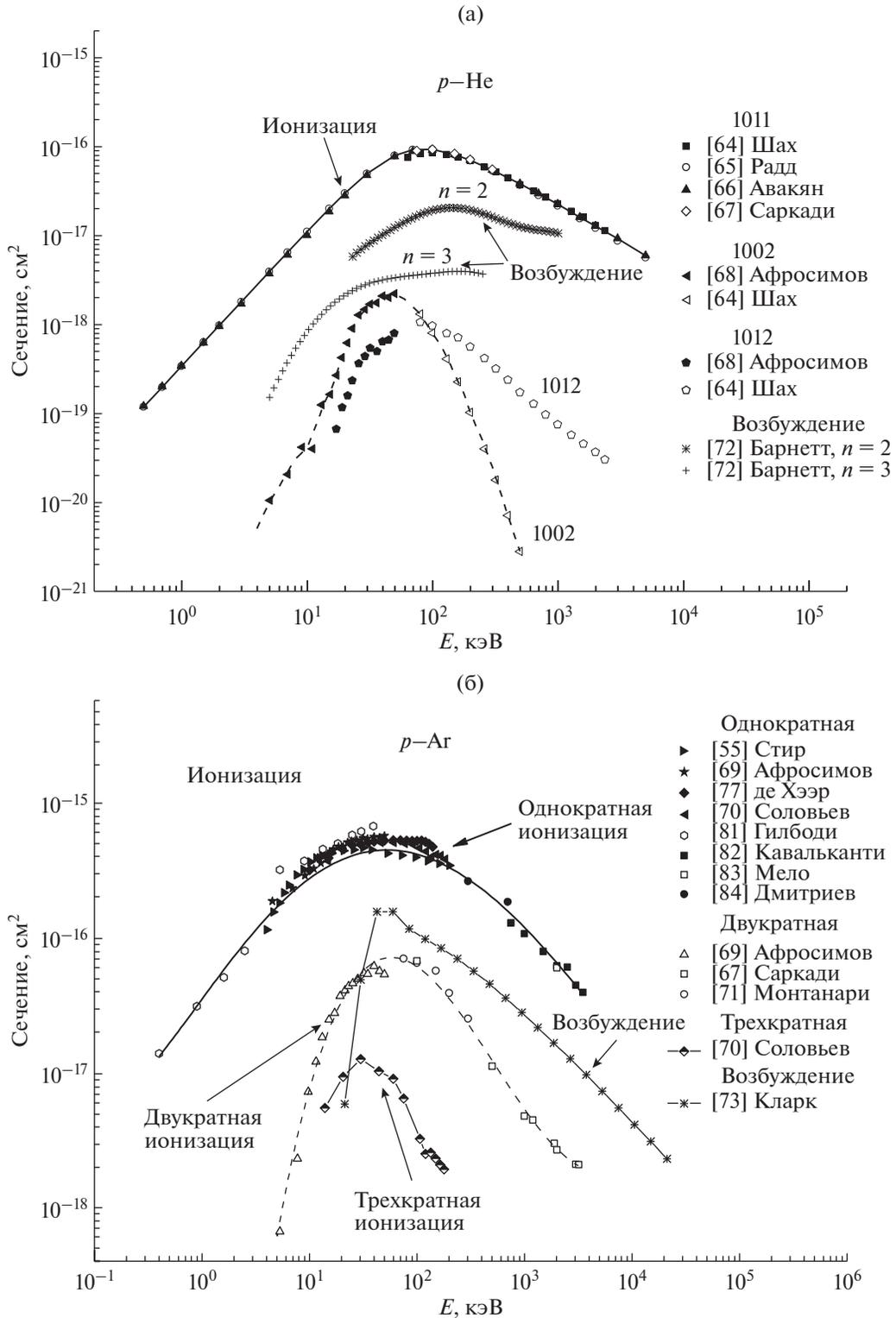


Рис. 4. Сечения ионизации и возбуждения при столкновениях: а – $p\text{-He}$. Верхняя кривая – сечение ионизации из работ [64–67]. Вклады процессов 1002 и 1012 [64, 68]. Сечение возбуждения состояний He с $n=2$ и $n=3$ из работы [72]. Линии – наша интерполяция, б – $p\text{-Ag}$. Сечения однократной [55, 69, 70, 77, 81–84], двукратной [67, 69, 71] и трехкратной [70] ионизации. Кривая, обозначенная как возбуждение, – данные из работы [73] по возбуждению атомов Ag электронным ударом при тех же скоростях соударения.

