

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 1, 2020

Трехмерный анализ поляризации рассеянных нейтронов теплового, холодного и очень холодного спектра в исследованиях магнитной динамики эндометаллофуллеренов <i>В. Т. Лебедев, А. П. Серебров</i>	3
Взаимодействие ультрахолодных нейтронов с осциллирующим в пространстве нейтронным интерференционным фильтром <i>М. А. Захаров, А. И. Франк, Г. В. Кулин, С. В. Горюнов</i>	9
Первые экспериментальные результаты на новом канале вывода СИ на ВЭПП-2000 для вакуумной системы HL–LHC <i>А. М. Семенов, В. В. Анашин, А. А. Жариков, А. А. Краснов, Г. А. Фаткин, Д. Б. Шварц</i>	16
Исследования сложных допированных оксидов кобальта нейтронной дифракцией и методами, базирующимися на синхротронном излучении <i>В. В. Сиколенко, В. В. Ефимов, Е. А. Левтерова, С. И. Тютюников, И. О. Троянчук, Д. В. Карпинский, М. В. Бушинский</i>	20
Разработка методики определения концентрации водорода в материалах на основе спектрометрии ядерного обратного рассеяния <i>В. Г. Востриков, А. И. Каменских, Н. В. Ткаченко</i>	28
Развитие неоднородно-деформированного состояния в структуре легированных 3d-ионами кубических кристаллов халькогенидов цинка <i>В. И. Максимов, Е. Н. Максимова, Т. П. Суркова, В. Д. Пархоменко</i>	36
Одномерные фотонные кристаллы на основе анодного оксида титана с высокой добротностью <i>А. И. Садыков, С. Е. Кушир, Н. А. Саполетова, К. С. Напольский</i>	49
Разрушение поверхностных слоев алюмооксидной керамики при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности <i>В. С. Ковивчак, Т. В. Панова</i>	55
Нанокompозитные пленки CoPt–Al ₂ O ₃ : синтез, структурные и магнитные свойства <i>В. С. Жигалов, Л. Е. Быкова, В. Г. Мягков, А. Н. Павлова, М. Н. Волочаев, А. А. Мацынин, Г. С. Патрин</i>	60
Сверхструктурное упорядочение в гидрированных диффузионных фильтрах-мембранах системы Pd–In–Ru <i>О. В. Акимова</i>	68
Влияние изокатионных аналогов CdB ^{VI} на свойства твердых растворов систем ZnS–CdB ^{VI} <i>И. А. Кировская, Е. В. Миронова, А. А. Григан, А. О. Мурашова</i>	74
Влияние хрома на химический состав и свойства поверхности быстро затвердевших сплавов Al–Cr <i>И. И. Ташлыкова-Бушкевич, В. Г. Шепелевич, М. Амати, Л. Грегоратти, М. Кискинова</i>	81
Применение ИК-спектроскопии для оценки относительного содержания ненасыщенных жиров в растительных маслах <i>К. В. Березин, К. Н. Дворецкий, М. Л. Чернавина, А. В. Новоселова, В. В. Нечаев, А. М. Лихтер, И. Т. Шагаутдинова, В. В. Смирнов, Е. М. Антонова, О. Н. Гречухина</i>	89
Получение Al ₂ O ₃ покрытий реакционным термическим испарением в плазме сильноточного разряда с полым анодом <i>А. С. Каменецих, Н. В. Гаврилов, Ю. С. Сурков, П. В. Третников, А. В. Чекин</i>	98
Восстановление исходного профиля распределения элемента по глубине на основе измеренного методом ВИМС <i>Ю. А. Кудрявцев</i>	106
Замеченные опечатки В журнале “Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования”, 2019 год	112

Contents

No. 1, 2020

Three-Dimensional Analysis of the Polarization of Scattered Neutrons of the Thermal, Cold and Very Cold Spectrum in Studies of the Magnetic Dynamics of Endometallofullerenes <i>V. T. Lebedev, A. P. Serebrov</i>	3
Interaction of Ultracold Neutrons with a Neutron Interference Filter Oscillating in Space <i>M. A. Zakharov, A. I. Frank, G. V. Kulin, S. V. Goryunov</i>	9
First Experimental Data on New SR Beamline of VEPP-2000 Complex for HL–LHC Vacuum System <i>A. M. Semenov, V. V. Anashin, A. A. Zharikov, A. A. Krasnov, G. A. Fatkin, D. B. Shwartz</i>	16
The Study of Doped Complex Cobalt Oxides by Neutron Diffraction and Methods Based on Synchrotron Radiation <i>V. V. Sikolenko, V. V. Efimov, E. A. Levterova, S. I. Tiutiunnikov, I. O. Troyanchuk, D. V. Karpinsky, M. V. Bushinsky</i>	20
Development of a Method Based on Nuclear Backscattering Spectrometry to Determine the Concentration of Hydrogen in Materials <i>V. G. Vostrikov, A. I. Kamenskih, N. V. Tkachenko</i>	28
Evolution of the Non-Uniform Deformed State in the Structure of Zinc Chalcogenides Cubic Crystals Doped by 3d-Ions <i>V. I. Maksimov, E. N. Maksimova, T. P. Surkova, V. D. Parkhomenko</i>	36
One-Dimensional Photonic Crystals Based on Anodic Titanium Oxide with High Quality Factor <i>A. I. Sadykov, S. E. Kushnir, N. A. Sapoletova, K. S. Napolskii</i>	49
Fracture of Surface Layers of Alumina Ceramics under the Action of a High Power Ion Beam of Nanosecond Duration <i>V. S. Kovivchak, T. V. Panova</i>	55
Nanocomposite CoPt–Al ₂ O ₃ Films: Synthesis, Structural and Magnetic Properties <i>V. S. Zhigalov, L. E. Bykova, V. G. Myagkov, A. N. Pavlova, M. N. Volochoev, A. A. Matsynin, G. S. Patrin</i>	60
Superstructural Ordering in Hydrogenated Diffusion Membrane Filters of Pd–In–Ru System <i>O. V. Akimova</i>	68
Influence of CdB ^{VI} Analogues on the Properties of Solid Solutions of the ZnS–CdB ^{VI} Systems <i>I. A. Kirovskaya, E. V. Mironova, A. A. Grigan, A. O. Murashova</i>	74
Chromium Effect on Chemical Composition and Properties of the Surface of Rapidly Solidified Al–Cr Alloys <i>I. I. Tashlykova-Bushkevich, V. G. Shepelevich, M. Amati, L. Gregoratti, M. Kiskinova</i>	81
Application of IR Spectroscopy for the Estimation of the Relative Content of Unsaturated Fats in Vegetable Oils <i>K. V. Berezin, K. N. Dvoretzkiy, M. L. Chernavina, A. V. Novoselova, V. V. Nechaev, A. M. Likhter, I. T. Shagautdinova, V. V. Smirnov, E. M. Antonova, O. N. Grechukhina</i>	89
Reactive Deposition of Al ₂ O ₃ Coatings by Thermal Evaporation in a High-Current Discharge with a Hollow Anode <i>A. S. Kamenetskikh, N. V. Gavrilov, Yu. S. Surkov, P. V. Tretnikov, A. V. Chukin</i>	98
Restore of the Original in-Depth Distribution of an Element from Profile Measured by Sims Method <i>Yu. A. Kudriavtsev</i>	106
Замеченные опечатки в журнале “Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования”, 2019 год	112

УДК 539.1:539.2:539.108

ТРЕХМЕРНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛЯРИЗАЦИИ РАССЕЯННЫХ НЕЙТРОНОВ ТЕПЛОВОГО, ХОЛОДНОГО И ОЧЕНЬ ХОЛОДНОГО СПЕКТРА В ИССЛЕДОВАНИЯХ МАГНИТНОЙ ДИНАМИКИ ЭНДОМЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ

© 2020 г. В. Т. Лебедев^{a, *}, А. П. Серебров^{a, **}

^aПетербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова,
НИИЦ “Курчатовский институт”, Ленинградская область, Гатчина, 188300 Россия

*E-mail: lebedev_vt@pnpi.nrcki.ru

**E-mail: serebrov_ap@pnpi.nrcki.ru

Поступила в редакцию 19.12.2018 г.

После доработки 14.01.2019 г.

Принята к публикации 14.01.2019 г.

Предложен метод изучения магнитной динамики эндофуллеренов $M@C_{2n}$ ($2n = 60, 70, \dots$) и их производных, в том числе фуллеренолов $M@C_{2n}(OH)_X$ ($X \sim 30$), инкапсулирующих 4f-элементы внутри углеродных каркасов. Обсуждаются возможности 3D-поляриметрии тепловых, холодных и очень холодных нейтронов для анализа магнитных мод в металлоорганических системах и, в частности, в ансамблях эндофуллеренов. Предполагается использовать спиновую зависимость когерентного и некогерентного рассеяния нейтронов на ядерной и магнитной подсистемах образцов. Дипольные взаимодействия таких объектов существенны в растворах и коллоидных системах, где они создают молекулярные агрегаты, обладающие сложной магнитной динамикой, включая мягкие релаксационные моды. Их изучение с помощью нейтронов очень низких энергий важно для понимания механизмов самоорганизации и биомедицинских применений эндофуллеренов.

Ключевые слова: эндофуллерены, рассеяние, поляризация, очень холодные нейтроны, динамика, структура, магнетизм.

DOI: 10.31857/S1028096020010100

ВВЕДЕНИЕ

Поляризованные нейтроны – наиболее эффективный инструмент изучения спиновой динамики в магнитных структурах традиционных (ферро- и антиферромагнетиках) и новых, ставших предметом интенсивных исследований в последние десятилетия [1–4]. Поляризованные нейтроны незаменимы при решении задач магнетизма и сверхпроводимости, структуры и динамики твердого тела и конденсированных сред, если при взаимодействии с образцом наблюдается спиновая зависимость рассеяния нейтронов [5–8]. В этом случае сечение рассеяния и вектор поляризации рассеянных нейтронов зависят от взаимной ориентации исходного вектора поляризации нейтронов, векторов рассеяния и магнитных моментов атомов в образце [9, 10]. Важно не только магнитное рассеяние на электронных оболочках атомов, но и взаимодействие поляризованных нейтронов с ядерными спинами, если речь идет об изучении ядерного магнетизма или разработке техники поляризации ядер [11–13].

Наиболее информативны эксперименты с вариацией направления вектора поляризации падающих на образец нейтронов и измерением трех компонент вектора поляризации нейтронов после рассеяния, т.е. поляризационный 3D-анализ. Он построен на принципах неадиабатического и адиабатического вращения векторов поляризации нейтронных пучков с узкими и сравнительно широкими спектрами длин волн. Так, монохроматические пучки тепловых нейтронов ($\Delta\lambda/\lambda \sim 1\%$) достаточно интенсивные, но в случае холодных нейтронов требуется поднимать интенсивность за счет ширины спектра длин волн ($\Delta\lambda/\lambda \sim 10\text{--}30\%$) [14–16]. Для очень холодных нейтронов тем более важно задействовать доступную спектральную полосу ($\lambda \sim 10\text{--}30$ нм), применяя адиабатический принцип управления вектором поляризации или комбинированный способ [17].

Поляризационный анализ при изучении магнитных фазовых переходов и соответствующих критических явлений, спиновых флуктуаций [7, 18] позволяет детектировать слабое магнитное рассеяние в области малых углов на фоне ядерно-

МАГНИТНЫЕ ЭНДОФУЛЛЕРЕНЫ

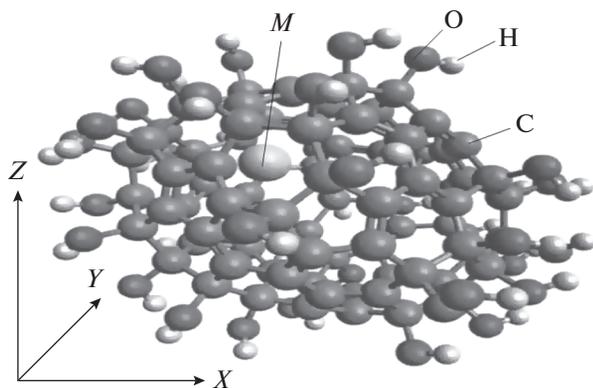


Рис. 1. Молекула металлофуллеренола $M@C_{82}(OH)_X$ ($X = 38$).

го рассеяния и исходного пучка, характеризующегося угловой расходимостью. В немагнитных аморфных полимерах аналогичным образом обнаруживали молекулярный порядок. Измеряли малую когерентную составляющую рассеяния, маскируемую сильным некогерентным фоном от водорода в образцах, учитывая, что в когерентном процессе поляризация нейтронов сохранялась, а при рассеянии на протонах она становилась отрицательной [19, 20].

В настоящей работе обсуждаются возможности изучения магнитной динамики молекулярных объектов, эндометаллофуллеренов (ЭМФ) и производных, содержащих магнитные атомы [21–23], способные двигаться внутри углеродного каркаса фуллерена с подвижными π -электронами и передавать ему заряд, а также магнитный момент. Ансамбли ЭМФ могут демонстрировать магнитную динамику локально, за счет степеней свободы инкапсулированного атома (флуктуаций направления момента атома, его колебаний, диффузии у внутренней поверхности фуллерена), вращательной и поступательной диффузии молекул, а также не локально – посредством коллективных мод в образовавшихся при взаимодействии молекул агрегатах типа фрактальных структур в растворах [21–23]. В этом аспекте динамические магнитные свойства ансамблей ЭМФ практически не исследованы, тем более на нелокальном уровне, т.е. когда выражены процессы взаимодействия и упорядочения ЭМФ и производных в надмолекулярные структуры. Для этой цели наиболее перспективны очень холодные поляризованные нейтроны, так как они имеют низкую энергию $\sim 10^{-6}$ эВ, что необходимо для зондирования мягких магнитных мод в указанных структурах.

Первые эндоэдральные комплексы, $La@C_{60}$ [24], получили почти одновременно с фуллеренами (1985 г.) [25]. За три десятилетия подобные структуры с редкоземельными элементами получены главным образом при электродуговом испарении графита вместе с соединениями (оксидами) металлов [26]. Полости внутри фуллеренов достаточны для размещения от одного до трех атомов металла, что позволяет синтезировать ЭМФ с общей формулой $M_m@C_{2n}$ [26], а также создавать кластерные структуры типа $M_3N@C_{80}$ ($M = Lu, Y, Er$) [27]. Содержащие магнитные атомы ЭМФ привлекают не только научный интерес, но и перспективны для приложений, например, биомедицинских. Они могут служить эффективными контрастирующими агентами в магнитно-резонансной и компьютерной томографии, поскольку сочетают магнетизм с высокой химической стабильностью за счет прочной углеродной оболочки, что минимизирует риски выхода атомов токсичных тяжелых металлов в среду организма. С помощью реакций гидроксиглирования получают растворимые в воде и биологических средах фуллеренолы $M@C_{82}(OH)_X$, где M – атом редкоземельного элемента, $X \sim 30–40$ – число гидроксильных групп [22, 23] (рис. 1). Фуллеренолы 4f-элементов $M@C_{2n}(OH)_X$ ($X \sim 30–40$; $M = Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm$) изучали в водных растворах в экспериментах по рассеянию холодных нейтронов [22, 23]. Дальнейшие исследования планируется провести, используя источник ультрахолодных нейтронов на сверхтекучем гелии (ПИЯФ) [28].

Данные о рассеянии холодных нейтронов позволили охарактеризовать водные растворы фуллеренолов $M@C_{2n}(OH)_X$ ($X = 38 \pm 2$; $M = Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm$) как системы с тремя уровнями структуры. Первичный уровень представлен молекулярными группами (числа агрегации десять и менее) с радиусом корреляции ~ 1 нм, объединенными в агрегаты размерами ~ 10 нм, которые распределены в пространстве на расстояниях ~ 50 нм (второй и третий уровни). При переходе от нейтральной среды (рН 7) к кислой (рН 3) на масштабах $\sim 10–50$ нм наблюдалось усиление агрегации фуллеренолов с различными редкоземельными атомами. Повышение температуры ($20–37^\circ\text{C}$) практически не возмущало процессы структурирования. Надмолекулярная организация фуллеренолов определяется в первую очередь взаимодействиями молекул на первичном уровне структурирования с масштабом корреляций $r_C \sim 1–2$ нм, на котором числа агрегации в нейтральной и кислой среде растут с увеличением размера структур по степенному закону $v \sim r_C^D$. Показатель $D = 2.5 \pm 0.1$ указывает на образова-

ние разветвленных массовых фрактальных объектов (рис. 2).

Следует учитывать, что в упорядочении фуллеренолов наряду с водородными связями через гидроксилы важную роль играют дипольные магнитные силы, так как атомы металла имеют магнитные моменты. Обычно такой атом смещен к внутренней поверхности фуллерена и за счет частичной передачи заряда создает электрический дипольный момент у молекулы фуллеренола. Однако электростатические дипольные взаимодействия сильно экранированы полярной водной средой. Поэтому магнитные силы приводят к упорядочению молекул на масштабах $\sim 1-100$ нм. Помимо нейтронных данных агрегацию подтверждают данные атомно-силовой микроскопии высушенных на подложке сильно разбавленных растворов $Gd@C_{2n}(OH)_X$, $Ho@C_{2n}(OH)_X$, $Tb@C_{2n}(OH)_X$ ($X = 38 \pm 2$), в которых зафиксировано образование структур с размерами $\sim 30-150$ нм.

Эксперименты по рассеянию неполяризованных нейтронов позволили изучить упорядочение фуллеренолов в растворах на масштабах $\sim 1-100$ нм, однако не могли дать информации о магнитной структуре и динамике таких систем. Для получения такого рода данных необходимы поляризованные нейтроны, позволяющие измерять сечения образцов в различных спектральных диапазонах (тепловые, холодные, очень холодные нейтроны) вместе с трехмерным анализом поляризации при рассеянии.

ТРЕХМЕРНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛЯРИЗАЦИИ НЕЙТРОНОВ

Трехмерный анализ поляризации тепловых и холодных нейтронов активно применяют при изучении магнетиков [14], но в случае очень холодных нейтронов подобная методология и техника не получили развития ввиду отсутствия интенсивных пучков нейтронов с длинами волн масштаба 10 нм и выше. Прорыв в этом направлении связан с планируемым запуском источника ультрахолодных нейтронов (реактор ВВР-М, ПИЯФ), который будет вырабатывать и очень холодные нейтроны с плотностью потока на выходе нейтронвода $\Phi \sim 10^6 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ [28], что сопоставимо с аналогичными величинами для холодных нейтронов на реакторах среднего потока.

По сравнению с холодными нейтронами, очень холодные нейтроны за счет меньшей на два порядка энергии способны служить для измерений неупругого рассеяния в области очень низких энергий $E \leq 10^{-9}$ эВ, что невозможно для других нейтронных методов (дифракционных с использованием кристаллов, времяпролетных) или находится на пределе их возможностей, как в спин-эхо спектроскопии [29].

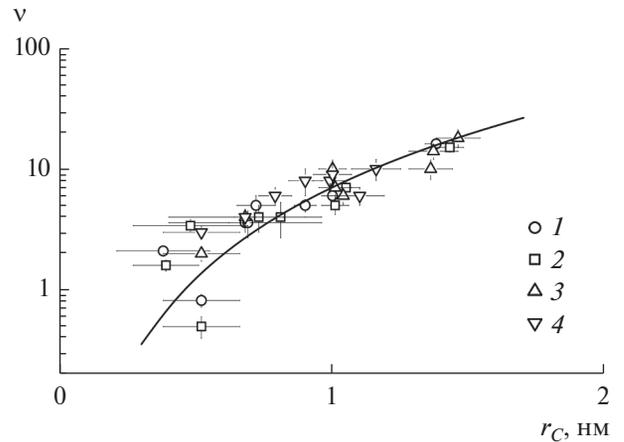


Рис. 2. Корреляции между числами агрегации ν и радиусами первичных структур r_C в водных растворах: 20°C, pH 3 (1); 37°C, pH 3 (2); 20°C, pH 7 (3); 37°C, pH 7 (4). Точки – эксперимент, кривые – усредненные данные при pH 3 и 7 и различных температурах.

В основе предлагаемого подхода – спиновая зависимость рассеяния нейтронов в когерентных и некогерентных процессах (рис. 3). Для этого используют пучок поляризованных нейтронов с вектором поляризации \mathbf{P}_0 вдоль ведущего магнитного поля. Модуль этого вектора $P_0 = (N^+ - N^-) / (N^+ + N^-)$ задан отношением разности и суммы интенсивностей нейтронов со спинами вдоль и против поля (N^+, N^-).

В образце при когерентном ядерном рассеянии сохраняется исходный вектор поляризации нейтронов: $\mathbf{P}_{coh} = \mathbf{P}_0$. При некогерентном рассеянии на ядрах, если их спины направлены случайным образом, вектор поляризации нейтронов меняет знак и величину: $\mathbf{P}_{inc} = -(1/3)\mathbf{P}_0$ (например, рассеяние на протонах). Если же рассеяние идет на парамагнитных центрах (атомах, частицах, доменах), важна взаимная ориентация \mathbf{P}_0 и вектора рассеяния $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$, где \mathbf{k}_0 и \mathbf{k} – волновые векторы нейтрона до и после рассеяния. Результирующий вектор $\mathbf{P}_S = -e(\mathbf{e} \cdot \mathbf{P}_0)$ зависит от единичного вектора рассеяния $\mathbf{e} = \mathbf{q}/q$.

Указанные особенности изменения поляризации позволяют разделить вклады каналов рассеяния в уравнениях для сечения образца и вектора поляризации рассеянных нейтронов, в частности, для магнитных и водородсодержащих сред [30, 31]:

$$\begin{aligned}
 d^2\sigma(\omega, \mathbf{q})/d\Omega d\omega &= \sigma_{Ncoh} + \sigma_{Ninc} + \\
 &+ [1 + (\mathbf{e} \cdot \mathbf{m})^2]\sigma_T/2 + [1 - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{m})^2]\sigma_L/2 + \\
 &+ (\mathbf{e} \cdot \mathbf{m})(\mathbf{e} \cdot \mathbf{P}_0)\sigma_{TA} + (\mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{m}_\perp)\sigma_{NM}, \\
 Pd^2\sigma/d\Omega d\omega &= \mathbf{P}_0\sigma_{Ncoh} - (1/3)\mathbf{P}_0\sigma_{Ninc} + \\
 &+ [\mathbf{P}_0 m_\perp^2/2 - \mathbf{m}_\perp(\mathbf{P}_0 m_\perp) - \mathbf{e}(\mathbf{e} \cdot \mathbf{P}_0)]\sigma_T + \\
 &+ [\mathbf{m}_\perp(\mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{m}_\perp) - \mathbf{P}_0 m_\perp^2/2]\sigma_L - \mathbf{e}(\mathbf{e} \cdot \mathbf{m})\sigma_{TA} + \mathbf{m}_\perp\sigma_{NM},
 \end{aligned} \tag{1}$$

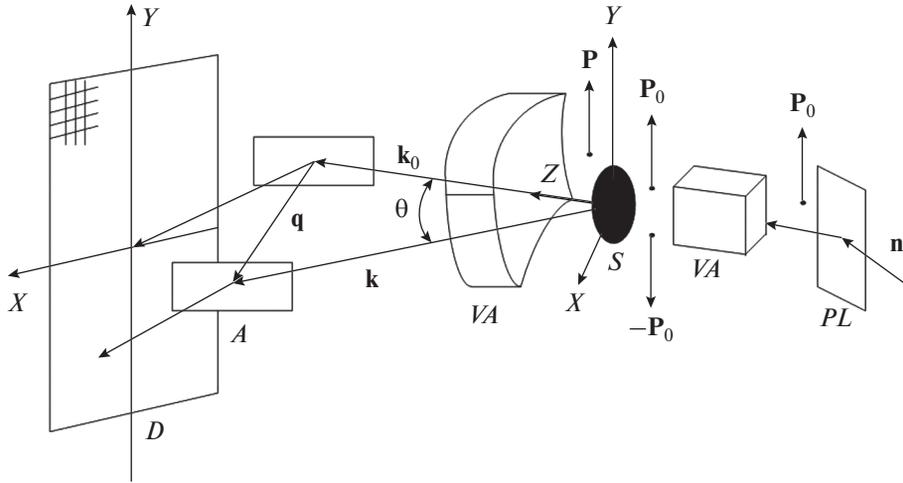


Рис. 3. Схема эксперимента: *PL* – поляризатор; *VA* – блоки для задания вектора поляризации на образце (\mathbf{P}_0) и анализа поляризации рассеянных нейтронов (\mathbf{P}) вместе с флипперами для реверсирования векторов ($\pm\mathbf{P}_0$, $\pm\mathbf{P}$); *S* – образец; *A* – анализатор, *D* – детектор; $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ – вектор рассеяния нейтрона на угол θ ; \mathbf{k}_0 и \mathbf{k} – начальный и конечный волновые векторы нейтрона.

где \mathbf{m} и $\mathbf{m}_\perp = \mathbf{m} - \mathbf{e}(\mathbf{e} \cdot \mathbf{m})$ – единичный вектор намагниченности и его компонента поперек вектора рассеяния. В уравнение (1) входят дважды дифференциальные парциальные сечения и соответствующие векторы поляризации: сечения $\sigma_{N\text{coh}}$, $\sigma_{N\text{inc}}$ при когерентном и некогерентном спиновом ядерном рассеянии (для неполяризованных ядер), магнитные компоненты σ_T , σ_L , определяемые симметричными поперечными и продольными относительно вектора \mathbf{m} корреляциями моментов, вклад ядерно-магнитной интерференции σ_{NM} . Антисимметричными поперечными корреляциями моментов, σ_{TA} , обычно можно пренебречь.

Полный эксперимент включает измерение сечений $d^2\sigma(\omega, \mathbf{q})/d\Omega d\omega$ с помощью двумерного детектора (рис. 3). Посредством устройств векторного анализа (*VA*) определяют компоненты X, Y, Z вектора поляризации $P_{i,j}$ ($i, j = 1, 2, 3$) по осям X, Y, Z , последовательно задавая начальный вектор \mathbf{P}_0 по каждой из осей. Устройства *VA* снабжены адиабатическими флипперами. Они реверсируют начальный вектор поляризации ($\pm\mathbf{P}_0$) и векторы поляризации рассеянных нейтронов ($\pm\mathbf{P}$) (рис. 3). Данные двумерного детектора при различной взаимной ориентации намагниченности и импульса ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{m}$, $\mathbf{q} \perp \mathbf{m}$) позволяют найти парциальные сечения.

В парамагнитном образце $\sigma_T = \sigma_L = \sigma_M$, поэтому достаточно измерить только диагональные компоненты (P_{XX} , P_{YY} , P_{ZZ}) матрицы поляризации $P_{i,j}$. Схема (рис. 3) применима к изучению магнитной динамики водородсодержащих молекулярных систем с магнитными атомами, в данном случае, фуллеренолов в растворах. Для направ-

ленного по оси Z пучка нейтронов рассеяние на малые углы ($\theta \ll 1$) соответствует \mathbf{q} -векторам, лежащим практически в плоскости XY . Удобно выбрать начальную ориентацию вектора поляризации по оси Y , измеряя компоненту поляризации P_{YY} для нейтронов, рассеянных с векторами $\mathbf{q} = \mathbf{q}_Y$ и $\mathbf{q} = \mathbf{q}_X$. Тогда из уравнения (1) следуют соотношения:

$$\begin{aligned} d^2\sigma/d\Omega d\omega &= \sigma_{N\text{coh}} + \sigma_{N\text{inc}} + \sigma_M, \\ [P_{YY}(q_Y)/P_0] d^2\sigma/d\Omega d\omega &= \\ &= \sigma_{N\text{coh}} - (1/3)\sigma_{N\text{inc}} - \sigma_M, \end{aligned} \quad (2)$$

$$[P_{YY}(q_X)/P_0] d^2\sigma/d\Omega d\omega = \sigma_{N\text{coh}} - (1/3)\sigma_{N\text{inc}},$$

и доля магнитной компоненты в суммарном сечении

$$\sigma_M/(d^2\sigma/d\Omega d\omega) = [P_{YY}(q_X)/P_0] - [P_{YY}(q_Y)/P_0]. \quad (3)$$

Появление проекции P_{YZ} для рассеянных с векторами $\mathbf{q} = \mathbf{q}_Y$ нейтронов вызвано неупругим магнитным рассеянием:

$$P_{YZ}(q_Y)/P_0 = -ez_z^2[\sigma_M/(d^2\sigma/d\Omega d\omega)]. \quad (4)$$

Квадрат Z -компоненты нормированного вектора рассеяния

$$\begin{aligned} ez_z^2 &= \\ &= [(k/k_0)\cos\theta - 1]^2/[1 + (k/k_0)^2 - 2(k/k_0)\cos\theta] \approx (5) \\ &\approx (1/4)\omega^2/E^2\theta^2 \end{aligned}$$

пропорционален квадрату энергии магнитного возбуждения (ω^2) в случае квазиупругого рассеяния на малые углы: $\theta^2 \ll \omega/E \ll 1$ (E – энергия ней-

трона). При наличии спектра возбуждений измеряется среднеквадратичная по спектру энергия

$$\Omega^2 = 4E^2 [P_{YZ}(q_Y)/P_0] [(d^2\sigma/d\Omega d\omega)/\sigma_M] \theta^2. \quad (6)$$

Детектирование магнитных возбуждений низких энергий (6) облегчается тем, что поляризационный эффект (4) растет с длиной волны нейтронов: $P_{YZ} \sim \lambda^4$. При переходе от тепловых ($\lambda_T \sim 0.1$ нм) к холодным и очень холодным ($\lambda_{VCN} \sim 10$ нм) нейтронам выигрыш достигает $\sim 10^8$. Кроме того, действует фактор усиления при малых углах: $P_{YZ} \sim 1/\theta^2$.

Таким образом, с помощью очень холодных нейтронов представляется реальным наблюдать мягкие магнитные моды в фуллереновых структурах даже при наличии одного магнитного атома на молекулу (рис. 1).

Для сравнения, в коллоидах (феррожидкостях) с частицами магнетита (диаметр ~ 10 нм, $\sim 10^4$ магнитных атомов) анализировали поляризацию рассеянных холодных нейтронов ($\lambda \sim 0.3$ нм) и обнаружили магнитные диффузионные моды, энергия $\sim 10^{-5}$ эВ [15]. На масштабах десятков нанометров структуры из эндофуллеренов в растворах содержат сопоставимое число магнитных атомов [22]. Не обладая магнитным порядком, свойственным кристаллическим магнетикам, они имеют фрактальное строение [22, 23] и могут демонстрировать сложную магнитную динамику — повороты моментов атомов внутри углеродных оболочек и вращательную диффузию вместе с молекулами, медленную структурную релаксацию в наноразмерных агрегатах. Очень холодные нейтроны позволят продвинуться в область низких энергий магнитных мод (10^{-9} эВ и менее) и анализировать процессы (механизмы) взаимодействий и самоорганизации этих объектов в различных условиях (растворы, коллоиды, биологические среды). Понимание закономерностей магнитной динамики эндофуллеренов важно не только с фундаментальной точки зрения, но и для разработки и применений этих объектов и их производных для биомедицины, в частности, в качестве эффективных контрастирующих агентов в магнитно-резонансной томографии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Трехмерный поляризационный анализ в экспериментах по рассеянию нейтронов при переходе к очень холодной части спектра длин волн ~ 10 –30 нм открывает перспективы изучения магнитной динамики металл-углеродных структур, эндофуллеренов и иных молекулярных объектов с магнитными атомами с высоким энергетическим разрешением — 10^{-9} эВ и менее. Использование очень холодных нейтронов вместе с 3D поляризационной техникой и развитой методологией

позволит продвинуться в направлениях исследования динамических магнитных явлений в областях физики, химии и биологии, связанных с металлоорганическими системами, включая изучение механизмов катализа, химических реакций с металлами, синтеза металлоорганических полимеров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено в ПИЯФ НИЦ “Курчатовский институт” за счет Российского научного фонда (проект № 14-22-00105) в части, касающейся нейтронных исследований (50%), и при поддержке РФФИ (грант № 18-29-19008-мк) в части, относящейся к эндофуллеренам (50%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малеев С.В. // Успехи физических наук. 2002. Т. 172. № 6. С. 617.
2. Maleyev S.V. // J. Phys.: Condens. Matt. 2004. V. 16. P. 899.
3. Окороков А.И., Григорьев С.В., Рунов В.В. и др. // Поверхность: Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2007. Т. 9. С. 49.
4. Grigoriev S.V., Dyadkin V.A., Menzel D. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 224424.
5. Lebedev V.T., Gordeev G.P., Toperverg B.P. et al. // Physica B. 1995. V. 213–214. P. 990.
6. Lebedev V.T., Torok Gy., Cser L., Sibilev A.I. // Physica B. 2001. V. 297. P. 55.
7. Окороков А.И., Рунов В.В., Топерверг Б.П. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. С. 390.
8. Moon R.M., Riste T., Koehler W.C. // Phys. Rev. 1969. V. 181. № 2. P. 920.
9. Абов Ю.Г., Гулько А.Д., Крупчицкий П.А. Поляризованные медленные нейтроны. М.: Атомиздат, 1966. С. 268.
10. Williams W.G. Polarized Neutrons. Oxford: Clarendon Press, 1988. 599 p.
11. Гуревич И.И., Тарасов Л.В. Физика нейтронов низких энергий. М.: Наука, 1965. 608 с.
12. Лебедев В.Т., Гордеев Г.П. // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. С. 820.
13. Roberts T.W., Humblot H., Tasset F. et al. // Physica B. 2001. V. 297. P. 282.
14. Rekveldt M.T., van Woessik J., Meijer J. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. № 9. P. 4063.
15. Аксельрод Л.А., Гордеев Г.П., Лазебник И.М. и др. // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. № 2(8). С. 531.
16. Окороков А.И., Рунов В.В., Волков В.И., Гукасов А.Г. // ЖЭТФ. 1983. Т. 69. № 2. С. 590.
17. Lebedev V.T., Torok Gy. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2002. V. 195. Iss. 3–4. P. 449.
18. Окороков А.И., Гукасов А.Г., Слюсарь В.Н. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. № 6. С. 269.
19. Лебедев В.Т., Аксельрод Л.А., Гордеев Г.П. и др. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 5. С. 1373.

20. Лебедев В.Т., Аксельрод Л.А., Гордеев Г.П. и др. // ФТТ. 1985. Т. 27. С. 3351.
21. Westerström R., Greber T. // Endohedral Fullerenes: Electron Transfer and Spin. Ch. 11. Cham: Springer, 2017. P. 213.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-47049-8>
22. Лебедев В.Т., Кульвелис Ю.В., Рунов В.В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 10. С. 88.
23. Lebedev V.T., Szhogina A.A., Suyasova M.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 994. P. 012005.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/994/1/012005>
24. Heath J.R., O'Brien S.C., Zhang Q. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 25. P. 7779.
25. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. // Nature. 1985. V. 318. P. 162.
<https://doi.org/10.1038/318162a0>
26. Popov A.A., Yang S., Dunsch L. // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 8. P. 5989.
<https://doi.org/10.1021/cr300297r>
27. Cerón R., Maffei V., Stevenson S., Echegoyen L. // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 468. P. 16.
28. Серебров А.П., Лямкин В.А., Пусенков В.М. и др. // Журн. техн. физики. 2019. Т. 89. № 5. В печати.
29. Mezei F. // Lecture Notes in Physics. Neutron Spin Echo. Proceed. ILL Workshop. Grenoble, 1979. P. 3.
30. Изюмов Ю.А., Малеев С.В. // ЖЭТФ. 1961. Т. 41. Вып. 5 (11). С. 1644.
31. Тонерберг Б.П. // Матер. XVI школы ЛИЯФ по физике конденсированного состояния. Л.: Изд-во ЛИЯФ АН СССР, 1982. С. 95.

Three-Dimensional Analysis of the Polarization of Scattered Neutrons of the Thermal, Cold and Very Cold Spectrum in Studies of the Magnetic Dynamics of Endometallofullerenes

V. T. Lebedev^{1, *}, A. P. Serebrov^{1, **}

¹*Petersburg Nuclear Physics Institute named by Konstantinov of National Research Centre “Kurchatov Institute” (NRC “Kurchatov Institute” – PNPI), Leningradskaya oblast, Orlova roshcha, Gatchina, 188300 Russia*

*E-mail: lebedev_vt@pnpi.nrcki.ru

**E-mail: serebrov_ap@pnpi.nrcki.ru

A method for studying the magnetic dynamics of endofullerenes $M@C_{2n}$ ($2n = 60, 70, \dots$) and their derivatives, including fullerenols $M@C_{2n}(OH)_X$ ($X \sim 30$) encapsulating $4f$ -elements inside carbon cages, is proposed. The possibilities of 3D polarimetry of thermal, cold and very cold neutrons for analyzing magnetic modes in metal-organic systems, in particular, in endofullerenes' ensembles, are discussed. It assumes using the spin dependence of coherent and incoherent neutron scattering on the nuclear and magnetic subsystems of the samples. Dipole interactions of such objects are essential in solutions and colloidal systems, where they create molecular aggregates with complex magnetic dynamics, including soft relaxation modes. Studying them with very low energy neutrons is important for understanding the self-organization mechanisms and biomedical applications of endofullerenes.

Keywords: endofullerenes, scattering, polarization, very cold neutrons, dynamics, structure, magnetism.

УДК 538.958

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УЛЬТРАХОЛОДНЫХ НЕЙТРОНОВ С ОСЦИЛЛИРУЮЩИМ В ПРОСТРАНСТВЕ НЕЙТРОННЫМ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫМ ФИЛЬТРОМ

© 2020 г. М. А. Захаров^{а, *}, А. И. Франк^{а, **}, Г. В. Кулин^а, С. В. Горюнов^а

^аОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

*E-mail: zakharovmax@jinr.ru

**E-mail: frank@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 28.01.2019 г.

После доработки 22.06.2019 г.

Принята к публикации 05.07.2019 г.

Исследована задача о взаимодействии ультрахолодных нейтронов с осциллирующим в пространстве нейтронным интерференционным фильтром (интерферометром Фабри–Перо). В задаче исследуется эволюция волнового пакета путем численного решения нестационарного уравнения Шрёдингера методом расщепления оператора эволюции. Осциллирующий в пространстве фильтр действует в качестве квантового модулятора потока ультрахолодных нейтронов. Получены результирующие спектры прошедших и отраженных состояний в зависимости от параметров движения интерферометра.

Ключевые слова: физика ультрахолодных нейтронов, нейтронная оптика, нестационарные квантовые эффекты, фундаментальные исследования, нейтронный фильтр Фабри–Перо, нестационарное уравнение Шрёдингера, численные методы.

DOI: 10.31857/S1028096020010215

ВВЕДЕНИЕ

Изучение нестационарных квантовых явлений является одним из фундаментальных направлений исследований в нейтронной оптике. К числу подобных явлений можно отнести взаимодействие нейтронов с потенциалом, положение и величина которого зависит от времени [1–4]. Если такая зависимость является периодической, то результирующий спектр оказывается расщепленным.

Можно ожидать, что подобная ситуация будет возникать при прохождении квазимонохроматического пучка нейтронов через осциллирующую в пространстве резонансную структуру, нейтронный интерференционный фильтр, обладающую узкой линией пропускания. Такие устройства (аналоги оптического интерферометра Фабри–Перо) в течение долгого времени используются в практике нейтронного эксперимента [5–10].

В простейшем случае нейтронный интерференционный фильтр представляет собой комбинацию трех пленок, характеризующихся различающимися значениями плотности вещества длины рассеяния и, соответственно, эффективного потенциала:

$$U_{\text{ef}} = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \rho b, \quad (1)$$

где m — масса нейтрона, ρ — число ядер в единице объема и b — длина когерентного рассеяния. Потенциальная структура такого фильтра представляет собой два барьера и яму между ними (рис. 1).

При не слишком малой ширине ямы d в ней возможно образование уровней квазисвязанных состояний, положение которых с некоторым приближением определяется соотношением

$$k_{2,\perp} d \sim p\pi, \quad p = 1, 2, 3, \quad (2)$$

где $k_{2,\perp}$ — нормальная компонента волнового числа в веществе средней пленки, образующей потенциальную яму. Такая потенциальная структура имеет ярко выраженный резонансный характер пропускания нейтронов, что хорошо подтверждается экспериментом. Аналитическое решение для амплитуд отражения и пропускания такого объекта дано в [11], а проблеме туннелирования частиц через двугорбый барьер посвящены работы [12–14]. Вопросам времени взаимодействия с резонансными структурами посвящена недавняя работа [15].

Если фильтр с узкой линией пропускания осциллирует в пространстве по гармоническому закону, то в его системе координат осциллирует также и скорость падающих на него нейтронов. Можно ожидать, что если на фильтр падает волна с энергией, соответствующей его линии пропускания в состоянии покоя, то пропускание осциллирующего фильтра будет периодически меняться, дважды за период, достигая максимума в моменты остановки фильтра. Наоборот, в фазах движения, соответствующих максимально значению скорости, пропускание фильтра будет минимальным. Таким образом, поток частиц, про-

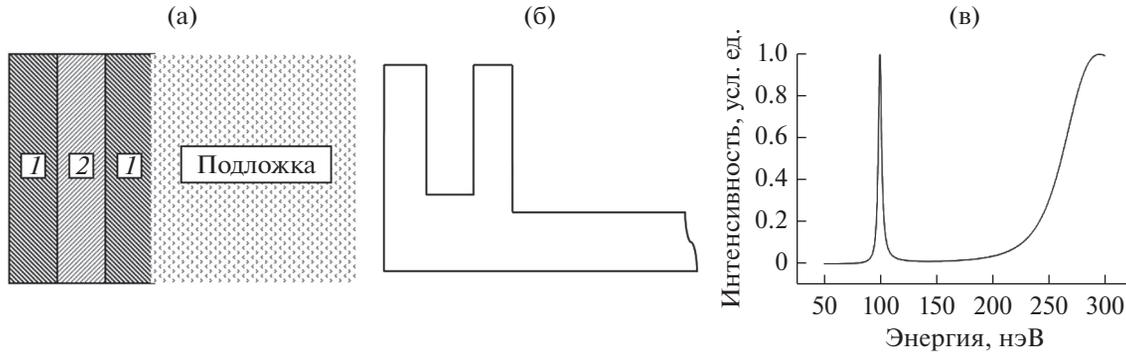


Рис. 1. Схема нейтронного интерференционного фильтра. а – структура фильтра, б – потенциал фильтра, в – функция пропускания фильтра.

шедших через фильтр, оказывается промодулированным во времени, а энергетический спектр прошедшего состояния должен стать линейчатым. Расстояние между соответствующими линиями (параметр расщепления спектра), должно определяться частотой осцилляции фильтра f :

$$\Delta E = \hbar\Omega, \quad \Omega = 2\pi f. \quad (3)$$

Очевидно, что приведенные выше соображения основаны на очень упрощенной картине, и реальная ситуация может заметно отличаться от ожидаемой. Прежде всего, любая резонансная структура характеризуется определенным временем жизни состояния $\tau_{st} \approx \hbar/\delta E$, где δE – ширина линии пропускания. Конечное значение времени жизни состояния τ_{st} непосредственно связано со временем его формирования и величиной задержки в пропускании. Типичное значение последнего для нейтронного интерференционного фильтра составляет порядка 10^{-7} с, что было измерено в прямом эксперименте [16]. Очевидно, что при больших частотах осцилляции $f \approx \tau_{st}^{-1}$, это должно существенно сказываться на характере пропускания. Вторым фактором, усложняющим задачу, является то обстоятельство, что при пространственной осцилляции объекта последний движется с переменным ускорением. В силу универсального эффекта ускоренного вещества [17, 18], ускоренное движение объекта неизбежно приводит к изменению частоты, прошедшей через него волны, и, стало быть, энергии частицы. К каким следствиям это приводит в случае прохождения нейтронов через осциллирующий фильтр предсказать трудно.

В настоящей работе предпринята первая попытка численного исследования квантовой задачи о прохождении волнового пакета через осциллирующую в пространстве резонансную структуру.

МЕТОД РАСЧЕТА

Задаче о взаимодействии волны с движущейся потенциальной структурой отвечает нестационарное уравнение Шрёдингера:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(x, t) \right) \Psi(x, t), \quad (4)$$

$$\Psi(x, 0) = \Psi_0.$$

Потенциал $u(x, t)$ ограничен конечной пространственной областью и задается выражением:

$$u(x, t) = V[x - A \sin(\Omega t + \varphi)], \quad (5)$$

где $V(x)$ – движущаяся (как целое) заданная потенциальная структура.

Решение уравнения (4) находилось путем численных вычислений, основанных на методе расщепления оператора эволюции [19]. Волновую функцию в некоторый момент времени t можно представить в виде результата действия оператора эволюции $\hat{U}(t, t')$ на волновую функцию в предшествующий момент времени t' [20].

При этом временной отрезок $[0, T]$, в течение которого необходимо проследить эволюцию волнового пакета Ψ_0 , разбивается на малые части. Полагая для простоты такое разбиение равномерным, задаем последовательность точек на временной шкале в виде $t_n = n\tau$, $n = 0, 1, 2, \dots, N$; $N\tau = T$. Тогда решение в момент времени t_{n+1} определяется решением в момент времени t_n :

$$\Psi(t_{m+1}) = \hat{U}(t_{m+1}, t_m) \Psi(t_m). \quad (6)$$

Согласно работам [21–25], оператор $\hat{U}(t_{n+1}, t_n)$ можно представить в виде:

$$\hat{U}(t_{n+1}, t_n) = \hat{V}(x, t_{n+1}) \hat{T} \hat{V}(x, t_n), \quad (7)$$

где

$$\hat{T} = \exp\left(-i\tau \frac{\hbar^2}{2m_n} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right), \quad (8)$$

$$\hat{V}(x, t) = \exp\left(-i\frac{\tau}{2} u(x, t)\right).$$

Решение уравнения Шрёдингера выглядит тогда следующим образом:

$$\Psi(x, t_0 + \tau) = e^{-\frac{i\tau}{2}u(x, t_0 + \tau)} \times \left(e^{-i\tau \frac{\hbar^2}{2m_n} \frac{\partial^2}{\partial x^2}} \left[e^{-\frac{i\tau}{2}u(x, t_0)} \Psi(x, t_0) \right] \right) + O(\tau^3). \quad (9)$$

Действие дифференциального оператора \hat{T} на функцию $B(x, t)$ можно выполнить в Фурье-представлении, следуя формуле:

$$\hat{T}B(x, t) = F^{-1}(\hat{T}^F [FB(x, t)]), \quad (10)$$

где F – дискретное преобразование Фурье, \hat{T}^F – оператор \hat{T} в Фурье представлении:

$$\hat{T}^F = F\hat{T} = e^{\frac{i\hbar^2 k^2 \tau}{2m_n}}. \quad (11)$$

Действие \hat{T}^F на функцию $[FB(x, t)] = B^F(k, t)$ сводится просто к умножению на эту функцию.

Таким образом, численное решение описанной задачи сводится к расчету действия оператора эволюции на волновую функцию по формуле

$$\Psi(x, t_0 + \tau) = e^{-\frac{i u(x, t_0 + \tau) \tau}{\hbar}} F^{-1} \times e^{\frac{i \hbar^2 k^2 \tau}{2m_n}} F e^{-\frac{i u(x, t_0) \tau}{\hbar}} \Psi(x, t_0). \quad (12)$$

Вычисления производятся последовательно для каждого шага по времени. В численных расчетах использовался алгоритм быстрого преобразования Фурье (БПФ) [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Потенциальная структура, используемая в численных расчетах, состояла из трех слоев шириной 30, 23, 30 нм и потенциалами 200, 2.05 и 200 нЭВ соответственно.

Параметры движения фильтра подбирались таким образом, чтобы в движущейся системе координат, связанной с фильтром, изменение энергии падающей волны вдвое превышало полуширину его линии пропускания, как это показано на рис. 2. Этому условию соответствует максимальная скорость фильтра $V_{\max} = A\Omega \approx 8$ см/с. Таким образом должна была достигаться глубокая модуляция прошедшего потока.

Расчеты проводились для частот 100, 500, 900 кГц, при амплитудах колебаний 128, 25.6, 14.2 нм соответственно. Максимальная скорость движения фильтра V_{\max} во всех случаях была одинаковой.

Начальная волновая функция представлялась в виде гауссова волнового пакета:

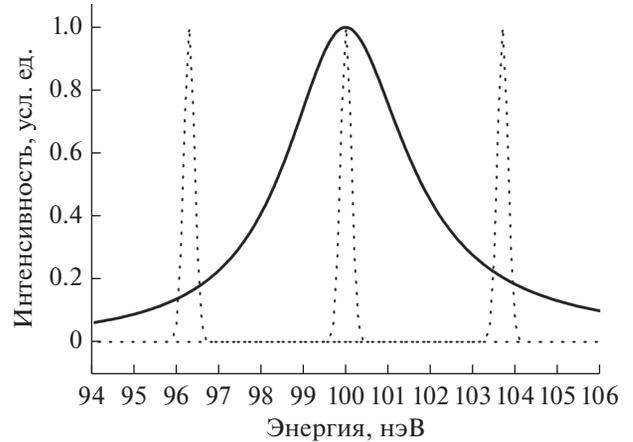


Рис. 2. Линия пропускания фильтра – сплошная кривая. Спектры нейтронов, падающих на фильтр, измеренные в системе координат фильтра в трех фазах движения – пунктирные кривые.

$$\Psi_0(x, k) = \frac{\sqrt{\delta_k}}{\sqrt[4]{\pi}} \exp(-ik_0x) \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\delta_x^2}\right), \quad (13)$$

где δ_x и δ_k – ширины волнового пакета в координатном пространстве и в пространстве волновых чисел соответственно, k_0 – начальное волновое число, соответствующее центру волнового пакета.

Энергия, соответствующая центру волнового пакета, падающего на фильтр, была равна $E = 100$ нЭВ и совпадала с центром линии резонансного пропускания стационарного фильтра. Ширина волнового пакета на полувысоте δE принималась в расчетах равной 0.125 нЭВ при частоте осцилляции 100 кГц и 0.25 нЭВ для частот 500, 900 кГц.

Точность вычислений непосредственно связана с величиной шага дискретизации как по координате, так и по времени. Шаг по координате принимался равным $\delta x = 0.3$ нм, а шаг дискретизации по времени был равен $\delta t \sim 0.1$ нс. Для получения физически значимых результатов время прохождения волнового пакета через область, занимаемую фильтром, по крайней мере, в несколько раз должно превосходить период осцилляции. С другой стороны, при заданной величине шага пространственной дискретизации область определения по координате не может быть выбрана произвольно большой, поскольку ее величина непосредственно влияет на время вычисления. Исходя из этого, область определения волновой функции была выбрана в пределах от 0 до 600 мкм при расчетах с частотой осцилляции 100 кГц и от 0 до 300 мкм при частотах осцилляции 500 и 900 кГц.

Центр рассматриваемой области совпадает с центром покоящегося фильтра. Начальный волновой пакет располагался слева от фильтра и двигался в положительном направлении.

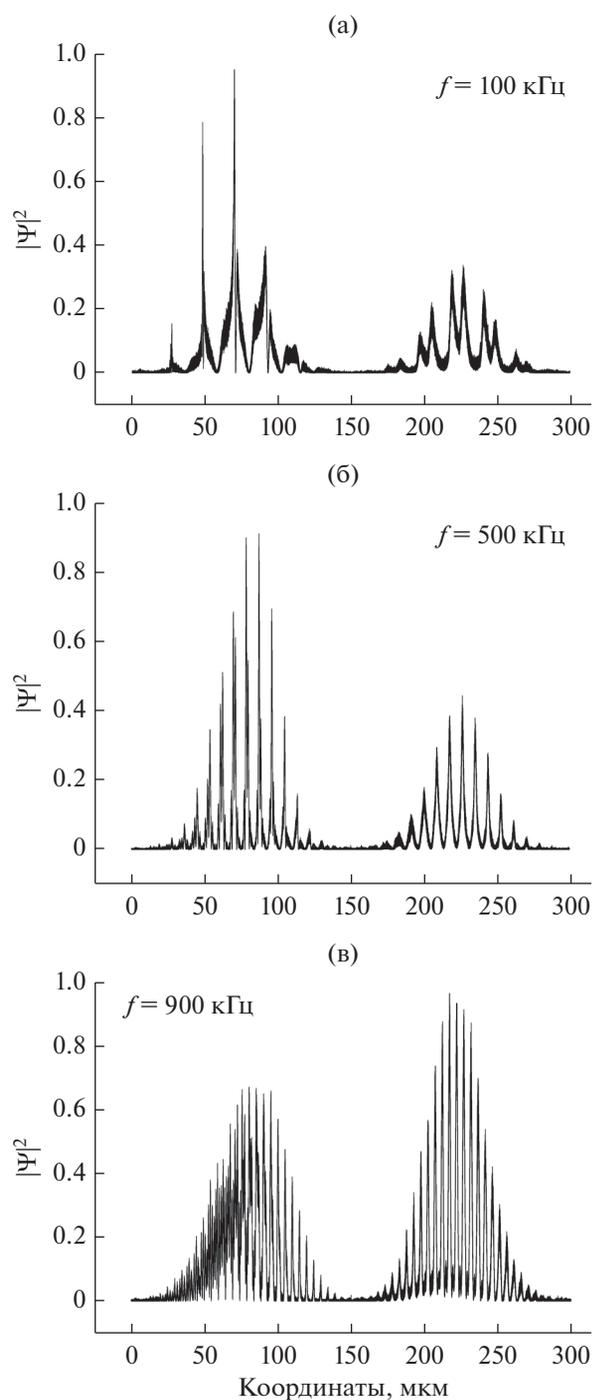


Рис. 3. Квадрат модуля волновой функции после взаимодействия с фильтром при разных частотах f , кГц: а – 100, б – 500, в – 900.

Результатами расчетов являлись: квадрат модуля волновой функции после взаимодействия с фильтром (рис. 3), спектры прошедшего и отраженного состояний (рис. 4), зависимость от времени квадрата модуля волновой функции в точке на выходе из фильтра (рис. 5).

На последнем из этих рисунков приведены также результаты расчетов, основанные на полуклассических представлениях, в которых квадрат модуля волновой функции прошедшей волны на выходе из фильтра задается сверткой падающего спектра в системе координат фильтра и функции пропускания фильтра.

Основные результаты расчетов представлены ниже.

1. Прошедшее состояние действительно промодулировано по амплитуде (рис. 3).

2. Как и ожидалось, энергетические спектры прошедшего и отраженного состояний имеют линейчатую структуру, причем расстояние между линиями равно (как и следует) значению $\Delta E = \hbar\Omega$.

3. При малых частотах в спектре отраженного состояния имеется широкий провал в области максимума пропускания фильтра (рис. 4). Исходя из классических представлений, наличие такого провала и следовало ожидать, поскольку при этих энергиях амплитуда отраженной волны мала. Неожиданным являлась заметная асимметрия этого провала (с минимумом около 102 нэВ, при максимуме пропускания в 100 нэВ). Это можно интерпретировать как свидетельство смещения максимума пропускания фильтра в область более высоких энергий. При увеличении частоты этот провал уменьшается и впоследствии полностью исчезает. Однако спектр отраженного состояния остается асимметричным.

4. Спектр прошедшего состояния также асимметричен, а интенсивности линий, соответствующих увеличению энергии $\Delta E = +n\hbar\Omega$, заметно превышают интенсивности линий, соответствующих уменьшению энергии $\Delta E = -n\hbar\Omega$ (здесь n – номер порядка). Эта асимметрия возрастает с частотой.

5. Обращает на себя внимание вырождение спектра прошедшего состояния с ростом частоты. Интенсивность нулевого порядка при этом растет за счет интенсивности высоких порядков. Такая картина не очень хорошо соответствует картине с глубокой модуляцией интенсивности, демонстрируемой на графиках рис. 3. Чтобы прояснить ситуацию нами были проделаны тестовые расчеты, в которых генерировался значительно изрезанный волновой пакет, зрительно соответствующий картине рис. 3, а затем вычислялся его энергетический спектр. Подчеркнем, что при таком подходе полностью игнорировалась фазовая структура волнового пакета. Полученные спектры, соответствующие различным частотам модуляции, как и ожидалось, оставались симметричными, а относительная интенсивность амплитуды первых порядков практически не зависела от частоты.

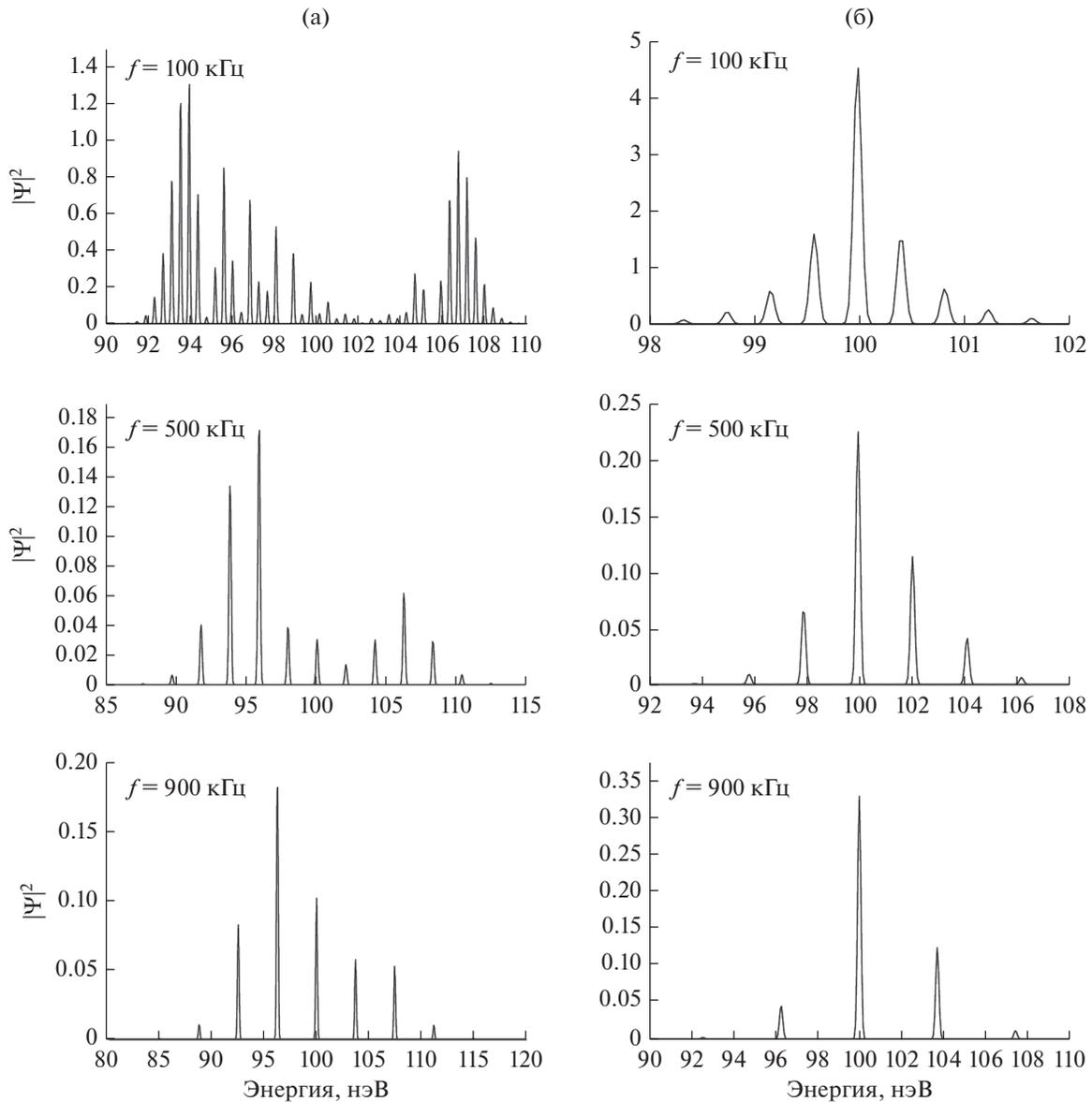


Рис. 4. Энергетические спектры отраженного (а) и прошедшего (б) состояний для нескольких частот осцилляции f , кГц.

6. При низких частотах осцилляции фильтра частота модуляции прошедшего состояния равна удвоенной частоте осцилляции. Это вполне соответствует классическим представлениям, поскольку за время периода колебания скорость фильтра дважды обращается в нуль. Однако положение максимумов оказалось сдвинутым по времени относительно положений, вычисленных в полуклассическом подходе. При этом с увеличением частоты осцилляции пики, соответствующие двум направлениям скорости, сближаются, а начиная с некоторой частоты, сливаются в один, что хорошо видно на рис. 5. Частота модуляции совпадает при этом с частотой осцилляции.

В целом, общая картина отраженного и прошедшего состояний заметно отличается от того,

что можно было ожидать, исходя из априорных предсказаний, основанных на полуклассических соображениях.

ВОЗМОЖНОСТЬ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ РЕАЛИЗАЦИИ

Представляется, что эксперимент, воспроизводящий условия рассмотренной выше задачи, вполне может быть осуществлен. Его принципиальная схема приведена на рис. 6. Трехслойный интерференционный фильтр нанесен на пьезоэлектрическую пластину, (пьезо-движитель, с определенной резонансной частотой). Возможность приведения пленки вещества в колебательное движение с помощью такого пьезо-движителя экспериментально подтверждена в работе [3].

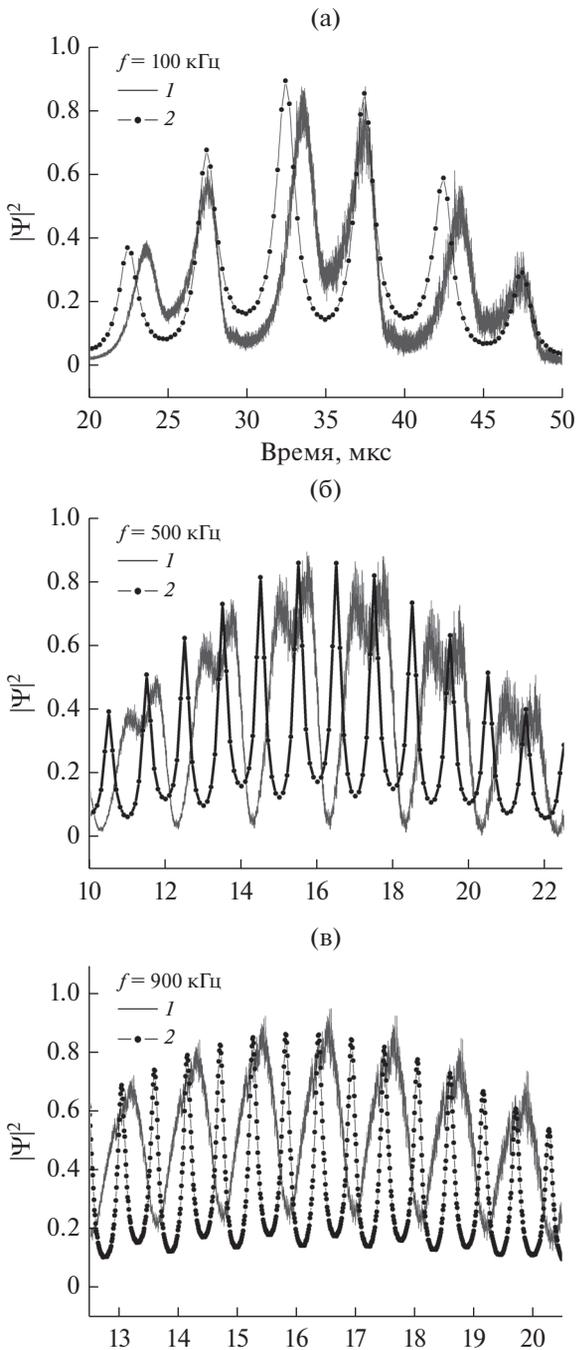


Рис. 5. Зависимость квадрата модуля волновой функции от времени на внешней поверхности фильтра для нескольких частот f , кГц. Сплошная линия 1 – квантовый расчет, сплошная линия с точками 2 – полуклассический расчет.

В предлагаемом опыте между пьезоэлектрической пластиной и фильтром будет иметься тонкий слой конвертора с большим сечением реакции ($n\gamma$), содержащий, например, изотоп ^{10}B . При захвате нейтрона это ядро излучает помимо α -частицы также и γ -квант с энергией 480 кэВ, который может быть зарегистрирован сцинтилляци-

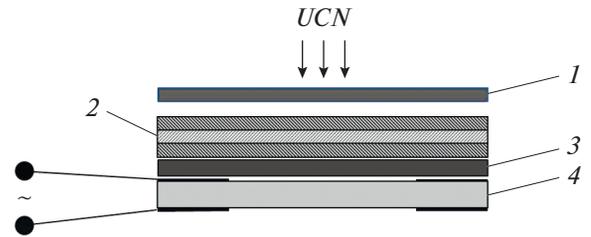


Рис. 6. Схема эксперимента: 1 – монохроматор, 2 – нейтронный интерференционный фильтр, 3 – конвертирующий слой, 4 – пьезодрайвер.

онным детектором, не показанном на рисунке. С помощью такого устройства можно будет измерить временную зависимость нейтронов, прошедших через осциллирующий фильтр, аналогичную той, что представлена на рис. 5.

Используя структуры, нанесенные на пьезопластины с различающимися собственными частотами, можно будет измерить такую зависимость для нескольких частот осцилляции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены результаты исследования задачи о взаимодействии ультрахолодных нейтронов с осциллирующим в пространстве нейтронным интерференционным фильтром – интерферометром Фабри–Перо. Численное решение нестационарного уравнения Шрёдингера находилось методом расщепления оператора эволюции. Получены результирующие спектры прошедших и отраженных состояний в зависимости от параметров движения интерферометра.

Результаты расчетов в основном соответствуют ожиданиям. Прошедшее состояние промодулировано по амплитуде, а спектр состояния имеет дискретный вид. Вместе с тем существенные детали полученной картины заметно отличаются от предсказаний, основанных на полуклассических представлениях. Возможно, наиболее значимым из обнаруженных эффектов, является смещение максимумов пропускания системы при увеличении частоты с последующим слиянием соседних пиков. В результате видимая частота модуляции интенсивности уменьшается вдвое. Такое поведение картины прошедшего состояния не может быть объяснено на основе простых соображений о временной модуляции интенсивности, обусловленной переменной скоростью интерферометра. Вероятно, существенную роль тут играет конечное время формирования состояния в резонансной системе, каковой является интерферометр Фабри–Перо и совершенно не учитываемые в полуклассическом подходе эффекты, связанные с ускорением интерферометра.

Предложен принципиальный подход к нестационарному квантовому эксперименту нового типа. Его осуществление позволит проверить справедливость полученных теоретических предсказаний.

Подчеркнем, что полученные результаты основаны на предположении о справедливости представлений об эффективном потенциале (1). Вместе с тем в случае среды, движущейся с большим ускорением, справедливость такого предположения совершенно не очевидно [17]. Более того, имеются соображения [28] о критическом ускорении, ограничивающем область применимости модели потенциала (1). В предлагаемом эксперименте с ультрахолодными нейтронами такое ускорение может быть достигнуто.

Работы по теоретическому исследованию явления будут продолжены, так как начата подготовка к экспериментальной проверке полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gerasimov A.S., Kazarnovskii M.V.* // J. Exp. Theor. Phys. 1976. V. 44. P. 892.
2. *Haavig D., Reifengerger R.* // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. P. 6408.
3. *Felber J., Gähler R., Rausch C., Golub R.* // Phys. Rev. A. 1996. V. 53. P. 319.
4. *Pimpale A., Holloway S., Smith R.J.* // J. Phys. A: Math. Gen. 1999. V. 24. P. 3533.
5. *Покотилковский Ю.Н., Новопольцев М.И.* Препринт РЗ-81-821, Объединенный Институт Ядерных Исследований, Дубна, 1981.
6. *Bondarenko I.V., Bodnarchuk V.I., Balashov S.N., Geltenbort P., Klein A.G., Kozlov A.V., Korneev D.A., Masalovich S.V., Nosov V.G., Frank A.I., Hoghoj P., Cimmino A.* // Phys. At. Nucl. 1999. V. 62. P. 721.
7. *Frank A.I., Balashov S.V., Bodnarchuk V.I., Bondarenko I.V., Cimmino A., Geltenbort P., Hoghoj P., Klein A.G., Korneev D.A., Kozlov A.V., Masalovich S.V.* // Proc. SPIE. 1999. V. 3767. P. 360.
8. *Kulin G.V., Strepetov A.N., Frank A.I., Geltenbort P., Goryunov S.V., Jentschel M., Kustov D.V.* // Phys. Lett. A. 2014. V. 378. P. 2553.
9. *Kulin G.V., Frank A.I., Goryunov S.V., Kustov D.V., Geltenbort P., Jentschel M., Strepetov A.N., Bushuev V.A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2015. V. 792. P. 38.
10. *Kulin G.V., Frank A.I., Goryunov S.V., Geltenbort P., Jentschel M., Bushuev V.A., Lauss B., Schmidt-Wellenburg P., Panzarella A., Fuchs Y.* // Phys. Rev. A. 2016. V. 93. P. 033606.
11. *Xiao Z., Du S., Zhang C.* Revisiting 1-Dimensional Double-Barrier Tunneling in Quantum Mechanics. <https://arxiv.org/pdf/1210.0970.pdf>
12. *Olkhovskiy V.S., Recami E., Zaichenko A.K.* // Europhys. Lett. 2005. V. 70. P. 712.
13. *Frank A.I., Balashov S.N., Bondarenko I.V., Geltenbort P., Hoghoj P., Kozlov A.V., Masalovich S.V., Toperverg B.P.* Preprint E3-2004-216, JINR Communication, Dubna, 2004.
14. *Maaza M., Hamidi D.* // Phys. Rep. 2012. V. 514. P. 177.
15. *Bushuev V.A., Frank A.I.* // Phys.-Usp. 2018. V. 61. P. 952.
16. *Frank A.I., Bondarenko I.V., Vasil'ev V.V., Anderson I., Ehlers G., Hoghoj P.* // JETP Letters. 2002. V. 75. P. 705.
17. *Frank A.I., Geltenbort P., Jentschel M., Kustov D.V., Kulin G.V., Nosov V.G., Strepetov A.N.* // Phys. At. Nucl. 2008. V. 71. P. 1656.
18. *Frank A.I.* // Phys. Part. Nucl. 2016. V. 47. P. 647.
19. *Hardin R.H., Tappert F.D.* // SIAM Rev. 1973. V. 15. P. 423.
20. *Мессиа А.* Квантовая механика. Москва: Наука, 1979. 367 с.
21. *Magnus W.* // Communications on Applied Mathematics. 1954. V. 7. P. 649.
22. *Hardin R.H., Tappert F.D.* // SIAM Rev. 1973. V. 15. P. 423.
23. *Fisher R.A., Bischel W.K.* // Appl. Phys. Lett. 1973. V. 23. P. 661.
24. *Agrawal G., Govind P.* *Nonlinear. Fiber Optics.* San Diego: Academic Press, 2001.
25. *Weiss G.H., Maradudin A.A.* // J. Math. Phys. 1962. V. 3. P. 771.
26. *Cooley J.W., Tukey J.W.* // Mathematics of Computation 1965. V. 19. P. 297.
27. *Frank A.I., Kustov D.V., Kulin G.V., Goryunov S.V., Roshchupkin D.V., Irzhak D.V.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 746. P. 012054.
28. *Frank A.I.* // JETP Letters. 2014. V. 100. P. 613.

Interaction of Ultracold Neutrons with a Neutron Interference Filter Oscillating in Space

M. A. Zakharov^{1, *}, A. I. Frank^{1, **}, G. V. Kulin¹, S. V. Goryunov¹

¹Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

*e-mail: zakharovmax@jinr.ru

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

The problem of the interaction of ultracold neutrons with a neutron interference filter oscillating in space is investigated. In the problem, the evolution of the wave packet was considered by numerically solving the non-stationary Schrödinger equation by splitting the evolution operator. The filter oscillating in space acts as a quantum modulator of the ultracold neutron flux. The resulting spectra of the transmitted and reflected states are obtained depending on the motion parameters of the interferometer.

Keywords: ultracold neutron physics, neutron optics, non-stationary quantum effects, fundamental research, Fabry–Perot neutron filter, non-stationary Schrödinger equation, numerical methods.

УДК 621.384.665:621.52

ПЕРВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ НА НОВОМ КАНАЛЕ ВЫВОДА СИ НА ВЭПП-2000 ДЛЯ ВАКУУМНОЙ СИСТЕМЫ HL–LHC

© 2020 г. А. М. Семенов^{a, b, *}, В. В. Анашин^a, А. А. Жариков^a,
А. А. Краснов^{a, c}, Г. А. Фатькин^a, Д. Б. Шварц^{a, c}

^aИнститут ядерной физики им. Будкера СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирский государственный технический университет, Новосибирск, 630087 Россия

^cНовосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090 Россия

*E-mail: A.M.Semenov@inp.nsk.su

Поступила в редакцию 11.02.2019 г.

После доработки 25.03.2019 г.

Принята к публикации 25.03.2019 г.

В рамках проекта модернизации большого адронного коллайдера (LHC) предлагается использование новых материалов. Аморфный углерод, нанесенный на стенку вакуумной камеры, рассматривается в качестве покрытия с низким коэффициентом вторичной электронной эмиссии в сверхпроводящих системах, предназначенных для реализации проекта модернизации LHC на более высокую светимость (HL–LHC). Так как протоны будут создавать поток синхротронного излучения до 10^{16} фотон \cdot м⁻¹ \cdot с⁻¹ с критической энергией ~ 10 эВ, важно изучить их влияние на поверхность, покрытую аморфным углеродом при комнатной и очень низкой температуре. Описываются конструкция и параметры установки на канале вывода синхротронного излучения на бустере ВЭПП-2000. Также представлены первые результаты измерения коэффициента фотонно-стимулированной десорбции.

Ключевые слова: вакуум, большой адронный коллайдер, фотодесорбция, аморфный углерод.

DOI: 10.31857/S1028096020010148

ВВЕДЕНИЕ

Большой адронный коллайдер (LHC – Large Hadron Collider) в CERN в настоящее время успешно работает при номинальной светимости, обеспечивая протон-протонные столкновения при энергии 13 ТэВ в центре масс. Модернизация LHC предназначена для обеспечения примерно в 10 раз большей интегральной светимости (High Luminosity – HL) с целью достижения ~ 3000 фб⁻¹ к середине 2030-х годов [1, 2]. Для этого необходимо увеличить ток пучка в два раза, дополнительно уменьшить сечение пучка и угол, при котором происходит столкновение встречных протонных пучков, для достижения желаемой светимости, в пять раз превышающей пиковую светимость сегодняшнего LHC.

В таких ускорительных комплексах вакуумная система подвергается синхротронному излучению (СИ) и электронной бомбардировке из-за накопления электронного облака. В частности, уровень вакуума в вакуумных камерах должен быть минимально возможным, для того чтобы избежать рождения дополнительных электронов из молекул остаточных газов. В проекте HL–LHC (High Luminosity Large Hadron Collider) конечная

система фокусировки, состоящая из трех квадрупольей (так называемых “внутренних триплетов”) имеет защитный экран, работающий при ~ 60 К. Данный экран необходим для перехватывания дополнительных притоков тепла. Он создается в точке взаимодействия и тем самым обеспечивает температуру 1.9 К.

В рамках проекта HL–LHC необходимо подробно изучить вакуумные характеристики нового поверхностного материала. Одним из таких покрытий является аморфный углерод, нанесенный на стенку вакуумной камеры. Аморфный углерод (a-C) – покрытие с низким коэффициентом вторичной электронной эмиссии [3–5]. Это условие необходимо, чтобы минимизировать тепловые нагрузки на защитном экране и уменьшить фон в эксперименте, обусловленный рассеянием протонов на молекулах остаточного газа. В ускорителе HL–LHC протоны в триплетах генерируют СИ с критической энергией ~ 10 эВ, поток $\sim 10^{16}$ фотон \cdot м⁻¹ \cdot с⁻¹. Очень важно изучить влияние таких фотонов на аморфный углерод, находящийся при комнатной или очень низкой температуре, и сравнить результаты с материалом, используемым сейчас в LHC.

Таблица 1. Параметры СИ при различной энергии пучка на БЭП

Параметр	Минимум	Номинал	Максимум
Энергия пучка, МэВ	193	390	900
Ток пучка, А	0.22	0.5	0.04
Радиус поворотного магнита, мм	1280		
Критическая энергия E_c , эВ	14	100	1260
Средний поток, 10^{15} фотон \cdot мрад $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$	5.5	24	4.7
Мощность СИ, Вт \cdot мрад $^{-1}$	0.0034	0.013	0.29
Полный вертикальный угол расхождения СИ при E_c , мрад	2.5	1.25	0.56

Новый канал вывода СИ, который в настоящее время создан на БЭП ВЭПП-2000 (ИЯФ СО РАН) обеспечивает СИ при угле падения ~ 10 мрад с критической энергией 10–1300 эВ и потоком $\sim 5 \times 10^{16}$ фотон \cdot м $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$. Данная установка предназначена для исследования фотонно-стимулированной молекулярной десорбции, фотоэлектронной эмиссии кандидатов в материалы для проекта HL-LHC, находящихся при комнатной или низкой температуре.

ПАРАМЕТРЫ КАНАЛА ВЫВОДА СИ

Бустер электронов и позитронов (БЭП) – бустерный синхротрон коллайдера ВЭПП-2000, в который инжектируются пучки электронов и позитронов из нового инжекционного комплекса ИЯФ СО РАН. БЭП реконструирован для работы при энергии электронов или позитронов в диапазоне 50–1000 МэВ (стандартный режим 390 МэВ). Тем не менее, непрерывная работа возможна до 900 МэВ. Параметры потока фотонов из дипольных магнитов БЭП при энергии электронов 200, 300 и 900 МэВ представлены в табл. 1. Данные параметры охватывают требования для LHC и HL-LHC.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Принципиальная схема экспериментальной установки на канале вывода СИ БЭП показана на рис. 1. Основными элементами являются: опорная точка поворота для точной настройки излучения; конус с термокатодом для улучшения измерения вакуума [6, 7]; концевой коллектор (для измерений зеркального рассеяния); цельнометаллический электропневматический прямопролетный клапан, необходимый для изоляции БЭП от экспериментальной установки; натекатель (для калибровки масс-спектрометра); датчик давления с горячим катодом; квадрупольный масс-спектрометр; турбомолекулярный насос; два не-

распыляемых геттерных насоса; абсорбер излучения и зеркало для контроля параметров пучка в БЭП. Канал вывода СИ также содержит коллиматор для управления горизонтальным и вертикальным размерами сечения пучка СИ.

Тестовая камера установлена коаксиально внутри трубы большего диаметра. Применяемая мощная система откачки (два геттерных картриджа и турбомолекулярный насос) имитирует высокую распределенную скорость откачки в холодных вакуумных камерах для проекта HL-LHC. Цель состоит в том, чтобы получить уровень давления в диапазоне 10^{-8} Па или даже ниже без прогрева.

Геометрическое решение обеспечивает легкость замены тестовых камер, позволяет установить азимутальные коллекторы (10 штук) за отверстия в тестовой камере для измерения азимутального распределения рассеянных фотонов (или распределения фотоэлектронов в случае положительного напряжения смещения на коллекторах относительно тестовой камеры) и позволяет охлаждать камеру до 60 К (по крайней мере) с использованием стандартного криокуллера. Табл. 2 содержит основные параметры установки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОГРАММА И РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕДЕННЫХ РАБОТ

Первый этап экспериментальной программы состоит в количественном измерении фотонно-стимулированной молекулярной десорбции при помощи калиброванного анализатора остаточного газа, выхода фотоэлектронов, азимутального распределения фотоэлектронов и азимутального распределения диффузно-рассеянных фотонов.

Измерения проводятся в следующих условиях: накопленная доза (от 10^{21} до 10^{23} фотон \cdot м $^{-1}$); угол падения СИ 10 мрад; накопленная доза достигается при критической энергии фотонов в диапазоне 40–50 эВ, сканирование по критической

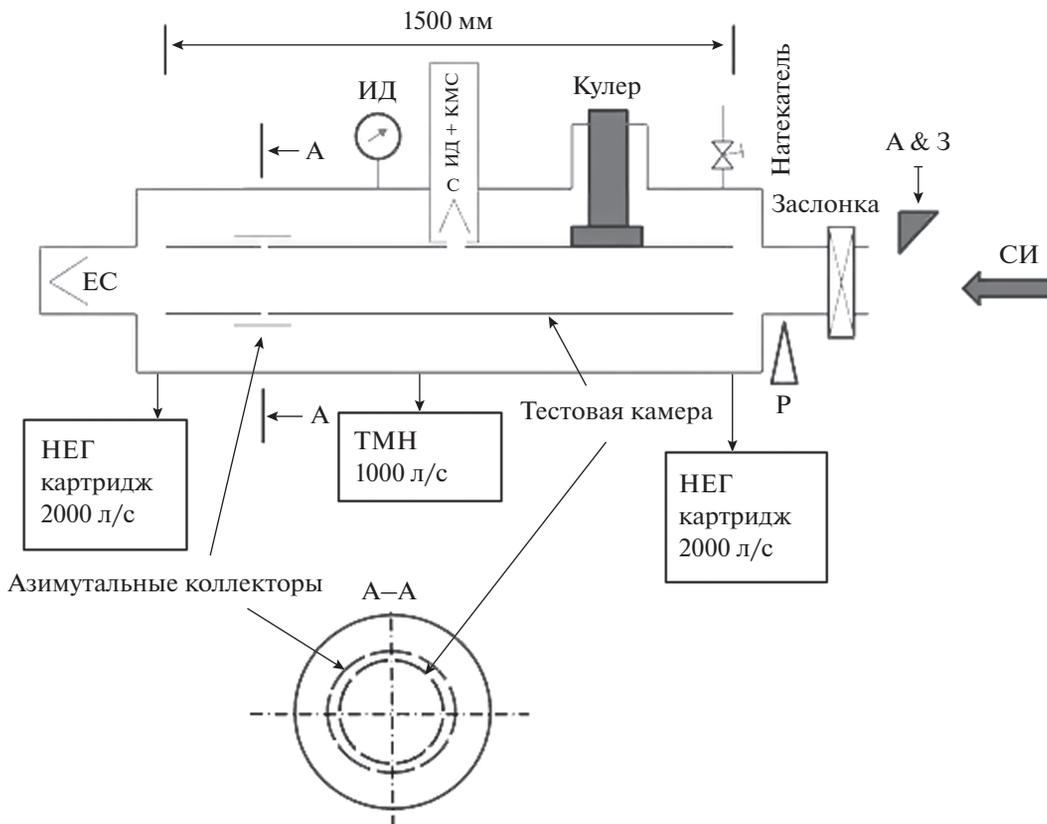


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: Р – опорная точка поворота; С – конус с термокатодом; ЕС – концевой коллектор; заслонка – цельнометаллический прямопролетный клапан; ИД – датчик давления с горячим катодом; КМС – квадрупольный масс-спектрометр; ТМН – турбомолекулярный насос; НЕГ картридж – нераспыляемый геттерный насос; А & З – абсорбер СИ и зеркало.

энергии при 10, 25, 50, 100, 200, 400, 800, 1250 эВ и выбранных дозах 10^{21} , 10^{22} , 10^{23} фотон \cdot м $^{-1}$ [8].

Эти измерения выполняются при комнатной температуре для двух образцов медной тестовой камеры OFE-Cu – без покрытия и покрытой изнутри аморфным углеродом. Геометрические размеры: внутренний диаметр 40.5 мм, толщина 2.5 мм, длина 1500 мм. Экспериментальная программа и параметры одинаковы для обоих образцов. Второй раунд эксперимента будет повторен

позже для отдельных, наиболее “интересных” измерений в диапазоне температур 60–300 К.

В настоящее время проведены измерения коэффициента фотонно-стимулированной десорбции при дозе 10^{21} фотон \cdot м $^{-1}$ для обоих образцов (медная труба без покрытия и покрытая аморфным углеродом). В табл. 3 приведена зависимость коэффициента фотонно-стимулированной десорбции для различных образцов от критической энергии фотонов.

Таблица 2. Основные параметры установки

Параметр	Величина		
Максимальный горизонтальный угол СИ, мрад	10		
Полная длина тестовой камеры, мм	1500		
Длина камеры, подверженная облучению, мм	1300		
Горизонтальный размер сечения пучка на входе в тестовую камеру (минимум \times номинал \times максимум), мм	5 \times 13 \times 21		
Максимальный поток СИ при $E_c = 100$ эВ, 10^{17} фотон \cdot м $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$	1.2	3.1	5.0
Угол облучения камеры, мрад	5 \pm 1.2	13 \pm 3	21 \pm 5

Таблица 3. Результаты измерений коэффициента фотонно-стимулированной десорбции (η) для различных образцов при потоке 10^{21} фотон \cdot м $^{-1}$ и критической энергии (E_c)

E_c , эВ	$\eta(a-C)$, 10^{-4} молекул \cdot фотон $^{-1}$	$\eta(Cu)$, 10^{-4} молекул \cdot фотон $^{-1}$	$\eta(Cu)/\eta(a-C)$
12.5	Менее 0.15	0.32	–
25	0.27	1.3	5.0
50	0.51	2.1	4.2
100	1.5	4.7	3.1
200	2.3	9.6	4.1
400	5.8	19	3.2
800	15	35	2.3
1250	29	46	1.6

ВЫВОДЫ

Новая экспериментальная установка на новом канале вывода СИ обеспечивает подробное исследование вакуумных свойств прототипов, подвергнутых высокоинтенсивному СИ. При помощи данной установки накопленная доза фотонов будет сопоставима с дозой СИ, ожидаемой в экспериментальных зонах для проекта HL–LHC.

Сравнение коэффициентов фотонно-стимулированной десорбции медной камеры, покрытой аморфным углеродом, и без покрытия показывает, что применение покрытий более эффективно для получения предельного вакуума при высокоинтенсивном излучении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *High-Luminosity Large Hadron Collider (HL-LHC)*. Preliminary Design Report. CERN-2015-005, CERN, Geneva, 2015.

2. *Benedikt M., Zimmermann F.* Status of the Future Circular Collider Study // *Proceed. Russ. Particle Accelerator Conf. St. Petersburg, Russia, 2016.* P. 34.
 3. *Costa Pinto P., Calatroni S., Chiggiato P. et al.* Thin Film Coatings for Suppressing Electron Multipacting in Particle Accelerators // *Proceed. Particle Accelerator Conf. New York, USA, 2011.* P. 2096.
 4. *Costa Pinto P., Calatroni S., Neupert H. et al.* // *Vacuum.* 2013. V. 98. P. 29.
 5. *Baglin V., Bojko J., Grobner O. et al.* The Secondary Electron Yield of Technical Materials and its Variation with Surface Treatments // *Proceed. EPAC-2000. Vienna, 2000.* P. 217.
 6. *Anashin V., Dostovalov R., Fedorov N. et al.* A Photo-desorption Study of a TiZrV Coated Stainless Steel Vacuum Chamber // *Proceed. EPAC-2002. Paris, France, 2002.* P. 2550.
 7. *Анашин В.В., Достовалов Р.В., Краснов А.А. и др.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2003. № 11. С. 37.
 8. *Anashin V., Baglin V., Chiggiato P. et al.* A Synchrotron Radiation Beamline Installed at BINP to Study the High Luminosity LHC Vacuum System // *Proceed. Russ. Particle Accelerator Conf. St. Petersburg, Russia, 2016.* P. 572.

First Experimental Data on New SR Beamline of VEPP-2000 Complex for HL–LHC Vacuum System

A. M. Semenov^{1,2,*}, V. V. Anashin¹, A. A. Zharikov¹, A. A. Krasnov^{1,3}, G. A. Fatkin¹, D. B. Shwartz^{1,3}

¹*Budker Institute of Nuclear Physics, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, 630087 Russia*

³*Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: A.M.Semenov@inp.nsk.su

In the framework of LHC upgrade project, new materials are proposed for vacuum use. Amorphous carbon deposited on a vacuum chamber wall is examined as a coating with a low secondary electron emission rate for superconducting system designed to upgrade the LHC, i.e., to increase the luminosity of the machine (HL–LHC). Since protons will generate synchrotron radiation with a critical energy of ~ 10 eV and flux of 10^{16} photon $m^{-1} s^{-1}$, it is important to study the effect of photons on the surface covered with amorphous carbon at room and cryogenic temperature. The construction and the parameters of the set-up on a new synchrotron beamline of the VEPP-2000 booster are described. First results of measuring the coefficient of photon-stimulated desorption are also presented.

Keywords: vacuum, Large Hadron Collider, photon-stimulated desorption, amorphous carbon.

УДК 538.911

ИССЛЕДОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА НЕЙТРОННОЙ ДИФРАКЦИЕЙ И МЕТОДАМИ, БАЗИРУЮЩИМИСЯ НА СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ

© 2020 г. В. В. Сиколенко^{a, c, *}, В. В. Ефимов^a, Е. А. Левтерова^{a, d}, С. И. Тютюнников^a, И. О. Троянчук^b, Д. В. Карпинский^b, М. В. Бушинский^b

^aОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

^bГНПО “Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению” Минск, 220072 Беларусь

^cНОЦ “Функциональные материалы” Балтийского федерального университета им. Иммануила Канта, Калининград, 236041 Россия

^dГосударственный университет “Дубна”, Дубна, 141980 Россия

*E-mail: vadim.sikolenko@jinr.ru

Поступила в редакцию 21.01.2019 г.

После доработки 22.02.2019 г.

Принята к публикации 22.02.2019 г.

Представлены результаты исследования кислород-дефицитных сложных допированных оксидов кобальта методами дифракции нейтронов и синхротронного излучения в жестком энергетическом диапазоне при воздействии низких температур и высокого давления. Показано, что магнитные взаимодействия в данных соединениях могут быть объяснены в рамках модели суперобмена между разновалентными ионами кобальта.

Ключевые слова: нейтронная дифракция, магнитная структура, рентгеновская дифракция, высокие давления.

DOI: 10.31857/S1028096020010173

ВВЕДЕНИЕ

Допированные сложные оксиды кобальта привлекают интерес исследователей на протяжении последних десятилетий, что обусловлено рядом необычных физических свойств, интересных как с точки зрения фундаментальной физики, так и для практического применения [1–3]. Например, существенная величина магнитосопротивления открывает возможность использования этих соединений в качестве элементов магнитной памяти, а ионная проводимость способствует их использованию в катализаторах окисления, газовых сенсорах и в качестве катодов для топливных ячеек.

В основе всех этих необычных свойств лежит сильная взаимосвязь между кристаллической структурой, магнитными и транспортными свойствами, что приводит к сложной картине фазовой диаграммы, связанной с температурой, магнитным полем, внешним давлением, содержанием кислорода, концентрацией и типом ионов заместителей. Важнейшей характеристикой иона кобальта, выделяющей его из ряда $3d$ -элементов, является тот факт, что энергия расщепления кри-

сталлического поля Δ_{cf} $3d$ -энергетического уровня иона кобальта имеет тот же порядок величины, что и обменная энергия J_h . Близость указанных энергетических уровней делает возможными спиновые переходы при изменении температуры, давления, приложении внешнего магнитного поля или при изменении структурных параметров. При этом количество электронов на $3d$ -оболочке кобальта предполагает возможность трех спиновых состояний в октаэдрическом окружении (в отличие от других $3d$ -металлов, где возможны только две различные электронные конфигурации). В зависимости от типа и концентрации ионов-заместителей, а также наличия кислородных вакансий может варьироваться соотношение ионов кобальта с окислительными состояниями Co^{2+} , Co^{3+} и Co^{4+} . Исходное соединение $LaCoO_3$ является диамагнитным диэлектриком и содержит ионы Co^{3+} в низкоспиновом состоянии ($LS t_{2g}^6 e_g^0$, $S = 0$). При повышении температуры происходит фазовый переход в парамагнитное состояние вследствие возбуждения части ионов в

промежуточно-спиновое ($IS t_{2g}^5 e_g^1$, $S = 1$) или высокоспиновое ($HS t_{2g}^4 e_g^2$, $S = 2$) состояние. При температуре около 500 К происходит фазовый переход диэлектрик–металл.

В допированных кобальтатах $La_{1-x}A_xCoO_3$ (A – щелочноземельный элемент) появляется четырехвалентный ион Co^{4+} , который усложняет картину спиновых переходов, а также структурных свойств и магнитосопротивления. Наиболее хорошо изучена система $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ [4–6], в составах которой при малых концентрациях стронция ($x < 0.18$) наблюдается спин-стекольное поведение при низких температурах, при повышении концентрации x наблюдается ферромагнитное упорядочение и концентрационный переход диэлектрик–металл. Схожее металлическое ферромагнитное состояние наблюдается также в лантановых кобальтатах при замещении ионами бария при концентрации бария выше 20%. В этих соединениях также наблюдается концентрационный переход из ромбоэдрической структуры (пространственная группа $R\bar{3}c$) в менее симметричную орторомбическую (пр. гр. $Pbmn$) [7–9].

В качестве основных механизмов магнитного упорядочения обычно рассматривают двойной обмен и суперобмен [11–16]. В кислород-дефицитных кобальтатах $A CoO_{3-\delta}$ присутствие кислородных вакансий играет важную роль в формировании структуры и типа магнитного упорядочения. Ионы Co^{3+} и Co^{4+} в таких соединениях могут находиться в разном координационном окружении. Так, например, для $A = Sr$ и $\delta = 0.5$ кобальтит кристаллизуется в орторомбической симметрии, пространственная группа $Imma$ ($\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 4a_p$) [17] или же группа $Ima2$ (46) [18]. В такой структуре вакансии кислорода упорядочены в слоях CoO_2 , чередующихся с тетрагональными слоями CoO_4 . При допировании этого соединения барием структура изменяется на орторомбическую $Ibma$, содержащую октаэдрические слои CoO_6 , чередующиеся со слоями кислорода с тетрагональной координацией CoO_4 . Уменьшение размера катиона A приводит к сильным искажениям октаэдра CoO_6 и ослаблению ковалентной связи $Co-O$ [19].

Изменяя содержание кислорода в допированных кобальтатах типа $LnBaCo_2O_y$, от $y = 4.5$ до $y = 6$, можно изменить среднюю степень окисления иона кобальта от $2+$ до $3.5+$. Промежуточные соединения типа $LnBaCo_2O_{5.5}$ демонстрируют весьма интересные физические свойства, такие, как переход металл–изолятор, переход антиферромагнетик–ферромагнетик, гигантское магнетосопротивление [20–22]. Температура Кюри в

$LaBaCo_2O_{5.5}$ является максимальной для рассматриваемых составов и достигает 326 К [23]. В соединениях $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_y$ удалось снизить величину y до 2.25, что соответствует номинальной валентности кобальта $2+$.

В данной статье представлены результаты исследования структурных и магнитных переходов в кислород-дефицитных бариевых кобальтатах $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-y}$, полученные коллективом авторов с использованием методов магнитометрии, а также дифракции нейтронов и синхротронного излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нейтроннографические эксперименты проводились на различных источниках нейтронов. Были использованы дифрактометр HRPT [24, 25] (тепловые нейтроны, высокое разрешение) на нейтронном источнике SINQ в Институте Пауля Шеррера, Швейцария; дифрактометр E9 [26] на реакторе BER-II в Центре Гельмгольца в Берлине, Германия, дифрактометр D20 [27], установленный на высокопоточном реакторе Института Лауэ Ланжевена в Гренобле, Франция. Для синхротронных исследований была использована станция дифракции MS на источнике СИ SLS в Институте Пауля Шеррера. Все дифракционные спектры были проанализированы с помощью программного пакета FullProf. Все измерения с высоким давлением производились с использованием камеры давления типа Париж–Эдинбург [28] с использованием вольфрам-карбидных наковален. Магнитные измерения проводились на СКВИД-магнетометре MPMS-5 Quantum Design.

Образцы изготавливались методом твердофазных реакций из реактивов высокой частоты, состоящих из смесей соответствующих оксидов, с предварительным синтезом при $1000^\circ C$, окончательным при $-1200^\circ C$ и последующим медленным охлаждением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для экспериментов было изготовлено два образца: с $\delta = 0.13$ и $\delta = 0.5$ [29, 30]. Таким образом, в первом образце присутствует приблизительно 75% Co^{3+} и 25% Co^{4+} , а во втором по 50% Co^{2+} и Co^{3+} .

На рис. 1 представлены температурные зависимости намагниченности первого образца от температуры, кривые получены после охлаждения в нулевом поле (ZFC) и после охлаждения в слабом поле в 100 Э (FC). В температурном диапазоне 160–170 К наблюдается резкое изменение величины намагниченности, подтверждающее переход в парамагнитную фазу. Температура пе-

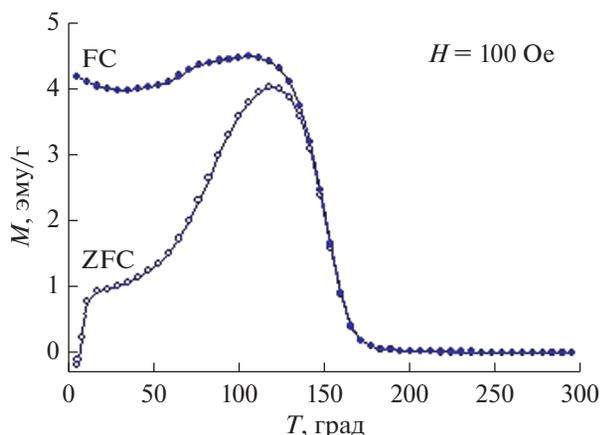


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности состава $\text{La}_{0.5}\text{Vo}_{0.5}\text{CoO}_{2.87}$, измеренные в поле 100 Э после охлаждения в нулевом поле (ZFC) и в поле 100 Э (FC).

рехода немного ниже, чем в стехиометрическом составе $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$ [9], в котором переход ферромагнетик–парамагнетик происходит при 180 К. При этом магнитный момент на ион кобальта при гелиевой температуре близок к $1.1 \mu_B$, что значительно меньше, чем для стехиометрического образца ($1.9 \mu_B$).

Существенная разница в температурном поведении кривых ZFC и FC при низких температурах может быть связана со значительной магнитной анизотропией [31].

Нейтроннографические измерения были проведены в диапазоне температур от 2 до 300 К. На рис. 2 приведены нейтроннограммы, полученные при температуре 2 и 300 К. При комнатной температуре структура хорошо описывается в рамках кубической симметрии, пространственная группа $Pm\bar{3}m$. Это означает, что лантан и барий, а также кислородные вакансии статистически равномерно распределены по кристаллической решетке. При температуре ниже 150 К наблюдалось асимметричное уширение брэгговских пиков, особенно сильно этот эффект наблюдался при температурах ниже 120 К.

При температуре ниже 160 К наблюдался ферромагнитный вклад в интенсивность брэгговских пиков. При температурах ниже 80 К было обнаружено расщепление основных пиков при углах $2\theta > 60^\circ$, а также появление спутников, отделенных от основных пиков (на рис. 2 обозначены стрелками), и не описывающихся в рамках принятой структурной модели. Для уточнения структуры был проведен дифракционный эксперимент (XRD) на источнике синхротронного излучения, где возможно получить пространственное разре-

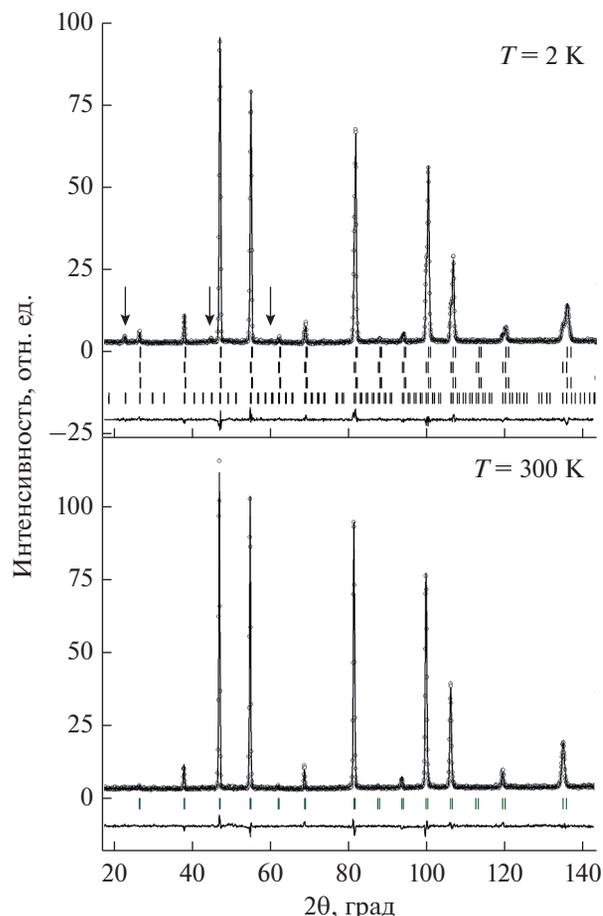


Рис. 2 Нейтроннографические данные, полученные для образца $\text{La}_{0.5}\text{Vo}_{0.5}\text{CoO}_{2.87}$ при температурах 2 и 300 К. Представлены экспериментальные и расчетные данные, а также разностная кривая. Вертикальные штрихи показывают положения брэгговских структурных пиков, а также положения магнитных пиков для ферромагнитной фазы и антиферромагнитной фазы G-типа.

шение на порядок выше, чем при нейтроннографическом эксперименте.

XRD-спектры снимались в диапазоне температур от 4 до 300 К с интервалом в 5 К. Анализ спектров, проведенный методом Ритвельда показал, что при температурах ниже 150 К спектр хорошо описывается в рамках двухфазной модели, в которой обе фазы являются кубическими с пространственной группой $Pm\bar{3}m$, но имеют разные параметры элементарной ячейки. При минимальной температуре соотношение фаз составляет 1 : 2, где фаза с меньшей объемной долей имеет большую элементарную ячейку по сравнению с доминирующей фазой. С ростом температуры процентное содержание неосновной фазы уменьшается, и она полностью исчезает при температуре выше 200 К. Использование полученных дан-

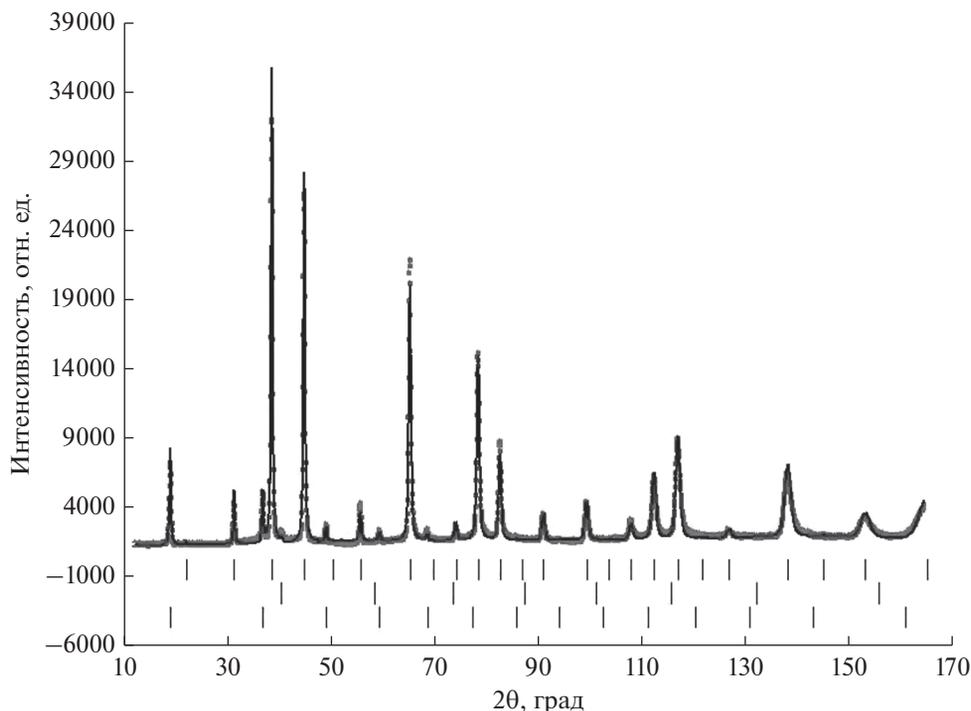


Рис. 3. Нейтронографические данные, полученные с использованием дифрактометра E9 для состава $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.5}$ при $T = 2$ К. Показаны экспериментальные и расчетные данные (в модели пространственной группы $Pm\bar{3}m$ и антиферромагнитного упорядочения G-типа). Вертикальные штрихи показывают положение брэгговских пиков. Учен также вклад в дифракционный спектр от рассеяния на контейнере (средний ряд вертикальных штрихов).

ных XRD для обработки нейтронографических спектров позволяет идентифицировать дополнительные пики как спутники, соответствующие сверхструктуре $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$, где a_p — параметр элементарной ячейки первой фазы, что соответствует антиферромагнитному упорядочению G-типа. Таким образом, фазовое расслоение может быть интерпретировано как расслоение на фазы с различными спиновыми состояниями кобальта и разным содержанием кислорода.

Фаза с меньшим содержанием кислорода характеризуется антиферромагнитным упорядочением и большей величиной параметра элементарной ячейки, фаза с большим содержанием кислорода характеризуется ферромагнитным упорядочением и меньшей величиной элементарной ячейки.