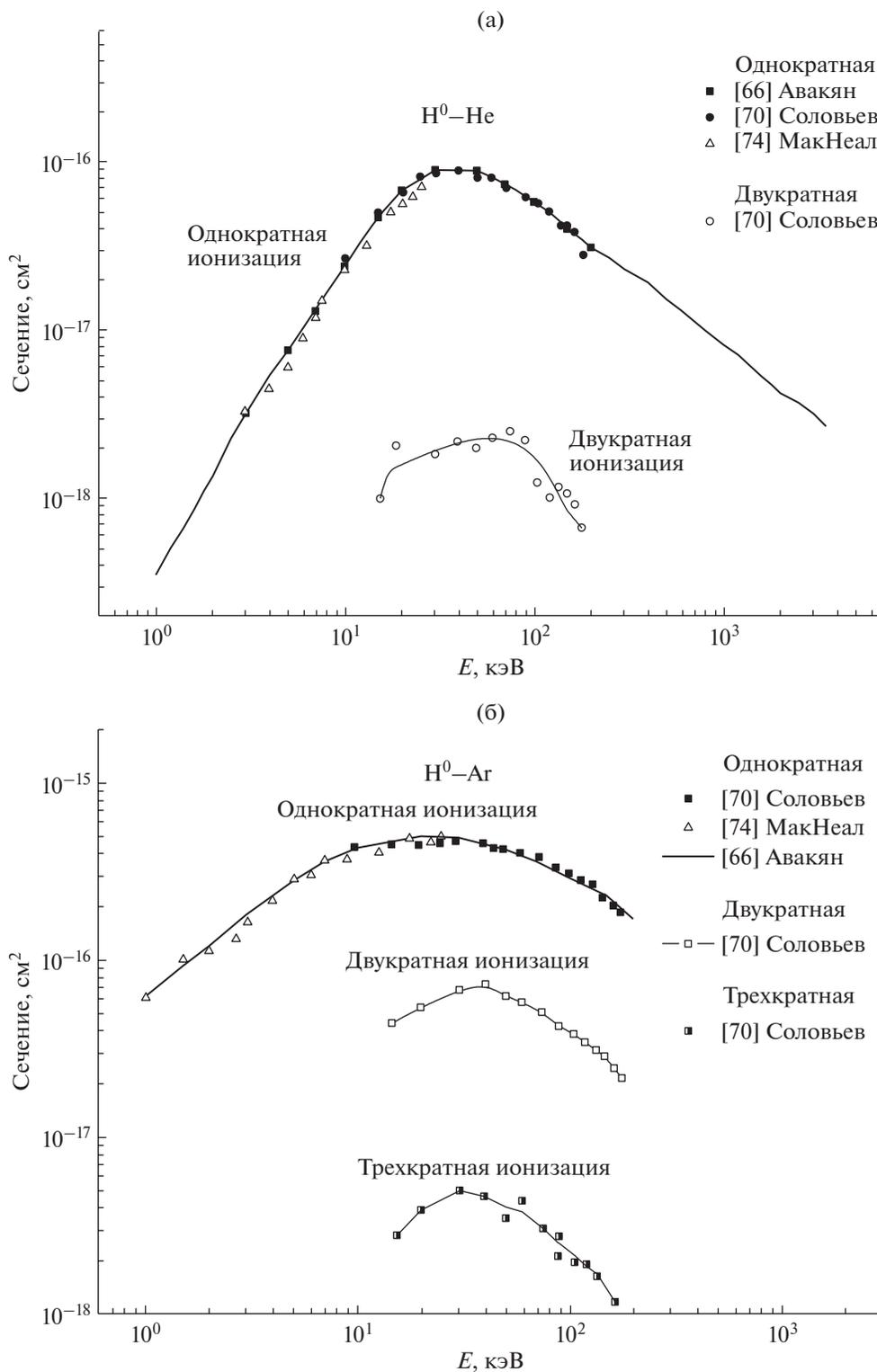


Рис. 5. Сечения ионизации при столкновениях H^0-He (а) и H^0-Ar (б). Данные из работ [66, 70, 74]. Линии – результаты нашей интерполяции. Для энергий больше 200 кэВ и меньше 3 кэВ приведена наша экстраполяция экспериментальных данных.

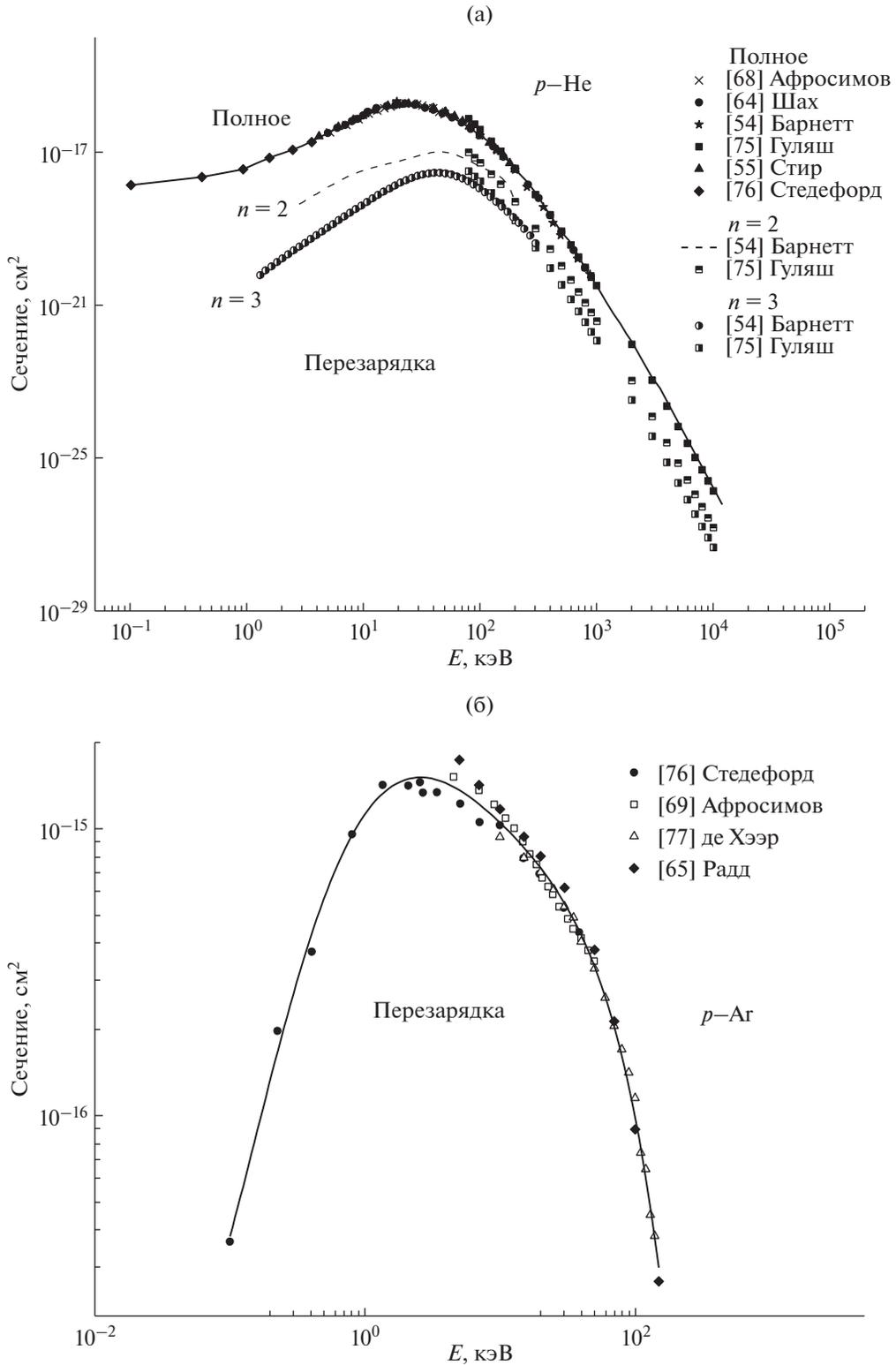


Рис. 6. Сечения перезарядки: а – при столкновениях $p\text{-He}$. Верхняя кривая – полное сечение перезарядки [54, 55, 64, 68, 75, 76]. Также показаны парциальные сечения захвата электрона в состоянии с $n = 2$ и $n = 3$ [54, 75]. Сплошная линия – наша интерполяция, используемая для анализа, б – при столкновениях $p\text{-Ag}$. Данные о полном сечении перезарядки взяты из работ [65, 69, 76, 77]. Сплошная линия – наша интерполяция.

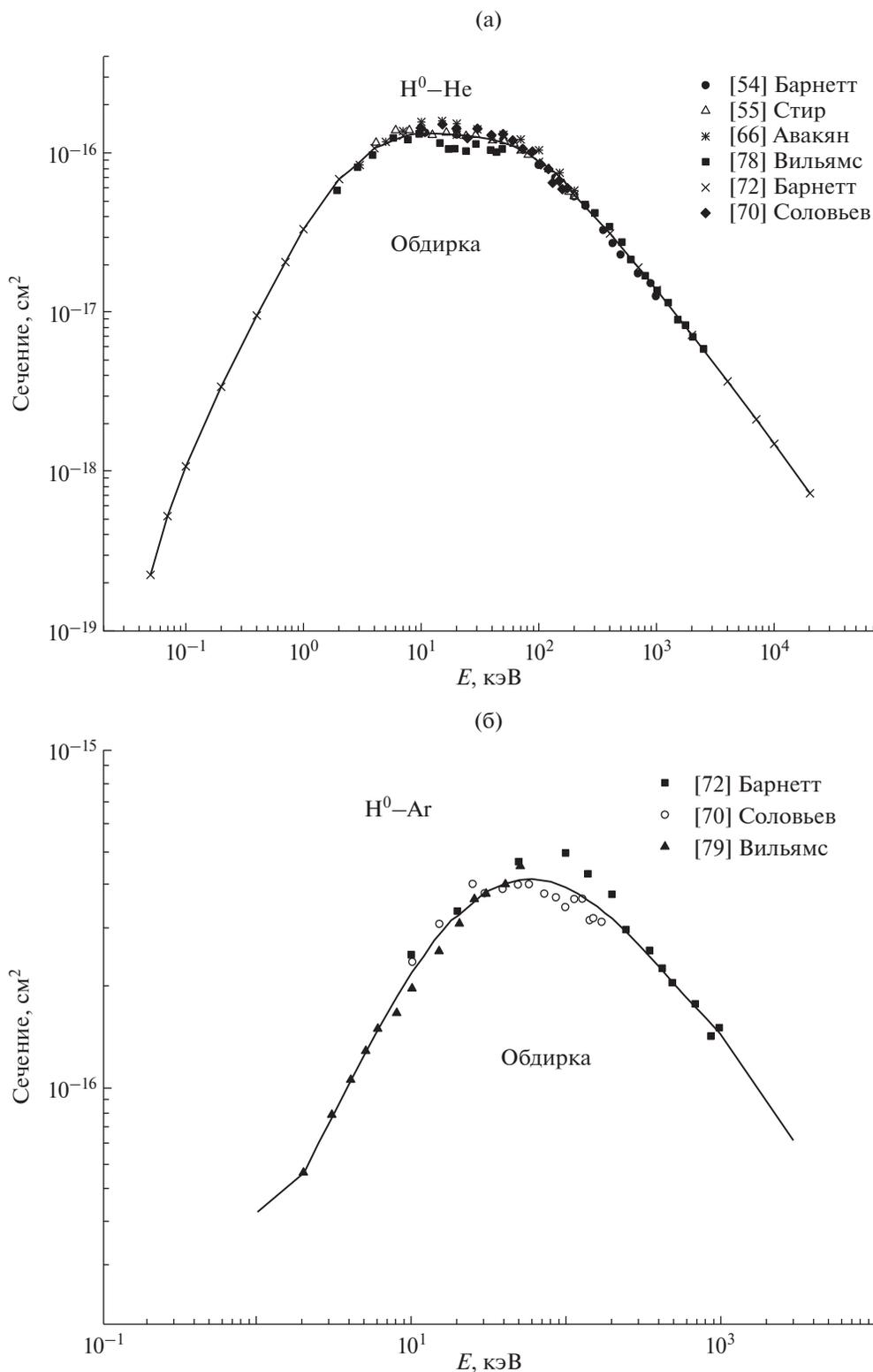


Рис. 7. Сечения обдирки при столкновениях атомов водорода H^0 с: а – мишенью из Ne. Точки – измерения сечений обдирки [54, 55, 66, 70, 72, 78], б – мишенью из Ar. Точки – измерения сечений обдирки [70, 72, 79]. Сплошная линия – наша интерполяция, используемая для анализа.

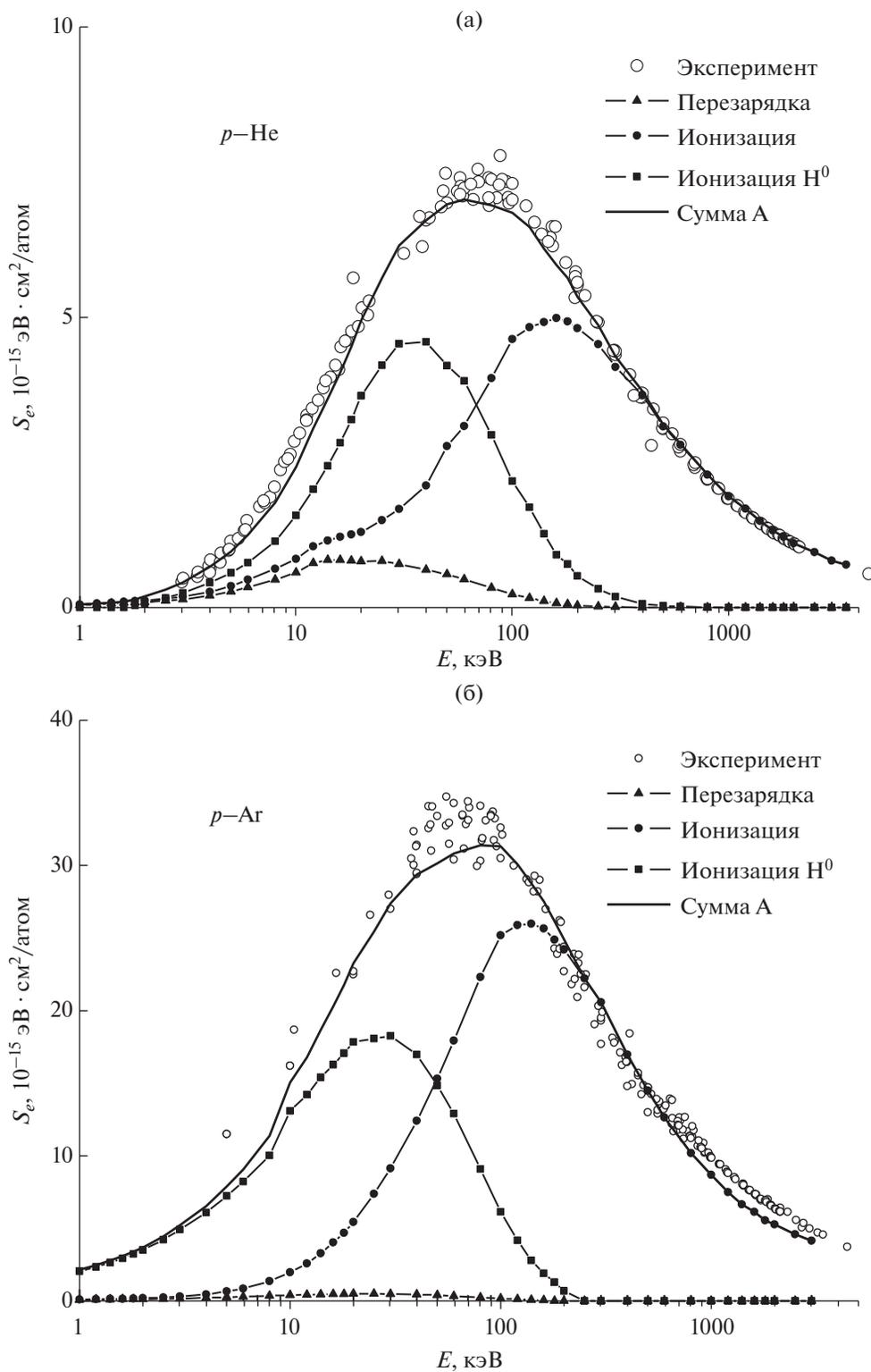


Рис. 8. Вклад различных элементарных процессов в сечения тормозных способностей для систем p -He (а) и p -Ar (б). Точки — эксперимент [53]. Показан вклад процессов ионизации, обдирки и перезарядки. Сплошная линия (сумма A) — сумма вкладов всех процессов с учетом экспериментальных значений средних энергий выбитых электронов.