Дополнительные нейтронографические эксперименты, проведенные с образцом $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.5}$, позволили уточнить взаимосвязь между содержанием кислорода и магнитной структурой бариевых кобальтитов. На рис. 3 представлен спектр, полученный при температуре 2 К. Данный спектр хорошо описывается в рамках кубической симметрии (пространственная группа $Pm\bar{3}m$) и антиферромагнитного упорядочения ионов кобальта

G-типа. На рис. 4 показана температурная зависимость параметров элементарных ячеек для обоих образцов. Таким образом, уменьшение содержания кислорода в кислороддефицитных кобальтитах, допированных барием, ведет к стабилизации антиферромагнитного состояния G-типа (все магнитные моменты ионов кобальта выстроены в противоположном направлении по отношению к ближайшим соседям). В обоих исследованных соединениях половина ионов кобальта находится в пирамидах CoO_5 , а вторая половина — в октаэдрах CoO_6 . Данное магнитное упорядочение реализуется, если кобальты, находящиеся в пирамидах, имеют преимущественно высокоспиновое состояние, а в октаэдрических позициях — низкоспиновое. При этом расчетные величины магнитных моментов хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными методом дифракции нейтронов.

Нейтронографические эксперименты по влиянию внешнего давления на структуру и магнитное упорядочение были выполнены для состава $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.8}$. Спектры были измерены без приложения внешнего давления в температурном диапазоне от 2 до 300 К. Анализ методом Ритвельда показал, что структура может быть описана в

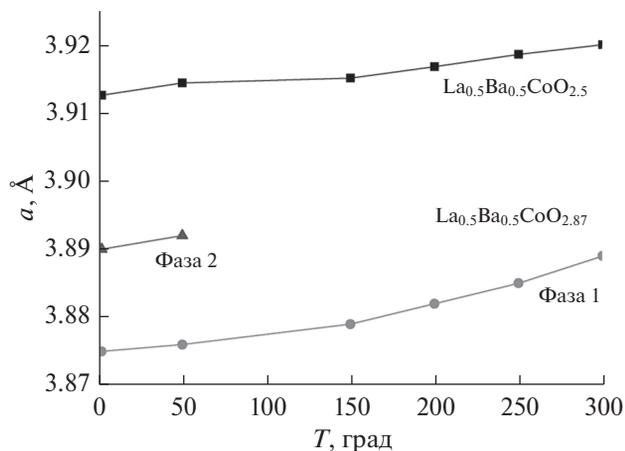


Рис. 4. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки для составов $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.5}$ и $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.87}$.

рамках кубической симметрии (пространственная группа $Pm\bar{3}m$) во всем диапазоне температур. При температурах ниже 200 К появились спутные пики, соответствующие антиферромагнитному упорядочению G-типа. При температуре 2 К магнитный момент на ион кобальта достиг величины $1.64 \mu_B$. На рис. 5 представлена дифрактограмма, полученная при отсутствии внешнего давления при 2 К.

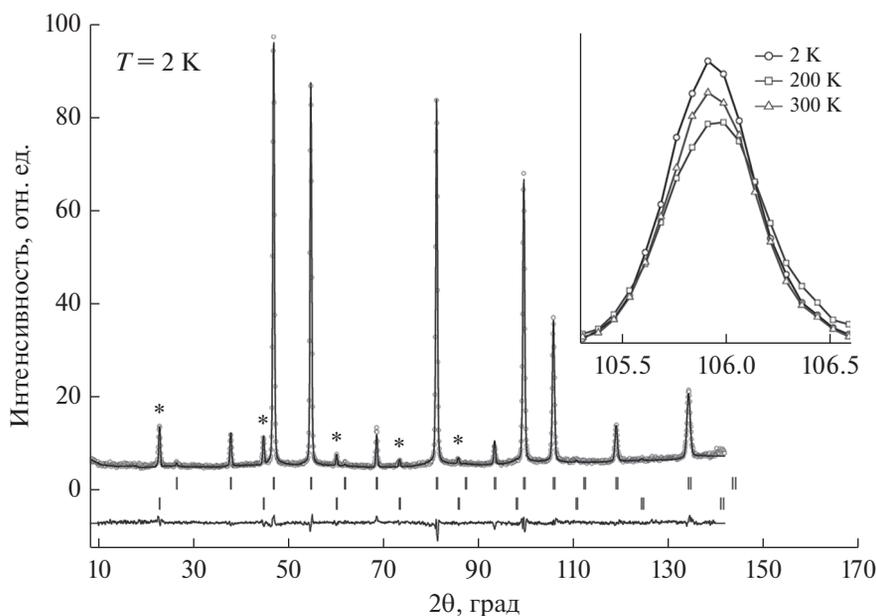


Рис. 5. Нейтронографические данные для состава $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.8}$ без приложения внешнего давления при $T = 2$ К. Показаны экспериментальные и расчетные данные (с использованием пространственной группы $Pm\bar{3}m$ и антиферромагнитного упорядочения G-типа). Вертикальные штрихи показывают положение брэгговских пиков. На вставке показана температурная эволюция пика с магнитным вкладом.

Эксперименты по дифракции при приложенном внешнем давлении были проведены при температурах 50, 100 и 300 К и давлениях 2, 4.5 и 6.5 ГПа [32]. В то время как при отсутствии внешнего давления параметр элементарной ячейки практически не изменяется при уменьшении температуры, приложенное внешнее давление уменьшает его значение с 3.9 до 3.83 Å, что соответствует относительному изменению объема $\Delta V/V = 5.29\%$. При температуре 50 К интенсивность антиферромагнитных пиков уменьшается с ростом давления, при давлении в 6 ГПа антиферромагнитные пики исчезают. Одновременно, при величине давления выше 5 ГПа начинает увеличиваться интенсивность рефлексов (110) и (100), что демонстрирует появление ферромагнитного упорядочения с волновым вектором $k = 0$. На рис. 6 представлено относительное изменение интенсивностей антиферромагнитного $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ и ферромагнитного (100) рефлексов при 50 К при давлении 6.5 ГПа и при отсутствии давления, на рис. 7 показаны зависимость магнитного момента и параметра решетки от приложенного давления.

Следует отметить, что фазового расслоения (как в случае $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.87}$) в этом соединении обнаружено не было. Величина ферромагнитного момента при максимальном давлении достигает $1.9 \mu_B$ на ион кобальта. Это сравнимо по величине

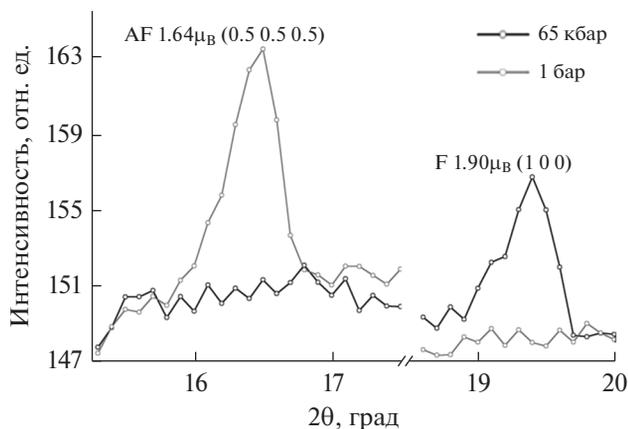


Рис. 6. Интенсивности рефлексов $\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{pmatrix}$ (антиферромагнитный вклад) и (100) (ферромагнитный вклад) при 50 К при давлении в 6.5 ГПа и без приложенного давления для соединения $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.8}$.

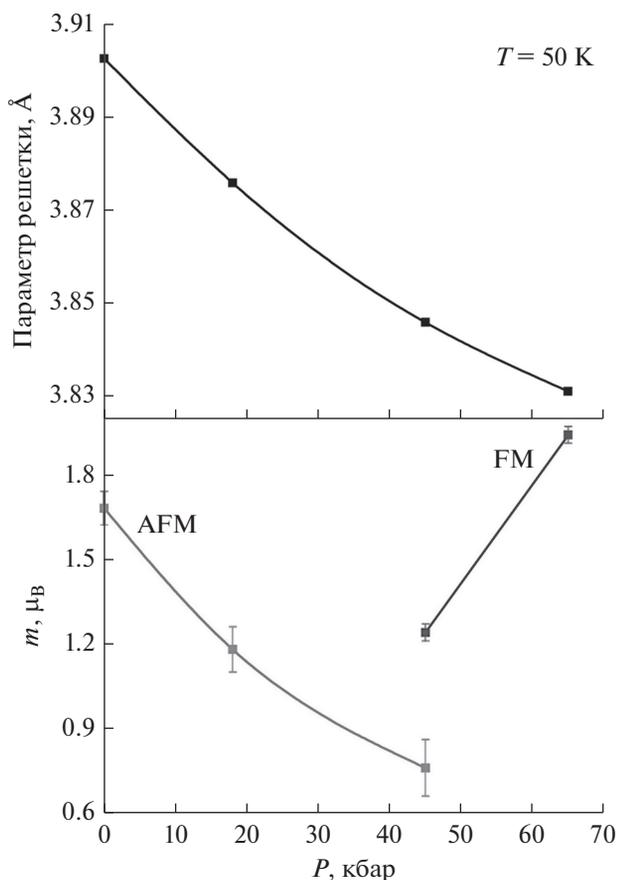


Рис. 7. Параметр элементарной ячейки, магнитный момент (антиферромагнитный и ферромагнитные вклады) при температуре 50 К в зависимости от приложенного внешнего давления для соединения $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.8}$, рассчитанные из данных нейтронной дифракции.

с магнитным моментом, стехиометрического состава $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$ [8, 9], в котором, тем не менее, величина параметра элементарной ячейки существенно больше, чем в $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.8}$ при давлении 6.5 ГПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно общепринятой модели ферромагнетизм в кобальтитах и манганитах объясняется в модели двойного обмена (DE) [6, 8, 16, 33]. При воздействии давления в манганитах со смешанной валентностью происходит подавление ферромагнитного порядка и происходит формирование антиферромагнитного упорядочения А-типа, которое связывают с антиферромагнитным сверхобменом. Эффекты внешнего давления можно связать с соревнованием двух механизмов: двойного обмена (DE) и суперобмена (SE).

В кобальтитах $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.8}$ валентность кобальта близка к 3+. По аналогии с манганитами стоило бы ожидать стабилизации антиферромагнетизма при воздействии давления [34], однако эксперимент показывает противоположный результат: подавление антиферромагнитного упорядочения и индуцирование ферромагнетизма. Кроме того, необходимо учитывать, что двойной обмен запрещен в системах с зарядовым упорядочением. Подобный эффект лучше описывается моделью спинового кроссовера. Основное состояние определяется спиновым состоянием, концентрацией ионов-заместителей, дефицитом кислорода и гибридизацией уровней 3d-кобальта и 2p-кислорода. Ионный радиус ионов кобальта 3+ в низкоспиновом состоянии *LS* составляет 0.685 Å, что меньше, чем в промежуточном спиновом состоянии *IS* (0.717 Å), и меньше, чем в высокоспиновом *HS* (0.756 Å). Таким образом, следует ожидать, что приложенное давление приводит к снижению спинового состояния $HS \rightarrow IS$, $IS \rightarrow LS$ и $HS \rightarrow LS$.

Ионы кобальта, расположенные в пирамидах CoO_5 , находятся в высокоспиновом состоянии, в то время как ионы кобальта в октаэдрическом окружении CoO_6 находятся предпочтительно в низкоспиновом состоянии. Суперобмен между ионами кобальта в *HS*-состоянии должен быть сильным с отрицательным знаком в соответствии с правилами Гуденафа–Канамори [16]. Воздействие внешнего давления приводит к снижению спинового состояния и индуцированный ферромагнетизм можно связать с суперобменом между кобальтом с электронными конфигурациями *IS* и *LS*. Конкуренция между различными спиновыми состояниями кобальта может быть причиной аномального поведения параметров кристалли-

ческой решетки при изменении температуры [32]. Эта же модель хорошо описывает влияние внешнего магнитного поля на $\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{BaO}_{3-\delta}$ [35], которое вызывает переход из диэлектрической антиферромагнитной фазы в проводящую ферромагнитную, что, в свою очередь, приводит к колоссальному магнитосопротивлению при низких температурах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Prof. Susan Shorr, Prof. Frank Schilling, Dr. Thierry Strässle, Dr. Daniel Töbrens, Dr. Sakura Pascarelli, Dr. Denis Sheptyakov, Dr. Clemens Ritter, Dr. Edmund Welter за помощь в проведении экспериментов, а также проф. А. Боссака, др. Д. Чернышова, проф. Д. Козленко за плодотворные дискуссии и обсуждения результатов экспериментов.

Данная работа была поддержана грантами РФФИ № 18-52-00020 и БРФФИ № Ф18Р-159.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haverkort M.V., Hu Z., Cezar J.C., Burnus T., Hartmann H., Reuther M., Zobel C., Lorenz T., Tanaka A., Brookes N.B., Usieh H.H., Tjeng L.H.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 176405
2. *Podlesnyak A., Streule S., Mesot J., Medarde M., Pomjakushina E., Conder K., Tanaka A., Haverkort M.W., Khomskii D.I.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 247208.
3. *Klie R., Zheng J., Zhu Y., Varela M., Wu J., Leighton C.* // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 047203.
4. *Sikolenko V., Pomjakushina E., Istomin S.* // J. Magn. Mater. 2003. V. 258. P. S0304.
5. *Sikolenko V., Sazonov A., Troyanchuk I., Töbrens D., Zimmermann U., Pomjakushina E., Szymczak H.* // J. Phys.-Cond. Matt. 2004. V. 16. P. 7313.
6. *Wu J., Leighton C.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 174408.
7. *Sazonov A., Troyanchuk I., Gamari-Seale H., Sikolenko V., Stefanopoulos K., Nicolaidis G., Atanassova Y.* // J. Phys.-Cond. Matt. 2009. V. 21. P. 156004.
8. *Nakajima T., Ichihara M., Ueda Y.* // J. Phys. Soc. Jpn. 2005. V. 74. P. 1572.
9. *Fauth F., Suard E., Caignaert V., Domenges B., Mirebeau I., Keller L.* // Eur. Phys. J. B. 2001. V. 21. P. 63.
10. *Sikolenko V., Efimov V., Efimova E., Sazonov A., Ritter C., Kuzmin A., Troyanchuk I.* // J. Phys.-Cond. Matt. 2009. V. 1. P. 436002.
11. *Sundaram N., Jiang Y., Anderson I., Belanger D., Booth C., Bridges F., Mitchel F.L., Proffen T., Zheng H.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 026401.
12. *Zener C.* // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 440.
13. *Zener C.* // Phys. Rev. 1951. V. 83. P. 299.
14. *Kanamori J.* // J. Phys Chem. Solid. 1951. V. 10. P. 87.
15. *Nguen H., Goodenough J.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 8776.
16. *Goodenough J.B., Zhou J.S.* Structure and Bonding. Springer, 2001.
17. *Sullivan E., Hadermann J., Greaves C.* // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. P. 649.
18. *de la Calle C., Alonso J., Aguadero A., Fernandez-Diaz M.* // Dalton Transactions, 2009. V. 3. P. 4104.
19. *Munoz A., de la Calle C., Alonso J., Botta P., Pardo V., Baldomir D., Rivas J.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 054404.
20. *Troyanchuk I., Kasper N., Khalyavin D., Szymczak H., Szymczak R., Baran M.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 3380.
21. *Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B.* // J. Solid State Chem. 1999. V. 142. P. 247.
22. *Soda M., Yasui Y., Ito M., Iikubo S., Sato M., Kakurai K.* // J. Phys. Soc. Jpn. 2004. V. 73. P. 2857.
23. *Rautama E., Caignaert V., Boullay P., Kundu A., Pralong V., Karppinen M., Ritter C., Raveau B.* // Chem. Mater. 2009. V. 21. P. 102.
24. *Sikolenko V.V.* Neutron Experimental Facilities for Condensed Matter Investigations at FLNP JINR. Д.: ОИЯИ, 1997.
25. *Fischer P., Grey G., Koch M., Könnicke M., Pomjakushin V., Schefer J., Thut R., Schlumpf N., Bürge R., Greuter U., Bondt S., Berryuer E.* // Physica B. 2000. V. 276. P. 146.
26. *Töbrens D., Stüsser N., Knorr K., Mayer H., Lampert G., Delhez R., Mittemeijer E.* // Powder Diffraction. 2001. V. 378-3. P. 288.
27. *Hansen T., Henry P., Fischer H., Torregrossa J., Convert P.* // Meas. Sci. Technol. 2008. V. 19. P. 034001.
28. *Klotz S., Strassle T., Rousse G., Hamel G., Pomjakushin V.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 031917.
29. *Troyanchuk I., Karpinsky D., Bushinsky M., Sikolenko V., Efimov V., Cervellino A.* // J. Phys. Soc. Jpn. 2011. V. 93. P. 139.
30. *Sikolenko V., Efimov V., Troyanchuk I.O., Karpinsky D.V., Bushinsky M.V., Sheptyakov D.* // J. Phys. Conf. Ser. 2012. V. 391. P. 012106.
31. *Nam D., Jonason K., Nordblad P., Khiem N., Phuc N.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 4189.
32. *Troyanchuk I., Bushinsky M., Sikolenko V., Efimov V., Ritter C., Hansen T., Töbrens D.* // Eur. Phys. J. B. 2013. V. 86. P. 435.
33. *Pirogov A., Teplykh A.E., Voronin V.I., Karkin A.E., Balagurov A.M., Pomyakushin V.Yu., Sikolenko V.V., Petrov A.N., Cherepanov V.A., Filonova E.A.* // Phys. Solid State. 1999. V. 41. P. 91.
34. *Zhou J., Uwatoko Y., Matsubayashi K., Goodenough J.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 220402.
35. *Korotin M., Ezhov S., Solovyev I., Anisimov V., Khomskii D., Sawatzky G.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 5309.

The Study of Doped Complex Cobalt Oxides by Neutron Diffraction and Methods Based on Synchrotron Radiation

V. V. Sikolenko^{1,3,*}, V. V. Efimov¹, E. A. Levterova^{1,4}, S. I. Tiutiunnikov¹, I. O. Troyanchuk²,
D. V. Karpinsky², M. V. Bushinsky²

¹*International Intergovernmental Organization Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow Region, 141980 Russia*

²*SSPA "Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus" Minsk, 220072 Belarus*

³*Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041 Russia*

⁴*Dubna State University, Dubna, 141980 Russia*

*E-mail: vadim.sikolenko@jinr.ru

We present the results of the study of oxygen deficient doped complex cobalt oxides, made by means of neutron diffraction and methods based on synchrotron radiation. The study has been done in wide region of temperatures and high external pressure. It is shown that the magnetic interaction in these compounds can be explained in the frame of the model of superexchange between cobalt ions with different oxidation states.

Keywords: cobalt oxides, oxygen deficient oxides, neutron diffraction, synchrotron radiation.

УДК 539.171.016

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА В МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ СПЕКТРОМЕТРИИ ЯДЕРНОГО ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ

© 2020 г. В. Г. Востриков^а, *, А. И. Каменских^а, Н. В. Ткаченко^а, **

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, Москва, 119991 Россия

*E-mail: vostrikov.vladimir@gmail.com

**E-mail: nicki_tkak@mail.ru

Поступила в редакцию 06.03.2019 г.

После доработки 03.04.2019 г.

Принята к публикации 03.04.2019 г.

Гидриды металлов и их сплавов широко используются в ядерной энергетике, также рассматриваются как перспективные аккумуляторы водорода. Ввиду особенностей эксплуатации материалов в реакторах для определения концентрации водорода и его содержания в гидридах под воздействием агрессивной среды требуется применение неразрушающих методов. В настоящей работе предложена методика на основе спектрометрии ядерного обратного рассеяния, позволяющая определять содержание водорода в образце на глубине до 100 мкм. Измерены профили распределения водорода в Al, Mg, Ti и Zr и их гидридах. Проведена оценка радиационного урона образцу на примере полимерной пропитки защитного покрытия.

Ключевые слова: ядерное обратное рассеяние, водород, титан, цирконий, алюминий, магний, реакторостроение.

DOI: 10.31857/S1028096020010203

ВВЕДЕНИЕ

В реакторостроении гидрид титана используется в качестве замедлителя в компактных реакторах и реакторах на быстрых нейтронах, а также в качестве материала защиты [1]. Другой конструкционный материал для реакторов – цирконий, применяющийся для изготовления оболочек ТВЭЛов. Важность определения водорода в цирконии связана с тем, что гидрирование приводит к ухудшению механических свойств и сокращает срок службы изделий [2].

Перспективными материалами для долговременного хранения водорода являются алюминий, магний и титан [3–7]. Возможно, как применение порошков гидридов, так и твердых расплавов Al_xH_y , Mg_xH_y и Ti_xH_y с нанесенными на поверхность защитными покрытиями для предотвращения выхода водорода.

Для анализа гидридов, применяемых в ядерной энергетике, требуется метод анализа, позволяющий с высокой точностью определять профиль концентрации водорода с высоким разрешением по глубине анализа в металле или сплаве и одновременно неразрушающий для последующих испытаний материалов и изучения изделий с

нанесенными защитными покрытиями. Поэтому широко распространенные методы, основанные на измерении количества водорода, вышедшего из образца при его нагреве (волюметрический метод, метод тигельного нагрева), несмотря на высокую точность, не подходят для решения круга задач ядерной энергетике.

К настоящему времени разработано множество неразрушающих ядерно-физических методов анализа, позволяющих регистрировать водород в материалах, однако применение каждого метода ограничено. Так, анализ с помощью ядерных реакций позволяет осуществлять прямое детектирование водорода и профилирование его распространения в материале, но не дает никакого представления об элементом составе мишени и требует привлечения других методов анализа [8]. Широко распространенный метод ядер отдачи сильно ограничен по глубине анализа, что позволяет проводить анализ только изделий без защитных покрытий [9]. Метод определения водорода с помощью резерфордского обратного рассеяния электронов [10] обладает неоспоримыми достоинствами в виде прямого детектирования водорода и высокой чувствительности, но применим только к тонким (до 40 нм) пленкам

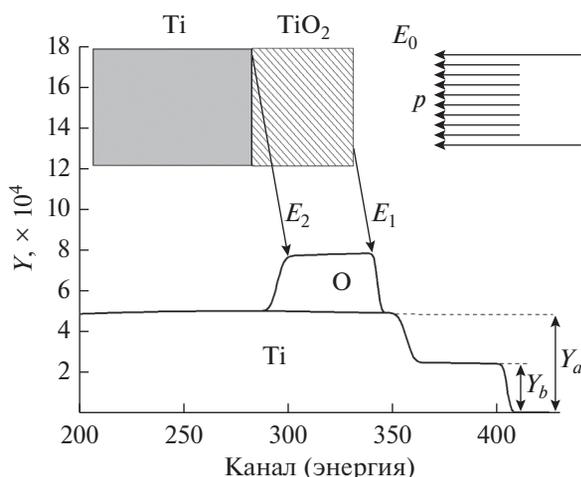


Рис. 1. Схема рассеяния протонов на титане с оксидным слоем на поверхности и формирования спектров ЯОР (Y – выход ЯОР).

МЕТОДИКА

Метод спектрометрии ядерного обратного рассеяния

Метод спектрометрии ядерного обратного рассеяния (ЯОР) основан на кинематических и статистических закономерностях реакции упругого рассеяния ускоренных заряженных протонов ядрами исследуемого материала.

Для понимания процессов, лежащих в основе спектрометрии обратного рассеяния, рассмотрим кинематику рассеяния пучка протонов двухкомпонентной мишенью и формирования спектра ЯОР от нее на примере одного из самых распространенных случаев модифицированной поверхности – толстой мишени из металла со слоем оксида на поверхности (рис. 1). Начальная энергия пучка E_0 и энергия рассеявшихся от поверхности частиц E_1 в нерелятивистском приближении связаны следующим соотношением [16]:

$$E_1 = kE_0, \quad (1)$$

где k – кинематический фактор, определяемый выражением:

$$k = (M_1 / (M_1 + M_2))^2 \times \left[\cos \theta + \left((M_2 / M_1)^2 - \sin^2 \theta \right)^{1/2} \right]^2, \quad (2)$$

что позволяет путем измерения энергии рассеявшихся частиц M_1 при фиксированном угле рассеяния θ и известной энергии пучка определить M_2 , т.е. определить ядро, на котором произошло рассеяние.

При прохождении заряженной частицы через вещество уменьшается ее энергия из-за ионизационных потерь dE/dx , поэтому связь начальной энергии пучка и детектируемой энергии частицы выглядит следующим образом:

$$kE_0 - E_2 = [S]x, \quad (3)$$

где x – путь, пройденный частицей перед актом рассеяния, а $[S]$ определяется следующей формулой:

$$[S] = \left[k \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{вх}} + \frac{k}{\cos \theta} \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{вых}} \right]. \quad (4)$$

Следовательно, зная начальную и конечную энергии частиц и на каком ядре произошел акт рассеяния, из (3) можно определить, на какой глубине произошло рассеяние.

В случае рассеяния на двухкомпонентной мишени спектр ЯОР представляет собой суперпозицию спектров каждого элемента (рис. 1). Наличие двух элементов в одном слое влияет на спектр каждого из них.

гидридов. Метод позитронной аннигиляции [11] позволяет с высокой точностью детектировать дефекты, вызванные наличием водорода в металлах, но анализ ограничен глубиной до 1 мкм. Вихретоковый метод исследования наводороженных материалов [12] пригоден только для анализа чистых (без загрязнений) проводящих поверхностей. Поэтому требуется разработка неразрушающего метода элементного анализа, позволяющего работать с гидридами, подвергающимися воздействию агрессивных сред, и с изделиями с нанесенными защитными покрытиями.

Класс методов, основанных на рассеянии протонов на водороде, получил широкое распространение за счет минимального радиационного урона [13], связанного с высвобождением водорода и дальнейшей его миграцией вглубь материала. Сечение высвобождения в случае рассеяния протон–водород на порядки ниже, чем в иных ядерно-физических методах. Данный класс методов обладает высокой чувствительностью и глубиной проникновения, но наиболее часто используется метод прямой регистрации рассеянных на водороде протонов [14, 15], что приводит к сильному ограничению по толщине (до 100 мкм) и составу анализируемых изделий.

В настоящей работе описан метод, основанный на спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов, позволяющий исследовать концентрацию водорода при одновременном элементном анализе состава изделий на глубине до 100 мкм, что позволяет анализировать пригодность различных защитных покрытий для предотвращения гидрирования конструкционных материалов или выхода водорода из гидридов.

Выход Y в процессе обратного рассеяния на двухкомпонентной мишени $A_y B_{1-y}$ определяется по следующей формуле:

$$\tilde{Y}(E_0, E_2, \theta) = N_0 d\Omega \times \left\{ y \sigma_A(E_1, \theta) [\tilde{\epsilon}_{Ay}]^{-1} + (1-y) \sigma_B(E_1, \theta) [\tilde{\epsilon}_{By}]^{-1} \right\}, \quad (5)$$

где

$$[\tilde{\epsilon}_{Ay}] = \frac{\tilde{\epsilon}(E_2^A) [k_A \tilde{\epsilon}(E_1^A) + p \tilde{\epsilon}(k_A E_1^A)]}{\tilde{\epsilon}(k_A E_1^A)}, \quad (6)$$

$$[\tilde{\epsilon}_{By}] = \frac{\tilde{\epsilon}(E_2^B) [k_B \tilde{\epsilon}(E_1^B) + p \tilde{\epsilon}(k_B E_1^B)]}{\tilde{\epsilon}(k_B E_1^B)}, \quad (7)$$

где E_0 – энергия протонов пучка, E_1 – энергия протонов в точке рассеяния в мишени, E_2 – энергия частиц, вылетевших из мишени и зарегистрированных детектором, $d\Omega$ – телесный угол детектора, N_0 – число протонов, падающих на мишень, $\sigma_{A,B}(E, \theta)$ – энергетическая зависимость сечения рассеяния протонов ядрами атомов мишени, ϵ – сечение торможения, определяемое по формуле:

$$\epsilon(E) = \frac{1}{n} \frac{dE}{dx}, \quad (8)$$

где n – количество атомов в 1 см^3 .

Разница между выходами Y_a и Y_b из подложки модифицированного слоя на рис. 1 обусловлена следующими особенностями двухкомпонентных мишеней: из-за наличия кислорода в поверхностном слое изменяется тормозная способность слоя, уменьшается фактор N_0 в (5). Как следствие, в модифицированном слое на поверхности материала подложки рассеивается меньше частиц, чем в глубине.

Спектры ЯОР наводороженных материалов

Рассмотрим подробней общий случай рассеяния частицы на неподвижной мишени (рис. 2). В нерелятивистском приближении в лабораторной системе отчета законы сохранения энергии и импульса запишутся следующим образом:

$$E_0 = E_1 + E_{II} - Q, \quad (9)$$

$$(2m_1 E_0)^{1/2} = (2m_1 E_1)^{1/2} \cos \theta_1 + (2m_{II} E_{II})^{1/2} \cos \theta_{II}, \quad (10)$$

$$0 = (2m_1 E_1)^{1/2} \sin \theta_1 + (2m_{II} E_{II})^{1/2} \sin \theta_{II}, \quad (11)$$

где E_0, E_1, E_{II} – начальное и конечные значения энергии частиц, Q – тепловой эффект реакции, m_1, m_2, m_I и m_{II} – начальные и конечные массы частиц, θ_1 и θ_{II} – углы вылета частиц. Из выражений (9)–(11) получаем:

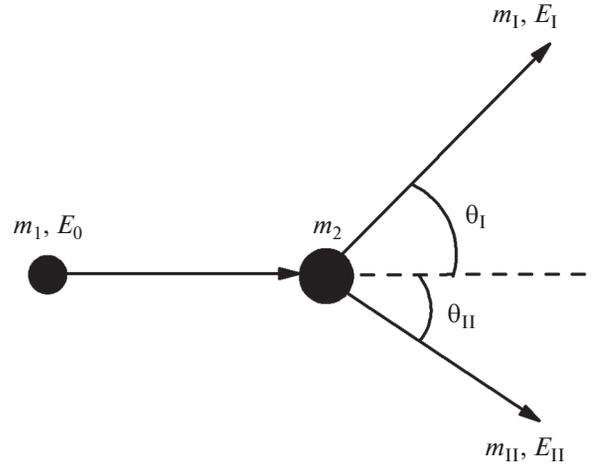


Рис. 2. Схема рассеяния налетающей частицы на ядре мишени.

$$Q = \frac{m_1 + m_{II}}{m_{II}} E_1 - \frac{m_1 - m_I}{m_{II}} E_0 - \frac{2(m_1 m_I E_0 E_1)^{1/2}}{m_{II}} \cos \theta_1. \quad (12)$$

Из (12) находим ограничения на угол вылета первой частицы:

$$\sin^2 \theta_1 \leq \frac{m_{II}}{m_1} \left(\frac{m_1 + m_{II}}{m_{II}} \left[1 - \frac{|Q|}{E_0} \right] - 1 \right). \quad (13)$$

Рассматривая случай упругого рассеяния ($Q = 0, m_I = m_1$), получаем:

$$\sin \theta_1 \leq \frac{m_{II}}{m_1}. \quad (14)$$

В случае рассеяния протонов на водороде выражение принимает вид:

$$\sin \theta_1 \leq 1. \quad (15)$$

То есть случай анализа гидридов является особенным в спектрометрии ЯОР из-за кинематического запрета рассеяния на углы, превышающие 90° в лабораторной системе координат. Как следствие, в спектре ЯОР наличие водорода в мишени проявляется только в уменьшении выхода из основного материала мишени в выражении (5). Идея предлагаемого метода состоит в следующем. Если обозначить через K_1/K_2 отношение выхода ЯОР из образца ненаводороженного материала к аналогичному выходу из наводороженного материала при условии, что спектры ЯОР отнесены к одному и тому же числу N_0 протонов, падающих на образец, то по этим данным можно построить зависимости K_1/K_2 от атомной концентрации водорода в материале. Это позволит в дальнейшем с помощью анализа спектров обратного рассеяния и использования предварительно построенных

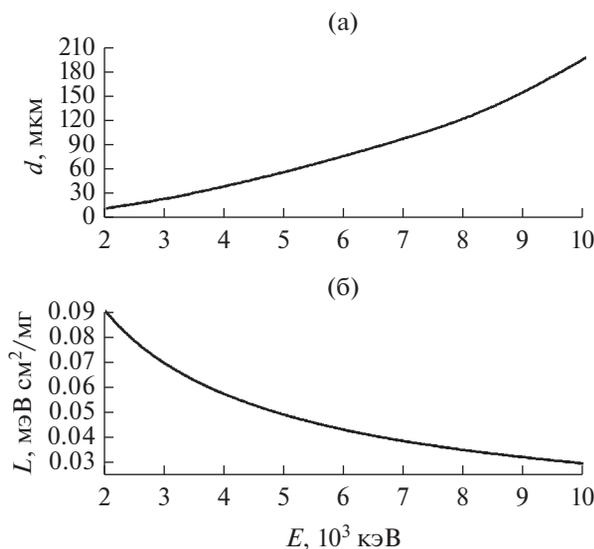


Рис. 3. Зависимость глубины анализа d (а) и тормозной способности L (б) от энергии E налетающих частиц в титане.

теоретических зависимостей определять наличие водорода в исследуемых материалах.

В настоящей работе представлены экспериментальная проверка предлагаемого метода, примененного для анализа гидридов титана, алюминия, магния и циркония, и сравнение полученных данных с результатами моделирования, дана оценка области применения предложенного метода.

Чувствительность метода и рабочая энергия

Глубина анализа является одним из главных преимуществ предлагаемого метода, однако улучшение этого параметра достигается путем увеличения E_0 ионов, что может повлечь за собой ухудшение чувствительности метода к водороду, т.е. понизит точность количественного определения его концентрации. Так как сечение рассеяния не является однородной функцией энергии (при превышении энергии кулоновского барьера сечение рассеяния перестает быть пропорциональным $\sim Z^2$ и становится индивидуальным для каждого элемента и выбранной энергии), в качестве определяющего параметра, влияющего на выбор рабочей энергии, лучше всего подходит зависимость тормозной способности вещества от энергии налетающих частиц.

На рис. 3 представлены зависимости глубины анализа и тормозной способности от энергии протонов в титане. Как видно из графиков, при увеличении энергии протонов растет глубина проникновения и одновременно понижается тормозная способность в веществе и, как следствие, уменьшается чувствительность метода.

В настоящей работе в качестве ионов использовали протоны с $E_0 = 7.5$ МэВ, что позволяет проводить элементный анализ до глубины ~ 100 мкм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка и программное обеспечение

Измерения спектров ЯОР проводили на установке, построенной на базе 120 см циклотрона НИИЯФ МГУ. Коллимированный пучок протонов диаметром 3 мм с энергией 7.5 МэВ из циклотрона направляли по нормали к поверхности исследуемых мишеней. Обратно рассеянные на угол 160° частицы регистрировали поверхностно-барьерным полупроводниковым детектором, импульсы которого анализировали с помощью спектрометрического накопителя АНСИ, управляемого с помощью компьютера. Для мониторинга пучка (определения величины $N_0 d\Omega$), контроля энергии E_0 в процессе измерений и для последующей нормировки спектров на одинаковое число N_0 использовали полутолстую танталовую фольгу толщиной 8 мкм, рассеяние на которой при $E_0 = 7.5$ МэВ является резерфордским. Фольгу устанавливали непосредственно перед исследуемой мишенью. Компьютерное моделирование полученных спектров и зависимостей величин K_1/K_2 от атомной концентрации водорода в материалах проводили с помощью программы NBS [17].

Образцы

Концентрацию водорода в наводороженных поверхностных слоях определяли на порошковых мишенях из Mg, Al, Ti, стехиометрических гидридов MgH_2 , AlH_3 , TiH_2 и мишенях, полученных путем смешивания в разных пропорциях металлических и стехиометрических порошков: Al с AlH_3 , Mg с MgH_2 , Ti с TiH_2 .

Также мишенями служили образцы технически чистых титана и циркония, насыщенных водородом. Образцы титана и циркония помещали в специальную печь, вакуумировали и насыщали чистым водородом, который получали путем разложения гидрида титана при температуре $700\text{--}800^\circ\text{C}$. Образцы гидрировали в засыпке порошка Ti или Zr (в зависимости от материала образца) с целью предотвращения окисления. Объем подачи водорода ограничивали во избежание растрескивания образцов. При охлаждении, чтобы избежать поглощения водорода засыпкой, печь заполняли Ag. Охлаждение системы проводили не сразу, а выдерживая для гомогенизации в течение 3 ч и контролируя скорость охлаждения. Исследовали три партии гидрированных образцов TiH_x и ZrH_x , для которых показатель стехиометрии x

определен волюмометрическим методом: для двух образцов из титана $x = 1.2 \pm 0.01$ (партия 1), для семи образцов из циркония $x = 1.86 \pm 0.02$ (партия 2) и для других семи образцов из циркония $x = 1.80 \pm 0.02$ (партия 3).

Микродуговое окисление проводили на установке МДО-100 НИУ “МАИ”. Покрытия формировали в щелочных электролитах на поверхности алюминии. Наполнение полимерным материалом на основе поли-параксилилена [18] покрытий на алюминии осуществляли на технологической установке газофазной депозитной полимеризации Института теоретической и прикладной электродинамики РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры ЯОР наводороженного Al

На рис. 4 приведены для сравнения спектры ЯОР порошков Al и AlH_3 и их смесей в различных пропорциях. Спектры ЯОР представляют собой суперпозицию хорошо разделенных по энергии спектров протонов, рассеянных на тантале и на исследуемой мишени. Спектр ЯОР в высокоэнергетической области (6200–7200 кэВ) соответствует протонам, рассеянным на танталовой фольге. Другая часть соответствует протонам, рассеянным на изучаемой мишени. Для приведения спектров различных мишеней к одному и тому же числу частиц, падающих на них, проводили их нормировку по правой части спектра, соответствующего танталовой фольге. Видно, что большое количество водорода во второй мишени привело к сильному изменению выхода ЯОР из алюминия по сравнению с чистым Al.

Для проверки модельных расчетов проводили измерения образцов смесей порошков с содержанием водорода 50, 60, 66 ат. % и чистого гидроксида алюминия. Результаты модельных расчетов величин K_1/K_2 и экспериментальные данные для сравнения представлены на рис. 5. Результаты сходятся в пределах ошибки 1%. Данные расчетов для образцов с содержанием 66 и 75 ат. % полностью совпадают с модельной кривой, в то время как результаты для 50 и 60 ат. % лежат чуть выше модельной кривой, что может быть следствием нескольких факторов: погрешности при смешивании порошков, недостаточно высокого значения N_0 .

Результаты измерений наводороженных образцов Mg, Ti и Zr

Для проверки расчетов по магнию использовали смеси порошков с содержанием водорода 33, 50, 60 ат. % и порошок чистого гидроксида. Спектры ЯОР представлены на рис. 6. Все данные лежат в пределах ошибок, причем для точек 33 и 66 ат. % наблюдается полное совпадение с расчетными

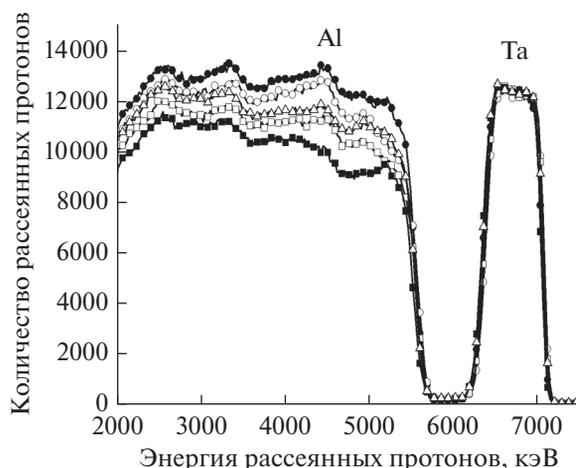


Рис. 4. Спектры ЯОР алюминия (закрашенные кружки) и его гидридов: AlH_1 (открытые кружки); $\text{AlH}_{1.5}$ (треугольники); AlH_2 (открытые квадраты); AlH_3 (закрашенные квадраты).

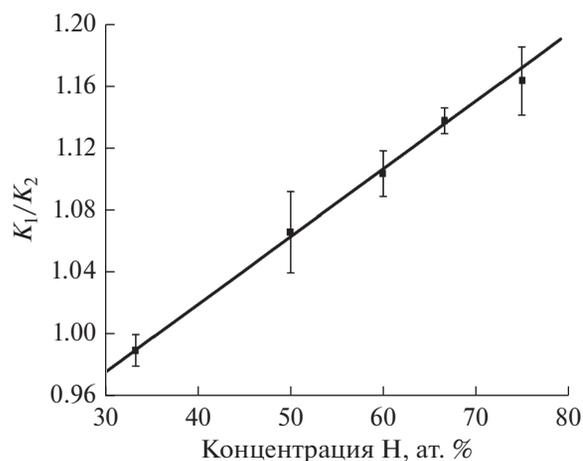


Рис. 5. Градуировочная прямая для Al с наложенными экспериментальными данными.

данными. Также были исследованы порошковые смеси титана с содержанием водорода 33, 50 и 60 ат. %. Спектры ЯОР представлены на рис. 7.

Все полученные экспериментальные данные лежат в пределах ошибки 1%, но при увеличении атомного номера Z мишени уменьшается чувствительность метода, что проявляется в изменении максимального значения K_1/K_2 для различных материалов. Несмотря на понижение чувствительности метода с ростом Z , модельные и экспериментальные данные для Zr (рис. 8) с высокой точностью (до 0.25 ат. %) совпадают с результатами волюмометрического анализа. Следовательно, предложенный метод в дальнейшем может быть использован для анализа качества защитных покрытий на поверхности Zr толщи-

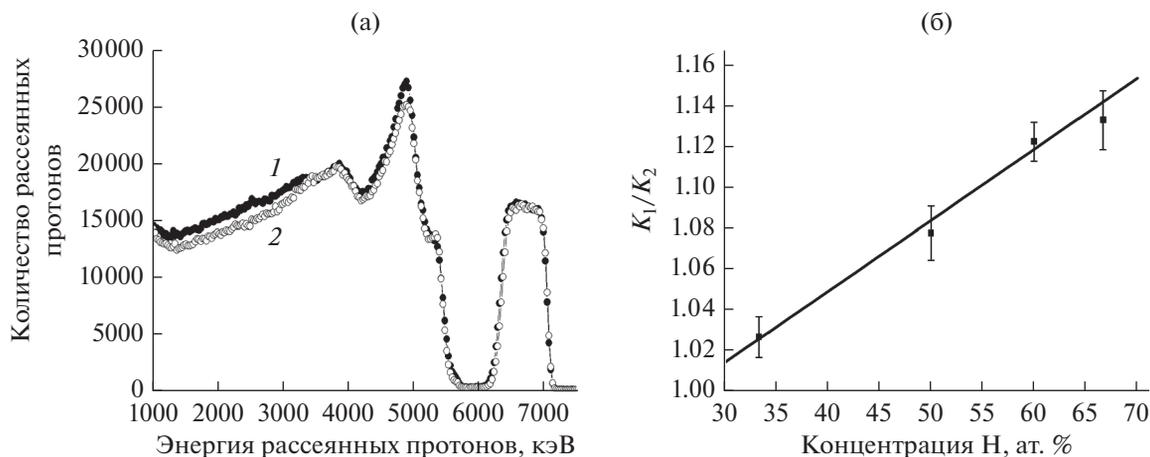


Рис. 6. Спектры ЯОР магния (1) и его гидрода (2) (а). Градуировочная прямая для Al с наложенными экспериментальными данными (б).

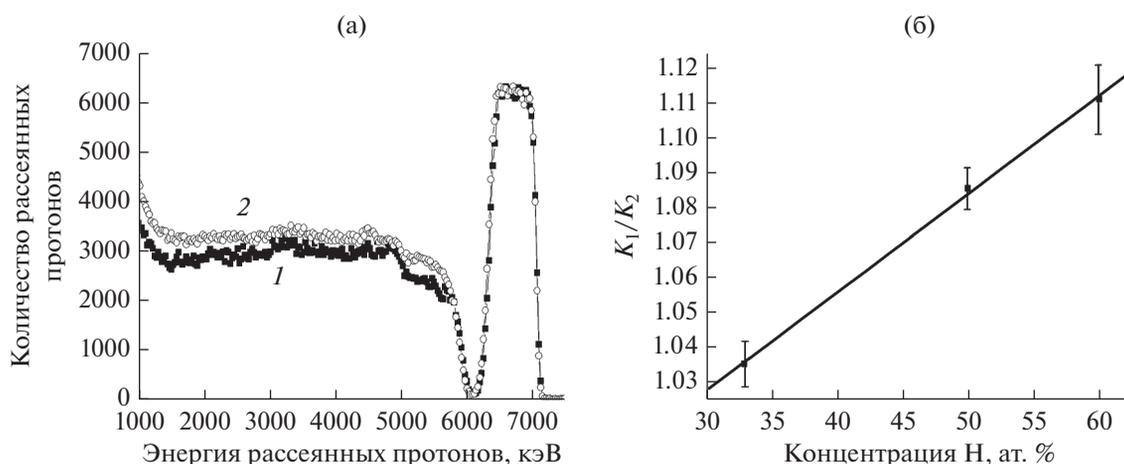


Рис. 7. Спектры ЯОР титана (1) и его гидрода (2) (а). Градуировочная прямая для Ti с наложенными экспериментальными данными (б).

ной до 50 мкм, так как при большей толщине защитных покрытий будет сильно ограничена выборка каналов и, как следствие, понизится точность метода.

Анализ защитных покрытий после полимерного наполнения

Анализ спектра образца Al с покрытием, полученным микродуговым оксидированием, после наполнения поли-параксиленом (рис. 9) показал, что на поверхности образовался слой с высоким содержанием углерода (40 ат. %) и водорода (40 ат. %). Выход ЯОР для каждого из элементов зависит от его относительного содержания. Высокое процентное содержание поли-параксиленового наполнения в тонком поверхностном слое привело к заметному уменьшению выхода для элементов основного покрытия (O и Al), что про-

является в виде сдвига начальной энергии для этих элементов в спектре ЯОР.

Анализ спектров образца в области ниже 4000 кэВ, что соответствует рассеянию протонов на материале подложке, показал, что водород не распространяется вне сформированного покрытия (рис. 9). Стоит отметить, что переход в область анализа с меньшей энергией частиц, рассеивающихся в образце (за счет энергетических потерь в фольге тантала), привел к одновременному увеличению пространственного разрешения при определении концентрации водорода с уменьшением максимальной глубины анализа.

Для оценки радиационного урона, вызванного протонами с энергией $E_p = 7.5$ МэВ, осуществляли сканирование поверхности с шагом 4 мм, что обеспечивало анализ независимых областей покрытия. Перед измерениями спектра, использо-

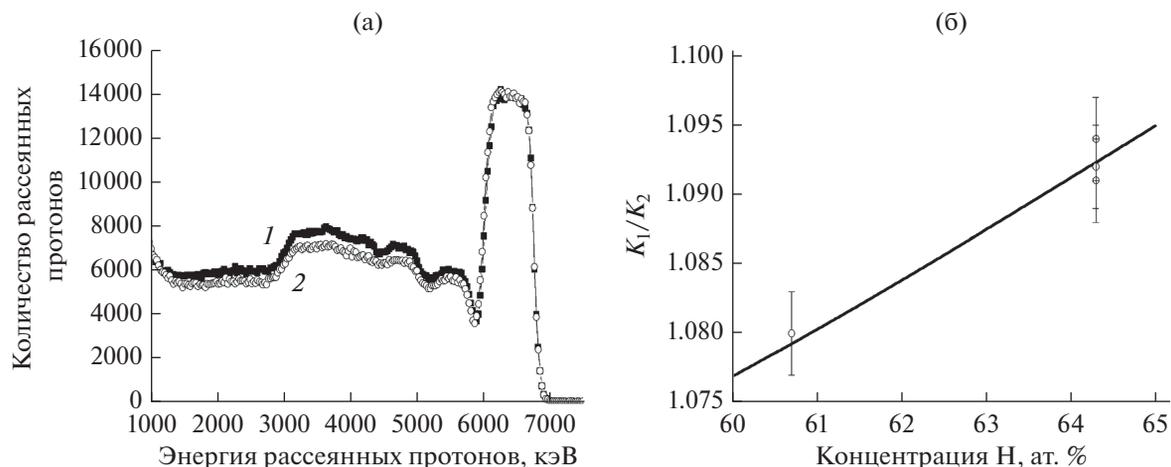


Рис. 8. Спектры ЯОР циркония (1) и его гидрида (2) (а). Градуировочная прямая для Zr с наложенными экспериментальными данными (б).

вавшегося для сравнения, центр мишени подвергался облучению пучками протонов с $E_p = 7.5$ МэВ в течение 4 ч. Время набора спектра по центру мишени после облучения составляло 1 ч. Для точки со смещением 4 мм проводилось только одно измерение продолжительностью 30 мин. На рис. 10 представлены для сравнения спектры областей покрытия, подвергнутых облучению, длительность которого отличалась в 10 раз. Полная идентичность полученных спектров говорит о том, что водород не высвобождается из поли-параксилена и не мигрирует вглубь покрытия. Проведенное исследование позволяет сделать вывод о неразрушающей природе предложенного метода по отношению к водороду, что делает его пригодным для контроля содержания водорода в гидридах в течение продолжительного времени.

ВЫВОДЫ

Показано, что предложенный метод анализа содержания водорода на основе спектрометрии ЯОР протонов позволяет определять водород на глубине до 100 мкм. Высокая точность определения концентрации достигается при относительном содержании водорода 20 ат. % и выше. Метод обладает повышенной чувствительностью по отношению к легким элементам в материалах на основе углерода, но его применение к тяжелым металлам также является правомерным.

На примере исследований полимерного наполнения защитных покрытий установлено, что предложенный метод наносит минимальный радиационный урон водородсодержащим мишеням. При использованной энергии пучков прото-

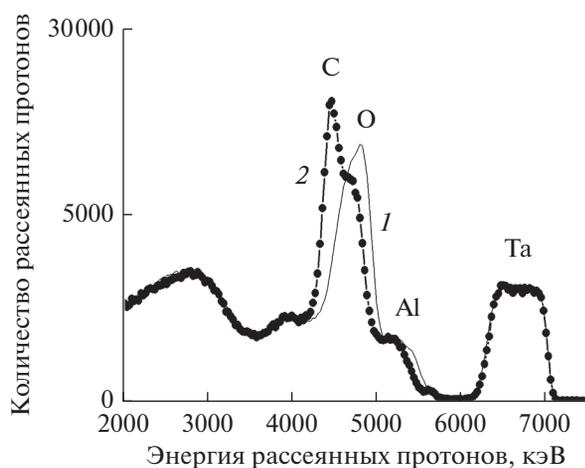


Рис. 9. Спектры ЯОР алюминия с защитным оксидным слоем до (1) и после полимерного наполнения (2).

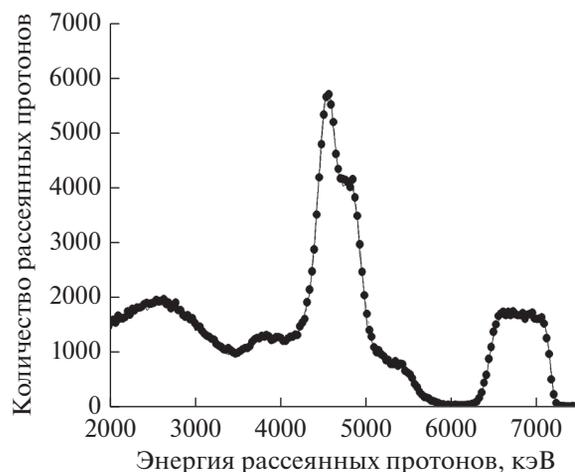


Рис. 10. Спектры ЯОР участков покрытия при длительности облучения: 30 мин (точки); 300 мин (сплошная кривая).