Как видно из рис. 8, экспериментальные данные об электронных тормозных способностях хорошо согласуются с нашим расчетом при использовании независимых измерений сечений элементарных процессов.

Вклад процессов возбуждения в рассматриваемых случаях оказался менее 7–12%, хотя часто предполагается, что вклады процессов возбуждения и ионизации сравнимы [45]. Учет процессов многократной ионизации вносит существенную поправку в величину S_e на уровне 6% в случае p –He и 23% в случае p –Ag.

Вклад процесса перезарядки в электронные тормозные способности относительно невелик, что в значительной степени определяется малой величиной дефекта резонанса, т.е. разностью энергий начального и конечного состояния.

В случае столкновений p –Ag возможен вклад возбуждения внутренних L_1 и L_{23} оболочек в величину сечения тормозных потерь. Согласно измерениям [80] при энергии 300 кэВ суммарное сечение возбуждения L_1 и L_{23} оболочек составляет 8×10^{-19} см². Энергия образования вакансий в этих оболочках равна 320 и 247 эВ соответственно. Это означает, что вклад ионизации внутренних оболочек составляет около 1% от значения сечения тормозных потерь при этой энергии.

Важную роль в потере энергии играют выбитые электроны, а учет их средних энергий приводит к существенному возрастанию тормозных потерь. В качестве примера рассмотрим случай p –Ag, 300 кэВ. Потенциал ионизации аргона составляет 15.76 эВ, а вклад энергии унесенной электроном 40 эВ, т.е. учет энергии выбитых электронов увеличивает тормозные потери в 3.5 раза.

Расхождение наших расчетов для случая p –Ag с измерениями S_e при энергиях свыше 300 кэВ возможно связано с неточностью экспериментальных данных W_e . С ростом энергии соударения значительно увеличивается вклад электронов, летящих по направлению вперед [60]. Измерения проводились только для углов, больших 30°. Для надежной оценки величины W_e необходимы измерения при меньших углах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализирован вклад различных элементарных процессов в сечение тормозных потерь. Измерения сечений тормозных потерь для изучаемых систем p –He и p –Ag хорошо согласуются с расчетами, основанными на измерениях сечений элементарных процессов.

Показано, что количественного согласия удается достичь, если учесть значительные потери энергии, уносимые выбитыми электронами. Зависимость средней энергии выбитых электронов от скорости соударения v при $v < 1.5$ ат. ед. удается описать в рамках динамической теории ионизации. Учет в расчете тормозных потерь средних энергий выбитых электронов приводит к значительному возрастанию тормозных потерь.

Изменение зарядового состава пучка для изученных случаев носит существенно различный характер, и этот факт должен учитываться при построении теоретических моделей. Установлено, что использование универсальной зависимости для описания зарядовой фракции в пучке в рассматриваемых случаях не работает. Характер зависимости определяется соотношением сечений перезарядки и обдирки.

Вклад процесса перезарядки в электронные тормозные способности относительно невелик и в значительной степени определяется дефектом резонанса, т.е. разностью энергий начального и конечного состояния.

Показано, что вклад процессов возбуждения для изученных случаев не превышает 7–12%, что расходится с традиционными представлениями о равенстве вклада процессов ионизации и возбуждения.

Установлено, что учет процессов многократной ионизации на 6% в случае p –He и на 23% в случае p –Ag увеличивает значение электронной тормозной способности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Алексея Алексеевича Басалаева (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) за полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zinoviev A.N., Nordlund K.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2017. V. 406. P. 511. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.03.047>
2. DMol software, 1997 version. DMol is a trademark of AccelRys. Inc.
3. *Bethe H.* // Ann. Phys. 1930. V. 5. P. 325.
4. *Lindhard J.* // Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 1954. V. 28. P. 1.
5. *Lindhard J., Winter A.* // Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 1964. V. 34. P. 1.
6. *Lindhard J., Scharff M.* // Phys. Rev. 1961. V. 124. № 1. P. 128. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.124.128>

7. *Abril I., Garcia-Molina R., Denton C.D. et al.* // Phys. Rev. A. 1998. V. 58. № 1. P. 357.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.58.357>
8. *Montanari C.C., Miraglia J.E.* The Dielectric Formalism for Inelastic Processes in High-Energy Ion Matter Collisions, *Advanced Quantum Chemistry*, V. 65, Ed. Dz. Belkic, Amsterdam, Elsevier, 2013.
9. *Montanari C.C., Miraglia J.E., Arista N.R.* // Phys. Rev. A. 2002. V. 66. № 4. P. 042902.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.66.042902>
10. *Ferrell T.L., Ritchie R.H.* // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. № 1. P. 115.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.115>
11. *Echenique P.M., Flores F., Ritchie R.H.* // Solid State Phys. 1990. V. 43. P. 229.
[https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60325-2](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60325-2)
12. *Sigmund P., Schinner A.* // Eur. Phys. J. D. 2000. V. 12. № 3. P. 425.
<https://doi.org/10.1007/s100530070>
13. *Schiwietz G., Grande P.L.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 1999. V. 153. № 1–4. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(98\)00981-1](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(98)00981-1)
14. *Schiwietz G., Grande P.L.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 2002. V. 195. № 1–2. P. 55.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)01164-8](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)01164-8)
15. *Arista N.R.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2002. V. 195. № 1–2. P. 91.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)00687-0](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)00687-0)
16. *Bailey J.J., Kadyrov A.S., Abdurakhmanov I.B. et al.* // Phys. Rev. A. 2015. V. 92. № 2. P. 022707.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.92.022707>
17. *Fano U.* // Annu. Rev. Nucl. Sci. 1963. V. 13. P. 1.
<https://doi.org/10.1146/annurev.ns.13.120163.000245>
18. *Inokuti M.* // Rev. Mod. Phys. 1971. V. 43. № 3. P. 297.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.43.297>
19. *Arista N.R., Lifschitz A.F.* // Adv. Quantum Chem. 2004. V. 45. P. 47.
[https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(04\)45003-5](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(04)45003-5)
20. *Sigmund P.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2017. V. 406. P. 391.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.12.004>
21. *Montanari C.C., Miraglia J.E.* // Phys. Rev. A. 2017. V. 96. № 1. P. 012707.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.96.012707>
22. *Firsov O.B.* // Sov. Phys. JETP. 1959. V. 9. № 5. P. 1076.
23. *Komarov F.F., Kumakhov M.A.* // Phys. Status Solidi B. 1973. V. 58. № 1. P. 389.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2220580139>
24. *Winecki S., Stockli M.P., Cocke C.L.* // Phys. Rev. A. 1997. V. 55. № 6. P. 4310.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.55.4310>
25. *Echenique P.M., Nieminen R.M., Ritchie R.H.* // Solid State Commun. 1981. V. 37. № 10. P. 779.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(81\)91173-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(81)91173-X)
26. *Zaremba E., Arnau A., Echenique P.M.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 1995. V. 96. № 3–4. P. 619.
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)00250-2](https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)00250-2)
27. *Nagy I., Apagyi B.* // Phys. Rev. A. 1998. V. 58. № 3. P. R1653.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.58.R1653>
28. *Nagy I., Bergara A.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 1996. V. 115. № 1–4. P. 58.
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(96\)01562-5](https://doi.org/10.1016/0168-583X(96)01562-5)
29. *Nagy I.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 1994. V. 94. № 4. P. 377.
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)95411-9](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)95411-9)
30. *Arista N.R.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2002. V. 195. № 1–2. P. 91.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)00687-0](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)00687-0)
31. *Lifschitz A.F., Arista N.R.* // Phys. Rev. A. 1998. V. 58. № 3. P. 2168.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.58.2168>
32. *Fernández-Varea J.M., Arista N.R.* // Radiat. Phys. Chem. 2014. V. 96. P. 88.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.08.015>
33. *Nersisyan H.B., Fernández-Varea J.M., Arista N.R.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 2015. V. 354. P. 167.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.11.089>
34. *Cabrera-Trujillo R., Öhrn Y., Deumens E. et al.* // Phys. Rev. A. 2000. V. 62. № 5. P. 052714.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.62.052714>
35. *Bailey J.J., Kadyrov A.S., Abdurakhmanov I.B. et al.* // Phys. Rev. A. 2015. V. 92. № 2. P. 022707.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.92.022707>
36. *Bailey J.J., Kadyrov A.S., Abdurakhmanov I.B. et al.* // Phys. Rev. A. 2015. V. 92. № 5. P. 052711.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.92.052711>
37. *Grande P.L.* // Phys. Rev. A. 2016. V. 94. № 4. P. 042704.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.94.042704>
38. *Marques M.A.L., Gross E.K.U.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 2004. V. 55. P. 427.
<https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.55.091602.094449>
39. *Quijada M., Borisov A.G., Nagy I. et al.* // Phys. Rev. A. 2007. V. 75. № 4. P. 042902.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.75.042902>
40. *Shukri A.A., Bruneval F., Reining L.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 93. № 3. P. 035128.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.035128>
41. *Zeb M.A., Kohanoff J., Sánchez-Portal D. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. № 22. P. 225504.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.225504>
42. *Cabrera-Trujillo R., Sabin J.R., Öhrn Y. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. № 23. P. 5300.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5300>
43. *Fainstein P.D., Olivera G.H., Rivarola R.D.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 1996. V. 107. № 1–4. P. 19.
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)00810-1](https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)00810-1)

44. *Grande P.L., Schiwietz G.* // Phys. Rev. A. 1993. V. 47. № 2. P. 1119.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.47.1119>
45. *Janni J.F.* // At. Data Nucl. Data Tables. 1982. V. 27. № 2–3. P. 147.
[https://doi.org/10.1016/0092-640X\(82\)90004-3](https://doi.org/10.1016/0092-640X(82)90004-3)
46. *Kimura M.* // Phys. Rev. A. 1993. V. 47. № 3. P. 2393.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.47.2393>
47. *McGuire J.H., Richard P.* // Phys. Rev. A. 1973. V. 8. № 3. P. 1374.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.8.1374>
48. *Olivera G.H., Martinez A.E., Rivarola R.D., Fainstein P.D.* // Phys. Rev. A. 1994. V. 49. № 1. P. 603.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.49.603>
49. *Kaneko T.* // At. Data Nucl. Data Tables. 1993. V. 53. № 2. P. 271.
<https://doi.org/10.1006/adnd.1993.1007>
50. *Kirchner T., Horbatsch M., Ludde H.J.* // Phys. Rev. A. 2002. V. 66. № 5. P. 052719.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.66.052719>
51. *McGuire E.J.* // Phys. Rev. A. 1983. V. 28. № 4. P. 2096.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.28.2096>
52. *Schiwietz G., Grande P.L.* // Phys. Rev. A. 2011. V. 84. № 5. P. 052703.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.84.052703>
53. *Paul H.* IAEA. NDS. <https://www-nds.iaea.org/stop-ping>.
54. *Barnett C.F., Reynolds H.K.* // Phys. Rev. 1958. V. 109. № 2. P. 355.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.109.355>
55. *Stier P.M., Barnett C.F.* // Phys. Rev. 1956. V. 103. № 4. P. 896.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.103.896>
56. *Ziegler J.F., Biersack J.P.* SRIM. <http://www.srim.org>.
57. *Rudd M.E., Toburen L.H., Stolterfoht N.* // At. Data Nucl. Data Tables. 1976. V. 18. № 5. P. 413.
[https://doi.org/10.1016/0092-640X\(76\)90012-7](https://doi.org/10.1016/0092-640X(76)90012-7)
58. *Rudd M.E., Toburen L.H., Stolterfoht N.* // At. Data Nucl. Data Tables. 1979. V. 23. № 5. P. 405.
[https://doi.org/10.1016/0092-640X\(79\)90026-3](https://doi.org/10.1016/0092-640X(79)90026-3)
59. *Rudd M.E., Risley J.S., Fryar J. et al.* // Phys. Rev. A. 1980. V. 21. № 2. P. 506.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.21.506>
60. *Rudd M.E., Kim Y.-K., Madison D.H. et al.* // Rev. Mod. Phys. 1992. V. 64. № 2. P. 441.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.441>
61. *Ovchinnikov S.Yu., Ogurtsov G.N., Macek J.H. et al.* // Physics Reports. 2004. V. 389. № 3. P. 119.
<https://doi.org/10.1016/j.physrep.2003.09.005>
62. *Woerlee P.H., Gordeev Yu.S., de Waard H. et al.* // J. Phys. B. 1981. V. 14. № 3. P. 527.
<https://doi.org/10.1088/0022-3700/14/3/029>
63. *Gordeev Yu.S., Ogurtsov G.N.* // JETP. 1972. V. 33. № 6. P. 1105.
64. *Shah M.B., Gilbody H.B.* // J. Phys. B. 1985. V. 18. № 5. P. 899.
<https://doi.org/10.1088/0022-3700/18/5/010>
65. *Rudd M.E., DuBois R.D., Toburen L.H. et al.* // Phys. Rev. A. 1983. V. 28. № 6. P. 3244.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.28.3244>
66. *Avakyan S.V., Il'in R.N., Lavrov V.M. et al.* Collision Processes and Excitation of UV Emission from Planetary Atmospheric Gases. N.Y. Gordon and Breach, 1998.
67. *Sarkadi L., Herczku P., Kovacs S.T.S. et al.* // Phys. Rev. A. 2013. V. 87. № 6. P. 062705.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.87.062705>
68. *Afrosimov V.V., Mamaev Yu.A., Panov M.N. et al.* // Techn. Phys. 1969. V. 39. P. 159.
69. *Afrosimov V.V., Mamaev Yu.A., Panov M.N. et al.* // Techn. Phys. 1967. V. 37. P. 717.
70. *Solov'ev E.S., Il'in R.N., Oparin V.A. et al.* // JETP. 1962. V. 15. № 3. P. 459.
71. *Montanari C.C., Miraglia J.E.* // J. Phys. B. 2014. V. 47. № 10. P. 105203.
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/47/10/105203>
72. *Barnett C.F.* // ORNL-6086. 1990. V. 1.
73. *Clark R.E.H., Abdallah J.* // IAEA-APID. 2003. V. 11.
74. *McNeal R.J., Clark D.C., Klingberg R.A.* // Phys. Rev. A. 1970. V. 2. № 1. P. 131.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.2.131>
75. *Gulyas L., Fainstein P.D.* // IAEA-APID. 2002. V. 10.
76. *Stedeford J.B.H., Hasted J.B.* // Proc. Roy. Soc. A. 1955. V. 227. № 1171. P. 466.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1955.0024>
77. *De Heer F.J., Schutten J., Moustafa H.* // Physica. 1966. V. 32. P. 1766.
78. *Williams J.F.* // Phys. Rev. 1967. V. 157. № 1. P. 97.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.157.97>
79. *Williams J.F.* // Phys. Rev. 1967. V. 153. № 1. P. 116.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.153.116>
80. *Volz D.J., Rudd M.E.* // Phys. Rev. A. 1970. V. 2. № 4. P. 1395.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.2.1395>
81. *Gilbody H.B., Hasted J.B.* // Proc. Roy. Soc. A. 1957. V. 240. № 1222. P. 382.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1957.0093>
82. *Cavalcanti E.G., Sigaud G.M., Montenegro E.C. et al.* // J. Phys. B. 2003. V. 36. № 14. P. 3087.
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/36/14/311>
83. *Melo W.S., Santos A.C.F., Sant'Anna M.M. et al.* // J. Phys. B. 2002. V. 35. № 9. P. L187.
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/35/9/102>
84. *Dmitriev I.S., Teplova Ya.A., Fainberg Yu.A.* // JETP. 1995. V. 80. № 1. P. 28.