нов метод позволяет определять качество защитных покрытий толщиной до 50 мкм.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-32-00522/18).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ушков С.С., Кожевников О.А. // Вопросы материаловедения. 2009. № 3(59). С. 172.
2. Казаченок М.С., Панин А.В., Оскомов К.В. и др. // Физическая мезомеханика. 2006. Вып. 9. С. 115.
3. Дресвянников А.Ф., Ситников С.Ю. // Изв. вузов. Проблемы энергетики. 2006. № 3–4. С. 72.
4. Basile A., Iulianelli A. *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*. Woodhead Publishing, 2014. 574 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-16359-3>
5. Ильин Ф.П., Коршунов А.В., Толбанова Л.О. // Изв. Томского политех. ун-та. 2007. Т. 311. № 4. С. 10.
6. Li B., Li J., Zhao H. et al. // *Int. J. Hydrogen En.* 2019. V. 44. Iss. 12. P. 6007. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.127>
7. Fritzsche H., Ellis B., Patel J., Lang J. // *Int. J. Hydrogen En.* 2019. V. 44. Iss. 12. P. 6031. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.053>
8. Kaida T., Kamioka K., Ida T. et al. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2014. V. 332. P. 15. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.02.020>
9. Vendamani V.S., Khan S.A., Dhanunjaya M. et al. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2017. V. 246. P. 81. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.03.015>
10. Vos M. // *Ultramicroscopy.* 2002. V. 92. P. 143. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(02\)00127-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(02)00127-4)
11. Чернов И.П., Лидер А.М., Никитенков Н.Н. и др. // *Физическая мезомеханика.* 2000. Т. 3. № 6. С. 97.
12. Ларионов В.В., Румбешта Д.В. // *Вестн. ТГПУ.* 2012. № 7 (122). С. 76.
13. Reichart P., Dollinger G., Bergmaier A. et al. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2002. V. 197. P. 134. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)01479-9](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)01479-9)
14. Wegdern M., Kristiansson P., Skogby H. et al. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2005. V. 231. P. 524. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.01.111>
15. Moser M., Reichart P., Greubel C., Dollinger G. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2011. V. 269. P. 2217. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.02.017>
16. Бюклинг Е., Каянти К. // *Кинематика элементарных частиц.* М.: Мир, 1975. 343 с.
17. Беспалов О.В., Борисов А.М., Романовский Е.А. и др. // *Ядерная физика.* 2009. Т. 72. № 10. С. 1721.
18. Аникин В.А., Борисов А.М., Гусев А.В. и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2015. № 3. С. 11. <https://doi.org/10.7868/S020735281503004X>

Development of a Method Based on Nuclear Backscattering Spectrometry to Determine the Concentration of Hydrogen in Materials

V. G. Vostrikov^{1,*}, A. I. Kamenskih¹, N. V. Tkachenko^{1,**}

¹Lomonosov Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: vostrikov.vladimir@gmail.com

**e-mail: nicki_tkak@mail.ru

Metal hydrides and their alloys are widely used in nuclear power engineering and are also considered as promising hydrogen accumulators. Due to the nature of materials used in reactors, non-destructive methods are required to determine the concentration of hydrogen and its content in hydrides under the influence of an aggressive environment. In this paper, a technique based on nuclear backscattering spectrometry is proposed, which allows determining the hydrogen content in the sample at a depth of up to 100 μm. The profiles of hydrogen distribution in Al, Mg, Ti, Zr, and their hydrides have been measured. Radiation damage of the sample has been made using the example of a polymer impregnation of a protective coating.

Keywords: nuclear backscattering, hydrogen, titanium, zirconium, aluminum, magnesium, nuclear reactor industry.

УДК 538.911+548.4

РАЗВИТИЕ НЕОДНОРОДНО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ В СТРУКТУРЕ ЛЕГИРОВАННЫХ 3d-ИОНАМИ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЦИНКА

© 2020 г. В. И. Максимов^{а, *}, Е. Н. Максимова^а, Т. П. Суркова^а, В. Д. Пархоменко^а

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

*E-mail: kokailo@rambler.ru

Поступила в редакцию 20.12.2018 г.

После доработки 03.02.2019 г.

Принята к публикации 03.02.2019 г.

Методом рассеяния тепловых нейтронов охарактеризована реальная структура объемных кристаллов разбавленных магнитных полупроводников $Zn_{1-x}M_xSe$ (S) с 3d-примесями $M = V, Cr, Fe, Co, Ni$, которые даже в малых количествах сильно дестабилизируют исходную решетку. Из анализа профилей структурных пиков, измеренных в тангенциальных и радиальных направлениях на исследованных кристаллах, для уровней легирования $0.01 \leq x \leq 0.10$ получены сведения о результирующем поле микродеформаций, обусловленном атомными смещениями. С появлением дополнительных узлов $q = (1/3 \ 1/3 \ 1/3) 2\pi/a$ (a – параметр кубической ячейки), структурное состояние предлагается рассматривать как предпереходное к трансформации ГЦК–ГПУ, подразумевающей переходы из ГЦК-решетки по восьми лучевой нелифшицевской звезде волнового вектора $k_5 = \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$, где $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ – базисные векторы обратной решетки, а $\mu \approx 1/3$.

Ключевые слова: нейтронография, разбавленные магнитные полупроводники, монокристаллы, 3d-ионы, диффузное рассеяние нейтронов, микродеформация, концентрационный фазовый переход.

DOI: 10.31857/S1028096020010112

ВВЕДЕНИЕ

Широкий круг полупроводниковых материалов, получаемых замещением атомов исходной структуры магнитоактивными ионами, известны как РМП [1] и находятся под пристальным вниманием исследователей с середины XX века. Эти объекты сегодня по праву продолжают оставаться модельными при исследовании закономерностей формирования магнитных подсистем в немагнитной матрице. Практическое применение свойств разбавляемых магнитной примесью полупроводников тесно связано с развитием зонной инженерии для электронной оптики [2, 3] и возможным созданием полупроводниковой спинтроники [4, 5]. В этом отношении легированные 3d-ионами широкозонные соединения II–VI, к которым относятся и халькогениды цинка, являются на сегодняшний день классическими представителями РМП.

Относительная простота кристаллических структур кубического сфалерита и гексагонального вюрцита [6, 7], представляющие полиморфизм

соединений ZnX^{VI} (X^{VI} – халькоген) [8] делает их привлекательными объектами для экспериментов с замещением в катионной и анионной под решетках. [1–6, 9–11]. При исследовании РМП, получаемых при легировании данных соединений 3d-металлами, представляется интересным изучение взаимосвязей в формировании зонной и кристаллической структур, поскольку локальная структура полупроводниковых матриц оказывается чувствительна к 3d-электронной конфигурации ионов примеси.

Для сульфида и селенида цинка при нормальных условиях более стабильна кубическая модификация. Работы по легированию матриц II–VI 3d-ионами показали, что для всего 3d-ряда, за исключением ионов марганца, существует проблема растворимости. С точки зрения электронной структуры, она, очевидно, кроется в “несферичности” 3d-электронной оболочки, привносящей дополнительную дестабилизацию в исходную решетку. Названная дестабилизация обусловлена эффектами Яна–Теллера [12–16] и дальнедействием сдвиговых возмущений вследствие изменения электронной плотности вдоль связей примесь–анион за счет гибридизации d-состояний

Сокращения: РМП – разбавленные магнитные полупроводники.

примеси и p -состояний аниона [17–19]. Для халькогенидов $3d$ -металлов экспериментально были получены иные структуры (типа NaCl, CdI₂, миллерита и др.), что позволяет анализировать ряды твердых растворов ZnX^{VI}-MX^{VI} ($M = 3d$ -ион) как изодиморфические [20]. Для большинства халькогенидов $3d$ -металлов в высокой степени характерна структура типа NiAs или “дефектный NiAs” для стабильных нестехиометрических фаз [7]. Согласно модели, эта структура является гексагональной [7]. Для структурного типа никель-арсенида, как для сфалерита и вюрцита, справедлив принцип плотнейшей упаковки в укладке атомов халькогена. При этом ионы металла, в отличие от случаев замещения в катионных подрешетках кубической и гексагональной структур халькогенидов цинка, занимают в структуре типа NiAs не тетраэдрическую, а октаэдрическую позицию.

В настоящей работе приведены результаты нейтронографического исследования монокристаллов Zn_{1-x}M_xSe (S) с $3d$ -примесями $M = V, Cr, Fe, Co, Ni$. В большинстве из представленных случаев нам удалось отследить изменения в реальной структуре в широком диапазоне концентраций примесных ионов от низкого уровня легирования ($x \sim 0.001$) до приближения к пределу естественной растворимости в объемных кристаллах полупроводниковых матриц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объемные кристаллы Zn_{1-x}M_xSe ($M = V, Cr, Fe, Co, Ni$) с малым содержанием примеси ($x \sim 0.001$ – 0.003) были получены из расплава под давлением инертного газа. Концентрация легирующих элементов в них измерялась методами оптической эмиссионной спектроскопии индуктивно связанной плазмы и оптического внутрирешеточного поглощения. Монокристаллы имели форму цилиндров с диаметром 0.3 и высотой 1 см. Объемные кристаллы селенида (и/или сульфида) цинка с высокими уровнями легирования $3d$ -ионами (V, Fe, Co, Ni), отвечающими содержанию примеси 0.01–0.10 в формульной единице, были выращены из газообразной фазы. Они представляли собой куски неправильной формы со средними размерами ~ 0.5 – 0.8 см в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Во всех исследованных случаях плоские грани образцов (сколы) показывали соответствие симметричным кристаллографическим плоскостям (100), (110) или (111).

Эксперименты по упругому рассеянию тепловых нейтронов проводились на многоканальном дифрактометре Д76 реактора ИВВ-2М (г. Заречный). Длина волны падающих на образец нейтронов λ , сформированная двойным кристалл-мо-

нохроматором из пиролитического графита и деформированного германия, составляла 1.57 Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены картины рассеяния, полученные при нормальных условиях в окрестности брэгговских рефлексов от плоскостей {220} и {400} кристаллов Zn_{1-x}M_xSe ($M = V, Cr, Fe, Ni$) с малым содержанием примеси ($x \sim 0.001$ – 0.003). Во всех случаях нейтронографическое исследование проводили в тангенциальных направлениях перпендикулярно вектору рассеяния. Светлыми кружками и сплошными линиями представлены данные в сечении (110), темными кружками и пунктирными линиями – в сечении (100). Вертикальные шкалы на картинах нормированы по пиковой интенсивности структурного рефлекса, равной 100 ед. Как видно из представленных данных, пиковая интенсивность диффузного рассеяния составляет менее одного процента от интенсивности рефлекса, около которого оно наблюдается. Кривая I' на рис. 1в представляет положение диффузного вклада вдоль [100] для образца Zn_{0.9994}Cr_{0.0006}Se.

Представленные на рис. 1 данные диффузного рассеяния, отвечающие низким уровням легирования, достаточно подробно обсуждались в работах [18, 19, 21–24]. Поэтому в настоящей работе, располагая нормированными значениями диффузных максимумов, мы выделим следующие аспекты.

Наблюдаемые профили диффузного рассеяния в тангенциальных направлениях на картинах сканирования брэгговских рефлексов слабо легированных кристаллов халькогенидов цинка мало вероятно связаны с тепловыми колебаниями кристаллической решетки, поскольку на хороших кристаллах чистых двойных соединений цинк-халькоген, а также на этих же кристаллах, легированных марганцем, данный тип рассеяния не наблюдается [18]. Следовательно, обнаруженный диффузный вклад связан с ухудшением качества структуры на локальном уровне, а именно, является следствием рассеяния на областях беспорядочных сдвиговых атомных смещений [18, 19].

Диффузный вклад (рис. 1) во всех случаях удовлетворительно описывается единственной функцией Гаусса, параметры которой для одного и того же образца проявляют зависимость от направления сканирования, что позволяет говорить о разной роли типов атомных смещений в формировании дестабилизированного структурного состояния или выявлении типов деформации. Для типов атомных смещений, как показано на рис. 1, определяются направления сдвига и направления

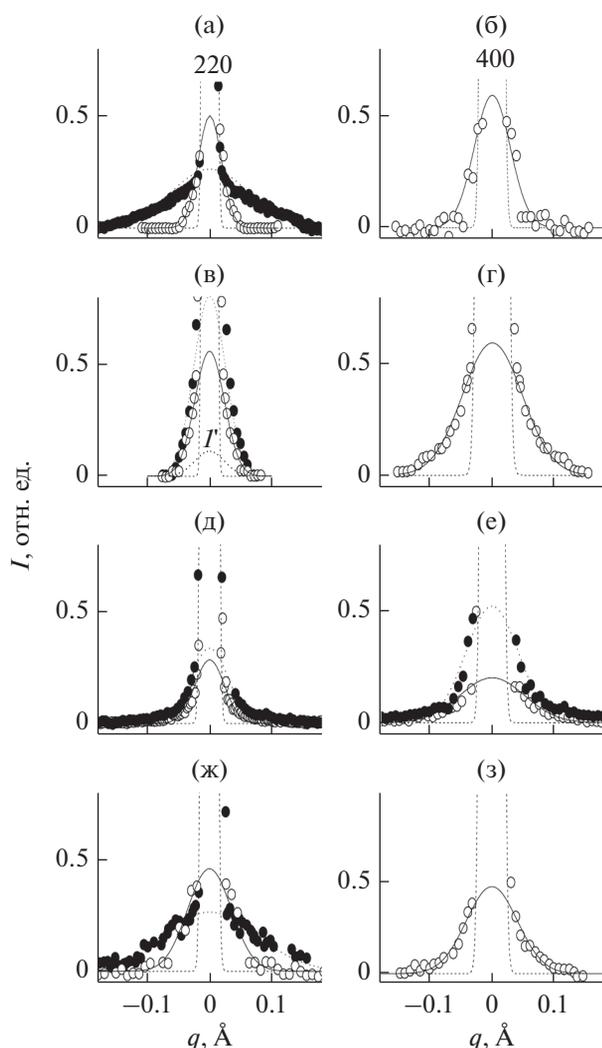


Рис. 1. Картины рассеяния нейтронов при 300 К в окрестности брэгговских рефлексов, измеренные в тангенциальных направлениях на слабо легированных кристаллах: $Zn_{0.9982}V_{0.0018}Se$ (а, б), $Zn_{0.9971}Cr_{0.0029}Se$ (в, г), $Zn_{0.999}Fe_{0.001}Se$ (д, е), $Zn_{0.9975}Ni_{0.0025}Se$ (ж, з). Мелкий пунктир – профили основания брэгговских рефлексов. Направления сканирования: (022) вдоль $[100]$ – светлые кружки и (220) вдоль $[1\bar{1}0]$ – темные кружки (а, в, д, ж); (400) вдоль $[011]$ – светлые кружки и (400) вдоль $[010]$ – темные кружки (б, г, е, з).

поляризации. В зависимости от типов смещений набор корреляционных длин L для всех исследованных образцов, вычисленный из данных полуширин диффузного вклада по известной формуле:

$$L = 2\pi/\Delta q, \quad (1)$$

где Δq – истинная полуширина диффузного вклада [18, 25–27], позволяет утверждать, что поврежденные области структуры являются наноразмерными образованиями эллипсоидальной формы. В табл. 1 представлены обобщенные характеристики поврежденных нанобластей структуры.

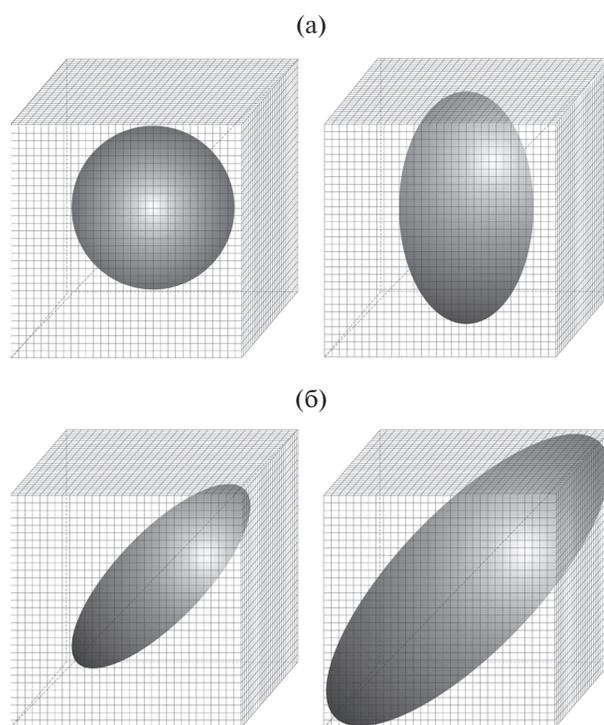


Рис. 2. Иллюстрация к существованию неоднородно деформированных областей в кубической решетке кристалла $ZnSe$, легированного малым количеством $3d$ -примеси с сильным дестабилизирующим влиянием. Форма усредненной нанобласти и изменение ее пространственной топологии с температурами 300 К (слева) и 120 К (справа): а – при легировании Cr, Fe; б – при легировании V, Ni. Клеточка куба, содержащего эллипсоидальную неоднородность, соответствует одной кубической элементарной ячейке.

С понижением температуры неоднородно деформированные эллипсоиды разрастаются и ориентируются вдоль кристаллографических направлений, указывая на два типа искажений в зависимости от вида атомов легируемой примеси: тетрагональный (при легировании ионами Fe, Cr) и тригональный (в случае примеси V, Ni), как схематически проиллюстрировано на рис. 2. Заметим, что тригональный тип деформации для ионов ванадия и никеля проявляется уже при комнатной температуре.

Примечательно, что нейтронографически выявленные типы искажений коррелируют с типами ян-теллеровских ионов. Дальнейшее воздействие возмущений, с одной стороны, обусловленное изначальной нестабильностью исходной структуры, с другой стороны, обуславливающее ее дестабилизацию посредством “электронного” вида деформации в пределах нанобъемов [18], проясняет появление низкотемпературных аномалий в поведении характеристик распространения ультразвуковых волн вдоль высоко симметричных кристаллографических направлений в исследован-

Таблица 1. Размеры структурной неоднородности L (нм) для разных типов сдвиговых смещений и доминирующий тип деформации в соединениях $Zn_{1-x}M_xSe$

Примесь, $M _x$	Типы смещений: [направление поляризации] (направление сканирования)						Тип деформации
	[110] $\langle 1 \bar{1} 0 \rangle$		[100] $\langle 011 \rangle$		[011] $\langle 100 \rangle$		
	$T = 300$ К	$T = 120$ К	$T = 300$ К	$T = 120$ К	$T = 300$ К	$T = 120$ К	
$V _{0.0018}, Ni _{0.0025}$	2.5–3.5	5.0–6.0	5.0–8.5	10.5–11.0	11.5–12.5	15–16	Тригональный
$Cr _{0.0029}, Fe _{0.0010}$	10–12	25–60 и выше	4–5	7–10	11–12	15–17	Тетрагональный

ных кристаллах [15]. Особо следует подчеркнуть, что при легировании кристаллов $ZnS(Se)$ малым количеством ионов кобальта, не являющихся янтеллеровскими в тетраэдрическом кубическом поле, при нейтронографическом исследовании неоднородно-деформированные нанобласти наблюдаются как квазисферические и подавляются при понижении температуры [23].

Параметры функций описания диффузного рассеяния зависят от вида атомов примеси [18, 19]. При этом на хром-содержащих кристаллах селенида цинка даже при низких уровнях легирования была обнаружена зависимость высоты диффузного максимума от количества примеси [19], кривая I' на рис. 1в иллюстрирует положение диффузного вклада для образца с еще более низким уровнем легирования. Как отмечалось в работе [18] и как следует из представленных на рис. 1 данных, величины максимумов диффузного рассеяния допускают сравнение интенсивности дестабилизирующих влияний в зависимости от вида атомов примеси и (очевидно) состава матрицы легирования. Так, согласно данным рис. 1, в селениде цинка при комнатной температуре наибольшие амплитуды смещений ионов с поляризацией вдоль [110] индуцирует присутствие ионов хрома, тогда как доминирование поляризации вдоль [100] поддерживается дестабилизацией, привносимой примесью ванадия.

В случае сильно легированных кристаллов диффузный вклад в рассеяние в окрестности брэгговских рефлексов, по которому мы судим о сформированных наноразмерных искажениях структуры, в сравнении со случаем слабого легирования, существенно увеличивается. На рис. 3 представлены результаты, полученные на кристаллах $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$, $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$, $Zn_{0.99}V_{0.01}Se$ при нормальных условиях, нормированные так же, как и на рис. 1. Диффузный вклад на рис. 3 описывается суммой двух функций Гаусса. Физический смысл полученного описания заключается в проявлении сосуществования двух типов дефор-

мированных микрообластей в исследуемой кристаллической решетке:

1. Первый тип – одиночные изолированные неоднородно искаженные микрообласти кристаллической структуры, общее количество которых должно быть мало в объеме образца (на рис. 3 ему соответствуют кривые 1, с наибольшей полушириной в описании рассеяния).

2. Второго типа – микрообласти, сформированные перекрытием нескольких областей первого типа (на рис. 3 ему соответствуют кривые 2, с существенно меньшей полушириной по сравнению с кривыми 1).

Как следует из сопоставления данных рис. 1, 3, с повышением уровня легирования зависимость характеристик диффузного профиля от типов атомных смещений пропадает, проявляется зависимость только от расположения векторов поляризации вдоль высоко симметричных кристаллографических направлений. Полученный результат систематизирован нами в виде описательной статистики, представленной в работе [28]. Отметим, что даже при нормальных условиях протяженность нанобластей первого типа отвечает по порядку величины протяженности “коротких”, а протяженность нанобластей второго типа – размерности “длинных” осей эллипсоидальных областей повреждений структуры в случае слабого легирования. Таким образом, с приближением уровня легирования привносящих электронный вид деформации $3d$ -ионов к их естественному пределу растворимости в полупроводниковой матрице, беспорядок среди атомных смещений усиливается, а выявленную зависимость характеристик диффузного рассеяния следует рассматривать как степень повреждения кристаллографических плоскостей.

Представленные данные указывают также на чувствительность описательной статистики к химическому составу полупроводниковой матрицы и к виду атомов легирующей примеси. Так, для кристалла сульфида цинка, легированного никелем, зависимость пиковой интенсивности диф-

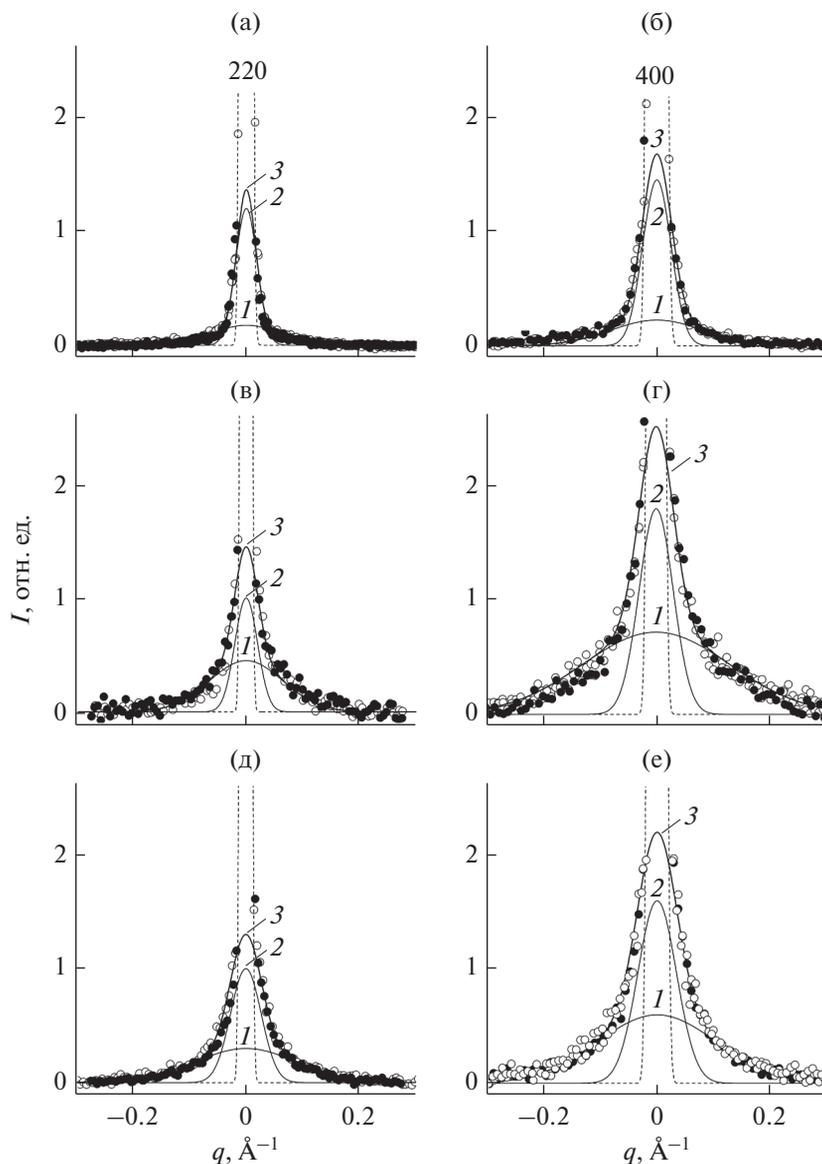


Рис. 3. Картины рассеяния нейтронов при 300 К в окрестности брэгговских рефлексов, измеренные в тангенциальных направлениях на сильно легированных кристаллах: $Zn_{0,9}Ni_{0,1}S$ (а, б), $Zn_{0,95}Fe_{0,05}Se$ (в, г), $Zn_{0,99}V_{0,01}Se$ (д, е). Мелкий пунктир – профили основания брэгговских рефлексов. Направления сканирования: (022) вдоль [100] – светлые кружки и (220) вдоль [100] – темные кружки (а, в, д); (400) вдоль [011] – светлые кружки и (400) вдоль [100] – темные кружки (б, г, е). Кривые 1 и 2 – компоненты, моделирующие профиль диффузного рассеяния 3.

фузного вклада от симметричной принадлежности отражающей плоскости выражена слабее. Превышение корреляционных длин для кристалла $Zn_{0,9}Ni_{0,1}S$ по отношению к “типам” неоднородностей, как и в случае кристалла $ZnSe$, легированного железом, составляет примерно трех-, четырехкратную величину, тогда как в случае с ванадием это превышение ближе к двухкратному. Результаты, представленные на рис. 1, 3 позволяют сравнить структурные состояния объемных кристаллов халькогенидов цинка в случаях слабого легирования и с приближением обсуждаемого

вида примеси к естественному пределу растворимости. В последнем случае, зависимость проявлений дестабилизирующих влияний от вида легирующих атомов и состава матрицы на картинах диффузного рассеяния типа приведенных на рис. 3, приобретает более упрощенный статистический характер.

Вместе с тем, наблюдать диффузное рассеяние нейтронов на кристаллах халькогенидов цинка, высоко легированных примесью с сильным дестабилизирующим влиянием, оказывается достаточно сложной задачей (в сравнении со случаем

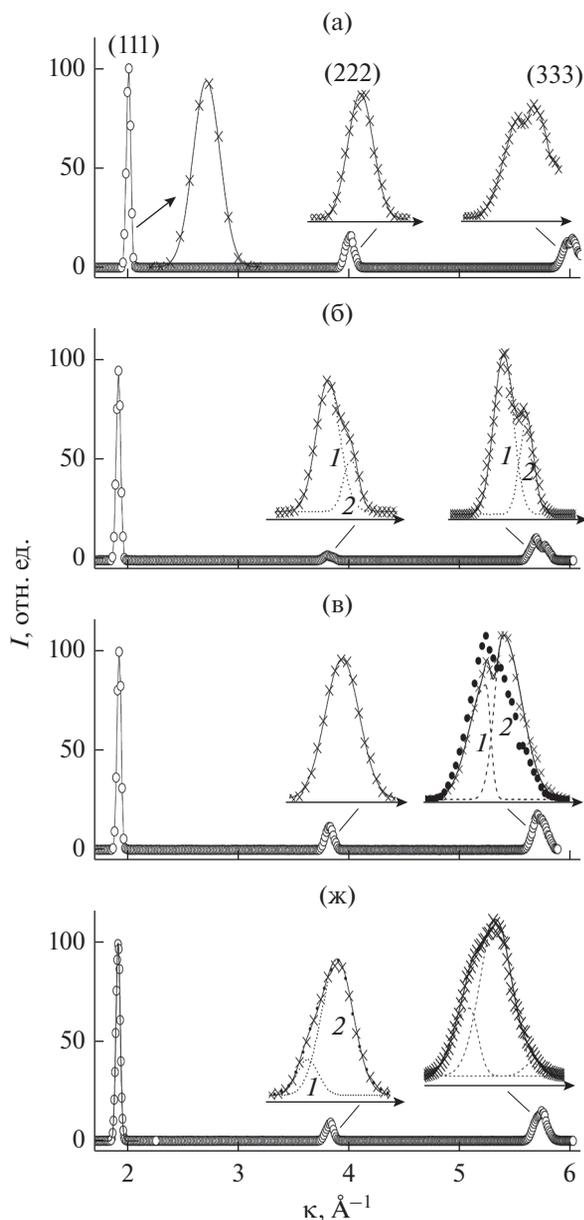


Рис. 4. Картины нейтронной дифракции сильно легированных кристаллов халькогенидов цинка, измеренные при 300 К относительно узлов 111 обратной решетки в радиальных направлениях: $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ (а), $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$ (б), $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$ (в), $Zn_{0.85}Co_{0.15}Se$ (г). На вставках пунктиром показаны компоненты, моделирующие профиль брэгговского рефлекса в увеличенном масштабе (сплошные кривые – результат описания профиля).

слабого легирования). Как правило, этому мешает существенное проявление блочности. В частности, на кристаллах систем $Zn_{1-x}V_xSe$ и $Zn_{1-x}Co_xSe$ с содержанием легирующей добавки, начиная со значения $x = 0.05$ и выше, в подавляющем большинстве случаев мы не смогли корректно оценить корреляционные длины, характеризующие

“одиночные” неоднородные области. На кристалле $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$ мы смогли обработать данные только для предполагаемой поляризации смещений вдоль $\langle 110 \rangle$ [29].

При сканировании узлов обратной решетки вдоль радиальных направлений, профили рефлексов, значительно легированных $3d$ -ионами полупроводниковых кристаллов, показывают аномальные формы. Учитывая описанные выше данные диффузного рассеяния (из самых общих соображений), полученный результат указывает на неоднородно-деформированное состояние, не равное нулю при усреднении в макрообъемах.

На рис. 4 приведены примеры картин рассеяния сильно легированных кристаллов $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$, $Zn_{0.90}V_{0.10}Se$, $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$, $Zn_{0.85}Co_{0.15}Se$, полученные в радиальных направлениях относительно узла (111). Действительно, аномальная форма профиля задается появлением компонент или расщеплением рефлекса. Следующие его характеристики:

1) корреляции между усилением эффекта в дальних углах и функцией разрешающей способности,

2) независимость параметров расщепления от комплекса симметрично эквивалентных кристаллографических плоскостей,

3) постоянство разности положений компонент в пересчете на межплоскостные расстояния (относительная деформация) для отражений от одной плоскости в пределах ошибки эксперимента,

4) очень высокие величины относительной деформации, отвечающие разрушению не легированного кристалла,

указывают на деформированное состояние, которое существенно неоднородно на микро- и макроуровне. В случае, когда определена наибольшая компонента расщепления, разные возможности расположения относительно нее “меньших” компонент для разных отражений при однотипности результатов для рефлексов, соответствующих эквивалентным узлам, говорит о том, что деформированное состояние сформировано на базе коррелированных атомных смещений.

Как следует из приведенного примера на рис. 4, характерные аномалии на дифракционных картинах кристаллов селенида цинка выражены сильнее, чем на картинах рассеяния от образцов легированного сульфида. В последнем случае картины нейтронного рассеяния трудно обрабатывать из-за меньшего параметра элементарной ячейки и недостаточной яркости эффекта (с сильной тенденцией к проявлению в дальних углах).

Как правило, для изученных в настоящей работе сильно легированных кристаллов халькогенидов цинка профили рефлексов, находящихся в

обратном пространстве в области наилучшего разрешения дифрактометра – это (111), (200), (311) и даже (в некоторых случаях) (222) – в радиальных направлениях, описываются единственной функцией Гаусса. Проявление деформационных эффектов наблюдается в более “дальних” углах, обычно начиная с отражений от плоскостей {220}. При этом описание расщепления профилей брэгговских пиков может потребовать введения соизмеримых по величине компонент и/или асимметричных компонент.

Измеренные аномальные формы профилей рефлексов кристаллов халькогенидов цинка во всех случаях нам удалось представить суммой компонент и, подразумевая в полученном разложении отражение тенденций к изменениям соответствующих межплоскостных расстояний, из данных положений центров тяжести пика и его компонент мы получили “дифракционные значения” деформаций, используя закон Вульфа–Брэгга. Для оценок параметров, характеризующих измеренные профили (положений центров тяжести профилей и моделирующих их компонент, интегральной интенсивности и пр.), использовались инструменты программы Winplot версии 2011 [30], универсальные для работы с дифрактограммами. Результаты анализа деформированного состояния из дифракционных данных для исследованных в настоящей работе сильно легированных кристаллов приведены в табл. 2.

В первую очередь, обращает внимание поведение значений параметра a , характеризующих в нашем эксперименте аномально высокой величиной относительной ошибки для всех исследованных кристаллов. Во всех случаях эти значения несколько выше значений 5.406 и 5.669 Å, вошедших в дифрактометрические стандарты для ZnS и ZnSe соответственно. Повышенные параметры элементарной ячейки и высокая величина ошибки в их определении в рамках нашего эксперимента могут быть связаны только с дестабилизированными состояниями структуры.

В рамках настоящего исследования наиболее информативными оказались результаты, полученные на серии кристаллов с ванадием. По мере уменьшения межплоскостного расстояния для кристаллов $Zn_{1-x}V_xSe$ в ряду $x = 0.01, 0.05, 0.10$ пиковые интенсивности одноименных отражений ослабевают, при этом уширение пиков усиливается. Обнаруженная корреляция однозначно указывает на усиление дестабилизации структуры с увеличением содержания примеси. Модули относительных деформаций, полученные в рамках нашего упрощенного анализа для кристаллов с ванадием, лежат в пределах 0.5–1.6%. Нерегулярность проявления признаков “растяжения” и

“сжатия” от образца к образцу с разным количеством легируемой примеси указывает на поливариантность результирующего деформационного поля. Из последней колонки табл. 2 обнаруживается слабо выраженная тенденция к повышению характеристик деформации из дифракционных данных с ростом концентрации примеси: среднее значение для кристалла с содержанием ванадия 0.01 – 0.9%, для 0.05 – 1.1%, для 0.10 – 1.3%.

На картинах рассеяния сильно легированных кристаллов проявляются признаки длинноволновых модулированных сверхструктур. Если ранее на кристалле $Zn_{1-x}Cr_xSe$ ($x \approx 0.045$) указание на установление длинноволновой сверхструктуры наблюдалось вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ [24], то в настоящей работе признаки длинноволновых модуляций обнаружены на кристаллах $Zn_{0.95}V_{0.05}Se$ и $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$ в направлениях $\langle 100 \rangle$, а на кристалле $Zn_{0.85}Co_{0.15}Se$ – вдоль направлений $\langle 111 \rangle$. Причем на проявления когерентных эффектов от длинноволновых деформаций на картинах рассеяния накладываются признаки результирующего неоднородного поля микродеформаций.

Изначально поводом к определению структурного состояния сильно легированных кристаллов как предпереходного (подразумевая переход из кубической фазы в гексагональную как наиболее вероятный) послужили дополнительные когерентные эффекты рассеяния [29]. На рис. 5 приведены примеры картин рассеяния кристаллами $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$, $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$, $Zn_{0.95}V_{0.05}Se$, $Zn_{0.90}V_{0.10}Se$. В сечении обратной решетки плоскостью $(0\bar{1}1)$ наиболее ярким дополнительным отражениям отвечает систематика с волновым вектором

$$\mathbf{k} = (1/3 \ 1/3 \ 1/3) \times 2\pi/a, \quad (2)$$

где a – параметр кубической элементарной ячейки.

Появление систематических узлов с индексами “1/3” вполне может отвечать формированию сверхструктуры смещения дисторсионного типа, которая, с симметричной точки зрения, является “промежуточной” в реконструктивном фазовом переходе. Именно максимально сходная картина наблюдается в системе поликристаллов ZnO–NiO при замещении атомов никеля атомами цинка. Рентген-дифракционные исследования, проведенные на образцах названной системы, с использованием в том числе и синхротрона выявляют признаки сверхструктуры смещения с волновыми векторами $\mathbf{k} = (1/3 \ 1/3 \ 1/3) \times 2\pi/a$ и $\mathbf{k} = (1/6 \ 1/6 \ 1/6) \times 2\pi/a$ [31].

На рис. 6 приведены схемы сечения обратной решетки плоскостью $(1\bar{1}0)$, из которых легко установить, что дополнительные узлы с индексами “1/3” принадлежат к так называемым “повер-

Таблица 2. Характеризация неоднородно-деформированного состояния из нейтрон-дифракционных данных (измеренных в продольных направлениях структурных брэгговских рефлексов) в сильно легированных кристаллах $Zn_{1-x}M_xSe$ (S) (выборочно)

Кристалл	Содержание примеси, x	Параметр ячейки* a , Å	Рефлекс	Полуширина $Fwhm$, Å ⁻¹	Межплоскостное расстояние** d , Å	Компоненты расщепления***	Вклад в интегральную интенсивность $I_{i,j} : I_{i,полн}$, %	Соответствие межплоскостному расстоянию d_i , Å	Относительная деформация ϵ , %	
$Zn_{1-x}Ni_xS$	0.10	5.430 ± 0.003	(111)	0.047	3.126					
			(200)	0.050	2.713					
			(220)	0.055	1.922					
			(222)	0.088	1.567					
			(400)	0.100	1.361	1, слева 2, справа	10 90	1.342 1.364	-1.6	
	0.01	5.687 ± 0.010	(111)	0.042	3.273					
			(200)	0.047	2.835					
			(222)	0.081	1.641					
			(400)	0.100	1.422	1, слева 2, справа	85 15	1.419 1.440	1.2	
			(331)	0.118	1.307	1, слева 2, справа	10 90	1.290 1.308	-1.3	
			(422)	0.133	1.162	1, слева 2, справа	~50 ~50	1.155 1.170	-0.6 0.7	
			(333)	0.143	1.099	1, слева 2, справа	20 80	1.093 1.101	-0.6	
			(111)	0.042	3.278					
			(200)	0.047	2.845					
			(222)	0.075	1.641	1, слева 2, справа	1.638 1.662	85 15	1.3	
			(331)	0.107	1.307	1, слева 2, справа	1.306 1.316	87 13	0.8	
			(422)	0.115	1.162	1, слева 2, справа	1.160 1.170	80 20	0.9	
(333)	0.152	1.093	1, слева 2, справа	1.091 1.104	80 20	1.2				
$Zn_{1-x}V_xSe$	0.05	5.686 ± 0.006	(111)	0.042	3.278					
			(200)	0.047	2.845					
			(222)	0.075	1.641	1, слева 2, справа	1.638 1.662	85 15	1.3	
			(331)	0.107	1.307	1, слева 2, справа	1.306 1.316	87 13	0.8	
			(422)	0.115	1.162	1, слева 2, справа	1.160 1.170	80 20	0.9	
			(333)	0.152	1.093	1, слева 2, справа	1.091 1.104	80 20	1.2	
			(111)	0.045	3.263					
			(200)	0.052	2.847					
			(220)	0.069	2.012					
			(022)	0.075	2.007	1, слева 2, справа	1.978 2.010	8 92	-1.5	
	0.10	5.691 ± 0.012	($2\bar{2}0$)	0.061	2.014	1, слева 2, справа	2.012 2.041	91 9	1.3	
			(222)	0.106	1.641	1, слева 2, справа	1.621 1.647	22 78	-1.2	
			(400)	0.093	1.428	1, слева 2, справа	1.405 1.430	10 90	-1.6	
			(333)	0.167	1.097	1, слева 2, справа	1.084 1.102	30 70	-1.2	

Таблица 2. Окончание

Кристалл	Содержание примеси, x	Параметр ячейки* a , Å	Рефлекс	Полуширина F_{whm} , Å ⁻¹	Межплоскостное расстояние** d , Å	Компоненты расщепления***	Вклад в интегральную интенсивность $I_{1,i} : I_{1,полн}$, %	Соответствие межплоскостному расстоянию d_i , Å	Относительная деформация ϵ , %
Zn _{1-x} Fe _x Se	0.05	5.691 ± 0.003	(111)	0.045	3.276				
			(200)	0.050	2.840				
			(220)	0.055	2.013	1, слева	2.010	90	
			(422)	0.130	1.167	2, справа	2.035	10	1.4
			(333)	0.136	1.096	1, слева	1.150	15	-1.5
			($\bar{3}33$)	0.135	1.096	2, справа	1.170	85	
								1.090	65
Zn _{1-x} Co _x Se	0.15	5.680 ± 0.002	(111)	0.043	3.272				
			(200)	0.047	2.843				
			(220)	0.068	2.007				
			(222)	0.093	1.641				
			($\bar{2}22$)	0.080	1.641	1, слева	1.637	80	
			(400)	0.096	1.421	2, справа	1.659	20	1.3
			(333)	0.153	1.094	1, слева	1.419	90	1.4
					1.439	10	1.4		
					1.091	80			
					1.108	20	1.5		

Примечания: * Параметр кубической элементарной ячейки a вычислялся из данных всех измеренных рефлексов. ** Значения межплоскостных расстояний вычислялись из данных положений центров тяжести рефлексов. *** Приведены случаи, в которых расщепление определяется только двумя компонентами (1 – слева, 2 – справа, в соответствии с тем, как показано на вставках рис. 4, б, в, г).

нутым” решеткам, составляющим с основной решеткой “кубический” угол 109.47°. Их проявление на картинах от исследованных в настоящей работе кристаллов (согласно литературным данным) может иметь тройственную природу: как следствие двойникования [27, 32], политипии [33] и, наконец, сверхструктура в результате коррелированных атомных смещений [34]. Следовательно, узлы, образующие повернутые взаимопроницающие решетки, не являются “чисто” сверхструктурными.

Наблюдаемые эффекты изучены нами наиболее полно на серии кристаллов селенида цинка с ванадием. Для кристалла с содержанием ванадия 0.01 проявляется одна повернутая подрешетка (обозначенная 1 на рис. 6а); с дальнейшим повышением примеси появляется вторая подрешетка (обозначенная 2 на рис. 6а), для кристалла с со-

держанием 0.05 интенсивность задающих ее рефлексов слабее интенсивности рефлексов первой примерно на порядок.

При одной подрешетке результирующий узловой узор описывает проекция гексагональной элементарной ячейки, как показано на рисунке 6а. При содержании ванадия 0.10, когда расщепленные дополнительные узлы (явный признак тенденции к понижению симметрии) задают две повернутые подрешетки, для описания картины физически правильным видится базис тригональной системы (рис. 6б). В целом, представленные уточненные проекции обратной решетки указывают на субструктуры.

Чтобы прояснить природу наблюдаемых дополнительных отражений, на кристалле с содержанием ванадия 0.05 мы провели подробные нейтронографические исследования структурных ре-

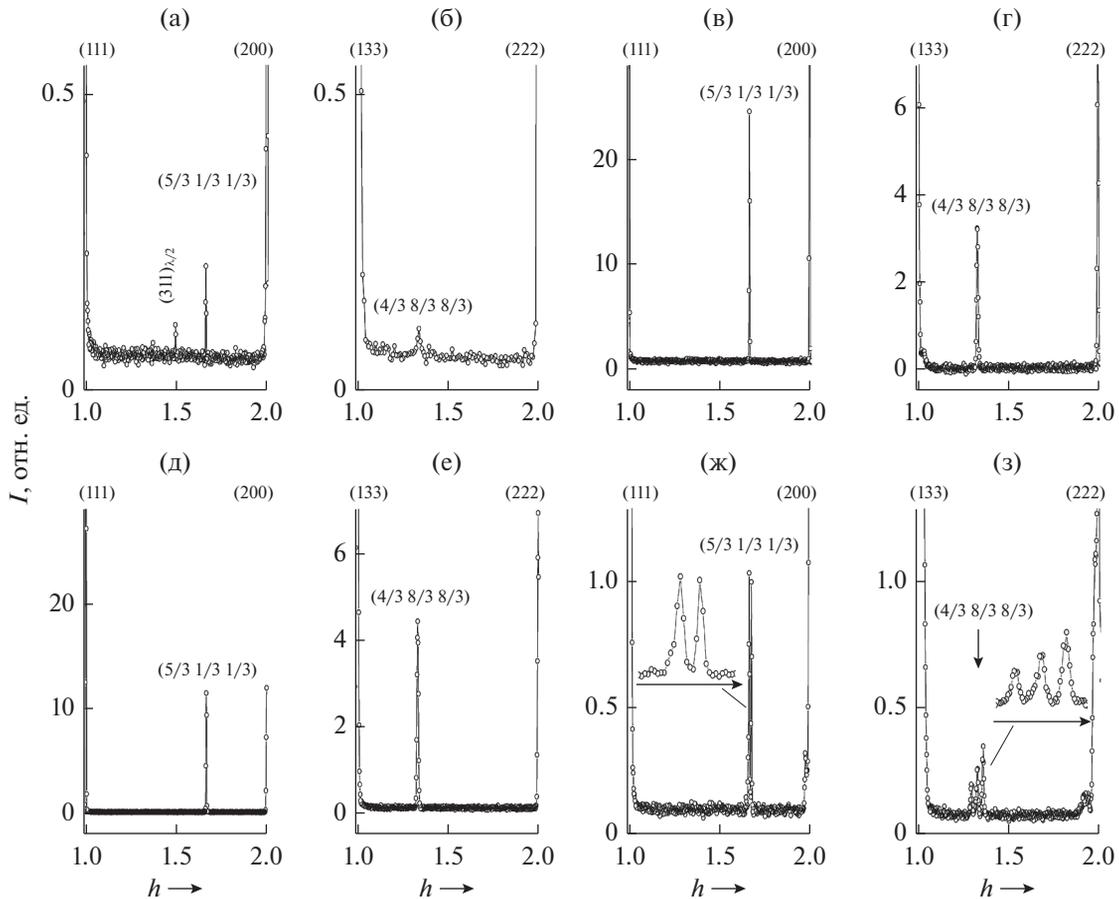


Рис. 5. Картины нейтронной дифракции кубических кристаллов $Zn_{0.9}Ni_{0.1}S$ (а, б), $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$ (в, г), $Zn_{0.95}V_{0.05}Se$ (д, е), $Zn_{0.9}V_{0.1}Se$ (ж, з) в сечении обратной решетки плоскостью $(0\bar{1}1)$ при 300 К, измеренные вдоль направлений $\langle 111 \rangle$: а, в, д, ж – между рефлексами (111) и (200); б, г, е, з – между рефлексами (133) и (222). На вставках панелей ж, з приведены картины дополнительных отражений систематики $(1/3\ 1/3\ 1/3) 2\pi/a$ в увеличенном масштабе.

флексов и ярких дополнительных отражений, определяющих одну из повернутых решеток. Как видно из представленных штрих-диаграмм на рис. 7, соотношения пиковых интенсивностей на качественном уровне идентичны. Следовательно, происхождение рассматриваемой повернутой решетки, в основном, обуславливает двойникование.

Как видно из рис. 7, содержащего данные сравнения интенсивностей основной решетки и повернутой подрешетки I кристалла $Zn_{0.95}V_{0.05}Se$, наиболее чувствительными к различиям оказываются наборы интегральной интенсивности нормированных значений. Эти обнаруженные отличия прямо указывают на сверхструктурный вклад в подрешетку. Вместе с тем, названный вклад (как следует из данных рис. 7) весьма мал. В общих терминах, принятых для описания фазовых превращений в кристаллических твердых телах, представленные данные указывают на переходы

из ГЦК-решетки по 8-ми лучевой не-лифшицевской звезде волнового вектора

$$\mathbf{k}_5 = \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) = (2\mu\pi/a, 2\mu\pi/a, 2\mu\pi/a), \quad (3)$$

где $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ – базисные векторы обратной решетки, а $\mu \approx 1/3$ [35].

Наиболее наглядной иллюстрацией того, что локальные неоднородные деформации структуры, с повышением количества примеси ведущие к установлению результирующего неоднородного деформационного поля в легированных $3d$ -ионами кристаллах халькогенидов цинка, связаны с формированием структурного состояния, предшествующего концентрационному фазовому переходу ГЦК–ГПУ, являются данные, полученные нами на кристалле $Zn_{0.95}Fe_{0.05}Se$. Как видно из вставки (рис. 4в), расщепление отражений от плоскостей $\{111\}$ в дальних углах относительно взаимного расположения большей и меньшей компонент проявляется двойко. Описание ре-

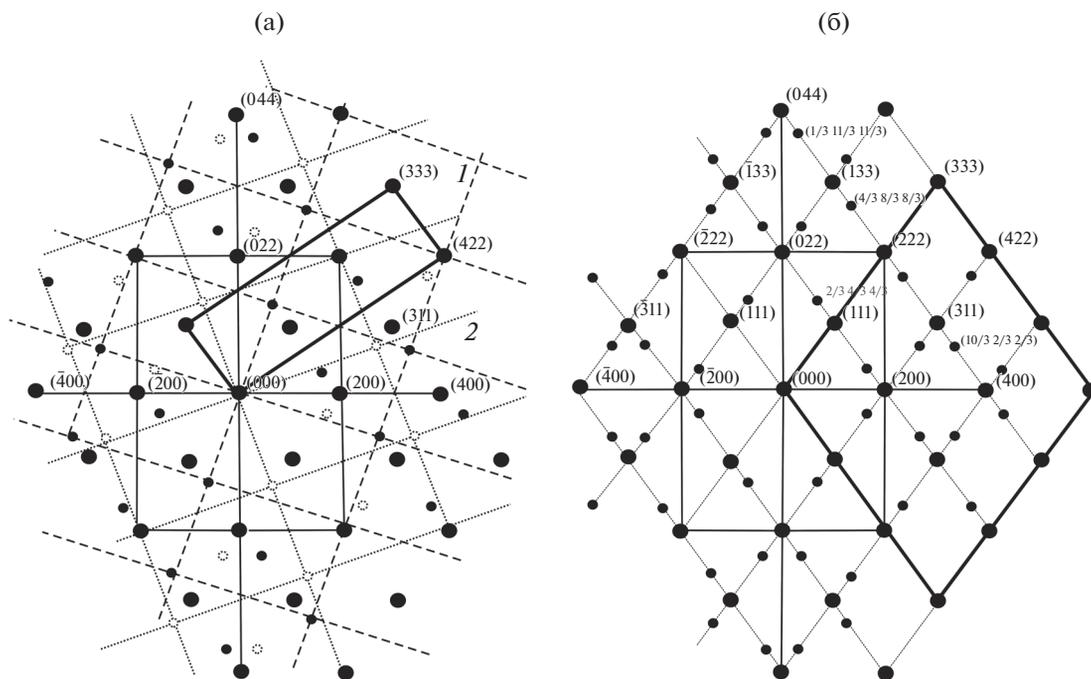


Рис. 6. Картины обратной решетки ГЦК высоко легированных монокристаллов $Zn_{1-x}V_xSe$ ($a - x = 0.01$ и 0.05 , $b - x = 0.10$) в сечении плоскостью $(0 \bar{1} 1)$, уточненные в результате нейтронографического эксперимента. Крупные темные кружки – основные узлы. Более мелкие кружки – сверхструктурные узлы с волновыми векторами $k = (1/3 \ 1/3 \ 1/3) 2\pi/a$. 1 и 2 – повернутые решетки; жирными линиями проведены результирующие элементарные ячейки (a – в случае проявления только одной подрешетки 1 в структуре кристалла с $x = 0.01$). Более тонкие эффекты (расщепления, узлы длинноволновых модулированных структур) из соображений наглядности опущены.

флекса (333) в одном случае указывает на “сжатие”, тогда как анализ отражения от “антиполярной” плоскости $(\bar{3} \ 3 \ 3)$, в другом случае, показывает признаки “растяжения”. При этом повышенное значение параметра a кубической элементарной ячейки позволяет утверждать, что выявленные признаки относительной деформации разного характера отражают тенденцию к структурной перестройке при уже имеющихся неоднородных искажениях структуры, статистически увеличивающих объем элементарной ячейки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе проведено нейтронографическое исследование полупроводниковых кристаллов халькогенидов цинка, разбавленных $3d$ -ионами в широком диапазоне концентраций примеси, приводящей к сильному дестабилизирующему влиянию в исходную решетку матрицы легирования. Впервые наиболее полно показана картина формирования повреждений реальной структуры исследованных объектов от наноразмерных областей неоднородных атомных смещений при низком уровне легирования до макропроявлений результирующего поля микродефор-

маций с приближением содержания примеси к естественному пределу растворимости. Результирующее поле деформаций в кристаллах, сильно легированных ионами, приводящими к электронному виду деформации, неоднородно и поливариантно. Модули относительной деформации, оцененные из дифракционных данных, составляют порядка 1% и с увеличением содержания примеси показывают тенденцию к незначительному повышению.

Вне зависимости от того, преобладают ли в дифракционных характеристиках указания на “растяжение” или “сжатие”, выявленная статистика подчеркивает, что обобщенный анализ картин рассеяния, полученных на кристаллах с повышенным содержанием примеси, дает информацию не о “собственном” деформирующем влиянии легированных ионов, а характеризует увеличение объема, связанного с множественными повреждениями структуры.