Contribution of Elementary Processes in Atomic Collisions in the Electronic Stopping Power

A. N. Zinoviev¹, P. Yu. Babenko^{1, *}

¹*Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021 Russia*

**e-mail: babenko@npd.ioffe.ru*

The electronic stopping powers for p -He and p -Ar systems are compared with independent measurements of cross sections for elementary processes. It is shown that quantitative agreement can be achieved if one considers that significant energy losses are carried away by knocked out electrons. The dependence of the average energy of the ejected electrons on the impact velocity at velocities lower than 1.5 a. u. can be described in the framework of the dynamic theory of ionization. It has been established that the equilibrium charge of the beam particles depends on the ratio of the stripping and charge exchange cross-sections, and the use of commonly used universal models to describe the equilibrium charge in the case under consideration is not justified. It is shown that the contribution of excitation processes for the cases studied does not exceed 7–12%, which is at odds with the traditional ideas about the equality of the contribution of the processes of ionization and excitation. It turned out to be important to take into account the processes of multiple ionization, which by 6% in the case of p -He and by 23% in the case of p -Ar increases the value of the electronic stopping power.

Keywords: electronic stopping, energy loss, atomic collisions, ionization, excitation, charge-exchange, stripping.

УДК 532.64:546.311

ПОЛИТЕРМЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ МЕДЬ–АЛЮМИНИЙ

© 2021 г. Б. С. Карамурзов^а, Р. А. Кутуев^б, М. Х. Понежев^а, В. А. Созаев^{с, *},
А. Х. Шерметов^а, А. А. Шокаров^а

^аКабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, 360004 Россия

^бЧеченский государственный университет, Грозный, 364907 Россия

^сСеверо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ), Владикавказ, 362021 Россия

*e-mail: sozaeff@mail.ru

Поступила в редакцию 04.06.2020 г.

После доработки 22.08.2020 г.

Принята к публикации 30.08.2020 г.

Методом лежащей капли изучены политермы плотности, поверхностного натяжения расплавов системы Cu–Al и углов смачивания подложек из Ni–Cr, Co–Cr, нержавеющей стали 25X18H9C2 и титана. Обработку контура капли проводили с использованием современных информационных технологий, в частности с помощью программного комплекса ImageJ. Получены уравнения политерм плотности и поверхностного натяжения расплавов системы Cu–Al. Показано, что расплавы Cu–Al смачивают подложки при 1000 К и более. Выявлены особенности температурных зависимостей углов смачивания.

Ключевые слова: политермы плотности, поверхностное натяжение, углы смачивания.

DOI: 10.31857/S1028096021030055

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы алюминий–медь (дюралюминий, алюминиевые бронзы) широко применяются в промышленности при изготовлении емкостей для жидкого кислорода и водорода, в авиапромышленности для изготовления некоторых деталей турбореактивных двигателей и в электротехнике [1]. В литературе имеется достаточно много сведений о теплофизических свойствах системы Cu–Al, однако многие из этих данных не согласуются друг с другом [1–9]. Данные о поверхностных свойствах расплавов Cu–Al необходимы при разработке высокотемпературных припоев для пайки титана, нержавеющей сталей, твердых сплавов [2, 3].

Поверхностное натяжение и свойства сплавов Cu–Al зависят от предварительной термовакуумной обработки, типа материала (чашечки или капилляра), контактирующего с жидким расплавом, типа примесей в алюминии, наличия кислорода в газовой среде, соприкасающейся с расплавом. Обычно измерение поверхностного натяжения проводят методом максимального давления в газовом пузырьке или методом лежащей капли. При погружении капилляра в расплавы с высоким напряжением внешней поверхности, но малой плотностью, к которым относятся алюминиевые

сплавы, возможны неконтролируемые ошибки измерений, обусловленные изменением высоты уровня вследствие образования пузырьков и изменением искривления внешней поверхности расплава. Поэтому более предпочтительны методы лежащей и большой капли [3]. Предпринимаются также разработки новых методов измерения плотности расплавов [7, 10, 11]: метод проникающего гамма-излучения [7], а также метод высокотемпературной денситометрии, метод левитирующей капли [12], способ определения поверхностного натяжения жидкости, находящейся во взвешенном состоянии [13].