Субструктуры, проявляющиеся через взаимопроникающие повернутые подрешетки в состоянии, определяемом как предшествование концентрационному фазовому переходу ГЦК–ГПУ, подразумевают тенденции к понижению симметрии: от кубического мотива к гексагональному и даже

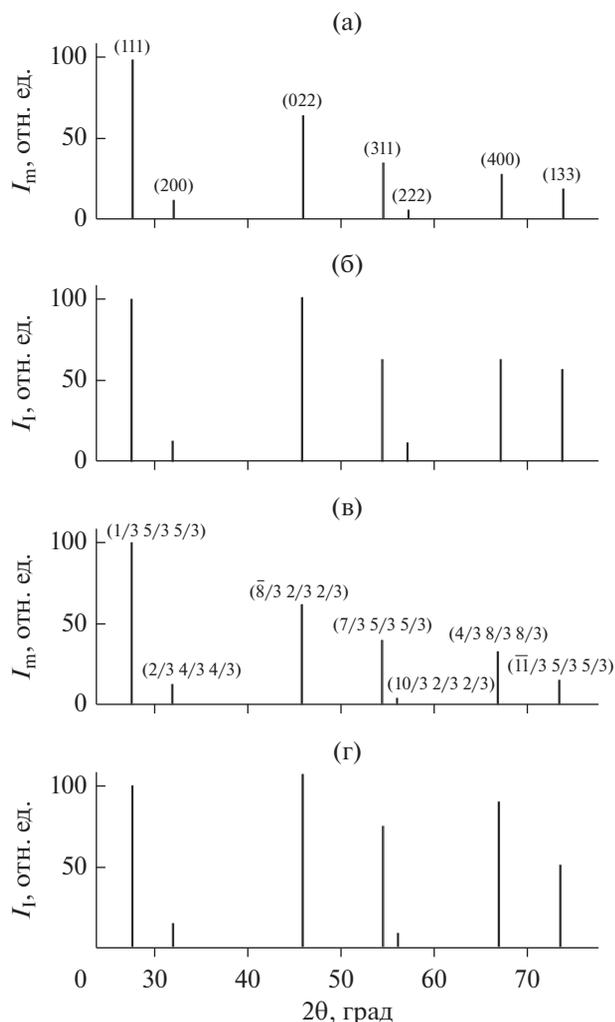


Рис. 7. Штрих-диаграммы, характеризующие интенсивности нейтрон-дифракционных отражений основной решетки (а, б) и повернутой подрешетки 1 (в, г) – максимальные I_m (а, в) и интегральные I_I (б, г) – в плоскости $(0 \ 1 \ 1)$ кристалла $Zn_{0.95}V_{0.05}Se$.

тригональному. При этом в предпереходное состояние, которое должно реализовываться через формирование промежуточной сверхструктуры дисторсионного типа, вовлечены эффекты, обусловленные изначальной нестабильностью исходной структуры.

БЛАГОДАРНОСТИ.

Работа выполнена с использованием УНУ “НМК ИФМ” в рамках государственного задания по теме “Поток” Г.р. АААА-А18-118020190112-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cibert J., Scalbert D.* // Spin Physics in Semiconductors. / Ed. Dyakonov M. Springer Series in Solid-State

Sciences. 2017. V. 157. P. 477.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-65436-2_14

2. *Mahmood Q., Yaseen M., Hassan M. et al.* // Chin. Phys. B. 2017. V. 26. № 9. P. 087803-1.
<https://doi.org/10.1088/1674-1056/26/8/087803>
3. *Tracy B.D.* Investigating Optoelectronic and Electronic Materials for Next Generation Semiconductor Devices: A Dis.... Doctor of Philosophy. Arisona State University, 2018. 115 p.
4. *Dietl T., Ohno H.* // Rev. Mod. Phys. 2014. V. 86. № 1. P. 187.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.86.187>
5. *Baruah J.M., Narayan J.* // Nonmagnetic and Magnetic Quantum Dots. / Ed. Stavrou V.N. IntechOpen, April 4th 2018. P. 187.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.73286>
6. *Горелик С.С., Дашевский М.Я.* Материаловедение полупроводников и диэлектриков: учебник для ВУЗов. М.: МИСИС, 2003. 480 с.
7. *Шаскольская М.П.* Кристаллография. М.: Высшая школа, 1984. 376 с.
8. *Yeh C.-Y., Lu Z.W., Froyen S. et al.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. № 16. P. 10086.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.10086>
9. *Barlow D.A.* // J. Cryst. Growth. 2017. V. 479. P. 93.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.09.012>
10. *Liu B., Li J., Yang W. et al.* // Small. 2017. V. 13. № 45. P. 1701998-1.
<https://doi.org/10.1002/smll.201701998>
11. *Логинов Ю.Ю., Браун П.Д., Дьюроуз К.* Закономерности образования структурных дефектов в полупроводниках A_2B_6 . М.: Логос, 2003. 304 с.
12. *Baranowski J.M., Noras J.M., Allen J.W.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1974. V. 7. № 24. P. 4529.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/7/24/016>
13. *Testelin C., Rigaux C., Mauger A. et al.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. № 4. P. 2183.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.2183>
14. *Kreissl J., Irmischer K., Peka P. et al.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. № 4. P. 1917.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.1917>
15. *Gudkov V., Lonchakov A., Sokolov V. et al.* // J. Korean Phys. Soc. 2008. V. 53. № 1. P. 63.
<https://doi.org/10.3938/jkps.53.63>
16. *Gudkov V.V., Bersuker I.B.* // Progress in Theoretical Chemistry and Physics. V. 23 / Ed. M. Atanasov. Springer Science + Business Media B.V. 2012. P. 143.
https://doi.org/10.1007/978-94-007-2384-9_7
17. *Weber W.* // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. № 10. P. 4789.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.4789>
18. *Дубинин С.Ф., Соколов В.И., Теплоухов С.Г. и др.* // ФТТ. 2006. Т. 48. № 12. С. 2151.
<https://doi.org/10.1134/S1063783406120067>
19. *Дубинин С.Ф., Соколов В.И., Теплоухов С.Г. и др.* // ФТТ. 2007. Т. 49. № 7. С. 1177.
<https://doi.org/10.1134/S1063783407070062>
20. *Урусов В.С., Еремин Н.Н.* Кристаллохимия. Краткий курс. Ч. 2. М.: Изд-во Московского университета, 2005. 125 с.

21. Соколов В.И., Дубинин С.Ф., Теплоухов С.Г. и др. // ФТТ. 2005. Т. 47. № 8. С. 1494. <https://doi.org/10.1134/1.2014513>
22. Максимов В.И., Дубинин С.Ф., Соколов В.И. и др. // ФТТ. 2012. Т. 54. № 7. С. 1260. <https://doi.org/10.1134/S1063783412070256>
23. Максимов В.И., Дубинин С.Ф., Пархоменко В.Д. // Поверхность. Рентгн., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 2. С. 9. <https://doi.org/10.1134/S1027451013010278>
24. Максимов В.И., Дубинин С.Ф., Суркова Т.П. и др. // ФТТ. 2013. Т. 55. № 10. С. 1912. <https://doi.org/10.1134/S1063783413100223>
25. Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Озеров Р.П. Нейтронография магнетиков. М.: Атомиздат, 1981. 194 с.
26. Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1983. 407 с.
27. Semiconductors and Semimetals. Vol. 25, Diluted Magnetic Semiconductors. / Eds. Furdyna J.K., Kosut J. Academic, New York, 1988, 413 p.
28. Максимова Е.Н., Максимов В.И., Суркова Т.П. // Письма о материалах. 2018. Т. 8. № 3. С. 358. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2018-3-358-363>
29. Максимов В.И., Дубинин С.Ф., Суркова Т.П. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 120. <https://doi.org/10.7868/S0023476116010124>
30. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. Winplotr, a Grafic Tool for Powder Diffraction. LLB, CEA-CNRS, France (2017). Available: <http://www.cdifx.univ-rennes1.fr/winplotr/winplotr.htm>
31. Максимов В.И., Дубинин С.Ф., Баранов А.Н. и др. // ФММ. 2013. Т. 114. № 9. С. 799. <https://doi.org/10.1134/S0031918X13060094>
32. Fleet M.E. // Am. Mineral. 1977. V. 62. № 5–6. P. 540.
33. Michalski E., Demianiuk M., Kaczmarek S. et al. // Acta Phys. Pol., A. 1980. V. 58. № 5. P. 711.
34. Дубинин С.Ф., Вологин В.Г., Сидоров С.К. и др. // ФММ. 1982. Т. 53. № 3. С. 465.
35. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. 368 с.

Evolution of the Non-Uniform Deformed State in the Structure of Zinc Chalcogenides Cubic Crystals Doped by 3d-Ions

V. I. Maksimov^{1,*}, E. N. Maksimova¹, T. P. Surkova¹, V. D. Parkhomenko¹

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

*e-mail: kokailo@rambler.ru

A detailed neutronographic research was performed to study real structure of the $Zn_{1-x}M_xSe$ (S) volume crystals of diluted magnetic semiconductors based on $M = V, Cr, Fe, Co, Ni$ 3d-impurities introducing strong destabilization influence in the initial lattices of pure zinc chalcogenides. The characteristics of resulting non-uniform deformation fields arising from atomic displacements are obtained from the profile analysis of the structure peaks measured along tangential and radial directions on the investigated crystals within $0.01 \leq x \leq 0.10$ of doping element content diapason. Systematic new formations of the additional sites $k = (1/3 \ 1/3 \ 1/3) 2\pi/a$ (k is the wave vector and a is cubic unit cell parameter) observed in the reciprocal lattice of the cubic structure are considered to be evidence of the pre-transition to the concentration fcc–hcp phase transformation implying the transitions from fcc-lattice by the 8-arm non-Lifshitz star of the wave vector $k_5 = \mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$, where $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ – reciprocal lattice vectors, $\mu \approx 1/3$.

Keywords: neutronography, diluted magnetic semiconductors, single crystals, 3d-ions, neutron diffuse scattering, micro strain, concentration phase transition.

УДК 538.958,544.653.1

ОДНОМЕРНЫЕ ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА ТИТАНА С ВЫСОКОЙ ДОБРОТНОСТЬЮ

© 2020 г. А. И. Садыков^a, С. Е. Кушнир^{a, b, *}, Н. А. Саполетова^{a, **}, К. С. Напольский^{a, b}

^aХимический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^bФакультет наук о материалах, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

*E-mail: kushnir@elch.chem.msu.ru

**E-mail: nsapoletova@gmail.com

Поступила в редакцию 04.03.2019 г.

После доработки 26.04.2019 г.

Принята к публикации 17.05.2019 г.

Анодный оксид титана является перспективным материалом для формирования фотонно-кристаллических структур ввиду его высокого показателя преломления, устойчивости в кислых средах и полупроводниковой проводимости. В настоящей работе были получены одномерные фотонные кристаллы путем анодирования титана в режиме треугольно-волновой модуляции напряжения в зависимости от плотности протекшего заряда. Исследована зависимость положения фотонной запрещенной зоны от заряда, затрачиваемого на один цикл анодирования. Коэффициент отражения в области фотонной запрещенной зоны полученных образцов достигает 70%. Учет химического растворения стенок пор в ходе анодного окисления и постепенное сокращение периода структуры вдоль толщины пленки позволили получить фотонные кристаллы на основе оксида титана с рекордным значением коэффициента добротности, равным 9.6.

Ключевые слова: фотонный кристалл, анодный оксид титана, анодирование, пористый материал, фотонная запрещенная зона, пленка, оптические свойства.

DOI: 10.31857/S1028096020010136

ВВЕДЕНИЕ

Фотонные кристаллы (ФК) на основе оксида титана являются перспективными материалами для практического применения в оптоэлектронике, сенсорике, фотовольтаике и фотокатализе [1–6]. Интерес к таким структурам обусловлен комбинацией аномальной дисперсии фотонных кристаллов и уникальных свойств оксида титана, таких как высокий показатель преломления ($n_{\text{TiO}_2} = 2.6$ для длины волны 600 нм [7]), высокая химическая стабильность, низкая токсичность, полупроводниковая проводимость и электрохромизм.

Фотонные кристаллы на основе пористых анодных пленок оксида титана получают путем периодического изменения условий анодирования, приводящих к периодическому изменению пористости (а значит, и эффективного показателя преломления) в направлении, перпендикулярном плоскости пленки [1, 8]. Недавно был разработан режим анодирования, позволяющий изменять напряжение анодирования в зависимости от плотности электрического заряда, $U(q)$ [6]. Ре-

жим $U(q)$ имеет преимущество относительно ранее использованных режимов анодирования (напряжение от времени $U(t)$ и плотность тока от времени $j(t)$), поскольку позволяет контролировать толщину слоев фотонного кристалла с высокой точностью благодаря *in situ* измерению заряда.

Однако, независимо от выбранного режима, пока на дне поры происходит анодирование, боковые стенки медленно растворяются в электролите. Химическое растворение стенок пор приводит к увеличению пористости и, в рамках модели эффективной среды, к уменьшению эффективного показателя преломления анодного оксида [9–11]. В результате химического растворения средняя пористость верхней части пленки оказывается выше, чем нижней части, из-за того, что верхняя часть находится в контакте с электролитом дольше, чем нижняя часть. Поэтому, несмотря на периодическое изменение пористой структуры по толщине пленки, длина оптического пути каждого периода (произведение среднего эффективного показателя преломления на период фотонного кристалла) возрастает от верхней

части пленки к нижней. Это приводит к уменьшению интенсивности и уширению максимума отражения, соответствующего фотонной запрещенной зоне (ФЗЗ) [12–14]. Следует отметить, что скорость химического растворения аморфного анодного оксида [15, 16] может изменяться со временем из-за неоднородного состава стенок пор [17], вызванного миграцией ионов в барьерном слое в процессе анодирования [18, 19].

По аналогии с оптическими микрорезонаторами, для характеристики ширины фотонной запрещенной зоны используют добротность [20–22]:

$$Q = \lambda_0 / \text{FWHM}, \quad (1)$$

где λ_0 – положение и FWHM – ширина на половине высоты спектрального максимума, соответствующего ФЗЗ.

Пористые фотонные кристаллы с узкими ФЗЗ и, следовательно, высокими значениями коэффициента добротности, перспективны для применения в качестве сенсоров [23]. Для увеличения добротности необходимо в первую очередь добиться неизменности длины оптического пути каждого периода пористой структуры по всей толщине пленки. Одним из способов достичь этого в условиях негативного влияния химического растворения является постепенное сокращение толщины периодов в пористой структуре по мере ее роста [12–14].

В настоящей работе при помощи режима анодирования $U(q)$ проведена оптимизация коэффициента сокращения толщины периодов в пористой структуре для получения фотонных кристаллов на основе анодного оксида титана с наибольшим значением добротности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения анодных пористых пленок оксида титана использовали титановые фольги марки ВТ 1-00 (толщина 0.3 мм) размером 15 × 15 мм. Перед анодированием титановые фольги подвергали электрохимической полировке в смеси, содержащей 15.6 М CH_3COOH и 1.0 М HClO_4 , при температуре 10–25°C. Полировку проводили в импульсном режиме: 40 В в течение 10 с, затем 60 В в течение 10 с, цикл повторяли 12 раз.

Все эксперименты проводили в двухэлектродной ячейке с титановым катодом, расстояние между электродами составляло 2 см. В качестве электролита использовали свежеприготовленный раствор, состоящий из 0.09 М NH_4F , 0.09 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и 1.2 М H_2O в этиленгликоле (99.7%), объемом 50 мл. В процессе анодирования электролит интенсивно перемешивали и его температуру поддерживали равной 30°C. Пло-

щадь анодирования каждого образца составляла 1.13 см². После завершения экспериментов образцы промывали этанолом и высушивали на воздухе.

Для получения фотонных кристаллов на основе анодного оксида титана анодирование проводили в режиме $U(q)$ с использованием треугольно-волновой формы профиля напряжения с уменьшающимся периодом. Треугольно-волновая форма профиля $U(q)$ позволяет сократить продолжительность анодирования по сравнению с синусоидальной формой, использовавшейся ранее [6], что в конечном итоге минимизирует эффект растравливания пор на конечную структуру материала. Плотность заряда, приходящуюся на i -й цикл (q_i), задавали по формуле:

$$q_i = q_0 k^{i-1}, \quad (2)$$

где q_0 – плотность заряда первого цикла, k – коэффициент сокращения, принимающий значения от 0.990 до 1.000. В процессе анодирования напряжение 60 раз циклически изменяли в диапазоне 40–70 В.

Морфологию пленок анодного оксида титана исследовали при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопов LEO Supra 50 VP и Carl Zeiss NVision 40, предварительно напыляя на образец слой хрома толщиной 7 нм. Для измерения спектров отражения (угол падения 8°, диапазон длин волн 400–2000 нм, шаг 2 нм, размер исследуемой области 2 × 2 мм) использовали спектрофотометр Perkin Elmer Lambda 950 с приставкой для измерения зеркального отражения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведены зависимости напряжения и плотности тока от плотности заряда ($U(q)$ и $j(q)$) в ходе анодирования. Видно, что форма профиля плотности тока схожа с профилем напряжения. При этом форма пор также наследует черты зависимостей $U(q)$ и $j(q)$: на микрофотографиях рассеянных пор (рис. 1б) заметна треугольно-волновая модуляция их диаметра. На рис. 1б также видно чередование светлых и темных полос, которые соответствуют слоям с меньшей и большей пористостью [6]. Согласно данным РЭМ, полученные пленки анодного оксида титана представляют собой массив нанотрубок, скрепленных в верхней (рис. 1в) и нижней (рис. 1г) частях пленки. Стоит отметить, что в ходе анодирования не происходит ветвления пор или увеличения числа трубок.

Спектры зеркального отражения образцов представлены на рис. 2. С увеличением плотности заряда, приходящегося на один цикл анодирования, ФЗЗ сдвигается вправо. При этом для

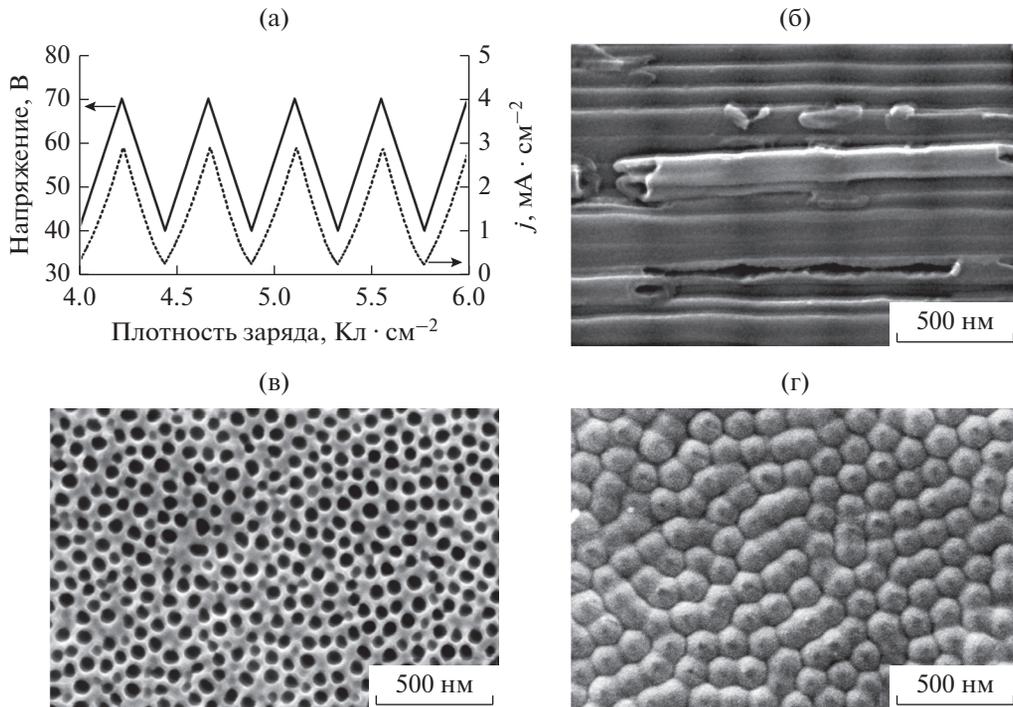


Рис. 1. Зависимости $U(q)$ и $j(q)$ в процессе анодирования (а) и морфология образца (б–г) фотонного кристалла с $q_0 = 0.444$ Кл · см⁻² и $k = 1$. РЭМ-изображения образца: б – поперечный скол (направление роста оксидной пленки – слева направо), в – верхняя сторона пленки, г – нижняя сторона пленки.

образца, полученного при минимальном значении плотности заряда на цикл, отражение в области ФЗЗ меньше, чем для остальных пленок, что может быть связано с увеличением интенсивности рассеяния при уменьшении длины волны излучения [24].

На рис. 3 приведены спектры отражения образцов, полученных с сокращением заряда, затрачиваемого на формирование одного периода структуры, по формуле (2). Введение коэффициента сокращения периода позволяет уменьшить ширину ФЗЗ при сохранении коэффициента зеркального отражения в области ФЗЗ на прежнем уровне. Наименьшая ширина ФЗЗ достигается для образца с $k = 0.993$. Добротность в этом случае составляет 9.6, что больше, чем для других фотонных кристаллов на основе анодного оксида титана [1, 3].

На рис. 4 показаны РЭМ-изображения скола образца с наибольшей добротностью. Видно, что внутренний диаметр трубок в верхней части пленки значительно больше, чем в нижней части. Учитывая неизменность внешнего диаметра нанотрубок, можно заключить, что средняя пористость уменьшается, а эффективный показатель преломления увеличивается от верхней части образца к его нижней поверхности. Увеличение эффективного показателя преломления компенси-

руется уменьшением толщины слоев пористой структуры по мере приближения к нижней части пленки. В результате, удалось сохранить неизменной длину оптического пути каждого периода в структуре фотонного кристалла. Последнее, в свою очередь, привело к уменьшению ширины пика отражения и увеличению добротности.

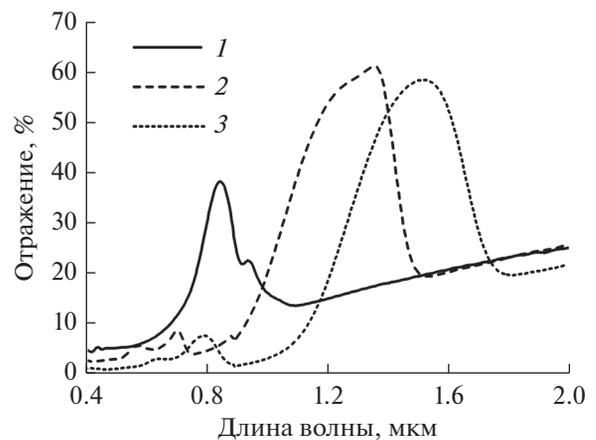


Рис. 2. Спектры отражения образцов с $k = 1$ и различными значениями плотности заряда на цикл: 0.296 (1), 0.444 (2) и 0.592 Кл · см⁻² (3).

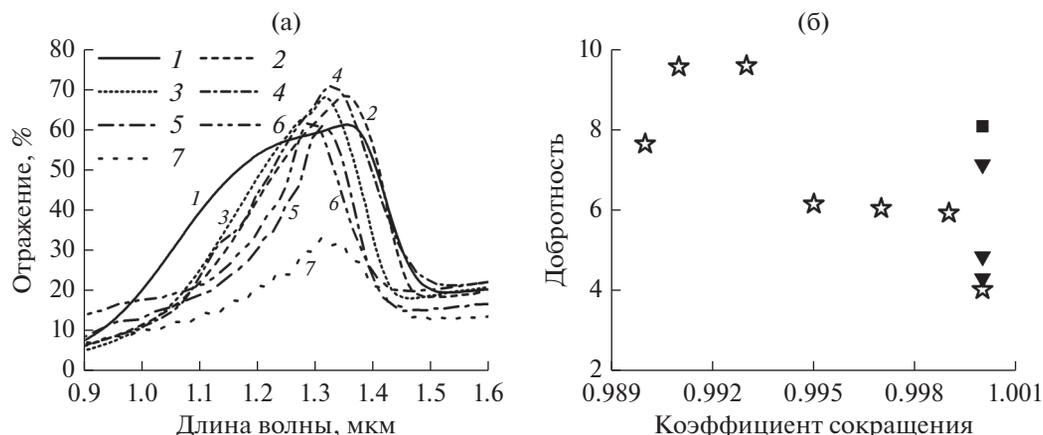


Рис. 3. Спектры отражения (а) и зависимость добротности от коэффициента сокращения заряда (б) для образцов фотонных кристаллов, полученных при $q_0 = 0.444 \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$. Использованы различные коэффициенты сокращения k : 1.000 (1), 0.999 (2), 0.997 (3), 0.995 (4), 0.993 (5), 0.991 (6), 0.990 (7). Для сравнения значений, полученных в данной статье (звезды), приведена добротность из работ: [1] (треугольники), [3] (квадрат).

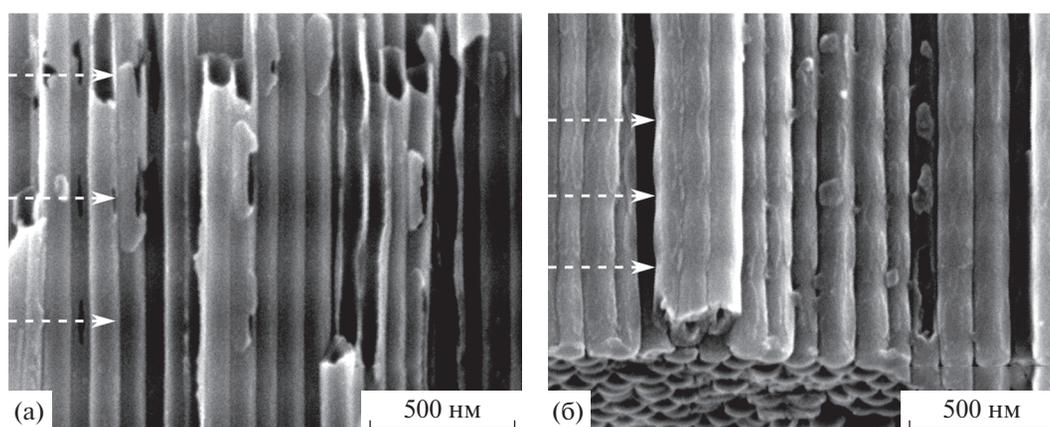


Рис. 4. РЭМ-изображения поперечного скола образца фотонного кристалла с $q_0 = 0.444 \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$ и $k = 0.993$ около верхней (а) и нижней (б) поверхности образца. Стрелками отмечены границы периодов в структуре образца. РЭМ-изображения получены при одинаковых увеличениях.

На рис. 5 приведены спектры отражения образца с $k = 0.993$ с порами, заполненными воздухом и этиленгликолем. Коэффициент преломления этиленгликоля (1.42 [25]) выше, чем у воздуха (1.00 [26]), поэтому при заполнении пор этиленгликолем эффективный показатель преломления материала (n_{eff}) увеличивается [9], а максимум отражения смещается в сторону больших длин волн согласно формуле Брэгга–Снелла [27]:

$$\lambda_{\text{max}} = 2h(n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \theta)^{0.5}, \quad (3)$$

где λ_{max} – положение фотонной запрещенной зоны, h и n_{eff} – средние значения периода и эффективного показателя преломления фотонного кристалла, θ – угол падения света на образец (8°).

Увеличение показателя преломления вещества, заполняющего поры, приводит к уменьшению амплитуды модуляции эффективного показателя преломления в фотонном кристалле, что в свою очередь, ведет к уменьшению интенсивности максимума отражения [13, 28].

Важной характеристикой сенсоров является чувствительность, которая в данном случае характеризует смещение пика отражения при изменении показателя преломления вещества, заполняющего поры. Величина сдвига составляет $160 \pm 1 \text{ нм}$, что дает величину чувствительности $381 \pm 2 \text{ нм}$ на единицу показателя преломления. Данное значение превышает значения, достигнутые ранее в литературе [3, 5, 29, 30].

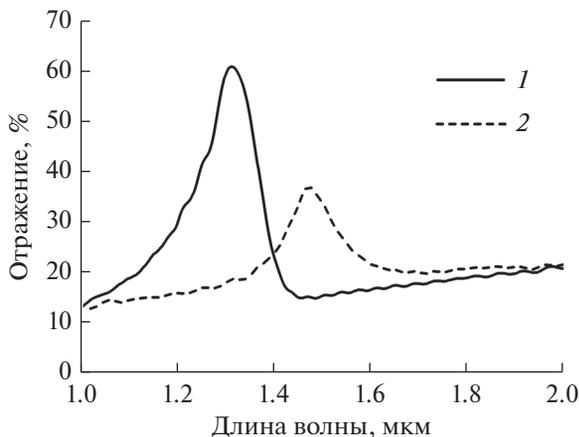


Рис. 5. Спектры отражения фотонного кристалла из анодного оксида титана с $q_0 = 0.444 \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$ и $k = 0.993$ с порами, заполненными воздухом (1) и этиленгликолем (2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием треугольно-волновой формы зависимости напряжения от плотности заряда при анодировании титана получены одномерные фотонные кристаллы, состоящие из 60 периодов, с коэффициентом отражения в области фотонной запрещенной зоны, достигающим 70%. Рекордное значение добротности, равное 9.6, для фотонных кристаллов на основе анодного оксида титана было получено при постепенном сокращении периода структуры вдоль толщины пленки по геометрической прогрессии со знаменателем 0.993. Показана возможность использования одномерных фотонных кристаллов на основе анодного оксида титана в качестве сенсоров показателя преломления жидкости. Чувствительность полученных сенсоров достигает $381 \pm 2 \text{ нм}$ на единицу показателя преломления.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-10471).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lin J., Liu K., Chen X. // *Small*. 2011. V. 7. № 13. P. 1784. <https://doi.org/10.1002/smll.201002098>
- Guo M., Xie K., Lin J. et al. // *Energy Environ. Sci*. 2012. V. 5. № 12. P. 9881. <https://doi.org/10.1039/c2ee22854h>
- Zheng L., Cheng H., Liang F. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. № 9. P. 5509. <https://doi.org/10.1021/jp212416c>
- Guo M., Xie K., Liu X. et al. // *Nanoscale*. 2014. V. 6. № 21. P. 13060. <https://doi.org/10.1039/C4NR03712J>
- Kim W.-T., Choi W.-Y. // *Sens. Actuators Phys.* 2017. V. 260. P. 178. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.04.039>
- Sapoletova N.A., Kushnir S.E., Napolskii K.S. // *Electrochem. Commun.* 2018. V. 91. P. 5. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.04.018>
- DeVore J.R. // *JOSA*. 1951. V. 41. № 6. P. 416. <https://doi.org/10.1364/JOSA.41.000416>
- Albu S.P., Kim D., Schmuki P. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. № 10. P. 1916. <https://doi.org/10.1002/anie.200704144>
- Choy T.C. *Effective Medium Theory: Principles and Applications*. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 2016.
- Rahman M.M., Garcia-Caurel E., Santos A. et al. // *Nanoscale Res. Lett.* 2012. V. 7. № 1. P. 474. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-474>
- Sapoletova N.A., Kushnir S.E., Napolskii K.S. // *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* 2019. V. 10. № 2. P. 154. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-2-154-157>
- Guo D.-L., Fan L.-X., Wang F.-H. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. № 46. P. 17952. <https://doi.org/10.1021/jp806926f>
- Kushnir S.E., Napolskii K.S. // *Mater. Des.* 2018. V. 144. P. 140. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.02.012>
- Liu Y., Chang Y., Ling Z. et al. // *Electrochem. Commun.* 2011. V. 13. № 12. P. 1336. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.08.008>
- Varghese O.K., Gong D., Paulose M. et al. // *J. Mater. Res.* 2003. V. 18. № 1. P. 156. <https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0022>
- Stepanova K.V., Yakovleva N.M., Kokatev A.N., Pettersson H. // *J. Surf. Investig. X-Ray Synchrotron Neutron Tech.* 2016. V. 10. № 5. P. 933. <https://doi.org/10.1134/S102745101605013X>
- Dronov A., Gavrilin I., Kirilenko E. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 434. P. 148. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.132>
- Mirzoev R.A., Davydov A.D., Zarubenko E.S. et al. // *Electrochimica Acta*. 2016. V. 218. P. 74. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.115>
- Mirzoev R.A., Davydov A.D., Vystupov S.I. et al. // *Electrochimica Acta*. 2017. V. 243. P. 270. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.025>
- Городецкий М.Л. Оптические микрорезонаторы с гигантской добротностью. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2011.
- Kushnir S.E., Pchelyakova T.Yu., Napolskii K.S. // *J. Mater. Chem. C*. 2018. V. 6. № 45. P. 12192. <https://doi.org/10.1039/C8TC04246B>
- Sadykov A.I., Kushnir S.E., Roslyakov I.V. et al. // *Electrochem. Commun.* 2019. V. 100. P. 104. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.01.027>
- Yan P., Fei G.T., Shang G.L. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2013. V. 1. № 8. P. 1659. <https://doi.org/10.1039/C2TC00396A>
- Svyakhovskiy S.E., Maydykovskiy A.I., Murzina T.V. // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. № 1. P. 013106. <https://doi.org/10.1063/1.4732087>

25. *Sani E., Dell'Oro A.* // *Opt. Mater.* 2014. V. 37. P. 36. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.04.035>
26. *Ciddor P.E.* // *Appl. Opt.* 1996. V. 35. № 9. P. 1566. <https://doi.org/10.1364/AO.35.001566>
27. *Ozin G.A., Arsenault A.* *Nanochemistry: a Chemical Approach to Nanomaterials.* London: Royal Society of Chemistry, 2015.
28. *Born M., Wolf E.* *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light.* 7th ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2013.
29. *Wang G., Wang J., An Y., Wang C.* // *Superlattices Microstruct.* 2016. V. 100. P. 290. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.09.027>
30. *Ermolaev G.A., Kushnir S.E., Sapoletova N.A., Napolskii K.S.* // *Nanomaterials.* 2019. V. 9. № 4. P. 651. <https://doi.org/10.3390/nano9040651>

One-Dimensional Photonic Crystals Based on Anodic Titanium Oxide with High Quality Factor

A. I. Sadykov¹, S. E. Kushnir^{1,2,*}, N. A. Sapoletova^{1,}, K. S. Napolskii^{1,2}**

¹*Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

²*Department of Materials Science, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: kushnir@elch.chem.msu.ru*

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

Anodic titanium oxide is a promising material for the formation of the photonic crystal structures due to the high refractive index, stability in acidic media, and semiconductor conductivity. In this paper, one-dimensional photonic crystals are obtained by titanium anodizing with triangular-wave profile of voltage versus charge density. The dependence of photonic band gap on charge density per one cycle of the anodizing is studied. The reflection coefficient within the photonic band gap of the obtained samples reaches 70%. Gradual reducing the structure period along the film thickness allowed us to reduce the effect of chemical dissolution and to obtain high value of Q-factor of 9.6.

Keywords: photonic crystal, anodic titanium oxide, anodization, porous material, photonic bandgap, film, optics.

УДК 538.971:669.018

РАЗРУШЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

© 2020 г. В. С. Ковивчак^а, *, Т. В. Панова^а

^аОмский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, 644077 Россия

*E-mail: kvs_docent@mail.ru

Поступила в редакцию 23.01.2019 г.

После доработки 25.02.2019 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

Исследовано разрушение поверхностных слоев алюмооксидной керамики (поликора) при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности. Определены характерные особенности такого разрушения. Оценка толщины отколовшихся фрагментов поверхностного слоя керамики дает значения в диапазоне от 4 до 12 мкм при однократном облучении с плотностью тока 150 А/см². Установлено обеднение поверхностного слоя керамики кислородом. Рассмотрено влияние облучения на структурно-фазовое состояние керамики. Обсуждены возможные механизмы наблюдаемых разрушений.

Ключевые слова: мощный ионный пучок, алюмооксидная керамика, морфология поверхности, разрушение, состав.

DOI: 10.31857/S102809601912015X

ВВЕДЕНИЕ

Мощный ионный пучок (МИП) наносекундной длительности является одним из перспективных инструментов для высокотехнологичной обработки металлов и сплавов, который обеспечивает существенное улучшение механических и химических свойств приповерхностного слоя [1–3]. Сжимающие механические напряжения, которые могут возникать при таком воздействии, обеспечивают упрочнение поверхностного слоя материала. В то же время формирование растягивающих напряжений может привести к появлению в облученном слое трещин, что характерно для различных хрупких материалов [4–9]. Разрушение поверхностных слоев при воздействии МИП достаточно хорошо исследовано на хрупком модельном материале – натрий-силикатном стекле [7]. Было установлено, что его разрушение может наблюдаться спустя длительный промежуток времени (до ~170 ч) после облучения. При облучении образуются два вида трещин: перпендикулярные и параллельные облучаемой поверхности. Было показано, что столь длительный период разрушения связан с существованием остаточных напряжений, возникающих при воздействии МИП в поверхностном слое стекла, который к тому же обладает повышенной дефектностью. С научной и практической точки зрения представляет большой интерес исследование поведения поверхностных слоев структурно более сложных (чем аморфное

стекло) поликристаллических хрупких материалов при таком облучении. Проведенное ранее исследование модификации свойств поверхностных слоев алюмооксидной керамики под действием МИП, выполненное с использованием только оптической микроскопии не позволило авторам корректно интерпретировать наблюдаемые изменения морфологии поверхности и связать их с разрушением поверхностного слоя керамики [10].

Цель настоящей работы заключается в установлении особенностей разрушения приповерхностных слоев поликристаллической алюмооксидной керамики (поликора) при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы алюмооксидной керамики размером 15 × 12 мм и толщиной до 0.5 мм вырезались из стандартной подложки поликора (60 × 48 мм). Перед облучением образцы подвергались химической очистке поверхности с последующей термообработкой в течение 1 часа при температуре 250°C для снятия механических напряжений, возникающих при резке.

Облучение проводили на ускорителе “Темп” (Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского) протон-углеродным пучком (30% Н⁺ и 70% С⁺) с энергией частиц $E \approx 200$ кэВ, длитель-

ностью импульса облучения τ составляла 60 нс, в диапазоне плотностей тока пучка 50–150 А/см². В экспериментах варьировалась плотность тока пучка j и число импульсов облучения n . После воздействия МИП образцы исследовались на оптическом (Neophot-2) и растровом электронном (JSM-6610LV, “JEOL” с энергодисперсионным анализатором Inca-350) микроскопах. Интерпретацию данных энергодисперсионного анализа, усредненных по облучаемой поверхности, проводили с учетом особенностей такого анализа для поликристаллических материалов [11]. На поверхность керамики, имеющей низкую проводимость, перед электронно-микроскопическим исследованием наносили тонкий слой (~10 нм) платины. Рентгеноструктурный анализ образцов выполняли на дифрактометре Дрон-3М на CuK_α -излучении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование воздействия мощного ионного пучка на поликор в широком диапазоне плотностей тока пучка показало, что, как и для случая натрий-силикатного стекла в приповерхностном слое возникают трещины двух видов – перпендикулярные (“волосные”) и параллельные (“откольные”) облучаемой поверхности. Порог образования “откольных” трещин составляет для однократного облучения ~100 А/см². При многократном облучении этот порог снижается, что вероятно связано с эффектами накопления дефектов и микроповреждений в течение каждого последующего импульса облучения. Характерный размер фрагментов разрушения составляет ~10 мкм (в то время как при сопоставимых условиях облучения для натрий-силикатного стекла он достигает ~50 мкм). При исследовании трещин с помощью оптической микроскопии в поверхностном слое поликора наблюдается (так же, как и в стекле) образование интерференционной картины в отраженном свете (рис. 1а). В большинстве случаев в поликоре она имеет вид части кольцеобразных полос (кольца Ньютона). Это свидетельствует о сложном изгибе фрагмента разрушения, при котором образуется изменяющийся по величине воздушный зазор. Типичное изображение облученной поверхности, полученное с помощью растровой электронной микроскопии, показано на рис. 1б. Характерный радиус изгиба фрагментов поликора, определенный по радиусу интерференционных колец, составил ~15 мкм (для аналогичных условий облучения стекла радиус изгиба ~600 мкм). Многократное воздействие мощного ионного пучка с высокой плотностью тока на поликор может приводить к плавлению тонкого поверхностного слоя фрагментов разрушения. Для таких режимов облучения характерно образование пор, локализованных преимущественно в области “волосных” трещин (рис. 2а), которые обладают повышенной дефектностью. При высо-

ких плотностях тока пучка (≥ 150 А/см²) многократное ($n \geq 2$) облучение может приводить к полному удалению некоторых фрагментов разрушения (рис. 2б). Рельеф поверхности разрушения в этом случае в значительной степени определяется формой частиц оксида алюминия, из которых спекается керамика. Поскольку алюмооксидная керамика относится к высокотемпературным материалам ($T_{\text{пл}} = 2015^\circ\text{C}$), то достижение такой высокой температуры поверхностного слоя фрагментов можно объяснить следующим образом. На первом импульсе происходит отслоение тонкого фрагмента разрушения от основной части образца с образованием воздушного зазора между частью фрагмента и образцом, что препятствует отводу тепла от фрагмента в подложку. В конечном итоге это приводит к значительному увеличению температуры на облучаемой поверхности этого фрагмента (вплоть до плавления) при последующем многократном облучении. По данным рентгеновского микроанализа воздействие мощного ионного пучка приводит так же к обеднению поверхностного слоя кислородом. Так для исходного (необлученного) образца, отношение концентраций (в ат. %) O к Al составляет 1.50. При однократном воздействии МИП с плотностью тока 150 А/см² это отношение уменьшается до 1.45. Увеличение числа импульсов облучения до трех приводит к его дальнейшему снижению до 1.36. Исследование глубины локализации “откольных” трещин показало, что она имеет существенно больший разброс чем в стекле, и составляет 8 ± 4 мкм. Вероятно, этот значительный разброс обусловлен существенной неоднородностью механических свойств поликора в пределах зерен (особенно в области их границ), что связано с особенностями производства этой керамики из порошка оксида алюминия.

С помощью оптических методов в поверхностном слое поликора, облученного мощным ионным пучком с плотностями тока от 50 до 150 А/см², не удалось обнаружить появления новых “откольных” трещин после окончания облучения, как это наблюдали ранее для натрий-силикатного стекла. Вероятно, в этом случае все трещины формируются либо во время действия ионного пучка, либо в течение времени, необходимого для извлечения образца из вакуумной камеры ускорителя. Такое поведение, по-видимому, связано с меньшим проявлением упругопластических свойства поликора по сравнению с натрий-силикатным стеклом.

Рентгеноструктурный анализ исследуемых материалов проводился на дифрактометре ДРОН-3М на CuK_α -излучении с использованием β -фильтра. Анализ дифрактограмм алюмооксидной керамики (поликор) показал, что в исходном состоянии поликор представляет $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазу с гексагональной решеткой и параметрами $a = 4.758 \text{ \AA}$, $c = 12.991 \text{ \AA}$ (рис. 3). После облучения мощным ионным пуч-

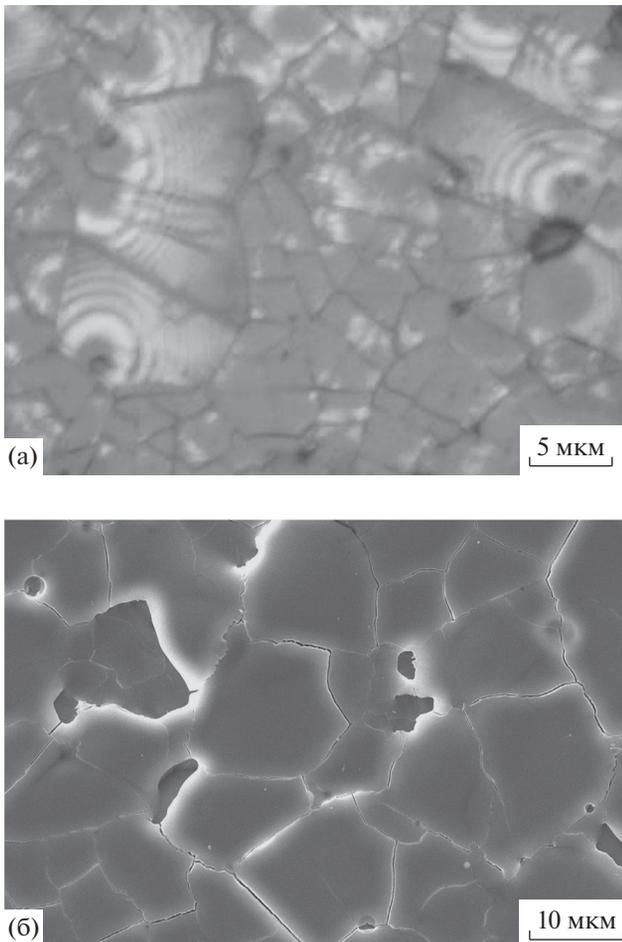


Рис. 1. Поверхность поликора после воздействия мощного ионного пучка с плотностью тока 150 А/см^2 : а – оптическая микроскопия, б – растровая электронная микроскопия.

ком с плотностью тока 50 А/см^2 одним и тремя импульсами изменений фазового состояния не обнаружено, однако наблюдается изменение интенсивности рефлексов: (104), (110), (113), (116), (018), (1010), (134), (0114). При увеличении числа импульсов максимальная интенсивность сместилась в сторону меньших межплоскостных расстояний. Так максимум интенсивности, наблюдающийся в исходном состоянии при отражении от плоскости (104) с $d_{hkl} = 2.55 \text{ \AA}$, после облучения МИП одним импульсом с плотностью тока 50 А/см^2 наблюдается от рефлекса (113) с $d = 2.08 \text{ \AA}$, а после облучения тремя импульсами от рефлекса (1010) с $d = 1.24 \text{ \AA}$. При этом рефлексы (3012) и (229) с увеличением числа импульсов исчезают.

При воздействии на поликор мощного ионного пучка с плотностью тока 100 А/см^2 картина изменения интенсивности отражений иная. Так при облучении одним и тремя импульсами максимальная интенсивность наблюдается от рефлексов (1010) с $d = 1.24 \text{ \AA}$. Однако при облучении

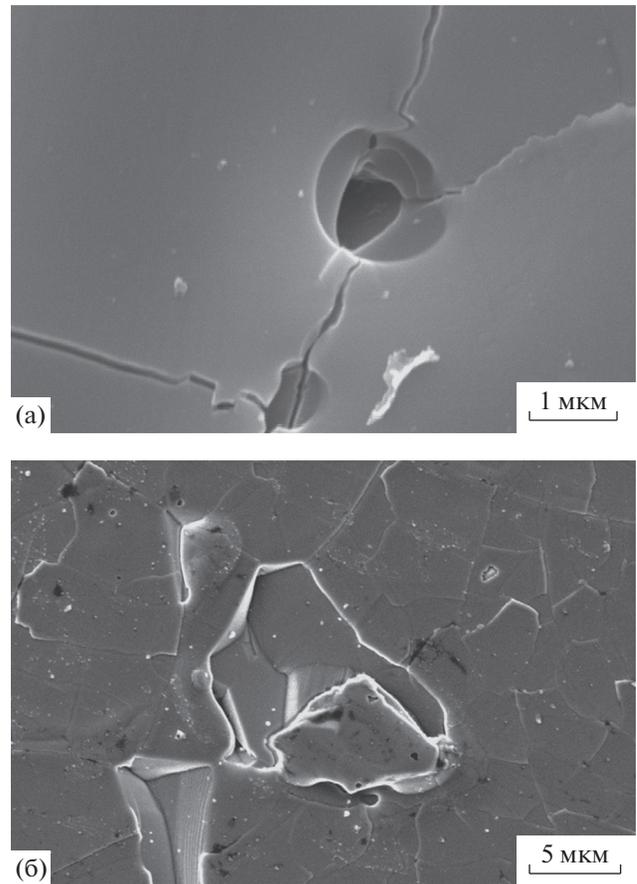


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности поликора после многократного воздействия мощного ионного пучка с плотностью тока 150 А/см^2 : образовавшиеся поры (а) и область с удаленным фрагментом разрушения (б).

тремя импульсами интенсивность этого рефлекса снизилась. Отражение от плоскости (1310) при облучении одним импульсом усиливается и практически исчезает при облучении тремя импульсами. В области малых углов при облучении одним импульсом появляется слабый пик с $d = 3.638 \text{ \AA}$, что, предположительно, соответствует фазе $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. При облучении тремя импульсами этот пик вновь исчезает.

При облучении поликора мощным ионным пучком с плотностью тока 150 А/см^2 фазовой перестройки не обнаружено. Картина изменения интенсивности при облучении одним импульсом аналогична наблюдаемой при облучении с плотностью тока 100 А/см^2 , за исключением пика на малых углах от δ -фазы. А при облучении тремя импульсами максимальная интенсивность вновь наблюдается для рефлекса (104) с $d_{hkl} = 2.55 \text{ \AA}$.

Поскольку фазового превращения не обнаружено, то изменения интенсивности, по-видимому, связано с поворотом поликристаллических зерен

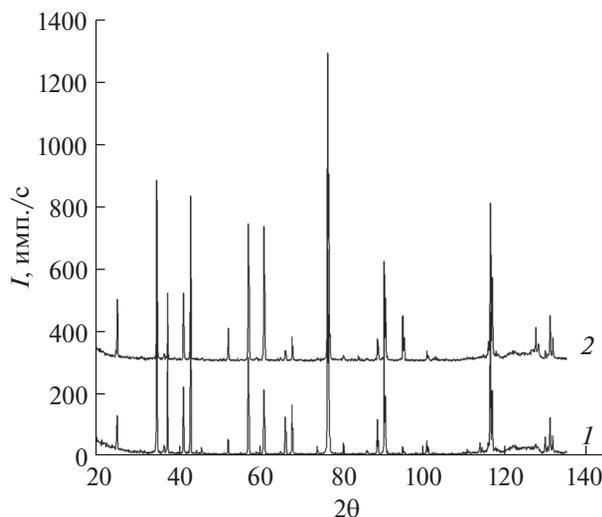


Рис. 3. Диффрактограммы поликора в необлученном состоянии (1) и облученном МИП с плотностью тока 50 А/см^2 тремя импульсами (2).

при пластической деформации. Под действием напряжений, стимулированных МИП, происходит разворот зерен, приводящий к усилению интегральной интенсивности отражений от тех плоскостей, которые максимально повернуты (при данных параметрах облучения) по отношению к рентгеновскому лучу. При высоких плотностях тока МИП на изменение интенсивности может влиять и разрушение тонкого поверхностного слоя.

Для расчета остаточных напряжений был использован метод аппроксимации функцией. В качестве эталона был использован алюминий ОСЧ. Анализ показал, что все дифракционные максимумы хорошо аппроксимируются функцией Гаусса. Из расчетов установлено, что сумма главных напряжений $\sigma_1 + \sigma_2$ в поликоре максимальна при облучении МИП одним импульсом при плотности тока ионного пучка 150 А/см^2 и составляет ~ 3 ГПа. Минимум наблюдается при облучении тремя импульсами с плотностью тока 150 А/см^2 и достигает 0.19 ГПа. Такое уменьшение величины остаточных напряжений связано, вероятно, с релаксацией последних при формировании трещин. Формирующиеся напряжения при всех режимах облучения растягивающие. Размеры кристаллитов при облучении с малой плотностью тока уменьшаются (по сравнению с исходными размерами), а затем увеличиваются в 1.6 раза с максимумом при облучении с плотностью тока 100 А/см^2 тремя импульсами. При облучении тремя импульсами с плотностью тока 150 А/см^2 размеры кристаллитов вновь уменьшаются в 1.5 раза по сравнению с исходными значениями, что, по видимому, связано с возрастанием градиента

температуры, которое приводит к росту внутренних напряжений. Плотность дислокаций существенно возрастает при облучении МИП. При плотности тока, равной 50 А/см^2 , она максимальна при облучении тремя импульсами (в 14 раз выше исходной). Минимум плотности дислокаций наблюдается при облучении тремя импульсами с плотностью тока 100 А/см^2 , что связано с отжигом дефектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что однократное воздействие мощного ионного пучка с плотностью тока не менее 100 А/см^2 на алюмооксидную керамику (поликор) может приводить к образованию в поверхностном слое трещин, перпендикулярных и параллельных поверхности облучения. Отколовшиеся фрагменты разрушения имеют толщину от 4 до 12 мкм. В целом картина разрушения похожа на разрушение под действием мощного ионного пучка натрий-силикатного стекла. Однако на этой керамике не обнаружено развитие разрушения после окончания импульса облучения, как это наблюдается на натрий-силикатном стекле. Рентгеноструктурный анализ облученной керамики не выявил протекания фазовых изменений в этом материале при облучении ионным пучком. Полученные данные свидетельствуют об общих закономерностях процесса разрушения твердых тел при воздействии мощного ионного пучка вне зависимости от структурного состояния материала (поликристаллическое или аморфное).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Remnev G.E., Isakov I.F., Opekounov M.S., Matvienko V.M., Ryzhkov V.A., Struts V.K. et al. // Surf. Coat. Technol. 1999. V. 114. P. 206. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00058-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00058-4)
2. Korotaev A.D., Tyumentsev A.N., Pinzhin Yu.P., Remnev G.E. // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 185. P. 38. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.11.021>
3. Uglov V.V., Remnev G.E., Kuleshov A.K., Astashinski V.M., Saltymakov M.S. // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 204. P. 1952. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.039>
4. Ковивчак В.С., Панова Т.В., Геринг Г.И. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2007. № 4. С. 107.
5. Kovivchak V.S., Panova T.V., Burlakov R.B. // J. Surf. Invest. 2008. V. 2. P. 200. <https://doi.org/10.1134/S1027451008020079>
6. Kovivchak V.S., Panova T.V., Krivozubov O.V., Davletkil'deev N.A., Knyazev E.V. // J. Surf. Invest. 2012. V. 6. P. 244. <https://doi.org/10.1134/S1027451012030123>

7. Kovivchak V.S., Panova T.V. // J. Surf. Invest. 2017. V. 11. P. 840.
<https://doi.org/10.1134/S1027451017040218>
8. Liang G., Shen J., Zhang J., Zhong H., Cui X., Yan S. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. Sect. B. 2017. V. 409. P. 277.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.04.048>
9. Shen J., Shahid I., Yu X., Zhang J., Zhong H., Cui X. et al. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sect. B. 2017. V. 413. P. 6.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.09.031>
10. Романов И.Г., Царева И.Н. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 16. С. 65.
11. Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin et al. // Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. New York etc.: Kluwer acad / Plenum publ., 2003. 689 p.

Fracture of Surface Layers of Alumina Ceramics under the Action of a High Power Ion Beam of Nanosecond Duration

V. S. Kovivchak^{1,*}, T. V. Panova¹

¹*Dostoevsky Omsk State University (OmSU), Omsk, 644077 Russia*

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

The fracture of surface layers of alumina ceramic (polycor) under the action of a high power ion beam of nanosecond duration was investigated. The characteristic features of such fracture are determined. An estimate of the thickness of the breakaway fragments of the surface layer of the ceramic gives values in the range from 4 to 12 μm at single high power ion beam irradiation with a current density of 150 A/cm^2 . The depletion of the surface layer of the ceramic by oxygen is established. The effect of irradiation on the structural-phase state of ceramic is considered. Possible mechanisms of observed fracture are discussed.

Keywords: high-power ion beam, alumina ceramic, surface morphology, fracture, composition.

УДК 539.216.2:621.318.122

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ CoPt–Al₂O₃: СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2020 г. В. С. Жигалов^{a, *}, Л. Е. Быкова^{a, **}, В. Г. Мягков^a,
А. Н. Павлова^b, М. Н. Волочаев^a, А. А. Мацынин^a, Г. С. Патрин^{a, c}

^aИнститут физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, 660036 Россия

^bСибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева,
Красноярск, 660000 Россия

^cСибирский федеральный университет, Красноярск, 66004 Россия

*E-mail: zhigalov@iph.krasn.ru

**E-mail: lebyk@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 14.01.2019 г.

После доработки 18.02.2019 г.

Принята к публикации 21.02.2019 г.

Представлены результаты исследования структурных и магнитных свойств нанокompозитных пленок CoPt–Al₂O₃, полученных путем отжига двухслойных пленок Al/(Co₃O₄ + Pt) на подложке MgO(001) при температуре 650°C в вакууме. Синтезированные композитные пленки содержали ферромагнитные наногранулы CoPt со средним размером 25–45 нм, вложенные в непроводящую матрицу Al₂O₃. Намагниченность насыщения $M_s \sim 330$ Гс и коэрцитивная сила $H_c \approx 6$ кЭ измерены в плоскости пленки и перпендикулярно ей. Полученные пленки обладали пространственной магнитной вращающейся анизотропией, позволяющей произвольно устанавливать легкую ось намагничивания, как в плоскости пленки, так и перпендикулярно ей, в магнитном поле напряженностью, превышающей коэрцитивную силу ($H > H_c$).

Ключевые слова: тонкие пленки, ферромагнитные нанокompозиты, сплав CoPt, магнитная анизотропия.

DOI: 10.31857/S1028096020010227

ВВЕДЕНИЕ

Композитные наноматериалы в последние годы стали объектом многочисленных исследований, так как они обладают новыми функциональными свойствами, отличными от физических свойств их компонентов [1]. Интенсивно исследуются композитные ферромагнитные пленки, содержащие нанокластеры переходных металлов Co, Fe или Ni в диэлектрической или полупроводниковой матрице, полученные различными физическими и химическими методами [2–16]. Ранее для получения ферромагнитных нанокompозитных пленок Fe–In₂O₃ [12], Co–In₂O₃ [13], Co–Al₂O₃ [14, 15], Fe–ZrO₂ [16], Co–ZrO₂ [17] были использованы термитные реакции.

Тонкие пленки FePd, FePt и CoPt, упорядоченные по типу $L1_0$, обладают большой константой магнитной анизотропии K_1 ($K_1 > 3 \times 10^7$ эрг/см³) с осью легкого намагничивания, расположенной перпендикулярно поверхности пленки (так называемая перпендикулярная магнитная анизотропия). Нанокompозитные пленки, которые

содержат изолированные высококоэрцитивные $L1_0$ -кластеры, вложенные в немагнитную матрицу [18–25], могут быть использованы для магнитной записи информации с высокой плотностью.

В настоящее время имеется небольшое количество работ, посвященных получению и исследованию нанокompозитов, содержащих наночастицы $L1_0$ -CoPt и $L1_0$ -FePt в оксидных матрицах [18, 19, 22–25]. Для практических применений такие исследования необходимы, чтобы получать нанокompозиты с заданными магнитными, структурными и транспортными свойствами.

В настоящей работе представлены результаты синтеза, исследования структурных и магнитных свойств высококоэрцитивных нанокompозитных пленок CoPt–Al₂O₃. Синтез таких пленок был проведен с использованием твердофазной реакции в пленочной системе Al/(Co₃O₄ + Pt)/MgO путем отжига в вакууме при температуре 650°C в течение 1 ч. Определены основные характеристики синтеза: температура иницирования, фазовый состав реагентов и продуктов реакции. Полученные образцы обладали пространственной

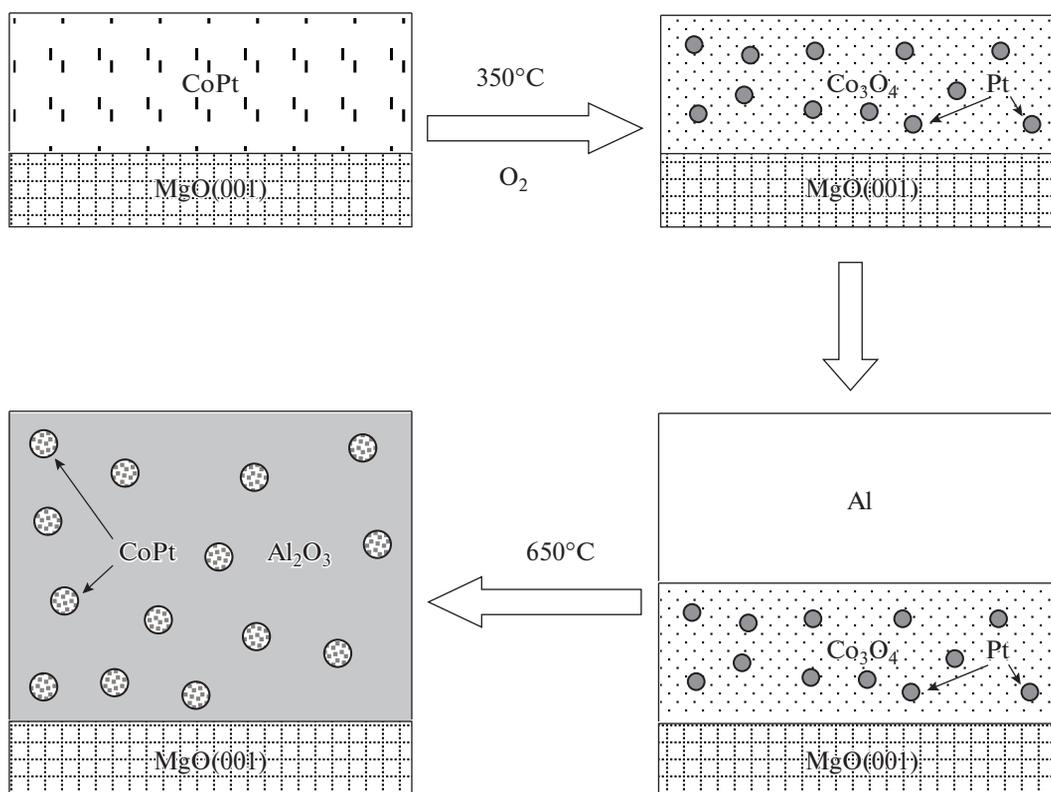


Рис. 1. Схема изготовления нанокompозитных пленок CoPt–Al₂O₃.

магнитной вращающейся анизотропией, позволяющей произвольно устанавливать легкую ось намагничивания в любом пространственном направлении, как в плоскости пленки, так и перпендикулярно ей, в магнитном поле напряженностью, превышающей коэрцитивную силу, и сохранять новое направление после снятия внешнего магнитного поля. Высококоэрцитивные нанокompозитные пленки с магнитной вращающейся анизотропией могут найти применение в устройствах с настраиваемой легкой осью.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

На рис. 1 приведена схема изготовления нанокompозитных пленок CoPt–Al₂O₃. Вначале получали высококоэрцитивные ферромагнитные пленки L₁₀-CoPt(111) по методике, описанной в [26], которая включала: магнетронное распыление пленок Pt толщиной ~50 нм в вакууме (10⁻⁶ Торр) на подложку MgO(001), подогретую до температуры 250°C, что обеспечивало эпитаксиальный рост плоскости (111) пленки Pt относительно поверхности подложки; термическое осаждение поликристаллической пленки Co толщиной ~70 нм в вакууме (10⁻⁶ Торр) на пленку Pt при комнатной температуре для предотвращения ре-

акции между слоями (выбранные толщины реагирующих слоев Co ~ 70 нм и Pt ~ 50 нм обеспечивали попадание в эквиатомный состав); отжиг полученных двухслойных образцов Co/Pt(111)/MgO в вакууме (10⁻⁶ Торр) при температуре 650°C в течение 90 мин. После отжига образцов Co/Pt(111)/MgO магнитожегкая фаза L₁₀-CoPt(111) формируется в пленочной структуре Co/Pt(111) на основе ориентированного слоя Pt(111) [26].

Далее проводили окисление пленок L₁₀-CoPt/MgO на воздухе при температуре ~550°C в течение 3 ч. В результате окисления получали пленочную структуру Co₃O₄ + Pt, содержащую нанокластеры Pt, диспергированные в матрицу Co₃O₄. Надо заметить, что при данном методе происходило окисление только Co, а Pt оставалась неокисленной.

На следующем этапе проводили термическое осаждение слоя Al толщиной ~140 нм в вакууме (10⁻⁶ Торр) на поверхность пленки Co₃O₄ + Pt. Для предотвращения неконтролируемой реакции между слоями осаждение Al осуществляли при комнатной температуре. В результате получили исходную пленочную структуру Al/(Co₃O₄ + Pt)/MgO(001).

Для получения нанокompозитных пленок CoPt–Al₂O₃ проводили отжиг исходных Al/(Co₃O₄ +

+ Pt)/MgO(001) образцов в вакууме (10^{-6} Торр) в температурном интервале $350\text{--}650^\circ\text{C}$ с шагом 50°C , выдерживая их при каждой температуре в течение 40 мин. После каждого отжига измеряли намагниченность пленки. По появлению намагниченности фиксировали образование магнитных фаз Co и CoPt. В результате этих измерений были определены температуры инициирования и окончания синтеза нанокompозита CoPt–Al₂O₃.

Толщины реагирующих слоев определяли методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. Намагниченность насыщения M_s и коэрцитивную силу H_c измеряли на вибрационном магнетометре в магнитных полях напряженностью до 20 кЭ. Кривые крутящих моментов измерены на крутильном магнетометре в максимальном магнитном поле 17 кЭ. Фазовый состав исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15418$ нм). Структурные исследования синтезированных пленок также проводили методами просвечивающей электронной микроскопии в микроскопе Hitachi HT7700, оснащенный энергодисперсионным спектрометром Bruker X-Flash 6T/60, при ускоряющем напряжении 100 кВ. Поперечные срезы изготавливали с помощью однолучевой системы фокусируемого ионного пучка (FIB, Hitachi FB2100). Температурная зависимость электросопротивления пленки Al/(Co₃O₄ + Pt) была измерена четырехзондовым методом с прижимными контактами в вакууме (10^{-6} торр) при скорости нагрева ~ 5 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс восстановления кобальта и образования ферромагнитных гранул CoPt был исследован путем измерения намагниченности насыщения исходных образцов Al/(Co₃O₄ + Pt)/MgO(001) в зависимости от температуры отжига $M_s(T)$ (рис. 2а). Из зависимости $M_s(T)$ видно, что до температуры $\sim 490^\circ\text{C}$ в исследуемой структуре Al/(Co₃O₄ + Pt) отсутствуют процессы восстановления Co, поэтому намагниченность близка к нулю. Намагниченность резко увеличивается при $T > 500^\circ\text{C}$. Отжиг при $T > 650^\circ\text{C}$ способствует появлению максимального количества гранул CoPt.

На рис. 2б приведена температурная зависимость электросопротивления пленки Al/(Co₃O₄ + Pt)/MgO(001). Из рисунка видно, что до $\sim 490^\circ\text{C}$ сопротивление носит металлический характер, который определяется верхним слоем алюминия, и перемешивание слоев не происходит. На зависимости $R(T)$ можно выделить две области: вблизи $T_1 \sim 490^\circ\text{C}$ и $T_2 \sim 600^\circ\text{C}$. Известно [14], что T_1 близка к температуре $\sim 500^\circ\text{C}$ восстановления Co

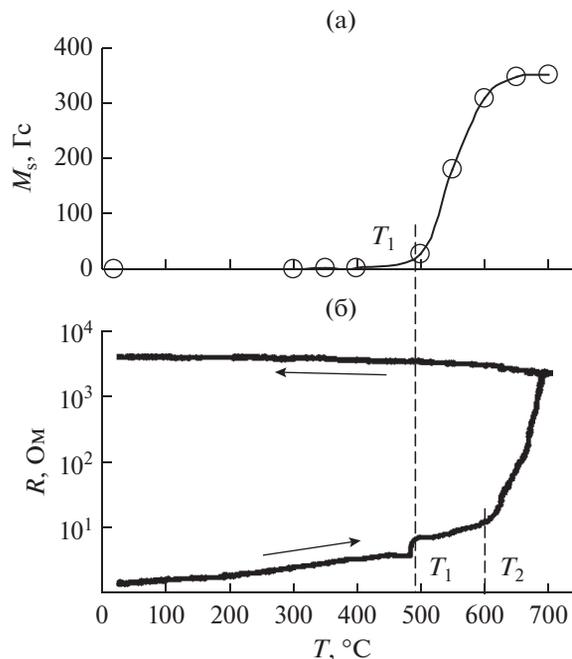


Рис. 2. Зависимость намагниченности насыщения M_s (а) и электросопротивления R (б) от температуры отжига T пленки Al/(Co₃O₄ + Pt)/MgO.

из оксида Co₃O₄ в пленочной системе Al/Co₃O₄. В то же время известно [27], что образование фазы L1₀-CoPt начинается при температуре $\sim 375^\circ\text{C}$ в пленках Pt/Co. Можно сделать вывод, что при $T_1 \sim 490^\circ\text{C}$ начинается реакция восстановления Co из оксида Co₃O₄ с образованием фаз CoPt и Al₂O₃. В [27] показано, что фаза CoPt₃ образуется при температуре $\sim 575^\circ\text{C}$, которая близка к температуре $T_2 \sim 600^\circ\text{C}$. В результате при температуре выше 600°C электросопротивление пленки резко возрастает, что указывает на продолжение твердофазной реакции в пленке Al/(Co₃O₄ + Pt)/MgO(001) с образованием фаз CoPt, CoPt₃ и Al₂O₃.

Температура инициирования реакции $T_{in} = T_1 \approx 490^\circ\text{C}$ в пленочной системе Al/(Co₃O₄ + Pt)/MgO(001), определенная по зависимости $R(T)$, совпадает с температурой T_1 на зависимости намагниченности от температуры отжига $M_s(T)$. По этим зависимостям также была определена температура окончания реакции и образования гранул CoPt $\sim 650^\circ\text{C}$.

После окисления пленки CoPt(111) и нанесения слоя Al рентгеновские измерения показали, что сформировавшаяся система состояла из фаз Co₃O₄, Pt и Al (рис. 3, кривая I). Отжиг при температуре 650°C приводил к образованию в продуктах реакции упорядоченной тетрагональной фазы L1₀-CoPt, что подтверждается наличием сверх-

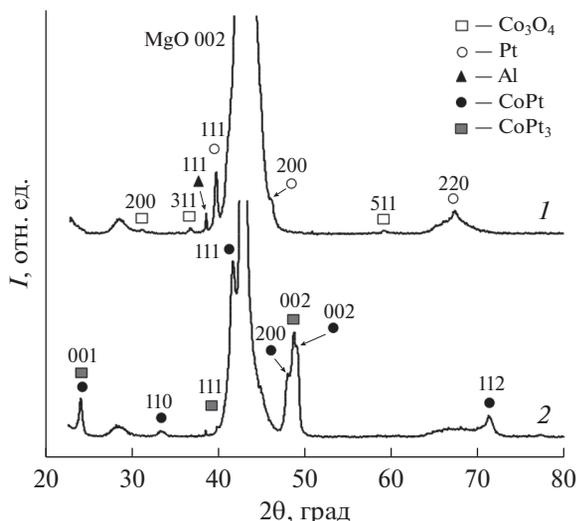


Рис. 3. Дифрактограммы пленки Al/(Co₃O₄ + Pt)/MgO: 1 – исходной; 2 – после отжига при 650°C.

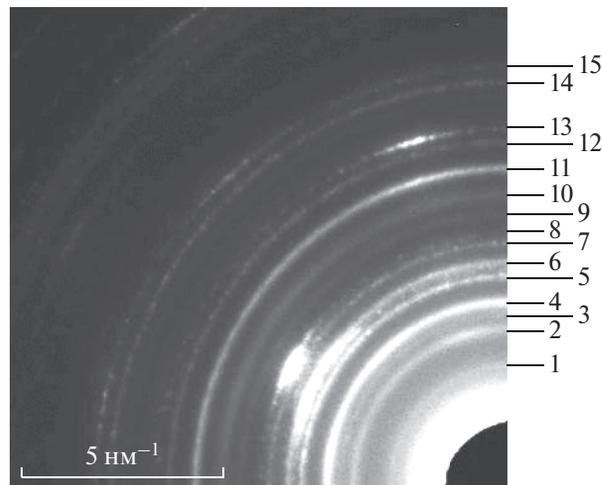


Рис. 4. Электронограмма нанокompозитной пленки CoPt–Al₂O₃.

структурного рефлекса 001, а также упорядоченной кубической фазы CoPt₃ (сверхструктурный рефлекс 001) (рис. 3, кривая 2). Рефлексы фазы Al₂O₃ не наблюдались в виду ее высокой дисперсности.

Структурные исследования синтезированных пленок проводили также в просвечивающем электронном микроскопе. Электронограмма полученных образцов CoPt–Al₂O₃ (рис. 4, табл. 1) содержит рефлексы упорядоченных фаз L₁₀–CoPt и L₁₂–CoPt₃ (на это указывают сверхструктурные и фундаментальные рефлексы 001 и 002 фазы L₁₀–CoPt и 100 и 200 фазы L₁₂–CoPt₃) и фаз

α-Al₂O₃, γ-Al₂O₃, а также небольшого количества алюминиевой шпинели CoAl₂O₄.

Поперечные срезы исходной пленки Al/(Co₃O₄ + Pt)/MgO(001) (рис. 5a) и после отжига при T = 650°C (рис. 5б) показывают, что исходная пленка состоит из слоя сплава Co₃O₄ + Pt и слоя Al, а после отжига образуется композит CoPt–Al₂O₃. Это подтверждают рентгеновские и электронно-микроскопические измерения.

Электронно-микроскопическое изображение поверхности синтезированного образца CoPt–Al₂O₃ (рис. 6) показывает, что наночастицы CoPt равномерно распределены в продукте реакции.

Таблица 1. Индексирование дифракционных рефлексов hkl нанокompозитной пленки CoPt–Al₂O₃

№ кольца	CoPt	CoPt ₃	α-Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃	CoAl ₂ O ₄
1	001	100	–	–	–
2	–	–	–	–	220
3	–	110	–	220	–
4	110	–	104	–	–
5	–	111	–	222	–
6	111	–	113	–	–
7	–	200	–	–	400
8	002	–	–	400	331
9	–	210	024	–	–
10	201	–	116	–	422
11	112	211	018	511	511
12	–	220	214	400	440
13	220	–	–	–	–
14	–	310	–	–	–
15	311	–	–	–	–

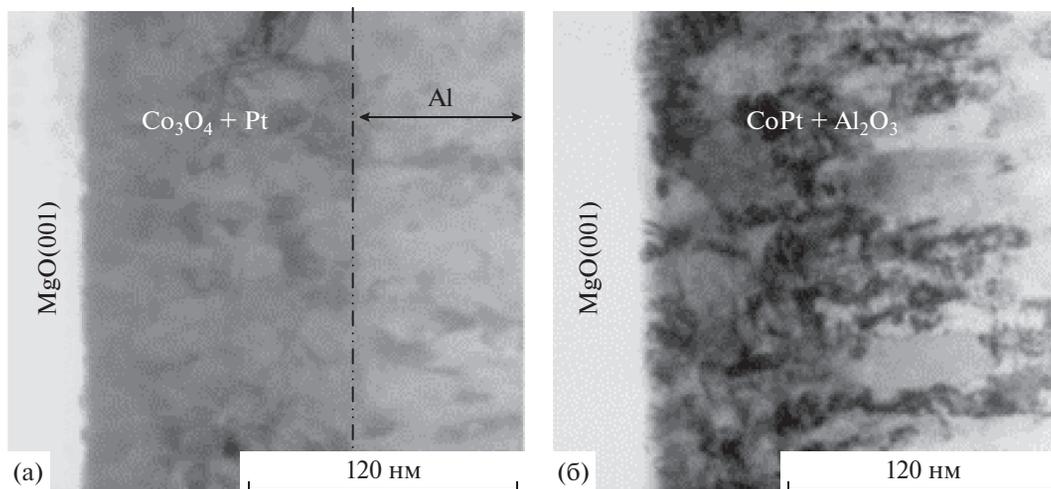
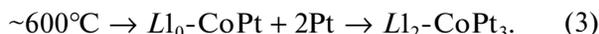
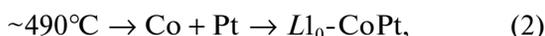
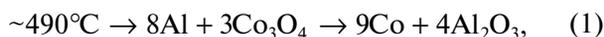


Рис. 5. Изображение поперечного разреза пленки Al/(Co₃O₄ + Pt)/MgO: а – исходной; б – после отжига при $T = 650^\circ\text{C}$.

Среднее атомное число для образца фазы Al₂O₃ ниже атомного числа CoPt, поэтому темные области соответствуют гранулам CoPt, а светлые области – Al₂O₃. Средний размер гранул CoPt находится в диапазоне 25–45 нм.

По результатам рентгеновских и электронно-микроскопических измерений можно сделать вывод, что полученная пленка после отжига содержит наногранулы CoPt (L_{1_0} -CoPt + L_{1_2} -CoPt₃), окруженные Al₂O₃. Процесс синтеза нанокompозита включает последовательное протекание трех твердофазных реакций:



В полученных образцах обнаружена пространственная магнитная вращающаяся анизотропия, легкую ось которой можно вращать в полях напряженностью, превышающей коэрцитивную силу, как в плоскости образца, так и перпендикулярно ей, что подтверждается исследованиями на крутильном магнетометре (рис. 7 и 8).

На рис. 7 схематически изображено вращение легкой оси (**EA**) и показана кривая крутящего момента $L_{\parallel}(\varphi)$ в плоскости полученной пленки CoPt–Al₂O₃ (прямой ($\varphi = 0^\circ\text{--}360^\circ$) и обратный ($360^\circ\text{--}0^\circ$) ходы) в магнитном поле 10 кЭ. Эксперименты показали, что легкая ось из начального положения **EA**₀ выстраивалась в направлении **EA**_φ в плоскости пленки при вращении магнитного поля **H** на угол φ в плоскости образца и сохраняла это направление после снятия внешнего магнитного поля. Кривая крутящего момента обладала гистерезисом вращения (запаздывание на угол α).

Для количественной характеристики магнитной вращающейся анизотропии в [26] была введена константа $L_{\parallel}^{\text{rot}}$, которая определена как сдвиг кривой крутящего момента при вращении магнитного поля по часовой ($+L_{\parallel}^{\text{rot}}$) и против часовой ($-L_{\parallel}^{\text{rot}}$) стрелки ($L_{\parallel}^{\text{rot}} = +L_{\parallel}^{\text{rot}} = -L_{\parallel}^{\text{rot}}$) (рис. 7). Из кривой видно, что в пленке наводится магнитная вращающаяся анизотропия величиной $L_{\parallel}^{\text{rot}} \approx 7 \times 10^5$ эрг/см³ и есть небольшой вклад одноосной анизотропии $K_0 \sin 2\varphi$, где $K_0 \approx 1.5 \times 10^5$ эрг/см³ – константа одноосной анизотропии.

На рис. 8 схематически изображено вращение легкой оси (**EA**) и показана кривая крутящего мо-

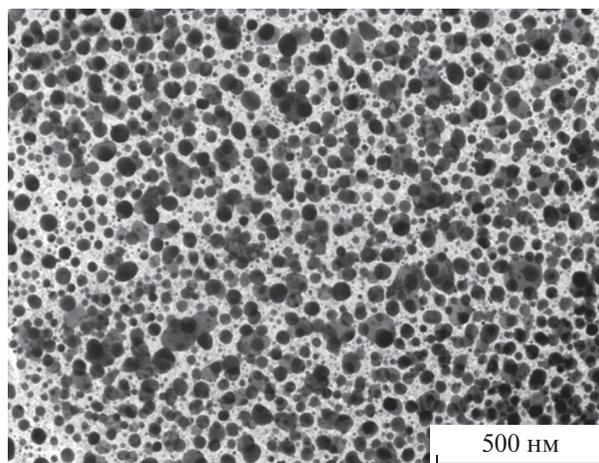


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение поверхности нанокompозитной пленки CoPt–Al₂O₃. Темные области соответствуют гранулам CoPt, светлые области – матрице Al₂O₃.

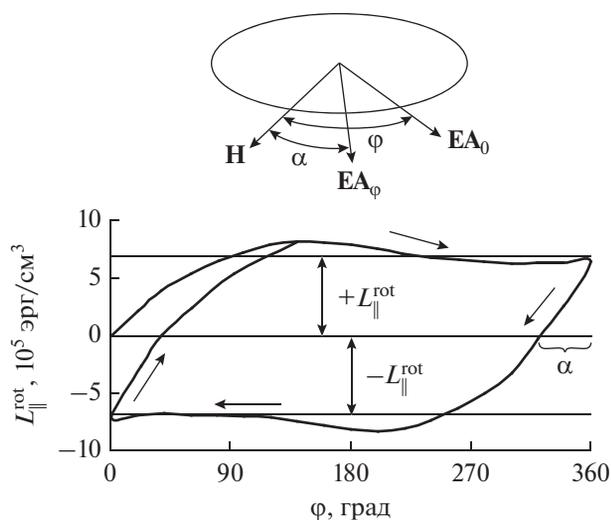


Рис. 7. Схематическое изображение вращения легкой оси (EA) и кривая крутящего момента $L_{\parallel}^{\text{rot}}(\varphi)$ в плоскости пленки CoPt–Al₂O₃ (прямой ($\varphi = 0^\circ\text{--}360^\circ$) и обратный ($360^\circ\text{--}0^\circ$) ходы) в магнитном поле 10 кЭ.

мента $L_{\perp}(\varphi)$ перпендикулярно плоскости полученной пленки CoPt–Al₂O₃ (прямой ($0^\circ\text{--}360^\circ$) и обратный ($360^\circ\text{--}0^\circ$) ходы) в магнитном поле 10 кЭ. Легкая ось EA₀ из начального положения выстраивалась в направлении EA_φ перпендикулярно плоскости пленки при вращении магнитного поля H на угол φ перпендикулярно плоскости образца с учетом запаздывания на угол α и сохраняла это направление после снятия внешнего магнитного поля. Крутящий момент при вращении магнитного поля перпендикулярно плоскости образца (рис. 8) может быть разложен на магнитную вращающуюся анизотропию $L_{\perp}^{\text{rot}} \approx 7 \times 10^5$ эрг/см³ и одноосную анизотропию с $K_0 \approx 2.5 \times 10^5$ эрг/см³.

При наличии магнитной вращающейся анизотропии в пленках петли гистерезиса в любом пространственном направлении одинаковые [27, 28]. На рис. 9 приведены петли гистерезиса, измеренного в плоскости пленки CoPt–Al₂O₃ и перпендикулярно ей. Петли гистерезиса близки по форме и характеризуются коэрцитивной силой $H_c \approx 6$ кЭ и намагниченностью насыщения $M_s \sim 330$ Гс в обоих направлениях. При исследовании нанокompозитных пленок CoPt–AlN [22], CoPt–TiO₂ и FePt–TiO₂ [24] показано, что они демонстрируют одинаковые петли гистерезиса, как в плоскости пленки, так и перпендикулярно ей. На основании этого можно предположить, что в этих пленках, так же, как и в изученных в настоящей работе образцах, существует магнитная вращающаяся ани-

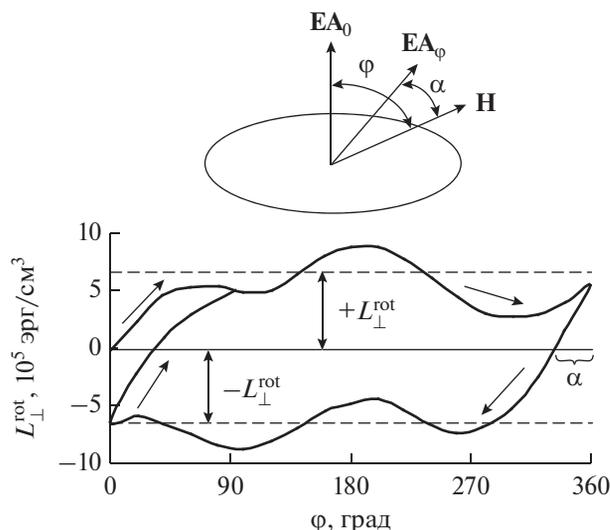


Рис. 8. Схематическое изображение вращения легкой оси (EA) и кривая крутящего момента $L_{\perp}^{\text{rot}}(\varphi)$ перпендикулярно плоскости пленки CoPt–Al₂O₃ (прямой ($\varphi = 0^\circ\text{--}360^\circ$) и обратный ($360^\circ\text{--}0^\circ$) ходы) в магнитном поле 10 кЭ.

зотропия. В литературе выдвигаются различные предположения о ее источниках: перестройка доменной структуры, мартенситные превращения, управляемая магнитострикция и так далее. Однако до сих пор отсутствуют убедительные модели, проясняющие этот эффект. Ранее было исследовано формирование магнитной вращающейся анизотропии в тонких поликристаллических δ-Mn_{0.6}Ga_{0.4} [28], MnBi [29], Co₂₈Pt₇₂ [27] и эпитаксиальных L1₀-CoPt(111) [26] пленках. В [26] одним из механизмов, ответственным за появление анизотропии, считают обменное магнитное взаимодействие двух фаз – L1₀-CoPt и L1₂-CoPt₃. Формирование этих фаз наблюдается в исследуемых нанокompозитных пленках CoPt–Al₂O₃. Магнитную вращающуюся анизотропию в полученных пленках можно объяснить обменным

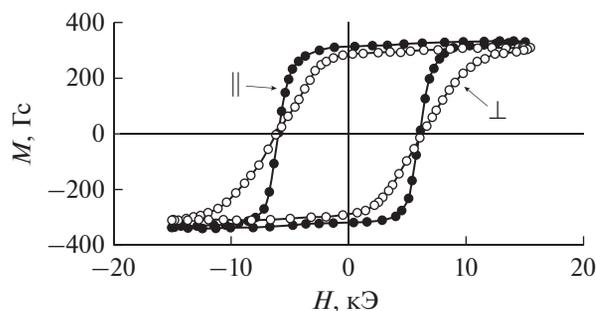


Рис. 9. Петли гистерезиса в плоскости нанокompозитной пленки CoPt–Al₂O₃ и перпендикулярно ей.

магнитным взаимодействием фаз $L1_0$ -CoPt и $L1_2$ -CoPt₃, входящих в состав гранул CoPt.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отметим основные результаты проведенных исследований. Синтезированы высококоэрцитивные нанокompозитные пленки CoPt–Al₂O₃ путем отжига пленочной системы Al/(Co₃O₄ + Pt)/MgO в вакууме при температуре 650°C в течение 1 ч. Определена температура инициирования синтеза ~490°C. Комплекс проведенных структурных и магнитных исследований однозначно указывает на образование в продуктах реакции ферромагнитных кластеров CoPt ($L1_0$ -CoPt + $L1_2$ -CoPt₃) со средним размером 25–45 нм в непроводящей матрице Al₂O₃, намагниченность насыщения ~330 Гс/см³ и коэрцитивная сила ~6 кЭ. В полученных образцах присутствует пространственная магнитная вращающаяся анизотропия, легкую ось которой можно устанавливать, как в плоскости образца, так и перпендикулярно ей, с помощью магнитного поля, напряженность которого превышает коэрцитивную силу, и сохранять это направление после снятия внешнего магнитного поля. Магнитная вращающаяся анизотропия в полученных пленках объясняется обменным магнитным взаимодействием фаз $L1_0$ -CoPt и $L1_2$ -CoPt₃, входящих в состав гранул CoPt. Изучение механизмов и условий появления магнитной вращающейся анизотропии в пленках может быть востребовано для создания наноприборов с настраиваемой легкой осью намагничивания. Таким образом, твердофазный метод является перспективным способом синтеза нанокompозитных тонких пленок, содержащих ферромагнитные кластеры, вложенные в оксидные матрицы, и имеющих высокую намагниченность и хорошую химическую стабильность.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Д.А. Великанова за измерение петель гистерезиса образцов, Г.Н. Бондаренко за структурные рентгеновские эксперименты. Электронно-микроскопические исследования поверхности и поперечного среза образцов проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра КНЦ СО РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ совместно с Правительством Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки (проект № 18-42-243009p_мол_a, и №19-43-240003p_a), Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (договор № 11843ГУ/2017, код 0033636, конкурс “Умник”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nan C.-W. // MRS Bull. 2015. V. 40. № 09. P. 719. <https://doi.org/10.1557/mrs.2015.196>
2. Fouad O.A., Makhlof S.A., Ali G.A.M., El-Sayed A.Y. // Mater. Chem. Phys. 2011. V. 128. P. 70. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.02.072>
3. Rathore A.K., Pati S.P., Ghosh M. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2017. V. 28. P. 6950. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6395-7>
4. Xu J., Yang H., Fu W. et al. // J. Alloys Compd. 2008. V. 458. P. 119. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.149>
5. Xu G.-R., Shi J.-J., Dong W.-H. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 630. P. 266. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.067>
6. Dokukin E.B., Erhan R.V., Islamov A.Kh. et al. // Phys. Status Sol. B. 2013. V. 250. P. 1656. <https://doi.org/10.1002/pssb.201248379>
7. Goyal R., Lamba S., Annapoorni S. // Phys. Status Sol. A. 2016. V. 213. P. 1309. <https://doi.org/10.1002/pssa.201532704>
8. Pati S.P., Bhushan B., Das D. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 2903. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.09.037>
9. Panda N.R., Pati S.P., Das A., Das D. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 449. P. 654. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.003>
10. Gokul B., Saravanan P., Vinod V.T.P. et al. // Powder Technol. 2015. V. 274. P. 98. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.01.002>
11. Cao Y., Kobayashi N., Zhang Y.-W. et al. // J. Appl. Phys. 2017. V. 122. P. 133903. <https://doi.org/10.1063/1.5005620>
12. Myagkov V.G., Tamasov I.A., Bayukov O.A. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 612. P. 189. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.176>
13. Быкова Л.Е., Жигалов В.С., Мягков В.Г. и др. // ФТТ. 2018. Т. 60. № 10. С. 2028. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.10.46535.087>
14. Myagkov V.G., Bykova L.E., Zhigalov V.S. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 724. P. 820. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.081>
15. Волочаев М.Н., Кологорцев С.В., Мягков В.Г. и др. // ФТТ. 2017. Т. 60. № 7. С. 1409. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.07.46132.025>
16. Myagkov V.G., Bykova L.E., Bayukov O.A. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 636. P. 223. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.012>
17. Myagkov V.G., Zhigalov V.S., Bykova L.E. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 665. P. 197. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.257>
18. Qiu Z.G., Zeng D.C., Zhao L.Z. et al. // Physica B. 2016. V. 500. P. 111. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.07.029>
19. Lin J.J., Pan Z.Y., Karamat S. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 095001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/9/095001>
20. Shiroyama T., Varaprasad B.S.D.Ch.S., Takahashi Y.K., Hono K. // AIP Adv. 2016. V. 6. P. 105105. <https://doi.org/10.1063/1.4964930>

21. Cui W.B., Varaprasad B., Takahashi Y.K. et al. // Solid State Commun. 2014. V. 182. P. 17.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2013.11.010>
22. Yu Y., Shi J., Nakamura Y. // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 07C1031.
<https://doi.org/10.1063/1.3536789>
23. Tang R., Zhang W., Li. Y. // J. Magn. Magn. Mater. 2010. V. 322. P. 3490.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.06.051>
24. Tang R., Zhang W., Li. Y. // J. Alloys Compd. 2010. V. 496. P. 380.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.018>
25. White C.W., Withrow S.P., Budai J.D. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98 P. 114311.
<https://doi.org/10.1063/1.2138801>
26. Мягков В.Г., Жигалов В.С., Быкова Л.Е. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 102. № 6. С. 393.
<https://doi.org/10.7868/S0370274X15180071>
27. Myagkov V.G., Bykova L.E., Zhigalov V.S. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 706. P. 447.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.261>
28. Myagkov V.G., Zhigalov V.S., Bykova L.E. et al. // Phys. Status Sol. B. 2012. V. 249. P. 1541.
<https://doi.org/10.1002/pssb.201248064>
29. Мягков В.Г., Быкова Л.Е., Яковчук В.Ю. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 105. № 10. С. 610.
<https://doi.org/10.7868/S0370274X1710006X>

Nanocomposite CoPt–Al₂O₃ Films: Synthesis, Structural and Magnetic Properties

V. S. Zhigalov^{1,*}, L. E. Bykova^{1,**}, V. G. Myagkov¹, A. N. Pavlova², M. N. Volochaev¹,
A. A. Matsynin¹, G. S. Patrin^{1,3}

¹Kirensky Institute of Physics Federal Research Center KSC Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia

²Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, 660000 Russia

³Siberian federal University, Krasnoyarsk, 66004 Russia

*e-mail: zhigalov@iph.krasn.ru

**e-mail: lebyk@iph.krasn.ru

Structural and magnetic properties of CoPt–Al₂O₃ nanocomposite films obtained by annealing two-layer Al/(Co₃O₄ + Pt) films on a MgO(001) substrate at 650°C in a vacuum were studied. The synthesized composite films contained ferromagnetic CoPt nano-granules of 25–45 nm in average size, enclosed in a non-conducting Al₂O₃ matrix. The saturation magnetization $M_s \sim 330$ G and the coercive force $H_c \approx 6$ kOe were measured in the plane of the film and perpendicular to it. The obtained films had a spatial magnetic rotatable anisotropy, allowing arbitrarily setting the easy axis of magnetization, both in the film plane and perpendicular to it, using a magnetic field greater than the coercive force $H > H_c$.

Keywords: thin films, ferromagnetic nanocomposites, CoPt alloy, magnetic anisotropy.

УДК 538.91

СВЕРХСТРУКТУРНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ГИДРИРОВАННЫХ ДИФФУЗИОННЫХ ФИЛЬТРАХ-МЕМБРАНАХ СИСТЕМЫ Pd–In–Ru

© 2020 г. О. В. Акимова*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, 119991 Россия

*E-mail: akimova@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 22.01.2019 г.

После доработки 06.02.2019 г.

Принята к публикации 07.02.2019 г.

На примере сплава на основе палладия, а именно системы Pd–In–Ru, рассмотрены особенности наноструктуры диффузионных фильтров-мембран по данным рентгеновской дифракции с применением синхротронного излучения. Проведен сравнительный анализ физического размытия структурных и сверхструктурных отражений. Показано различное влияние гидрирования мембран на матричную фазу и сверхструктурные домены.

Ключевые слова: рентгеновская дифракция, синхротронное излучение, сверхструктура, субструктура.

DOI: 10.31857/S1028096020010021

ВВЕДЕНИЕ

Потребность в водороде высокой степени чистоты возрастает с каждым годом. Он необходим для целого ряда инновационных технологий и проектов [1–4]. При диффузионной сепарации из водородсодержащих газовых смесей избирательная проницаемость палладия обеспечивает высокий уровень восстановления водорода (вплоть до 99%) и наивысшую степень его очистки от примесей (свыше 99.9999%) [5–7]. Гидрирование металлических фильтров-мембран в процессе работы приводит к возникновению упругих остаточных деформаций в матрице сплава [8], значительному росту концентрации вакансий [9, 10], активизирует диффузионные перемещения атомов [11, 12] и миграцию границ зерен [13, 14]. Отмеченное после гидрирования увеличение степени дисперсности субструктуры [15, 16] ограничивает дислокационный механизм пластической деформации и может повысить твердость материала. Показатели прочности, пластичности и водородопроницаемости [17–21] металлических диффузионных фильтров особенно чувствительны к изменениям концентрационной гомогенности сплава и к возникновению областей упорядочения [20, 22, 23]. Необходимо более глубокое понимание процессов формирования и развития областей сверхструктурного упорядочения при гидрировании мембран.

Цель настоящей работы – анализ дифракционного размытия структурных и сверхструктурных рефлексов, полученных с использованием

синхротронного излучения (СИ) для диффузионных фильтров-мембран системы Pd–In–Ru [24].

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДИКА АНАЛИЗА ДИФРАКЦИОННЫХ ДАННЫХ

Мембраны указанного состава были изготовлены исследовательской группой Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) [5] из материалов высокой степени чистоты (~99.9%). Порядок изготовления мембран толщиной 50 мкм и результаты их работы в качестве фильтров в установке по определению водородопроницаемости подробно рассмотрены в [5].

После работы в качестве диффузионных фильтров мембраны (фольгу 1 и фольгу 2) хранили в нормальных условиях (комнатная температура и давление). С целью изучения изменения структурного состояния сплава Pd–(6 мас. %)In–(0.5 мас. %)Ru в процессе релаксации после гидрирования фольгу 2 в 2011 г. электролитически насыщали водородом (электролит – 4% водный раствор NaF) в течение 0.5 ч при плотности тока 10 мА/см² [11]. После насыщения ее исследовали методами рентгеновской дифрактометрии с использованием CuK_{α1}-излучения [11]. Съемку проводили по схеме фокусировки Брэгга-Брентано. Дифракционные отражения соответствовали кубической сингонии матрицы сплава на основе палладия (пр. гр. *Fm $\bar{3}m$*). Были получены рентгенографические данные о структуре слоя твердого

раствора на основе палладия толщиной до 6 мкм со стороны насыщения фольги водородом (*A*) и с противоположной стороны (*B*) [9, 11, 25]. С целью уточнения фазового состава фольг по их полной толщине 50 мкм был выполнен рентгеновский эксперимент в угловом диапазоне 11° – 40° на оборудовании станции “Структурное материаловедение” Курчатковского источника синхротронного излучения [24, 26, 27]. Съемка мембран и эталонного порошкового образца-стандарта CeO_2 с использованием СИ проводилась в идентичных условиях в геометрии “на пропускание” [24]. Было установлено, что положения присутствующих на дифрактограммах интенсивных максимумов соответствуют гранцентрированной кубической решетке “базисной” фазы фольг [11]. Также эксперимент с использованием СИ [24] показал, что на дифрактограммах в области 5° – 10° присутствуют рефлексы, отвечающие областям сверхструктурного упорядочения атомов металлов. Эти отражения соответствуют двум фазам: Au_3Cu – (Pd_3In) и AuCu – (PdIn) [23]. Различия профилей сверхструктурных рефлексов на дифрактограммах [24] указали на возможное влияние электролитического гидрирования на процессы порядок–беспорядок [22] в областях сверхструктурного упорядочения атомов металлов.

В настоящей работе согласно методике, подробно рассмотренной в [28], проведен анализ возможных причин физического размытия дифракционных пиков, отвечающих областям сверхструктурного упорядочения в системе Pd–In–Ru. Аппроксимация дифракционных профилей проводилась с использованием программного пакета Fituk-0.9.8 [29].

Так как фазовая диаграмма системы Pd–In–Ru в литературе отсутствует, то, учитывая небольшую концентрацию атомов Ru в сплаве, близкие порядковые номера химических элементов Pd и Ru в таблице Д.И. Менделеева (46 и 44 соответственно) и схожие атомные факторы рассеяния, при анализе структурного состояния мембран рассматривали фазовую диаграмму системы Pd–In [30].

Для обеих фольг были проанализированы угловые зависимости $\beta_{hkl}(\text{tg}\theta_{hkl})$ и $\beta_{hkl}(\text{sec}\theta_{hkl})$ с целью установления характера распределения дислокаций (хаотического или с образованием малоугловых границ типа полигонизации). Функция Гаусса хорошо описывала профили дифракционных отражений. В этом случае [28] соотношение между физическим уширением дифракционного пика (β_{hkl}), размерами областей когерентного рассеяния (D_{hkl}) и микродеформациями (ϵ_{hkl}) в них имеет вид:

$$(\beta_{hkl})^2 = \left(\frac{\lambda}{D_{hkl} \cos \theta} \right)^2 + 16(\epsilon_{hkl})^2 \text{tg}^2 \theta. \quad (1)$$

При определении параметров микроструктуры использовали величины физического размытия пиков для двух порядков отражения от одной системы плоскостей, чтобы избежать эффектов, связанных с анизотропией размеров областей когерентного рассеяния (ОКР(*hkl*)) и величин микродеформаций в них.

Построение зависимостей $(\beta_{hkl})^2 \cos^2 \theta_{hkl}$ от $\sin^2 \theta_{hkl}$ позволило оценить величины D_{hkl} и ϵ_{hkl} графическим методом Вильямсона–Холла [31], разделив вклады в уширение дифракционных пиков двух параметров: эффективных размеров ОКР(*hkl*) и микроискажений. Величина $\epsilon_{hkl} \times (\sin^2 \theta_{2h2k2l} - \sin^2 \theta_{hkl}) \geq 0$, поэтому определение величин D_{hkl} и ϵ_{hkl} данным методом возможно, если

$$\beta_{2h2k2l}^2 \cos^2 \theta_{2h2k2l} \geq \beta_{hkl}^2 \cos^2 \theta_{hkl}. \quad (2)$$

В случае невыполнения условия (2) эффективные размеры ОКР(*hkl*) оценивали по формуле Шеррера [32]:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}, \quad (3)$$

где λ – длина волны излучения, $k \approx 1$ – формфактор кристаллитов [28], β_{hkl} – физическое уширение дифракционного максимума при угле дифракции θ_{hkl} .

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выявление сверхструктурных доменов в обеих фольгах, сходство соответствующих им дифракционных профилей (рис. 1) позволили предположить [24], что начальный этап формирования областей упорядочения активирован при первом гидрировании мембран в ходе определения их водородопроницаемости. Различия профилей отражений свидетельствуют о процессах порядок–беспорядок в доменах сверхструктурного упорядочения атомов металлов при гидрировании мембран.

Определение процессов, выявляющих действие электролитического гидрирования на сплав, следует и из анализа дифракционного уширения структурных и сверхструктурных отражений. Для обеих фольг были рассмотрены угловые зависимости $\beta_{hkl}(\text{tg}\theta_{hkl})$ и $\beta_{hkl}(\text{sec}\theta_{hkl})$ для “базисной фазы”. Пропорциональность дифракционного уширения отражений β_{hkl} величине $\text{tg}\theta_{hkl}$ для матричной фазы обеих фольг определена более точно при линейной аппроксимации (рис. 2), что свидетельствует о дефектах, обусловленных дальнедействующими полями смещений атомов из узлов кристаллической решетки [32]. Но в случае фольги 1 (рис. 2а) на величину β_{hkl} преимущественно влияют хаотически распределенные в кристалли-

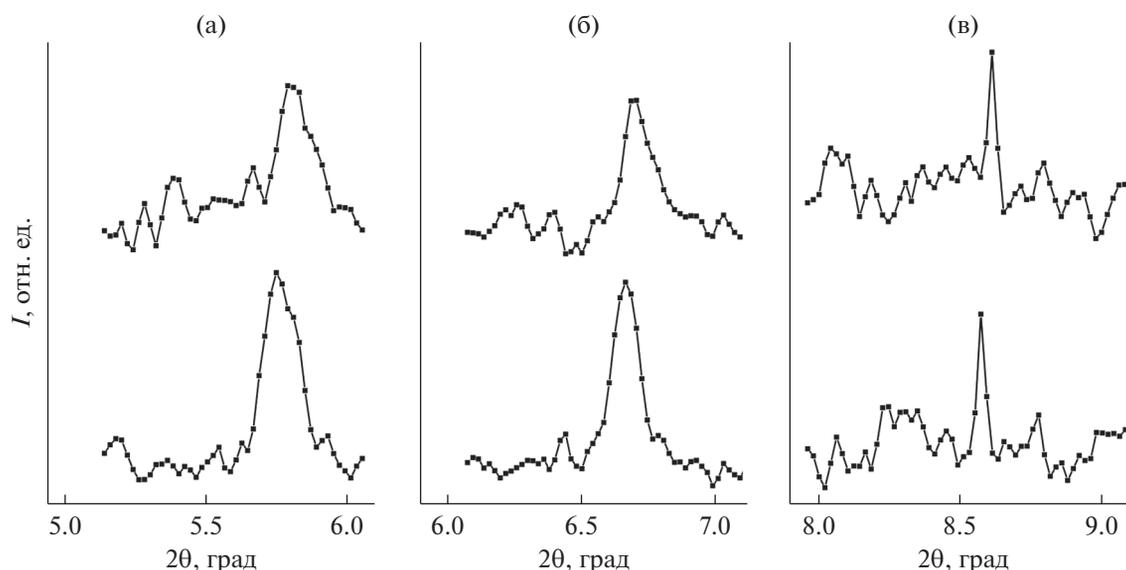


Рис. 1. Профили сверхструктурных отражений для ОКР(100) (а), ОКР(110) (б) фазы Pd₃In ОКР(111) фазы PdIn (в).

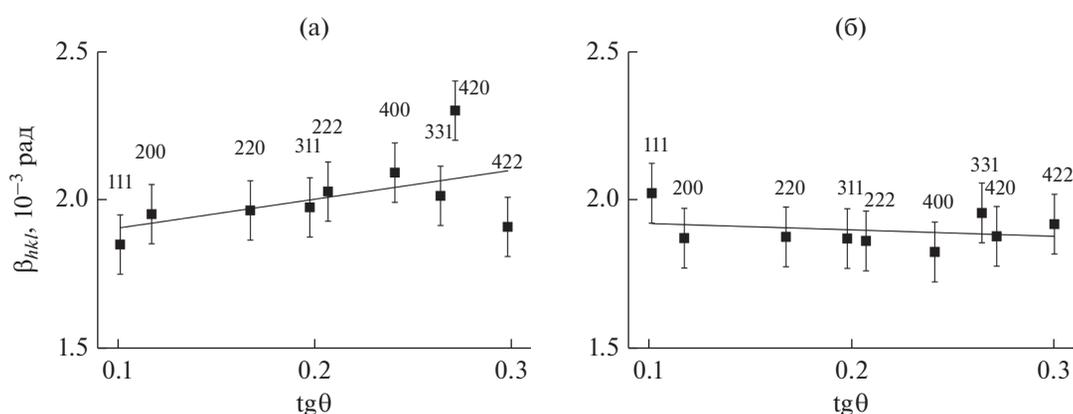


Рис. 2. Дифракционное размытие β_{hkl} отражений матричной фазы в зависимости от $\text{tg}\theta$ для фольги 1 (а) и фольги 2 (б).