Плотность и поверхностное натяжение лежащей капли обычно измеряют традиционными методами обмера капли. Однако в последнее время при обработке контура капли начали использовать современные информационные технологии [14, 15], которые применяются в настоящей работе.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментальные данные были получены с использованием высокотемпературной вакуумной установки (вакуум 10^{-2} Па) с водоохлаждаемым корпусом из нержавеющей стали методом большой капли в атмосфере гелия марки А. Фотографии профиля исследуемой капли были полу-

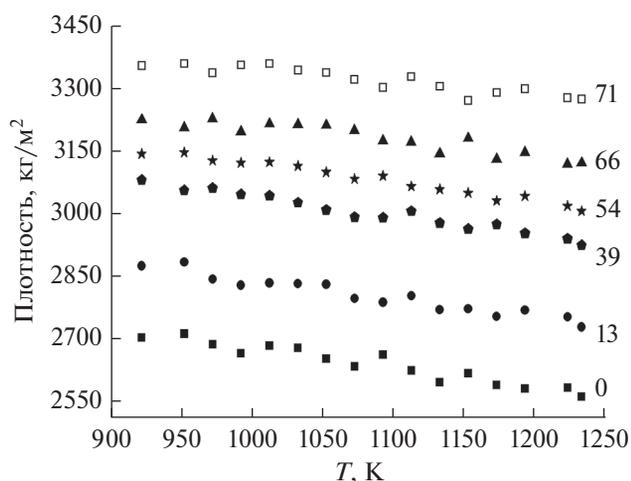


Рис. 1. Политермы плотности расплавов алюминий–медь с различной атомной концентрацией меди (указана возле каждой кривой).

чены с помощью цифрового фотоаппарата. Контур капли обрабатывали с помощью программного комплекса ImageJ, базирующегося на численном интегрировании уравнения Юнга–Лапласа [14], который состоит из трех блоков: блок, связанный с введением в ПЭВМ изображения капли расплава; вычислительный блок; блок проведения оценок. Погрешность измерения угла смачивания 1%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Политермы плотности показаны на рис. 1. Плотность расплава Al–Cu всех представленных концентраций линейно уменьшается с температурой. С повышением концентрации меди плотность повышается. Результаты хорошо согласуются с имеющимися литературными данными. Количественно они лежат выше данных [16], а также данных, полученных методом лежащей капли, и данных [7], приведенных в виде уравнения:

$$\rho = 2373[1 - 12.4 \times 10^{-5}(T - 661^\circ\text{C})],$$

Таблица 1. Линейные уравнения плотности (ρ) и поверхностного натяжения (σ) расплавов системы Al–Cu

Расплав	ρ , кг/м ³	σ , мН/м
Чистый Al	$3138.2 - 0.46T$	$1001.2 - 0.14T$
Al–Cu(71 ат. %)	$3641.7 - 0.3T$	$1160.7 - 0.1T$
Al–Cu(66 ат. %)	$3562.9 - 0.35T$	$1135.8 - 0.11T$
Al–Cu(54 ат. %)	$3577.9 - 0.46T$	$1149.1 - 0.15T$
Al–Cu(39 ат. %)	$3510.3 - 0.47T$	$1126.9 - 0.16T$
Al–Cu(13 ат. %)	$3288.7T$	$1051 - 0.15T$

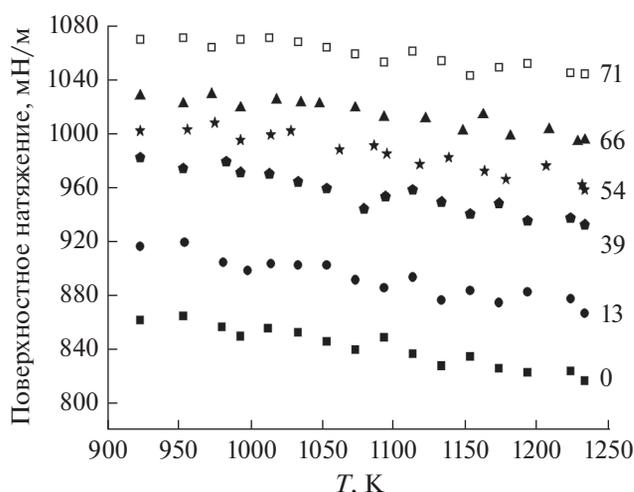


Рис. 2. Политермы поверхностного натяжения расплавов алюминий–медь с различной атомной концентрацией меди (указана возле каждой кривой).

где $\rho = 2373$ кг/м³, при температуре плавления 661°C температурный коэффициент плотности $\alpha = 12.4 \times 10^{-5}$.

На рис. 2 представлены политермы поверхностного натяжения, из которых видно, что с увеличением добавки меди поверхностное натяжение сплава растет, что хорошо согласуется с литературными данными. Все политермы имеют отрицательный температурный коэффициент, погрешность измерения составила 2%.

Данные об алюминии согласуются с политермой поверхностного натяжения в [4], где для чистого алюминия получено уравнение:

$$\sigma = 949 - 0.134T.$$

В табл. 1 приведены уравнения политерм плотности и поверхностного натяжения системы Al–Cu разных концентраций, найденные методом наименьших квадратов.

Политермы углов смачивания показаны на рис. 3–5. Из рис. 3 следует, что расплав Al–Cu(39 ат. %) смачивает подложки Ni–Cr и Co–Cr, нержавеющей стали 25X18H9C2 и Ti. На подложке Ni–Cr смачивание происходит при $T \sim 1100$ К, порог смачивания подложки Co–Cr данным расплавом наблюдается при $T \sim 1030$ К.

Расплав Al–Cu эвтектического состава при $T \sim 1190$ К полностью растекается на всех изученных подложках (рис. 4). При смачивании подложки из Ni–Cr и титана расплавом Al–Cu(50 ат. %) на политермах выявлен порог смачивания при 925 и 1025 К соответственно. Из рис. 5 видно, что расплав полностью растекается на всех изученных подложках. Смачивание происходит в интервале температур от 920 до 1020 К.

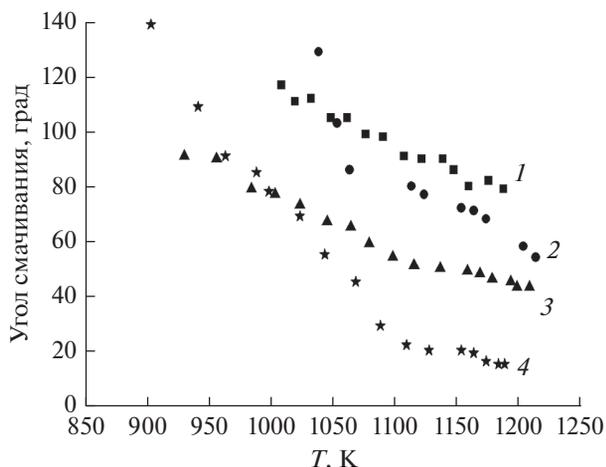


Рис. 3. Политермы углов смачивания расплавом Al–Cu(39 ат. %) подложек: Ni–Cr (1); Co–Cr (2); 25X18H9C2 (3); Ti (4).