тах дислокации [32], и вклад в дифракционное размытие линий вносят как дисперсность структуры, так и микродеформации в блоках.

В случае фольги 2, как и в случае фольги 1, линейная пропорциональность дифракционного уширения отражений β_{hkl} величинам $\text{tg}\theta_{hkl}$ определена более точно (рис. 2б), но физическое размытие β_{hkl} отражений ОКР(111) превышает аналогичные характеристики отражений ОКР(100), что свидетельствует о более широком распределении по концентрации легирующего компонента в ОКР(111). Ранее [25] для приповерхностного слоя (6 мкм) фольги был установлен подобный факт: более широкое распределение ОКР(100) по концентрации индия. Для ОКР(111) в приповерхностных слоях (6 мкм) было отмечено опережение событий в процессе релаксации фольги 2 после гидрирования по сравнению с ОКР(100) [25],

а именно выделение фаз концентрации, отличной от матричной. Подобные процессы ожидаемы в случае уширения распределения по концентрации ОКР(*hkl*).

Тот факт, что в случае ОКР(111) уширение отражений первого порядка превышает уширение отражений дальних порядков (рис. 2б), свидетельствует о преимущественном влиянии дисперсности структуры и распределении дислокаций в малоугловых границах блоков. При преобладающем вкладе в размытие отражений дисперсности структуры применение метода Вильямсона–Холла нецелесообразно, и оценка размеров ОКР(111) была проведена согласно формуле Шеррера [32]. Расчеты показали нанодисперсность структуры и практически равные размеры ОКР(100), ОКР(110) и ОКР(111) для “базисной” фазы фольг (табл. 1).

Таблица 1. Размеры областей когерентного рассеяния D “базисных фаз” фольг, доменов сверхструктурного упорядочения и микронапряжения ($\epsilon_{\phi 1}$) в ОКР(111)

hkl	$D_{\phi 1}$, нм	$\epsilon_{\phi 1} \times 10^{-3}$	$D_{(Pd_3In)\phi 1}$, нм	$D_{(PdIn)\phi 1}$, нм	$D_{\phi 2}$, нм	$D_{(Pd_3In)\phi 2}$, нм	$D_{(PdIn)\phi 2}$, нм
100	24(1)	0.47(2)	21(1)	21(1)	23(1)	19(1)	24(1)
110	24(1)	0.75(2)	20(1)	80(1)	24(1)	26(1)	75(1)
111	26(1)	1.06(2)	20(1)	27(1)	23(1)	37(1)	30(1)

Изменение параметров a_{hkl} и β_{hkl} сверхструктурных фаз в зависимости от индексов Миллера показано на рис. 3. Как видно, зависимости $a_{hkl}(hkl)$ и $\beta_{hkl}(hkl)$ (рис. 3в, г) схожи для обеих фольг в случае сверхструктурной фазы PdIn (ошибки определения величин a_{hkl} и β_{hkl} сверхструктурных фаз в большинстве случаев соответствуют размерам символов). В обоих случаях соблюдается соотношение $\beta_{100} > \beta_{110} > \beta_{111}$, что не характерно для аналогичных параметров сверхструктурной фазы Pd₃In (рис. 3а, б). Следует отметить малое различие величин a_{hkl} для ОКР(100), ОКР(110) и ОКР(111) фазы Pd₃In (рис. 3а, б): ве-

личина $|a_{100} - a_{111}|$ для фольги 1 составила 0.04 Å, для фольги 2 эта же величина равна 0.01 Å. Для фазы состава PdIn величина $|a_{100} - a_{111}|$ для фольги 1 составила 0.53 Å, для фольги 2 эта же величина равна 0.44 Å. Для сверхструктурной фазы PdIn соотношение $a_{100} > a_{111} > a_{110}$ выполняется в обеих фольгах.

Результаты рентгеноструктурного исследования фольг свидетельствует о влиянии электролитического гидрирования на кристаллическую решетку сверхструктурных доменов, причем в случае фазы Pd₃In это влияние более выражено. Приведенные в табл. 1 размеры доменов сверхструктурного упорядочения фольги 1 показали,

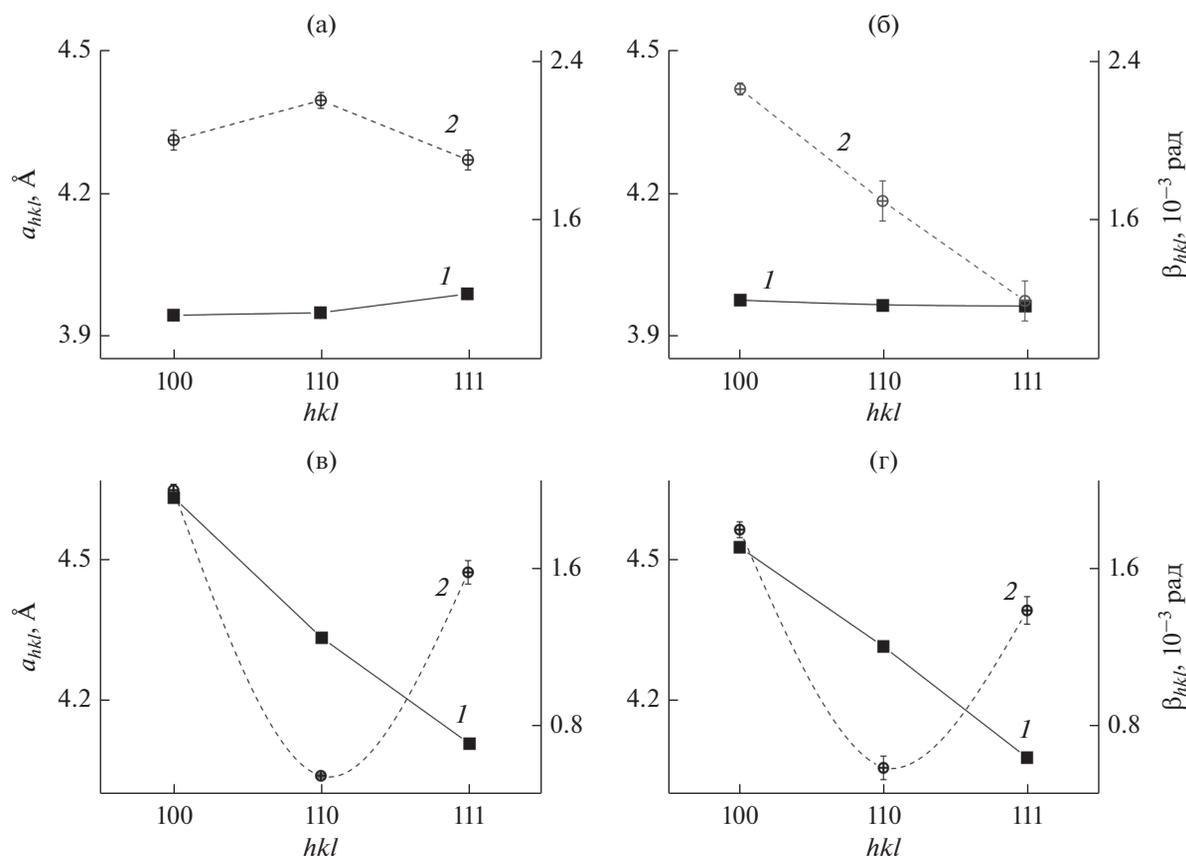


Рис. 3. Параметры a_{hkl} (1) и β_{hkl} (2) сверхструктурных доменов в зависимости от индексов Миллера для фольги 1 (а, б) и фольги 2 (в, г) фаз Pd₃In (а, в) и PdIn (б, г).

что размеры ОКР(100), ОКР(110), и ОКР(111) сверхструктурной фазы Pd₃In близки, как и размеры ОКР “базисной” фазы этой фольги, а вот размеры ОКР(110) сверхструктурной фазы Pd–In превышают размеры ОКР(100) и ОКР(111) в 3.7 и 2.9 раза.

В случае “базисной фазы” фольги 2, как и “базисной” фазы фольги 1, размеры ОКР(100), ОКР(110), и ОКР(111) близки. Размеры ОКР(110) сверхструктурной фазы PdIn превышают размеры ОКР(100) в 3.1 раза и ОКР(111) в 2.5 раза, а в случае фазы Pd₃In размеры ОКР(111) больше по сравнению с ОКР(100), и ОКР(110) в 1.9 и 1.4 раза соответственно.

Сравнение размеров областей когерентного рассеяния матричной фазы и доменов сверхструктурного упорядочения выявляет преобладающее действие электролитического гидрирования на области сверхструктурного упорядочения, а именно сверхструктурную фазу Pd₃In. Наблюдается анизотропное изменение размеров ее ОКР(*hkl*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа дифракционного уширения сверхструктурных максимумов рассмотрены процессы порядок–беспорядок, выявляющие действие электролитического гидрирования на структуру диффузионных фильтров-мембран.

В результате проведенного анализа субструктуры диффузионных фильтров обнаружены различия эффективных размеров и формы кристаллитов матричной фазы и доменов упорядочения. Эти различия усиливаются в результате гидрирования, что может приводить к возникновению напряжений и последующим деформациям на границах раздела фаз.

Уникальные характеристики синхротронного излучения позволили глубже рассмотреть структуру металлических мембран, востребованных при получении водорода высокой степени чистоты, и процессы изменения их структурного состояния при гидрировании.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор сердечно благодарит доцента Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова Авдюхину В.М. за предоставленные для работы образцы и научного сотрудника НИЦ Курчатковского института Велигжанина А.А. за помощь, поддержку, проведение рентгенодифракционного эксперимента на высокоточном оборудовании Курчатковского научно-исследовательского центра и детальное обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stiller C., Schmidt P., Michalski J.* // World Renewable Energy Congress. Link'ping University Electronic Press. 2011. V. 15. P. 4202.
2. *Tereshchuk V.S.* // Russ. Engin. Res. 2011. V. 31. P. 1205.
3. *Гусев А.В., Корнев Р.А., Суханов А.Ю.* // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. С. 1123.
4. *Словецкий Д.И.* // Драгоценные металлы и драгоценные камни. 2003. № 1. С. 119.
5. *Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R.* // Platinum Metals Rev. 2011. V. 55. № 1. P. 3.
6. *Алефельд Г., Фелькл И.* Водород в металлах. М.: Мир, 1981. Т. 2. 430 с.
7. *Grashoff G.J., Pelkington C.E., Corty C.W.* // Platinum Metals Rev. 1983. V. 27. P. 157.
8. *Knyaginichev A.V., Sok Kh.Kh., Avdyukhina V.M. et al.* // Phys. Solid State. 2001. V. 43. P. 207.
9. *Акимова О.В., Авдюхина В.М., Щетинин И.В.* // Физика металлов и металловедение. 2016. Т. 117. № 2. С. 1.
10. *Fukai Y., Okuma N.* // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. Iss. 12. P. 1640.
11. *Авдюхина В.М., Акимова О.В., Левин И.С., Ревкевич Г.П.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. 2011. № 1. С. 33.
12. *Ревкевич Г.П., Миткова М.К., Кацнельсон А.А.* // Вестн. МГУ. 1997. № 38. С. 30.
13. *Dos Santos D.S., Tavares S.M., Miraglia S. et al.* // J. Alloys Compd. 2003. V. 356. P. 258.
14. *Овидько А.И.* // Mater. Phys. Mechan. 2009. V. 8. P. 174.
15. *Иевлев В.М.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т. 15. С. 121.
16. *Акимова О.В., Щетинин И.В.* // Физика металлов и металловедение. 2016. Т. 117. № 11. С. 1160.
17. *Мищенко А.П., Рошан Н.Р., Кореновский Н.Л. и др.* // Тез. Рос. конф. “Мембраны-95”. Москва, 1995. С. 193.
18. *Физическое материаловедение.* / Ред. Калинин Б.А. М.: МИФ, 2008. Т. 3. 808 с.
19. *Tawancy H.M.* // Mater. Sci. Engin. A. 2018. V. 719. P. 93.
20. *Диаграммы состояния металлических систем. Обзор исследований.* М.: Наука, 1968. 323 с.
21. *Ремпель А.А., Гусев А.И.* // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. С. 1243.
22. *Straumal B.B., Kilmametov A.R., Lopez G.A. et al.* // Acta Materialia. 2017. V. 125. С. 274.
23. *Кривоглаз М.А., Смирнов А.А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
24. *Akimova O.V., Veligzhanin A.A.* // Nanosystems: Phys., Chem., Math. 2018. V. 9. № 6. P. 741.
25. *Акимова О.В., Авдюхина В.М., Левин И.С., Ревкевич Г.П.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 11. С. 1443.

26. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 603. Iss. 1–2. P. 95.
27. Ковальчук М.В., Квардаков В.В., Корчуганов В.Н. // Природа. 2013. № 12. С. 25.
28. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во МГУ, 1978. 277 с.
29. Wojdyr M. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 1126.
30. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 3. Кн. 1. / Ред. Лякишев Н.И. М.: Машиностроение, 2001. 872 с.
31. Williamson G.K., Hall W.H. // Acta Metall. 1953. V. 1. P. 22.
32. Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Наук. думка, 1983. 407 с.

Superstructural Ordering in Hydrogenated Diffusion Membrane Filters of Pd–In–Ru System

O. V. Akimova*

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

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

On the example of palladium-based alloy, namely Pd–In–Ru system, the features of the structure of diffusion membrane filters according to X-ray diffraction using synchrotron radiation are considered. A comparative analysis of the physical blurring of structural and superstructural reflections is carried out. The various effects of membrane hydrogenation on the matrix phase and superstructural domains is shown.

Keywords: X-ray diffraction, synchrotron radiation, superstructure, substructure.

УДК 541.183:621.315.392.4

ВЛИЯНИЕ ИЗОКАТИОННЫХ АНАЛОГОВ CdB^{VI} НА СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ $ZnS-CdB^{VI}$

© 2020 г. И. А. Кировская^а, * Е. В. Миронова^а, А. А. Григан^а, А. О. Мурашова^а

^аОмский государственный технический университет, Омск, 644050 Россия

*E-mail: kirovskaya@omgtu.ru

Поступила в редакцию 21.01.2019 г.

После доработки 20.02.2019 г.

Принята к публикации 20.02.2019 г.

С использованием разработанной методики получены твердые растворы на основе систем $ZnS-CdB^{VI}$ ($B = S, Se, Te$), аттестованные как твердые растворы замещения со структурами сфалерита и вюрцита. Комплексно изучены объемные (кристаллохимические, структурные, электрофизические) и поверхностные (химический состав поверхности, кислотно-основные) свойства, определены природа, сила, концентрация активных (кислотных) центров, что обогатило сведения об алмазоподобных полупроводниках. Установлены закономерности изменения объемных и поверхностных свойств в зависимости от составов систем, расширяющие и облегчающие возможности поиска новых материалов для современной, в частности, сенсорной техники. Высказаны прогнозы относительно поиска новых материалов на основе изученных систем, даны практические рекомендации для изготовления датчиков.

Ключевые слова: полупроводники, твердые растворы, кислотно-основные свойства, взаимосвязь поверхностных и объемных физико-химических свойств, закономерности, прогнозы, датчики.

DOI: 10.31857/S1028096020010082

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа посвящена получению и исследованию объемных и поверхностных свойств многокомпонентных алмазоподобных полупроводников – твердых растворов систем $ZnS-CdS$, $ZnS-CdSe$, $ZnS-CdTe$. Исходя из уникальных свойств исходных бинарных соединений (электрофизических, оптических, оптоэлектрических), такие объекты должны быть перспективными материалами современной техники, в том числе нано-, сенсорной техники [1].

Для реализации таких возможностей необходимы, наряду с разработкой методик получения, знания объемных и особенно поверхностных свойств, установление закономерностей изменения свойств в зависимости от состава твердых растворов и характеристик бинарных компонентов. Это, несомненно, обеспечит прогнозируемый и потому менее затратный путь поиска новых материалов, а также расширит возможности их практического использования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые объекты представляли собой порошки ($S_{уд} = 0.405-0.91 \text{ м}^2/\text{г}$) ZnS , CdS , $CdSe$, $CdTe$ и твердых растворов $(ZnS)_x(CdS)_{1-x}$ [2] ($x =$

$= 80, 38, 22, 6 \text{ мол. \%}$); $(ZnS)_x(CdSe)_{1-x}$ (23, 39 мол. %); $(ZnS)_x(CdTe)_{1-x}$ ($x = 2, 3, 96, 97 \text{ мол. \%}$). Твердые растворы получали по разработанным методикам, базирующимся на изотермической диффузии исходных бинарных соединений в областях их взаимной растворимости, с использованием специальной программы температурного нагрева [3]. О завершении синтеза судили по результатам рентгенографических исследований, используемых затем для аттестации и определения структуры твердых растворов. Косвенно образование твердых растворов подтверждали данными УФ-, ИК-спектроскопических и электронно-микроскопических исследований.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре Advance D8 фирмы BRUKER AXS (CuK_{α} -излучение, $\lambda = 0.154056 \text{ нм}$, $T = 293 \text{ К}$) по методике съемок в области дальних углов [4, 5] с использованием позиционно-чувствительного детектора Лунхеуе. Для расшифровки полученных рентгенограмм и уточнения параметров решеток использовали базы данных ICDDIPDF-2 и программы TOPAZ 3.0 (Bruker) соответственно.

УФ-спектроскопические исследования выполняли на спектрофотометрах UV-2501 PC фирмы Shimadzu с приставкой диффузного отра-

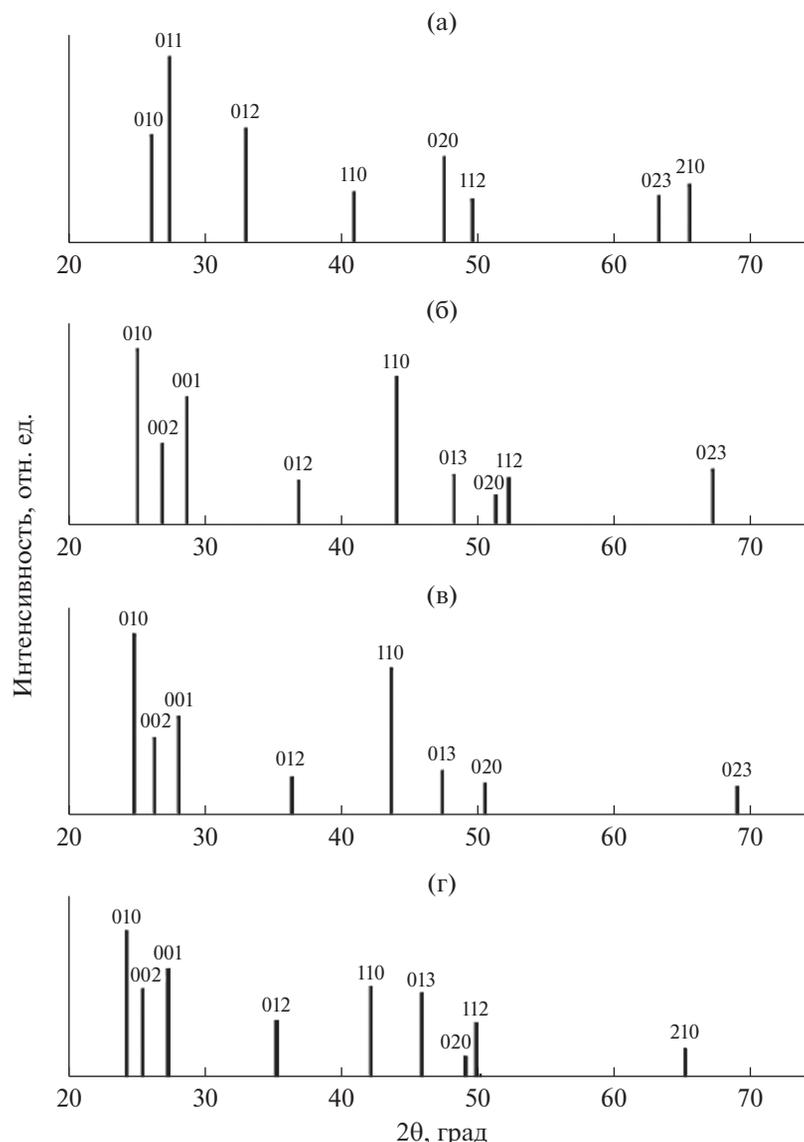


Рис. 1. Дифрактограммы компонентов системы ZnS–CdSe: а – ZnS; б – $(\text{ZnS})_{0.39}(\text{CdSe})_{0.61}$; в – $(\text{ZnS})_{0.23}(\text{CdSe})_{0.77}$; г – CdSe.

жения ISR-240A и SPECORD-40 в диапазоне 190–900 нм [6], ИК-спектроскопические – на фурье-спектрофотометре Инфра-ЛЮМ ФТ-02 с приставкой МНПВО [1], электронно-микроскопические – в растровом электронном микроскопе (РЭМ) JCM-5700, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа JED-2300 [7].

Поверхностные свойства (кислотно-основные) исследовали методами гидролитической адсорбции (определения водородного показателя изоэлектрического состояния поверхности $\text{pH}_{\text{изо}}$), механохимии, неводного кондуктометрического титрования и ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения [8–10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенографических исследований свидетельствуют об образовании в системах ZnS–CdS, ZnS–CdSe, ZnS–CdTe (при заданных составах) твердых растворов замещения: на дифрактограммах наблюдается сдвиг линий, отвечающих твердым растворам, относительно линий бинарных компонентов при их постоянном числе (рис. 1); концентрационные зависимости параметров a , c кристаллических решеток, межплоскостных расстояний d_{hkl} , а в системе ZnS–CdSe и плотности ρ_r преимущественно подчиняются закону Вегарда (рис. 2). Имеющие место отклонения от закона Вегарда концентрационных зависимостей ρ_r в системах ZnS–CdS, ZnS–CdTe допустимы в силу сложных внутренних процессов,

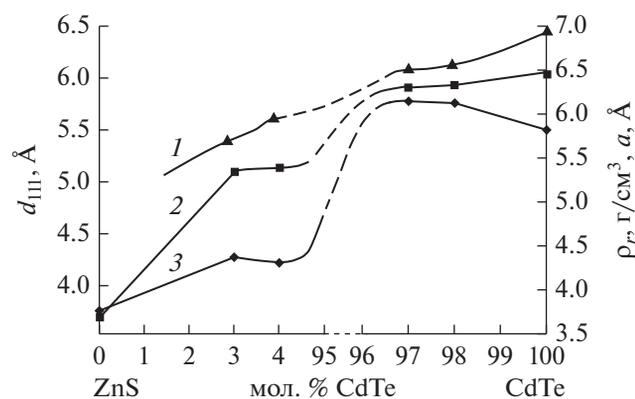


Рис. 2. Зависимости от состава значений параметра a (1), межплоскостного расстояния d_{111} (2) и рентгеновской плотности ρ_r (3) кристаллических решеток компонентов системы ZnS–CdTe.

сопровождающих образование твердых растворов. Об этом неоднократно было сказано ранее (например, [3]).

Дополнительно на образование твердых растворов замещения в изучаемых системах указали результаты УФ-, ИК-спектроскопических и электронно-микроскопических исследований. С увеличением содержания ZnS в системах наблюдается смещение относительного положения основного пика в УФ-спектрах и изменение его интенсивности (рис. 3), смещение ИК-полос, отвечающих валентным колебаниям молекулярно-адсорбированного CO_2 и структурных гидроксильных групп (рис. 4), закономерно изменяются также ширина запрещенной зоны (ΔE), рассчитанная по УФ-спектрам ([6], рис. 3, 5), среднее число доминирующих частиц ($n_{\text{ср}}$), определенное по РЭМ-изображениям (рис. 6).

Согласно положению и распределению интенсивностей основных линий на дифрактограммах (рис. 1), компоненты систем ZnS–CdS, ZnS–CdSe имеют преимущественно гексагональную структуру вюрцита, компоненты системы ZnS–CdTe – преимущественно кубическую структуру сфалерита.

Комплексное исследование поверхностных (кисотно-основных) свойств позволило оценить силу, концентрацию, природу активных центров исходных (экспонированных на воздухе) поверхностей. По силе кислотных центров поверхности компонентов систем ZnS–CdS, ZnS–CdSe, ZnS–CdTe следует отнести к слабокислым: значения $\text{pH}_{\text{изо}}$ изменяются в общем пределе 6.29–6.86. Это позволяет говорить о некотором превалировании кислотных центров Льюиса и об ожидаемой повышенной адсорбционной активности по отношению к основным газам.

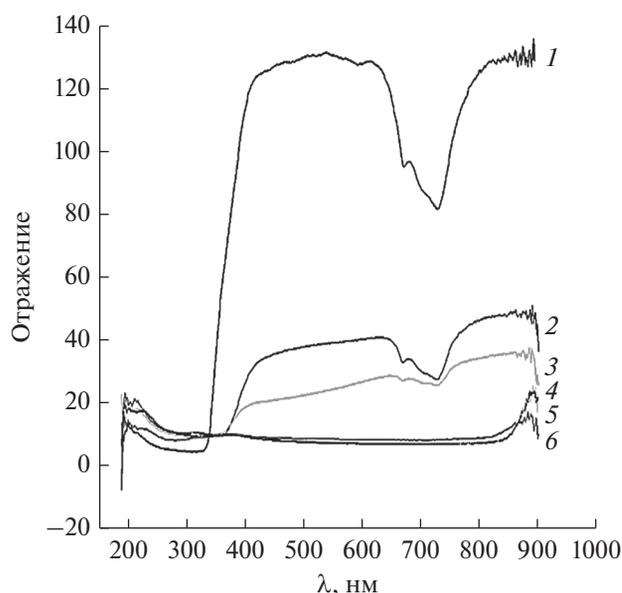


Рис. 3. УФ-спектры отражения компонентов системы ZnS–CdTe: 1 – ZnS; 2 – $(\text{ZnS})_{0.97}(\text{CdTe})_{0.03}$; 3 – $(\text{ZnS})_{0.96}(\text{CdTe})_{0.04}$; 4 – $(\text{ZnS})_{0.03}(\text{CdTe})_{0.97}$; 5 – $(\text{ZnS})_{0.02}(\text{CdTe})_{0.98}$; 6 – CdTe.

Для выяснения природы кислотных центров целесообразно обратиться к результатам неводного кондуктометрического титрования и механохимических исследований. Наличие на кривых неводного кондуктометрического титрования нескольких пиков (рис. 7) позволяет говорить об ответственности за кислотно-основное состояние поверхностей компонентов систем как центров Льюиса, так и центров Бренстеда, в роли которых выступают, соответственно, координационно-ненасыщенные атомы и адсорбированные молекулы воды, группы OH^- . Подтверждением могут служить такие факты, как наблюдаемое при диспергировании в воде крупнодисперсных порошков компонентов подкисление (уменьшение $\text{pH}_{\text{изо}}$) и подщелачивание (увеличение $\text{pH}_{\text{изо}}$), наличие в ИК-спектрах водных суспензий компонентов полос ионов S^{2-} , SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , TeO_4^{2-} , имеющих поверхностное происхождение [3, 9], а также наличие в ИК-спектрах исходных поверхностей и тем более в условиях адсорбции полос донорно-акцепторных связей $\text{H}_2\text{O}^{+\sigma}-\text{Me}^{-\sigma}$, $\text{CO}_2^{+\sigma}-\text{Me}^{-\sigma}$, образованных с участием координационно-ненасыщенных атомов (рис. 4) [3, 11].

Участие координационно-ненасыщенных атомов как активных (кислотных) центров в образовании донорно-акцепторных связей указанного типа и повышенную активность поверхностей компонентов систем по отношению к основным газам подтверждает, наряду с ИК-спектрами, и характер воздействия основного газа (NH_3 , в от-

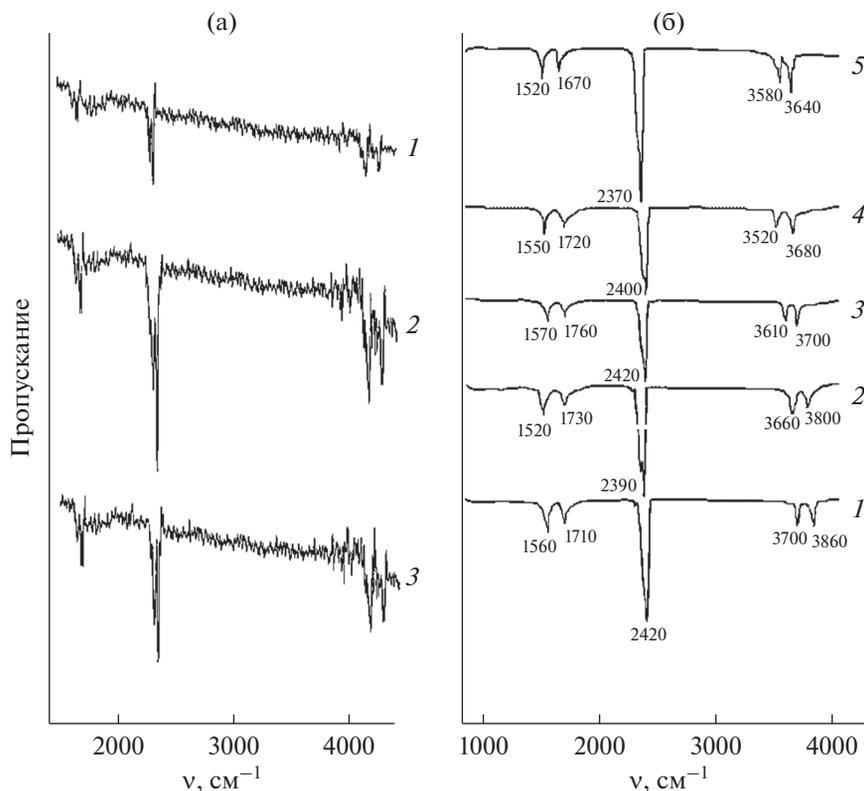


Рис. 4. ИК-спектры поверхностей компонентов систем: а – ZnS–CdSe (1 – ZnS, 2 – $(\text{ZnS})_{0.39}(\text{CdSe})_{0.61}$, 3 – CdSe); б – ZnS–CdTe (1 – $(\text{ZnS})_{0.97}(\text{CdTe})_{0.03}$; 2 – $(\text{ZnS})_{0.96}(\text{CdTe})_{0.04}$; 3 – $(\text{ZnS})_{0.03}(\text{CdTe})_{0.97}$; 4 – $(\text{ZnS})_{0.02}(\text{CdTe})_{0.98}$; 5 – CdTe).

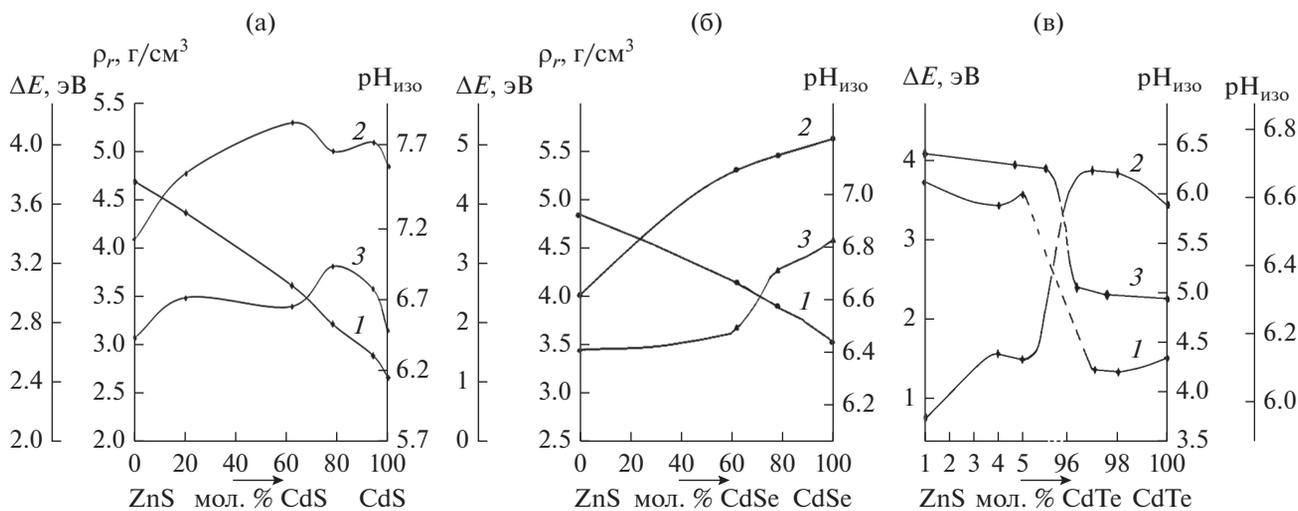


Рис. 5. Зависимости от состава компонентов систем ZnS–CdS (а), ZnS–CdSe (б), ZnS–CdTe (в) ширины запрещенной зоны ΔE (1), рентгеновской плотности ρ_r (2), pH изоэлектрического состояния поверхности (3).

личие от кислотного CO) на $\text{pH}_{\text{изо}}$ (наблюдается рост) (рис. 8).

Особого внимания заслуживает влияние второго бинарного компонента $\text{Cd}B^{\text{VI}}$ ($B = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) в системах ZnS– $\text{Cd}B^{\text{VI}}$ на особенности образующихся твердых растворов $(\text{ZnS})_x(\text{Cd}B^{\text{VI}})_{1-x}$. Здесь

логично проследить за “поведением” с изменением составов систем основных объемных ($\Delta E, \rho_r$) и поверхностных ($\text{pH}_{\text{изо}}$) свойств (рис. 5). Наблюдается преимущественно плавное изменение ширины запрещенной зоны ΔE (уменьшение) во всех системах, плотности ρ_r (рост), $\text{pH}_{\text{изо}}$ (рост и

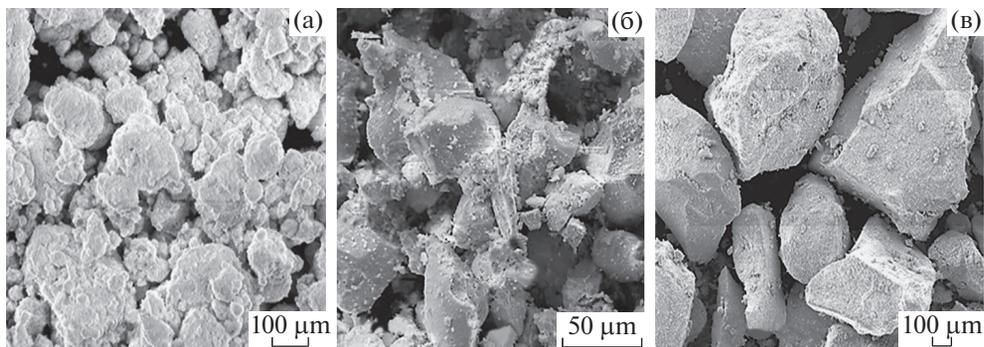


Рис. 6. РЭМ-изображения в режиме фазового контраста порошков: ZnS (а); $(\text{ZnS})_{0.22}(\text{CdS})_{0.78}$ (б); CdS (в).

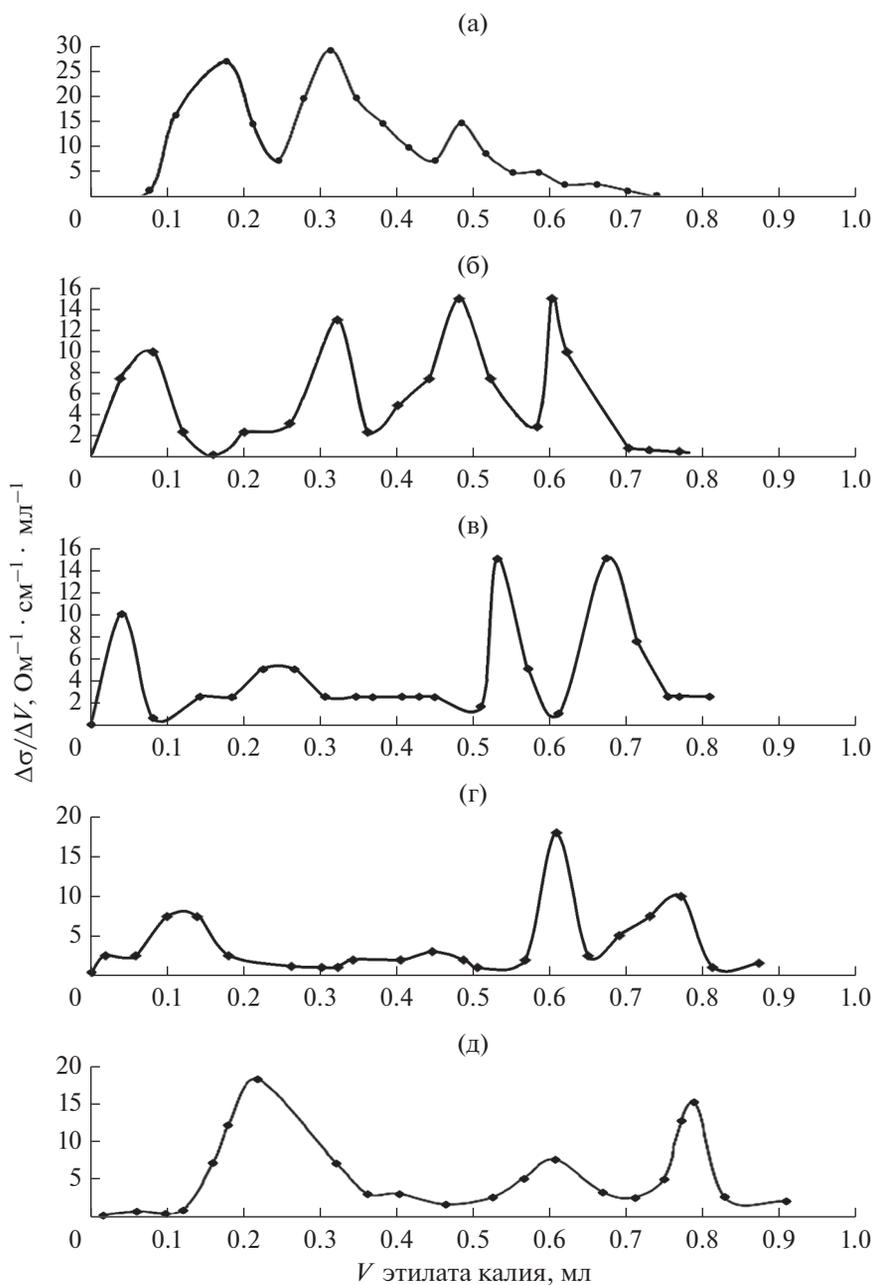


Рис. 7. Дифференциальные кривые неводного кондуктометрического титрования компонентов системы ZnS–CdS, хранившихся на воздухе: а – ZnS; б – $(\text{ZnS})_{0.80}(\text{CdS})_{0.20}$; в – $\text{ZnS}_{0.38}(\text{CdS})_{0.62}$; г – $(\text{ZnS})_{0.06}(\text{CdS})_{0.94}$; д – CdS.

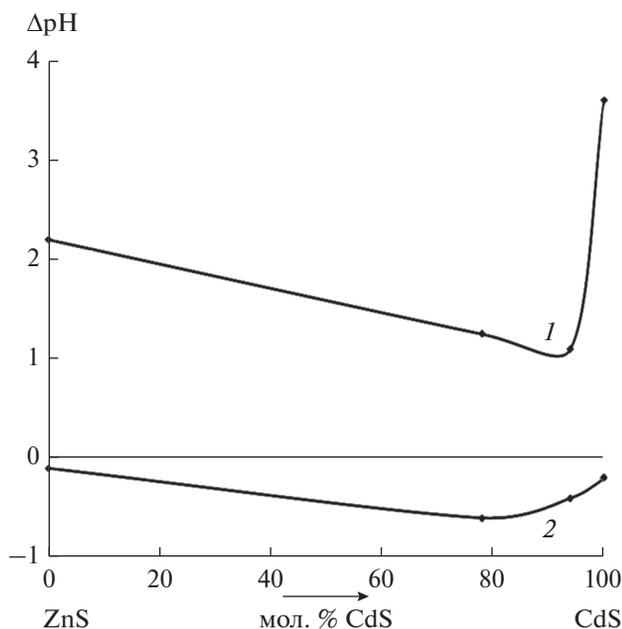


Рис. 8. Зависимости изменений рН изоэлектрического состояния поверхностей компонентов системы ZnS–CdS под воздействиями NH_3 (1) и CO (2) относительно $\text{pH}_{\text{изо}}$ поверхностей, обработанных в аргене.

уменьшение) в системах ZnS–CdSe, ZnS–CdTe с увеличением содержания второго бинарного компонента Cd^{VI} . В системе ZnS–CdS при плавном изменении ширины запрещенной зоны с увеличением содержания CdS плотность ρ_r и $\text{pH}_{\text{изо}}$ изменяются экстремально (рис. 5). Такой факт может быть результатом конкурентного вза-

имного влияния обоих компонентов (ZnS и CdS) при образовании твердых растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В системах ZnS–CdS, ZnS–CdSe, ZnS–CdTe получены твердые растворы $(\text{ZnS})_x(\text{CdS})_{1-x}$ ($x = 80, 38, 22, 6$ мол. %); $(\text{ZnS})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ (23, 39 мол. %); $(\text{ZnS})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ ($x = 2, 3, 96, 97$ мол. %) и изучены их свойства. Они изменяются по-разному в зависимости от содержания x . Критерием плавного или экстремального изменения свойств является ширина запрещенной зоны исходных бинарных соединений, образующих твердые растворы. При большей разнице в ширине запрещенной зоны (в системах ZnS–CdSe, ZnS–CdTe) наблюдается преимущественно плавное изменение свойств. При меньшей разнице в ширине запрещенной зоны бинарных компонентов (в системе ZnS–CdS) усиливается их конкурентное влияние, приводящее к экстремальному характеру изменения свойств.

Ширина запрещенной зоны коррелирует с другими объемными характеристиками, такими как разность электроотрицательностей, энергия атомизации, энтальпия образования, микротвердость, температура плавления и даже подвижность носителей тока, определяющих в конечном итоге прочность кристаллических решеток (табл. 1). Разница в этих характеристиках, как и в значениях ΔE , сульфида цинка и вторых бинарных компонентов (CdS, CdSe, CdTe) нарастает в последовательности:

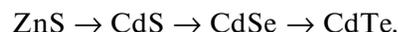


Таблица 1. Физико-химические свойства соединений $A^{II}B^{VI}$

Соединение	Постоянная решетки, нм	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	Микротвердость, МПа	Энтальпия образования, кДж/моль	Энергия атомизации, кДж/моль	Разность электроотрицательностей ($\Delta\chi$)	Ширина запрещенной зоны (300 К), эВ	Подвижность носителей тока (298 К), $\frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$	
									электронов	дырок
ZnS	$a = 0.541$	4.08	1830	1780	–	611	0.9	3.67	140	5
CdTe (сфалерит)	$a = 0.6474$	5.86	1092	600	–100.4	102	0.4	1.51	1800	600
CdTe (вюрцит)	$a = 0.457$ $c = 0.747$									
CdSe	$a = 0.43$ $c = 0.701$	5.81	1258	900	–136.9	423	0.8	1.74	600	50
CdS	$a = 0.413$ $c = 0.671$	4.82	1750	–	–144.4	532	0.8	2.42	350	–

Объемные характеристики бинарных полупроводников, как и ширина запрещенной зоны, определяют их взаимодействие при образовании твердых растворов.

Ожидаемая на основе кислотно-основных свойств повышенная адсорбционная активность полученных материалов по отношению к основным газам позволяет рекомендовать их для изготовления соответствующих датчиков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кировская И.А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск: СО РАН, 2015. 367 с.
2. Кировская И.А., Миронова Е.В., Григан А.А., Ушаков О.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 5. С. 492.
3. Кировская И.А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. 400 с.
4. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 107 с.
5. Смыслов Е.Ф. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 5. С. 33.
6. Косяченко А.А., Склярчук В.М., Склярчук О.В. // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45. № 10. С. 1323.
7. Гоулдстейн Дж., Джой Д., Лифшин Э. и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Кн. 1. М.: Мир, 1984. 303 с.
8. Майдановская Л.Г. Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1963. С. 212.
9. Крешков А.П., Казарян Н.А. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. М.: Химия, 1967. 192 с.
10. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. 175 с.
11. Kirovskaya I.A., Mironova E.V., Kosarev B.A., Nor P.E., Bukashkina T.L. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 10. P. 2029.

Influence of CdB^{VI} Analogues on the Properties of Solid Solutions of the $ZnS-CdB^{VI}$ Systems

I. A. Kirovskaya¹, *, E. V. Mironova¹, A. A. Grigan¹, A. O. Murashova¹

¹Omsk State Technical University (OmSTU), Omsk, 644050 Russia

*e-mail: kirovskaya@omgtu.ru

Using the developed technique, solid solutions based on $ZnS-CdB^{VI}$ systems ($B = S, Se, Te$), certified as substitution solid solutions with sphalerite and wurtzite structures have been obtained. The bulk (crystal chemical, structural, electrophysical) and surface (chemical composition of the surface, acid-base) properties have been comprehensively studied. The nature, strength, and concentration of active (acid) sites have been found, which supplemented the information on diamond-like semiconductors. The regularities in the changes in the bulk and surface properties with changes in the composition of the systems have been established, expanding and simplifying the search for new materials for modern, in particular, sensor technology. The forecasts for the search of new materials based on the systems studied have been made; practical advices for the manufacture of sensors have been given.

Keywords: semiconductors, solid solutions, acid-base properties, interrelation of surface and bulk physico-chemical properties, sensors.

УДК 546.621:538.971:621.785.6

ВЛИЯНИЕ ХРОМА НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ БЫСТРО ЗАТВЕРДЕВШИХ СПЛАВОВ Al–Cr

© 2020 г. И. И. Ташлыкова-Бушкевич^а, *, В. Г. Шепелевич^б,
М. Амати^с, Л. Грегоратти^с, М. Кискинова^с

^аБелорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, 220013 Беларусь

^бБелорусский государственный университет, Минск, 220050 Беларусь

^сСинхротрон “Элеттра”, Басовицца, Триест, 34012 Италия

*E-mail: iya.itb@bsuir.by

Поступила в редакцию 14.02.2019 г.

После доработки 26.03.2019 г.

Принята к публикации 26.03.2019 г.

Микроструктура и физико-химические свойства поверхности быстро затвердевших сплавов Al–Cr, содержащих 1 и 3 ат. % хрома, исследованы с помощью фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения, сканирующей зондовой микроскопии и метода покоящейся капли. Обнаружено, что поверхностный оксидно-гидроксидный слой фольг имеет гетерогенную структуру с высокодисперсными включениями (возможно, кластерами) хрома. В обогащенных хромом областях поверхности фольг хром и алюминий преимущественно находятся в металлическом состоянии. Определена зависимость равновесного краевого угла смачивания образцов водой от их морфологии и расчетной концентрации хрома в сплавах. Получено, что смачиваемость в основном определяется химическим составом поверхности фольг и в меньшей степени ее шероховатостью. Переход от плохой к низкой смачиваемости водой быстро затвердевших сплавов Al–Cr при увеличении расчетной концентрации хрома до 3 ат. % объясняется агрегацией включений хрома.

Ключевые слова: высокоскоростная кристаллизация, сплавы Al–Cr, фотоэлектронная спектроскопия, синхротронное излучение, сканирующая зондовая микроскопия, смачиваемость.

DOI: 10.31857/S1028096020010197

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время сплавы алюминия средней прочности успешно используются в системах хранения и транспортировки сжатого водородного топлива как альтернативной замены бензина и дизельного топлива. Область применения высокопрочных сплавов алюминия ограничена вследствие их подверженности водородному охрупчиванию в ходе эксплуатации при повышенных давлениях [1–3]. Поэтому интенсивные работы, ведущиеся при создании материалов из высокопрочных алюминиевых сплавов для водородной энергетики, в том числе элементов арматуры водородных линий, нацелены на решение проблемы отрицательного влияния водорода на механические свойства материалов на основе алюминия. Несмотря на экспериментальные и теоретические достижения в изучении механизмов и форм проявления водородной хрупкости [4–6], существенный прогресс в исследовании взаимодействия водорода со структурными микро- и макродефектами, как считается, будет достигнут благодаря новым методам анализа структуры и

химического состава сплавов по глубине с нанометровым разрешением.

Фундаментальные исследования поведения водорода в алюминии и его сплавах требуют изучения влияния физико-химических процессов, протекающих при кристаллизации, на структуру и свойства сплавов алюминия в зависимости от состава образцов, метода их получения и условий обработки. Особый интерес вызывает изучение поведения водорода в быстро затвердевших сплавах алюминия. Несмотря на то, что многие легирующие компоненты промышленных алюминиевых сплавов в равновесных условиях малорастворимы в алюминии, в результате высокоскоростной кристаллизации достижимо аномальное увеличение их растворимости в твердом растворе [7, 8]. Например, в двойных алюминиевых сплавах растворимость хрома в алюминии в результате центробежной закалки превышает равновесный предел растворимости в 3.4 раза, достигая 1.5 ат. % [9]. Это расширяет возможности проведения термической обработки пересыщенных твердых растворов и позволяет улучшить свойства алюминиевых сплавов за счет легирования переходными

металлами (хромом, железом, цирконием, титаном и другими) и редкоземельными элементами (скандием, иттрием, лантаном и прочими). Другая особенность быстро затвердевших материалов заключается в диспергировании структурных составляющих сплавов при затвердевании, в том числе в выделении дисперсных включений неравновесных интерметаллидных фаз, состав и структура которых отличаются от равновесных фаз, что вызывает упрочнение образцов.

При исследовании кинетики выделения водорода из быстро затвердевших фольг алюминия и его бинарных сплавов с хромом, а также железом и цирконием впервые обнаружено [10–13], что механизм захвата водорода неравновесными дефектами в фольгах алюминиевых сплавов в сравнении с образцами, полученными традиционными методами, качественно изменяется. Это дает возможность управлять скоростью пропускания водорода (замедлять ее) через быстро затвердевшие материалы. Поэтому модифицирование структуры и свойств поверхности алюминиевых сплавов методами высокоскоростной кристаллизации имеет важное фундаментальное и прикладное значение для эффективного решения одной из наиболее серьезных проблем современных технологий — проблемы водородного охрупчивания металлов и их сплавов, которые контактируют с агрессивной водородсодержащей средой.

Цель работы — комплексное изучение особенностей микроструктуры, состава и химического состояния поверхности быстро затвердевших бинарных сплавов Al—Cr с помощью сканирующей фотоэлектронной спектроскопии (СФЭС) и сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) для определения влияния легирующего элемента хрома на химический состав и свойства быстро затвердевших фольг. Применение фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения с синхротронным излучением (СИ) в комбинации с СЗМ позволяет определить элементный состав и визуализировать структуру поверхности объекта исследования на субмикроскопическом уровне. В качестве экспрессного и высокочувствительного метода изучения физико-химических свойств поверхности образцов использован метод покоящейся капли. С учетом того, что поверхностный слой быстро затвердевших сплавов находится в особом физико-химическом состоянии и его свойства отличны от объемных свойств материала, степень смачиваемости фольг дистиллированной водой определяли в ходе измерения краевого угла смачивания как чувствительного индикатора микроструктуры и химического состава поверхности твердых тел.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Быстро затвердевшие сплавы Al—Cr, содержащие 1 и 3 ат. % Cr, были получены методом центробежной закалки расплава при одностороннем

теплоотводе, когда капля расплава выплескивается на внутреннюю поверхность медного цилиндра. Скорость охлаждения расплава была не ниже 10^6 К/с [14] при частоте вращения 1500 об./мин цилиндра диаметром 20 см. Толщина полученных фольг составила 50–100 мкм, ширина — 5–10 мм. Для анализа микроструктуры, состава и свойств была выбрана контактирующая с воздухом поверхность фольг.

Микроструктуру и химический состав фольг сплавов Al—Cr методом СФЭС исследовали в микроскопическом режиме 2D визуализации и спектроскопическом режиме на станции фотоэлектронной спектроскопии ESCA в синхротронном центре ELETTRA при энергии электронного пучка накопительного кольца 2.4 ГэВ. Фотоэлектроны регистрировали с использованием 100-миллиметрового полусферического энергоанализатора RHOIBOS с 48-канальным детектором, разработанным в ELETTRA [15]. Энергоанализатор был установлен под углом 60° к направлению излучения, падающего нормально на поверхность образцов. В многоканальном режиме работы анализатора детектируются электроны, вылетающие с протяженного участка облучаемой фотонами поверхности образца, что позволяет получить при сканировании фольги двумерные изображения, содержащие информацию о распределении элементов в различных химических состояниях по поверхности. В спектроскопическом режиме микрорентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (микро-РФЭС) анализатор детектирует фотоэлектроны, вылетающие из субмикронной области поверхности. Полученные фотоэлектронные спектры остовных электронов (электронов внутренних оболочек атома) позволяют идентифицировать химические элементы и выполнить анализ химического состава малой области поверхности образца.