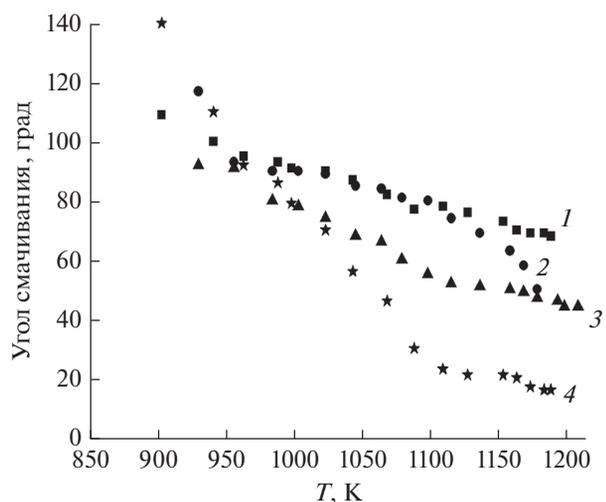


Рис. 4. Политермы углов смачивания эвтектикой системы Al–Cu подложек: Ni–Cr (1); Co–Cr (2); 25X18H9C2 (3); Ti (4).

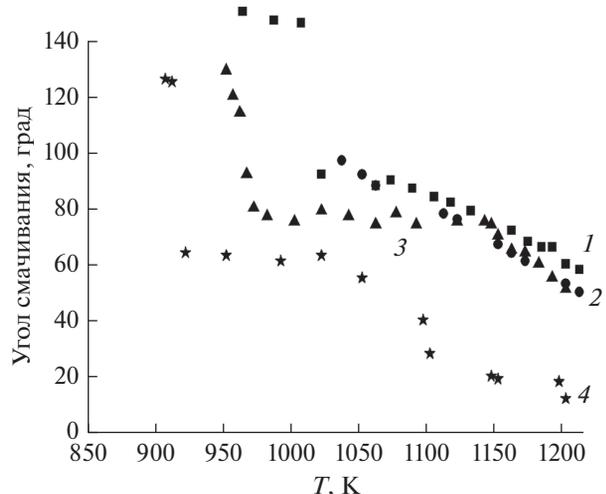


Рис. 5. Политермы углов смачивания расплавом эквивалентного состава 50 ат. % Cu подложек: Ni–Cr (1); Co–Cr (2); 25X18H9C2 (3); Ti (4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом большой капли с использованием новых информационных технологий при обработке контура капли измерены плотность и поверхностное натяжение расплавов Al–Cu различной концентрации в широкой области температур в вакууме 0.01 Па. Плотность и поверхностное натяжение изученных расплавов повышаются с концентрацией Cu в расплаве, а температурная зависимость характеризуется отрицательным температурным коэффициентом.

Исследования смачивания металлических подложек Ni–Cr, Co–Cr, стали 25X18H9C2 расплавом Al–Cu различной концентрации показали, что эти расплавы смачивают подложки и существует порог смачивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атаев Я.Ф., Дедегкаева Л.М., Манукянц А.Р., Понезев М.Х., Пунис В.С., Созаев В.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 11. С. 1577.
2. Елекоева К.М., Касумов Ю.Н., Кутуев Р.А., Понезев М.Х., Манукянц А.Р., Созаев В.А., Хасцаев Б.Д. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 10. С. 48.
3. Дадашев Р.Х., Кутуев Р.А., Созаев В.А. Поверхностные свойства сплавов на основе свинца, олова, индия, кадмия. М.: Физматлит, 2016. 208 с.
4. Орквасов Т.А., Понезев М.Х., Созаев В.А., Шидов Х.Т. // Теплофизика высоких температур. 1996. Т. 34. № 3. С. 493.
5. Найдич Ю.В., Еременко В.Н., Кириченко Л.Ф. // Журн. неорганической химии. 1962. Т. 7. № 2. С. 333.
6. Понезев М.Х. Поверхностные свойства некоторых жидкометаллических систем на основе меди, алюминия: Автореф. дис. ... канд. ф.-м. наук: 01.04.15. Нальчик: КБГУ, 2001. 25 с.
7. Курочкин А.Р., Попель П.С., Ягодин Д.А., Борисенко А.В., Охалкин А.В. // Теплофизика высоких температур. 2013. Т. 51. № 2. С. 224.
8. Schmitz J., Brillo J., Egly I. // Eur. Phys. J. Special Topics. 2014. V. 223. Iss. 3. P. 469.
9. Ниженко В.К., Флока Л.И. Поверхностное натяжение металлов и сплавов. Справочник. // М.: Металлургия, 1981. С. 208.
10. Курочкин А.Р., Попель П.С., Ягодин Д.А., Борисенко А.В. // Теплофизика и аэромеханика. 2013. Т. 20. № 4. С. 417.
11. Бродова И.Г., Попель П.С., Барбин Н.М., Ватолин Н.А. Расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 370 с.
12. Brillo J., Egly I., Westphal J. // Int. J. Mat. Res. 2008. V. 99. P. 162.
13. Патент № 2086956 (РФ). Способ определения поверхностного натяжения жидкости, находящейся во взвешенном состоянии / КБГУ. Алтухов В.И., Курданов Х.Ю., Хоконов Х.Б. // 1997.

14. *Stalder A.F., Kulik G., Sage D., Barbieri L., Hoffmann P.* // *Colloids Surf. A.* 2006. V. 286. P. 92.
15. *Камболов Д.А., Кашежеев А.З., Кутуев Р.А., Манукьянц А.Р., Понежев М.Х., Созаев В.А., Шерметов А.Х.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2016. № 12. С. 92.
16. *Plevachuk Y., Sklyarchuk V., Yakymovych A., Eckert S., Willers B., Eigenfeld K.* // *Metall. Mater. Trans.* 2008. V. 39a. P. 3040.

Polytherms of Surface Properties of Copper–Aluminum Alloys

**B. S. Karamurзов¹, R. A. Kutuev², M. Kh. Ponegev¹, V. A. Sozaev^{3,*},
A. Kh. Shermetov¹, A. A. Shokarov¹**

¹*Kabardino-Balkaria State University Named after H.M. Berbekov, Nalchik, 360004 Russia*

²*Chechen State University, Grozny, 364907 Russia*

³*North Caucasian Mining and Metallurgical Institute (State Technological University), Vladikavkaz, 362021 Russia*

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

The polytherms of density, surface tension of melts of the Cu–Al system and wetting angles of Ni–Cr, Co–Cr, 25X18H9C2 stainless steel and titanium substrates were studied using the lying drop method. The drop contour was processed using modern information technologies, in particular, using the ImageJ software package. The equations for the polytherms of density and surface tension of melts of the Cu–Al system were obtained. Cu–Al melts were shown to wet the substrates at 1000 K or more. The features of the temperature dependences of the wetting angles were revealed.

Keywords: density polytherms, surface tension, wetting angles.