В СФЭС-экспериментах поверхность фольг облучали фотонами с энергией $h\nu = 650$ эВ. Очистку фольг от избыточного углерода выполняли в процессе травления поверхности образцов ионами аргона с энергией 2 кэВ. Рабочий вакуум в экспериментальной камере спектрометра поддерживали на уровне 10^{-7} Па. Диаметр пучка СИ, сфокусированного с помощью зонной пластинки Френеля, составлял ~ 120 нм. Калибровку энергии фотонов осуществляли, используя сигнал от золотой пленки, по положению уровня Ферми и остовному уровню $Au4f_{7/2}$. Глубина анализа при энергии фотонов 650 эВ была несколько нанометров, энергетическое разрешение — 0.3 эВ, пространственное разрешение было меньше 0.1 мкм. Другие детали эксперимента описаны в [16]. Обработку спектров микро-РФЭС (вычитание нелинейного фона методом Ширли [17], нормировку) проводили с помощью программы Igor Pro. Для анализа химического состояния элементов использовали базу данных NIST [18].

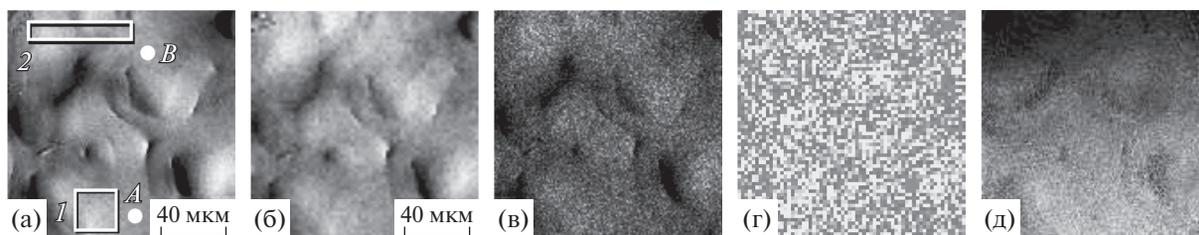


Рис. 1. Фотоэлектронное картирование быстро затвердевшей фольги сплава Al–1 ат. % Cr: СФЭС-изображения Al_{2p} (а) и Cr_{3p} (б) характерного участка поверхности фольги и соответствующие карты распределения Al (в), Cr (г), а также карта распределения металлического Al относительно оксида Al₂O₃. Размер каждого изображения 130 × 130 мкм.

Морфологию и шероховатость контактирующей с воздухом поверхности фольг исследовали методом СЗМ с помощью атомно-силового микроскопа NT-206 в контактном режиме на воздухе, используя эталон Si и зонды CSC-38. Полученные снимки размером 36 × 36 мкм обрабатывали с использованием программы SurfaceXplorer ОДО “Микротестмашины” (Беларусь) [19]. Среднеарифметическую шероховатость R_a определяли по данным, полученным с четырех–пяти площадок, выбранных произвольным образом для каждого сплава. Относительная погрешность измерения R_a составляла около 3.5%.

Смачиваемость образцов дистиллированной водой определяли методом сидячей капли на воздухе по величине равновесного краевого угла смачивания θ , измеренного путем цифровой обработки профиля капли объемом 50 мкл на контактирующей с воздухом поверхности фольг. Высаживание капель (до четырех на одной фольге) осуществляли с помощью шприца на установке, описанной в [20]. Время стабилизации системы фольга–дистиллированная вода было 60 с при ~18°C. Погрешность измерения равновесного краевого угла смачивания составляла ~1°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а, 1б показаны двумерные СФЭС-изображения характерного участка контактирующей с воздухом поверхности фольги сплава Al–1 ат. % Cr, полученные при записи фотоэмиссионных сигналов Al_{2p} и Cr_{3p} соответственно. Из-за вклада топографического контраста на обоих рисунках преобладают одни и те же особенности рельефа поверхности образца. Поэтому для удаления топографических артефактов применяли процедуры обработки СФЭС-изображений, описанные в [16]. На рис. 1в, 1г приведены фотоэлектронные карты распределения алюминия и хрома по поверхности фольги – обработанные СФЭС-изображения, композиционный контраст которых определяется элементарным составом приповерхностной области быстро затвердевших образцов. Локальная неоднородность изображения контраста на рис. 1г указывает на присутствие на поверхности фольг высокодисперсных

зон с повышенной концентрацией хрома (возможно, в форме кластеров), а также зон, обедненных хромом. Поскольку программная обработка фотоэлектронных карт позволяет исследовать изменение химического состава образцов с латеральным разрешением, дополнительно на рис. 1д показана карта распределения Al в металлическом состоянии относительно Al в окисленном состоянии, полученная после обработки СФЭС-изображений, записанных при значениях энергии фотоэлектронов, соответствующих энергии связи металлического Al и оксида Al₂O₃ соответственно. Анализ показывает, что на поверхности фольг наблюдаются участки, где алюминий преимущественно находится в металлическом (неокисленном) состоянии, например, область 1 (рис. 1а), которая на рис. 1д визуально выглядит светлой по сравнению с затемненной областью 2 (рис. 1а), соответствующей участку, на котором Al в основном находится в окисленном состоянии.

Микро-РФЭС-анализ поверхности фольги сплава Al–1 ат. % Cr был выполнен в субмикронных областях, обозначенных как А и В на рис. 1а, а также в областях конечного размера одинаковой площади (рис. 1а, участок 1 размером 25 × 24 мкм и участок 2 размером 60 × 10 мкм). Полученные фотоэлектронные спектры Al_{2p} и Cr_{3p} представлены на рис. 2. В спектрах Al_{2p} (рис. 2а, б) наблюдаются две линии. Первая с энергией связи 72.8 эВ соответствует алюминию в металлическом состоянии и имеет наибольшую интенсивность в спектрах, измеренных в области А и на участке 1. Вторая линия с положением пика в интервале значений энергии связи 73.4–76.0 эВ, характерном для связей Al–О, относительно широкая, смещается в область более высоких значений энергии связи при перемещении области анализа в область В и участок 2. Анализ 3p-линии Cr в интервале 41.6–43.5 эВ (рис. 2в, 2г) показал присутствие хрома только в области А и на участке 1, в области В и на участке 2 хром не обнаруживается.

Установленное изменение структуры спектров Al_{2p}-уровня (рис. 2а, 2б) при переходе из обогащенной хромом области (кривые А и 1) в обедненную хромом область (кривые В и 2) указывает на то, что, во-первых, в областях, обогащенных хромом, наибольшую интенсивность имеет низ-

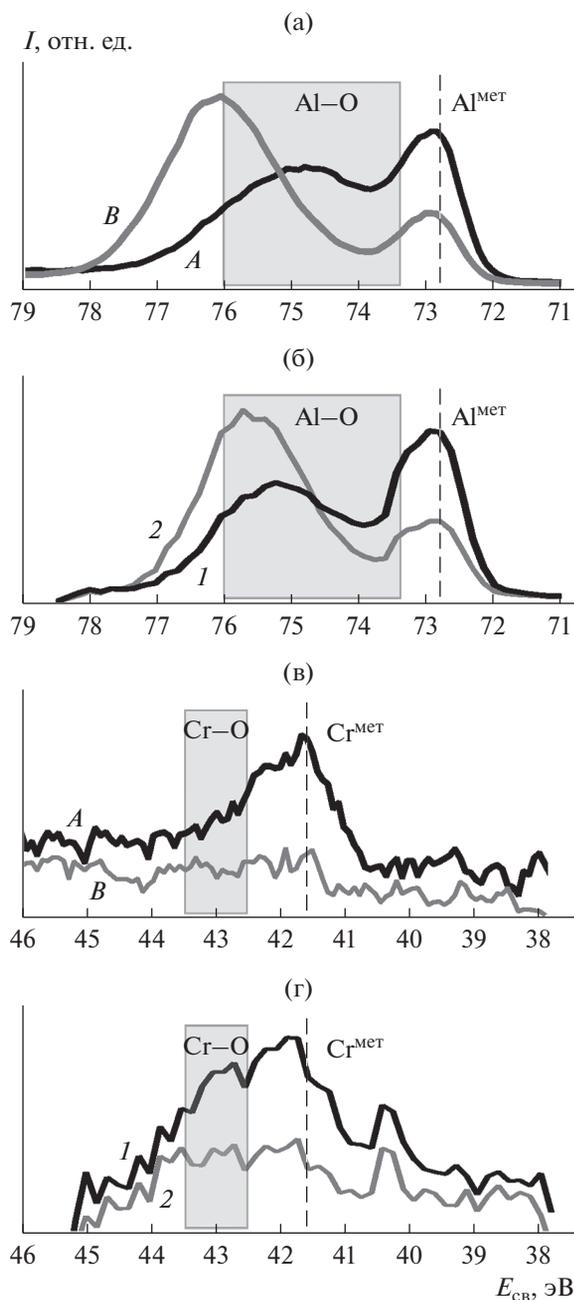


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры состояний $Al2p$ (а, б) и $Cr3p$ (в, г), измеренные для различных поверхностных областей быстро затвердевшей фольги сплава $Al-1$ ат. % Cr . Кривые *A* и *B* соответствуют субмикронным областям *A* и *B* на рис. 1а, кривые *1* и *2* – областям *1* и *2* одинаковой площади 600 мкм^2 на рис. 1а.

коэнергетическая компонента, соответствующая металлическому алюминию (72.8 эВ). В областях, обедненных хромом, преобладающей фазой является оксид алюминия Al_2O_3 с энергией связи 75.7 эВ . Это позволяет сделать вывод о том, что хром подавляет оксидирование алюминия на поверхности фольг. Во-вторых, кроме ожидаемых химических соединений – оксидированного и

металлического алюминия – в фольгах формируются гидроксиды, о чем свидетельствует уширение профиля $2pAl$ при больших энергиях связи. В предыдущих экспериментах [21] была получена удовлетворительная аппроксимация фотоэлектронных спектров остонового уровня алюминия $Al2p$ для фольг сплава $Al-3$ ат. % Cr , учитывающая формирование гидроксидов $Al(OH)_3$ и $AlOОН$. Однако установить точную природу гидроксидов алюминия по данным микро-РФЭС-анализа затруднительно из-за сложной многокомпонентной структуры спектров, а также противоречивости справочных и литературных данных об энергии связи высокоэнергетических компонент в разложении линий алюминия [18]. Поэтому фазовый состав фольг чистого алюминия и его сплавов с хромом дополнительно планируется изучить методом рентгеноструктурного анализа.

Полученные спектры рентгеновских фотоэлектронов $Cr3p$ (рис. 2в, 2г) демонстрируют, что в обогащенных хромом областях (кривые *A* и *1*) хром в основном находится в металлическом состоянии. Однако следует отметить, что энергия связи 41.6 эВ низкоэнергетической компоненты, имеющей наибольшую интенсивность и соответствующей металлическому хрому, ниже известных литературных данных (41.9 эВ [22] и 42.1 эВ [23]). Дополнительно в спектрах микро-РФЭС (кривые *A* и *1*) присутствует особенность на левом склоне пика – высокоэнергетический “оксидный” пик, компоненты разложения которого относятся к оксидам хрома. Сравнение с имеющимися литературными данными об энергии связи остоновых $Cr3p$ -уровней для CrO_2 (43.5 эВ [24]) и Cr_2O_3 (43.9 эВ [25]) показывает, что в спектрах $Cr3p$, в отличие от спектров $Al2p$, наблюдается общая тенденция смещения сигналов в сторону меньших значений энергии связи. Дополнительно заметим, что в профилях спектров $Cr2p$ -электронов, измеренных ранее для фольг сплава $Al-3$ ат. % Cr [21], энергия связи главного пика $Cr2p_{3/2}$ равна 574.0 эВ , что достаточно хорошо согласуется с известными литературными данными ($573.8-574.7 \text{ эВ}$) [18]. Форма фотоэлектронных спектров $Cr2p$, как и спектров $Cr3p$ фольг сплавов $Al-1$ ат. % Cr и $Al-3$ ат. % Cr , свидетельствует о незначительном окислении хрома на поверхности фольг в областях, которые обогащены хромом и условно обозначены буквой *A* на рис. 1а. Этот факт может быть косвенным свидетельством сегрегации большей доли хрома в приповерхностном слое образцов в кластеры, при локализации в которых он менее активно взаимодействует с атмосферным кислородом и влагой.

Типичная топография контактирующей с воздухом поверхности фольг сплавов $Al-Cr$ показана на рис. 3. Для морфологии поверхности образцов характерна аперидичная зеренная структура с размером зерен $1-5 \text{ мкм}$. Наблюдаемые элементы микрорельефа включают возвышенности, впадины, равнинные участки, неупорядоченные

остроугольные и тупоугольные конусообразные структуры (рис. 3а, 3б). На отдельных участках высота зерен над поверхностью фольг достигает 100 нм. Для фольг сплавов Al–1 ат. % Cr и Al–3 ат. % Cr получено, что среднеарифметическая шероховатость поверхностей различается на 9% и составляет, соответственно, 39,2 и 42,7 нм. Сравнительный анализ результатов измерения равновесного краевого угла смачивания для сплавов Al–Cr приведен на рис. 3в. Форма капель дистиллированной воды, размещенных на контактирующей с воздухом поверхности быстро затвердевших фольг, показана на вставках к рис. 3а, 3б. Установлено, что хром изменяет близкие к гидрофобным свойства фольг чистого алюминия (99,99%), которые, как было обнаружено ранее [20], плохо смачиваются водой ($\theta = 87,7^\circ$ для контактирующей с воздухом поверхности фольг Al). При увеличении расчетной концентрации хрома в сплавах от 1 до 3 ат. % наблюдается снижение краевого угла θ от $86,2^\circ$ до $75,2^\circ$ соответственно.

Представленные в настоящей работе результаты СФЭС-анализа быстро затвердевшего сплава Al–1 ат. % Cr хорошо согласуются с данными, ранее полученными методом СФЭС для быстро затвердевшего сплава Al–3 ат. % Cr [21], и позволяют определить следующие закономерности микроструктуры приповерхностных слоев фольг сплавов Al–Cr. Неравновесная кристаллизация при высокоскоростном охлаждении расплава приводит к формированию оксидно-гидроксидных поверхностных слоев, обедненных хромом и имеющих неоднородную структуру: на поверхности фольг наблюдаются участки с повышенным и пониженным содержанием хрома. Фотоэлектронное картирование поверхности фольг при записи фотоэмиссионных сигналов Cr2p [21] и Cr3p позволяет предположить, что на поверхности фольг формируются кластеры хрома. Как видно из рис. 1г, скопления (агломераты) светлых образований, в основном состоящих из металлического хрома, сегрегированного, по-видимому, в кластеры, неравномерно распределены по поверхности фольги. Хотя в выполненных экспериментах и не представляется возможным оценить размеры и структуру кластеров методом СФЭС, особо следует также отметить обнаруженное уменьшение значений энергии связи остовных 3p-электронов хрома в быстро затвердевшем сплаве Al–1 ат. % Cr (несмотря на то, что смещение положения остовных пиков алюминия отсутствует). Данный эффект, не наблюдаемый в фольгах сплава Al–3 ат. % Cr (по-видимому, из-за агрегации выделений хрома), может быть объяснен известным увеличением/уменьшением энергии связи остовных электронов атомов кластеров по сравнению со значениями энергии связи этих электронов в объемных образцах, которое затрудняет идентификацию химического состояния анализируемого материала по химическим сдвигам фотоэлектронных линий при наличии в матрице кластеров металлов и их оксидов [26, 27].

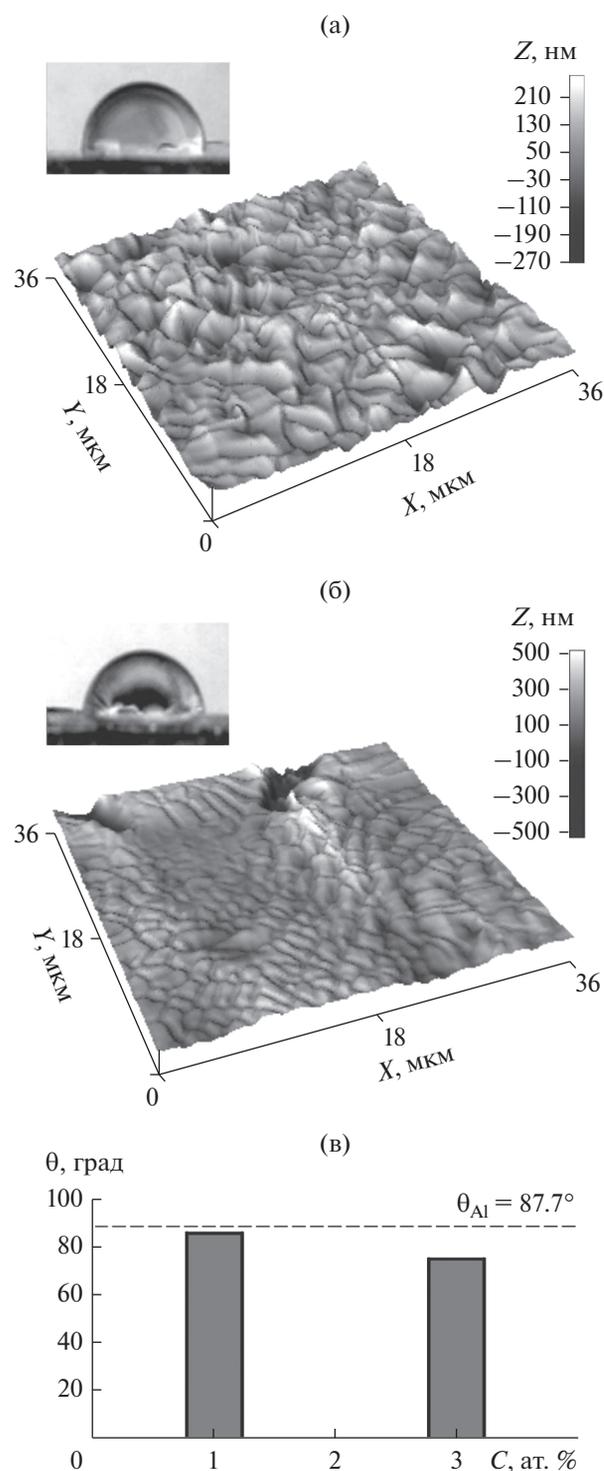


Рис. 3. Морфология и смачиваемость дистиллированной водой быстро затвердевших фольг сплавов Al–1 ат. % Cr (а) и Al–3 ат. % Cr (б), гистограмма зависимости равновесного краевого угла смачивания от расчетного содержания хрома в сплавах (в). На вставках (а) и (б) показана форма капель на поверхности образцов.

Согласно многочисленным теоретическим и экспериментальным данным, полученным для переходных и благородных металлов, знак и величина

сдвига энергии связи, измеренные методом РФЭС, зависят как от размера кластеров (от единиц нанометров до 100 нм и выше), химического состояния и взаимного расположения составляющих их атомов, так и от материала подложки [26, 28, 29]. Поэтому предпочтительно сравнивать только экспериментальные данные, полученные на схожих образцах. Интересно, однако, отметить, что для нанокластеров хрома (со средним размером 1.5 нм) на поверхности графита в [29] сообщается об увеличении энергии связи остовных уровней $2p_{3/2}$ и $3p$ на 0.35 и 0.45 эВ соответственно по сравнению с известными положениями линий $Cr2p_{3/2}$ и $Cr3p$ 574.40 и 42.10 эВ соответственно. Проведенный *in situ* РФЭС-анализ образцов показал отсутствие окисления нанокластеров хрома.

Другая обнаруженная характерная особенность быстро затвердевших фольг сплавов Al—Cr заключается в локальном подавлении окисления алюминия в субмикронных областях, обогащенных хромом. Несмотря на разный состав, различные условия получения образцов и способы оксидирования, настоящие экспериментальные данные согласуются с результатами других авторов о том, что в сплавах Al—Cr алюминий сегрегирует на поверхности, в то время как хром или в основном располагается ниже оксидного слоя, или входит в состав оксидной пленки в металлическом состоянии [30, 31]. Одной из причин указанного поведения хрома в поверхностном слое образцов может быть преимущественное окисление алюминия из-за большой величины свободной энергии образования его оксида, которое экспериментально наблюдалось в процессах окисления сплавов системы железо—хром—алюминий [32].

Экспериментально определенная в работе тенденция повышения степени гидрофильности поверхности фольг при легировании алюминия хромом в интервале концентраций 1–3 ат. % Cr указывает на то, что смачиваемость фольг сильно коррелирует с химическим составом их поверхности. Действительно, несмотря на то, что шероховатость фольг при введении 1 ат. % хрома возрастает (R_a контактирующей с воздухом поверхности алюминия составляет в среднем 17 нм для площадок размером 20×20 мкм [33]), величина равновесного краевого угла смачивания уменьшается всего лишь на 1.5° , т.е. смачивающие свойства фольг сплава Al—1 ат. % Cr пренебрежимо мало отличаются от свойств фольг чистого алюминия, которые плохо смачиваются водой (значение θ близко к 90°). Это подтверждает вывод о том, что приповерхностные области образцов обеднены хромом и скопления металлического хрома сегрегируют в кластеры, неравномерно распределенные по поверхности фольги. Увеличение содержания хрома в сплаве до 3 ат. % приводит к снижению величины равновесного краевого угла смачивания на 13% при незначительном росте шероховатости фольг. Таким образом, установленный рост степени гидрофильно-

сти фольг по мере увеличения концентрации хрома в сплаве, несмотря на то, что поверхность фольг обеднена хромом, может быть объяснен агрегацией выделений хрома и, как следствие, возрастанием доли обогащенных хромом участков с пониженным содержанием оксида алюминия и его гидроксидов, что и приводит к уменьшению краевого угла. В то же время фольги сплава Al—3 ат. % Cr характеризуются низкой смачиваемостью, поскольку угол θ остается достаточно большим и равен 75.2° . Последнее вызывает большой интерес, потому что в соответствии с общепринятым делением материалов на гидрофобные и гидрофильные краевой угол 90° между водяной каплей и поверхностью образца является условной границей, определяющей степень его смачиваемости водой. Поскольку вода хорошо растекается на высокоэнергетических поверхностях материалов с металлической, ковалентной или ионной связью [34, 35], то, следовательно, алюминий, как ожидается, должен проявлять гидрофильные свойства. Действительно, на практике согласно многочисленным экспериментальным исследованиям [36–38] образцы Al и его сплавов хорошо смачиваются водой, и величины равновесного краевого угла смачивания, как правило, в разы ниже 90° , несмотря на различные методы подготовки поверхностей. Тем не менее, существуют отдельные публикации, посвященные изучению смачивания водой алюминия и его сплавов, в которых сообщается о больших углах смачивания θ в интервале 70° – 90° [20, 39–41]. Предполагается, что данный эффект может быть обусловлен наличием оксидов и гидроксидов алюминия [42, 43] на поверхности материалов из-за их взаимодействия с атмосферой. Однако, как отмечают авторы, вопросы определения роли состава и химического состояния поверхности алюминиевых материалов в реализации режимов гомогенного/гетерогенного смачивания остаются малоизученными.

При разработке материалов для эксплуатации в агрессивных жидких и газовых средах особое внимание уделяется исследованию структуры и физико-химического состояния поверхности сплавов. В настоящее время легирование хромом широко используют для повышения термической стабильности и коррозионной стойкости промышленных сплавов [3, 44]. Как результат, активно проводят исследования поведения хрома в материалах на основе алюминия, полученных с использованием различных технологий как поверхностного [45, 46], так и объемного легирования. Представленные результаты расширяют современные представления о микроструктуре, включая химический и фазовый состав, оксидных пленок/оксидированных поверхностей алюминиевых сплавов и влияния поверхности на физико-химические свойства сплавов, полученных при неравновесной кристаллизации. Для более полного понимания и определения потенциальных возможностей высокоскоростной кристаллизации для модификации структуры, и свойств

сплавов алюминия, в том числе для практических приложений в области водородного материаловедения, требуются дополнительные исследования эволюции структуры и свойств материалов в зависимости от состава образцов и термической обработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами фотоэлектронной спектроскопии с использованием СИ, сканирующей зондовой микроскопии и методом покоящейся капли выполнено исследование микроструктуры быстро затвердевших сплавов Al–Cr и изучено влияние хрома на химический состав и свойства поверхности образцов. В приповерхностной области фольг, обедненных хромом, обнаружены высокодисперсные включения хрома, неоднородно распределенные по поверхности образцов. Присутствие хрома приводит к изменению соотношения характерных особенностей металлических и оксидных компонентов фотоэлектронных спектров алюминия. В областях, обогащенных хромом, преобладает металлическая компонента спектров остоного уровня $Al2p$, соответствующая алюминию в металлическом состоянии, в то время как в областях, обедненных хромом, наблюдается возрастание относительной доли оксида Al_2O_3 и гидроксидов алюминия. По данным СЗМ шероховатость фольг при легировании алюминия хромом в интервале 1–3 ат. % увеличивается незначительно и составляет 39.2 и 42.7 нм соответственно. Обнаруженная корреляция равновесного краевого угла смачивания с физико-химическим состоянием поверхности быстро затвердевших сплавов свидетельствует о том, что смачиваемость поверхности фольг определяется в основном ее химическим составом. При введении 3 ат. % хрома степень гидрофильности фольг повышается: величина краевого угла θ снижается на 13% до 75.2° . Таким образом, показано, что применение СИ позволяет расширить возможности фотоэлектронной спектроскопии и выполнить картирование с визуализацией распределения элементов в различных химических состояниях по поверхности образцов с субмикронным пространственным разрешением. Продемонстрирована эффективность использования метода покоящейся капли в комплексе с прямыми методами исследования структуры образцов (как в субмикро-, так и наномасштабе) для макроанализа структурной и химической неоднородности материалов, получаемых при неравновесной кристаллизации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Ю.С. Яковенко за помощь в выполнении СЗМ-измерений в БГПУ им. М. Танка (Минск, Беларусь). Работа выполнена при поддержке Международного центра теоретической физики им. А. Салама (ICTP) (грант № SMR 2424). Исследования

методом СФЭС были проведены в рамках проекта № 20120120 на источнике синхротронного излучения ELETTRA (станция ESCA, Триест, Италия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamabe J., Awane T., Matsuoka S. // Int. J. Hydrogen En. 2015. V. 40. № 32. P. 10329. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.023>
2. Kamegawa A., Okada M. // Rev. High Pressure Sci. Technol. 2007. V. 17. № 2. P. 173. <https://doi.org/10.4131/jshpreview.17.173>
3. Zhao P.Z., Tsuchida T. // Mater. Sci. Eng. A. 2009. V. 499. № 1–2. P. 78. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.09.094>
4. Qin W., Szpunar J.A. // Philos. Mag. 2017. V. 97. № 34. P. 3296. <https://doi.org/10.1080/14786435.2017.1378451>
5. Scully J.R., Young G.A., Smith S.W. // Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies. V. 1. / Eds. Gangloff R.P., Somerday B.P. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2012. P. 707.
6. Koyama M., Rohwerder M., Tazan C.C. et al. // Mater. Sci. Technol. 2017. V. 33. № 13. P. 1481. <https://doi.org/10.1080/02670836.2017.1299276>
7. Asta M., Beckermann C., Karma A. et al. // Acta Mater. 2009. V. 57. № 4. P. 941. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.10.020>
8. Boettinger W.J., Banerjee D.K. // Physical Metallurgy. V. 1. / Eds. Laughlin D., Hono K. Amsterdam: Elsevier, 2014. P. 639.
9. Неумержицкая Е.Ю., Шепелевич В.Г. // Перспективные материалы. 2005. № 4. С. 69.
10. Tashlykova-Bushkevich I.I. // AIP Conf. Proc. 2015. V. 1697. P. 090004-1. <https://doi.org/10.1063/1.4937702>
11. Tashlykova-Bushkevich I.I., Itoh G., Shepelevich V.G., Shikagawa T. // Mater. Trans. 2011. V. 52. № 5. P. 895. <https://doi.org/10.2320/matertrans.L-MZ201104>
12. Tashlykova-Bushkevich I., Shikagawa T., Suzuki T., Shepelevich V., Itoh G. // Mater. Sci. Forum. 2010. V. 638–642. P. 465. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.638-642.465>
13. Tashlykova-Bushkevich I.I., Itoh G. // Proc. 13th Int. Conf. Aluminum Alloys (ICAA13), Cham: Springer, 2012. P. 49. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48761-8_9
14. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982. 168 с.
15. Gregoratti L., Barinov A., Benfatto E. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2004. V. 75. № 1. P. 64. <https://doi.org/10.1063/1.1630837>
16. Guenther S., Kaulich B., Gregoratti L., Kiskinova M. // Prog. Surf. Sci. 2002. V. 70. № 4–8. P. 187. [https://doi.org/10.1016/S0079-6816\(02\)00007-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6816(02)00007-2)
17. Shirley D.A. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. № 12. P. 4709. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
18. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>
19. SurfaceXplorer. <http://microtm.com/sx/sxr.htm>
20. Ташлыкova-Бушкевич И.И., Яковенко Ю.С., Шепелевич В.Г., Ташлыков И.С. // Физика и химия обработки материалов. 2016. № 3. С. 65.

21. *Tashlykova-Bushkevich I.I., Amati M., Alemán B. et al.* // Int. J. Hydrogen En. 2016. V. 41. № 21. P. 9100. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.193>
22. *McIntyre N.S., Chan T.C., Chen C.* // Oxid. Met. 1990. V. 33. № 5–6. P. 457. <https://doi.org/10.1007/BF00666809>
23. *Kulkarni S.K., Thube M.G., Nigavekar A.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 12–15. P. 6723. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.6723>
24. *Ikemoto I., Ishii K., Kinoshita S. et al.* // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. № 4. P. 425. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(76\)80012-6](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(76)80012-6)
25. *Hassel M., Hemmerich I., Kuhlenbeck H., Freund H.-J.* // Surf. Sci. Spectra. 1998. V. 4. № 3. P. 246. <https://doi.org/10.1116/1.1247795>
26. *Tal A.A., Olovsson W., Abrikosov I.A.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. № 24. P. 245402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.245402>
27. *Домашевская Э.П., Рябцев С.В., Терехов В.А. и др.* // Ж. структурной химии. 2011. Т. 52. С. S119.
28. *Henry C.R.* // Surf. Sci. Rep. 1998. V. 31. № 7–8. P. 231. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(98\)00002-8](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(98)00002-8)
29. *Борман В.Д., Пушкин М.А., Тронин В.Н., Троян В.И.* // ЖЭТФ. 2010. Т. 137. № 6. С. 1151.
30. *Parle J.K., Beni A., Dhanak V.R. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 283. P. 276. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.101>
31. *Frankel G.S., Davenport A.J., Isaacs H.S. et al.* // J. Electrochem. Soc. 1992. V. 139. № 7. P. 1812. <https://doi.org/10.1149/1.2069503>
32. *Кубашевский О., Гонкинс Г.* Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965. 428 с.
33. *Ташлыкова-Бушкевич И.И.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 7. С. 105.
34. *Zisman W.* // Contact Angle, Wettability, and Adhesion / Ed. Fowkes F.M. Washington, DC: American Chemical Society, 1964. P. 1.
35. *Kietzig A.-M., Mirvakili M.N., Kamal S. et al.* // J. Adhesion Sci. Technol. 2011. V. 25. № 20. P. 2789. <https://doi.org/10.1163/016942410X549988>
36. *Liu W., Sun L., Luo Y. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 280. P. 193. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.124>
37. *Bizi-Bandoki P., Benayoun S., Valette S. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. P. 5213. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.089>
38. *Lee C., Cho H., Kim D., Hwang W.* // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 288. P. 619. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.084>
39. *Rahimi M., Fojan P., Gurevich L., Afshari A.* // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 296. P. 124. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.059>
40. *Lu B., Li N.* // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 326. P. 168. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.138>
41. *Tashlykova-Bushkevich I., Yakovenka J., Bushkevich I. et al.* // Przegląd Elektrotechniczny. 2018. V. 94. P. 122. <https://doi.org/10.15199/48.2018.04.30>
42. *Gajewski A.* // Int. J. Heat and Mass Transfer. 2008. V. 51. № 19–20. P. 4628. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.01.027>
43. *Руднев В.С., Лысенко А.Е., Устинов А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 5. С. 546.
44. *Elder J., Cowie J., Weritz J.* // Light Metal Age. 2017. V. 75. № 6. P. 20.
45. *Zhang C., Lv P., Xia H. et al.* // Vacuum. 2019. V. 167. P. 263. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.06.022>
46. *Su Y.-L., Lin Y.-F.* // Adv. Mech. Eng. 2015. V. 7. № 6. P. 1. <https://doi.org/10.1177/1687814015589721>

Chromium Effect on Chemical Composition and Properties of the Surface of Rapidly Solidified Al–Cr Alloys

I. I. Tashlykova-Bushkevich^{1,*}, V. G. Shepelevich², M. Amati³, L. Gregoratti³, M. Kiskinova³

¹Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, 220013 Belarus

²Belarusian State University, Minsk, 220050 Belarus

³Elettra – Sincrotrone Trieste SCpA, SS14-km 163.5 in Area Science Park, Basovizza, Trieste, 34012 Italy

*e-mail: iya.itb@bsuir.by

The surface microstructure and physical-chemical properties of rapidly solidified Al–Cr alloys with Cr content of 1 and 3 at. % have been investigated by means of photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation, scanning probe microscopy and sessile drop method. The surface oxide-hydroxide layer of foils is found to have a heterogeneous structure with finely dispersed chromium inclusions (probably, clusters). In the chromium-enriched regions of the surface of the foil, chromium and aluminum are mainly in the metallic state. The dependence of static water contact angle on foil morphology and nominal chromium concentration in alloys is determined. The wettability is found to mainly depend on the chemical composition of the foil surface and, to a lesser extent, on its roughness. For rapidly solidified Al–Cr alloys, a transition from poor to low wetting by water with an increase in the nominal chromium concentration up to 3 at. % is explained by aggregation of chromium inclusions.

Keywords: high-speed crystallization, Al–Cr alloys, photoelectron spectroscopy, synchrotron radiation, scanning probe microscopy, wettability.

УДК 535.343.3

ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ОТНОСИТЕЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРОВ В РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЛАХ

© 2020 г. К. В. Березин^a, К. Н. Дворецкий^{b, *}, М. Л. Чернавина^a, А. В. Новоселова^a,
В. В. Нечаев^c, А. М. Лихтер^d, И. Т. Шагаутдинова^d, В. В. Смирнов^d,
Е. М. Антонова^e, О. Н. Гречухина^f

^aСаратовский национальный исследовательский государственный университет, Саратов, 410012 Россия

^bСаратовский государственный медицинский университет, Саратов, 410012 Россия

^cСаратовский государственный технический университет, Саратов, 410054 Россия

^dАстраханский государственный университет, Астрахань, 414056 Россия

^eАстраханский государственный медицинский университет, Астрахань, 414000 Россия

^fКаспийский институт морского и речного транспорта, Астрахань, 414014 Россия

*E-mail: dcn@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.04.2019 г.

После доработки 08.05.2019 г.

Принята к публикации 08.05.2019 г.

Зарегистрированы ИК-спектры пяти образцов масел семян подсолнечника и пяти образцов оливкового масла холодного отжима различных торговых марок в диапазоне $650\text{--}3800\text{ см}^{-1}$. В рамках методов V3LYP/6-31G(d) построены структурные модели восьми жирных кислот: олеиновой, линолевой, пальмитиновой, стеариновой, альфа-линоленовой, арахидоновой, эйкозапентаеновой и докозагексаеновой, а также триглицеридов первых четырех из вышеописанных кислот. Рассчитаны волновые числа колебаний и интенсивности полос в ИК-спектрах. При использовании супермолекулярного подхода проведено моделирование ИК-спектров оливкового масла и масла семян подсолнечника. Исследована зависимость интенсивности колебательных полос $\nu_{\text{экс}} = 914$ и 3009 см^{-1} от содержания в маслах триглицеридов олеиновой и линолевой кислот. Изучена зависимость интенсивности этих полос от степени насыщенности жирных кислот. Построены экспериментальные и эмпирические зависимости для оценки относительного содержания триглицеридов олеиновой и линолевой кислот в смеси оливкового масла и масла семян подсолнечника. Обсуждается применимость метода теории функционала плотности совместно с ИК-спектроскопией для определения смесей растительных масел.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, методы квантовой химии, триглицериды жирных кислот, супермолекулярный подход, полиненасыщенные кислоты, олеиновая и линолевая кислоты.

DOI: 10.31857/S1028096020010045

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы использование инфракрасной (ИК) спектроскопии с фурье-преобразованием находит применение в качестве аналитического инструмента при анализе пищевых продуктов [1] и, в частности, растительных и животных масел и жиров. В [2–4] с помощью ИК-спектроскопии изучали процесс окисления ряда образцов пищевых масел, нагреваемых в конвекционной печи при 70°C . В [5] с помощью ИК-спектроскопии исследовали качество соевого масла при его обжарке при 180°C . В [6] этим методом проводили мониторинг степени окисления четырех пищевых масел. Биологически активные добавки в пищевых маслах определяли в [7]. С помощью ИК-спектроскопии определяют транс-ненасы-

щенность масел посредством измерения интенсивности полосы поглощения 967 см^{-1} , этот метод стандартизирован IUPAC (1987), AOCS (1989) и AOAC (1990) [2]. Количественный анализ потенциальных примесей оливкового масла проводился в [8]. Качество оливкового и других масел с применением ИК-спектроскопии и использованием статистических методов многомерного анализа и метода частичных наименьших квадратов определяли в [8–10]. Фальсификация масел в настоящее время является проблемой для пищевой промышленности, особенно в случае дорогостоящих масел, таких как оливковое, и существует потребность в быстрых и простых методах обнаружения фальсификации масла.

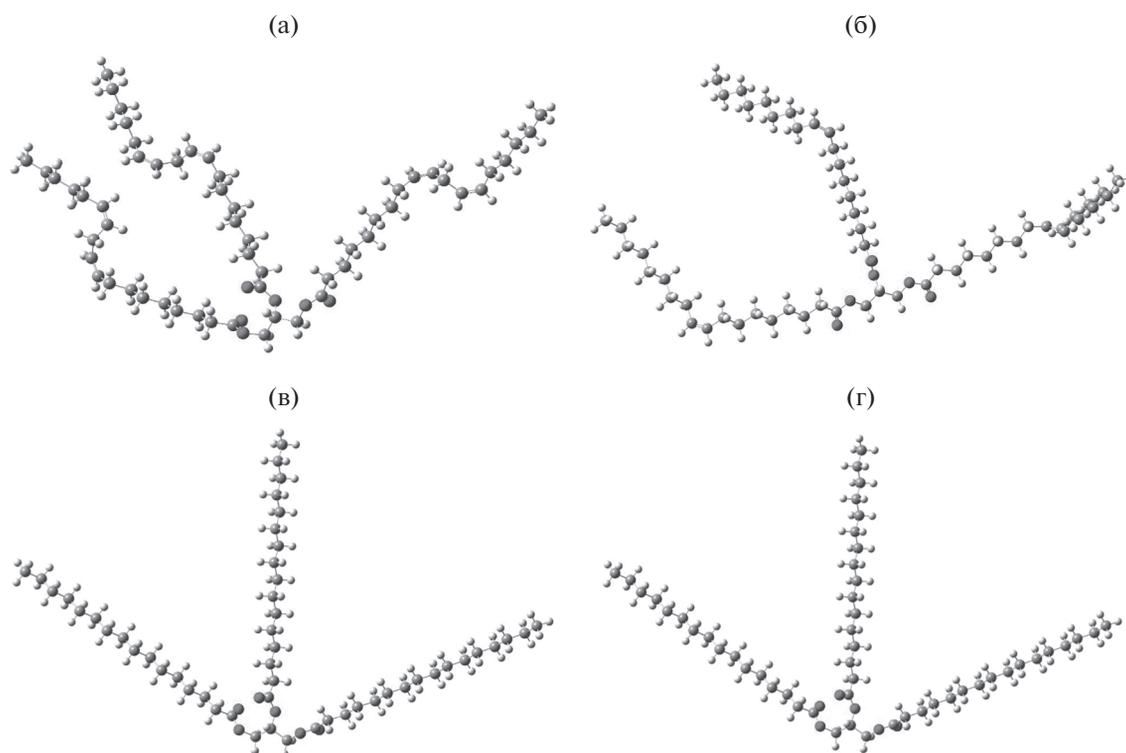


Рис. 1. Рассчитанная в рамках метода DFT/B3LYP/6-31G(d) пространственная структура триглицеридов жирных кислот: а – линолевой; б – олеиновой; в – пальмитиновой; г – стеариновой.

По экспериментальным данным [11] известно, что в жирнокислотную основу оливкового масла и масла подсолнечника входят олеиновые (омега-9) и линолевые (омега-6) триглицериды. Линолевая кислота незаменима, т.е. не синтезируется организмом из других кислот, а попадает в него только с пищей. При составлении правильного рациона питания очень важно соблюдать баланс, как между незаменимыми полиненасыщенными кислотами омега-3 и омега-6, так и между полиненасыщенными и мононенасыщенными, из которых олеиновая кислота является самой распространенной. Таким образом, экспресс-анализ жирнокислотного состава наиболее употребляемых в пищевом рационе растительных масел необходим не только для выявления их фальсификации, но и для составления правильного рациона питания.

В настоящей работе использован метод ИК-спектроскопии с супермолекулярным моделированием [12] спектральных свойств ряда оливковых и рафинированных масел семян подсолнечника для определения содержания примеси рафинированного подсолнечного масла в оливковом масле холодного отжима путем оценки относительного содержания в их смеси триглицеридов олеиновой и линолевой кислот. Работа является продолжением исследования способов применения колебательной спектроскопии и метода теории функционала плотности для оценки

относительного содержания триглицеридов жирных кислот в смеси растительных масел [13].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для построения теоретических моделей оливкового масла и масла семян подсолнечника были рассчитаны модели триглицеридов четырех основных карбоновых кислот – олеиновой, линолевой, стеариновой и пальмитиновой, составляющих основу этих масел. Расчеты остальных ненасыщенных карбоновых кислот использовали для изучения влияния степени ненасыщенности на интенсивности и положение колебательных полос в ИК-спектрах. Строение вычисленных моделей триглицеридов карбоновых кислот показано на рис. 1.

Сравнение вычисленных значений геометрических параметров триглицеридов и соответствующих жирных кислот показало, что глицериновая сшивка не оказывает существенного влияния на структуру кислот. Максимальные изменения длин валентных связей C–O и C–C вблизи сшивки составили, соответственно, 0.004 и 0.002 Å, а валентных углов O–C–C и C–C–C 1.4° и 0.1°. Ранее [13] было показано, что глицериновая сшивка слабо оказывает влияние на спектры комбинационного рассеяния света жирных кислот. Это позволяет при теоретическом моделировании таких спектров растительных масел использовать вме-

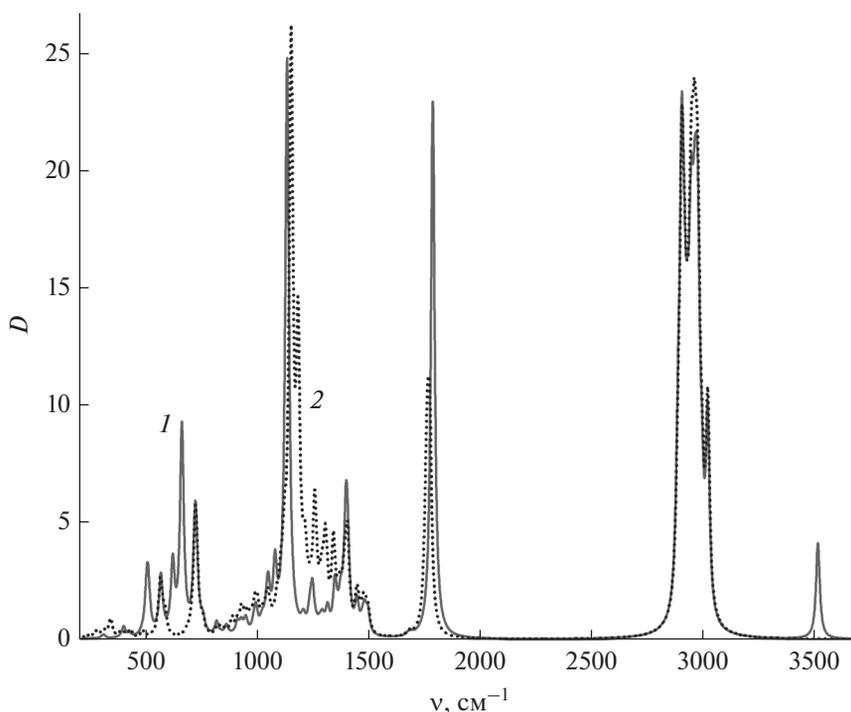


Рис. 2. Теоретические ИК-спектры триглицерида (1) и линолевой кислоты (2) (утроенная интенсивность), вычисленные методом DFT/B3LYP/6-31G(d).

сто структурных моделей триглицеридов модели отдельных жирных кислот, что существенно экономит время теоретических расчетов.

Сравнительный анализ ИК-спектров некоторых жирных кислот и их триглицеридов (рис. 2) показал различие в положении некоторых полос поглощения и их интенсивностей. Для более удобного сопоставления спектров рассчитанные значения интенсивностей линолевой кислоты были увеличены в три раза. Как видно из рис. 2, наибольшие различия в теоретических спектрах наблюдаются в областях 300–700 и 1000–1200 см^{-1} . Кроме этого, в высокочастотной области спектра линолевой кислоты наблюдается полоса поглощения $\nu_{\text{теор}} = 3504 \text{ см}^{-1}$, соответствующая, согласно расчету, валентным колебаниям гидроксильной группы ОН, которая отсутствует у триглицерида. В низкочастотной области в спектре триглицерида имеется слабоинтенсивная полоса $\nu_{\text{теор}} = 342 \text{ см}^{-1}$, которая отсутствует у мономера. Происхождение этой полосы связано с деформационными колебаниями с преимущественной локализацией на глицериновом фрагменте. Полоса $\nu_{\text{теор}} = 508 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям двух типов, один из которых – деформационные колебания, связанные с изменением нескольких валентных углов С–С–С вблизи карбонильных групп, а второй – деформационные колебания с участием гидроксильных групп. Три полосы колебаний, которые по форме аналогичны первой из вышеописанных, имеют в триглицериде очень слабую интенсивность и в теоретическом спектре

практически не видны. Полоса $\nu_{\text{теор}} = 620 \text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям, при которых изменяется валентный угол О–С=О. Полоса $\nu_{\text{теор}} = 662 \text{ см}^{-1}$ отвечает деформационным колебаниям гидроксильных групп. В области 1000–1200 см^{-1} в теоретическом спектре тоже наблюдается ряд различий, связанных с глицериновой сшивкой жирных кислот. Так, вместо одной интенсивной полосы валентных колебаний связей С–О $\nu_{\text{теор}} = 1132 \text{ см}^{-1}$ формируются три отдельные полосы, две из которых, $\nu_{\text{теор}} = 1150$ и 1182 см^{-1} имеют относительно высокую интенсивность. Такое разделение связано с неэквивалентными пространственными положениями кислот относительно глицеридной сшивки. Этим же объясняется и небольшое различие в положении полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям связей С=О сложноэфирных групп. Аналогичные различия наблюдаются и при сравнении спектров других жирных кислот и их триглицеридов.

Сравнительный анализ спектров основных жирных кислот и их триглицеридов показал, что при моделировании ИК-спектров растительных масел (в отличие от спектров комбинационного рассеяния света) необходимо использовать структурные модели самих триглицеридов основных карбоновых кислот.

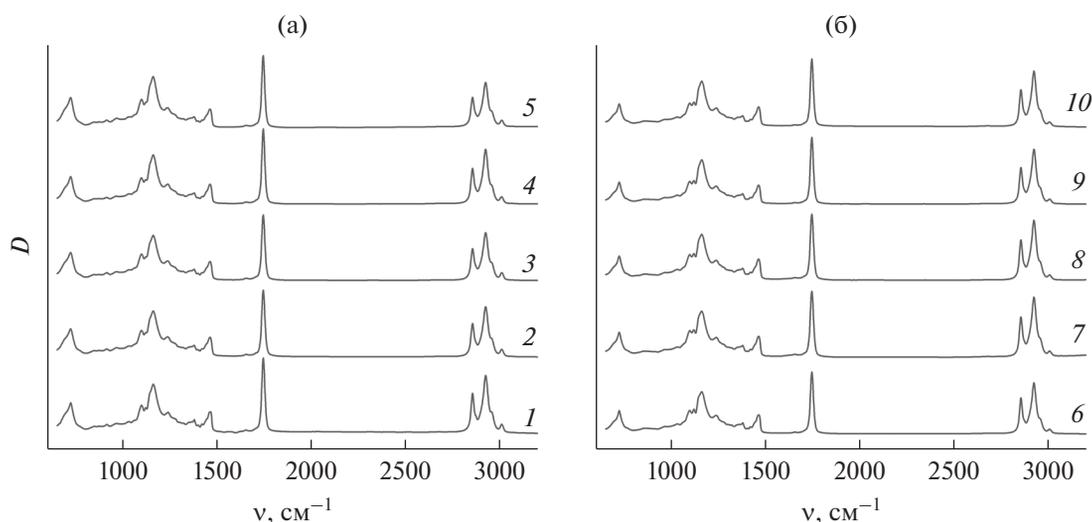


Рис. 3. Экспериментальные ИК-спектры масел семян подсолнечника (а) и оливковых масел (б) в области 650–3200 cm^{-1} . Цифрами обозначены номера образцов масел.

МЕТОДИКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования проводили на ИК-фурье-спектрометре Frontier фирмы Perkin Elmer в диапазоне 650–3800 cm^{-1} . Инфракрасные спектры были сняты с использованием приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения). Общие условия проведения экспериментов были следующие: атмосферное давление 762 мм рт. ст., температура 25°C, относительная влажность 42%, разрешение прибора 4 cm^{-1} , режим 32 скана. Для исследования были выбраны пять образцов масел семян подсолнечника и пять образцов оливкового масла, для которых экспериментально определен жирнокислотный состав [14]. Все образцы растительных масел были закуплены в продуктовых магазинах г. Саратова, РФ. Для построения экспериментальной зависимости и тестирования полученных в работе эмпирических зависимостей интенсивности ИК-полос от относительного содержания в смеси масел триглицеридов олеиновой и линолевой жирных кислот дополнительно были зарегистрированы ИК-спектры объемных смесей оливкового масла и масла семян подсолнечника (доля каждого масла в смеси варьировалась от 10 до 90% с шагом 10%).

Расчеты моделей жирных кислот (олеиновой, линолевой, стеариновой и пальмитиновой) и их триглицеридов проводили методом V3LYP/6-31G(d) по программе [15]. Дополнительно для исследования зависимости интенсивности некоторых ИК-полос от степени насыщенности кислот были рассчитаны структуры и ИК-спектры четырех жирных кислот, относящихся к классу омега-3: альфа-линоленовой, арахидоновой, эйкозапентаеновой и докозагексаеновой. Молекулярные модели оливкового масла и масла семян подсолнечника строили на основе четырех моделей

триглицеридов жирных кислот (олеиновой, линолевой, пальмитиновой и стеариновой). Содержание этих триглицеридов жирных кислот в моделях устанавливали таким, чтобы оно соответствовало усредненному значению для пяти исследуемых масел. Затем значения нормировали, чтобы их сумма была равна 100%, так как содержание в маслах других типов жирных кислот не учитывали. Таким образом, в модели оливкового масла содержание триглицеридов олеиновой кислоты составило 81.7%, линолевой – 6.3%, пальмитиновой – 9.2%, стеариновой – 2.7%, а в модели масла семян подсолнечника 19.1, 69.1, 7.2 и 4.6% соответственно.

Теоретическое моделирование процесса фальсификации оливкового масла маслом семян подсолнечника проводили путем изменения взаимного отношения триглицеридов олеиновой и линолевой кислот с учетом общего изменения содержания насыщенных кислот при переходе от модели оливкового масла к модели масла семян подсолнечника. Теоретические ИК-спектры моделей исследуемых масел строили по программе [16]. Полуширину всех лоренцевых контуров задавали равной 10 cm^{-1} .

Для лучшего согласия с экспериментом вычисленные значения колебательных волновых чисел были скорректированы с помощью метода линейного масштабирования частот [17]. Интегральную интенсивность экспериментальных полос определяли путем подсчета количества пикселей в ограниченном снизу контуре при разрешении спектрограммы 600 dpi.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные ИК-спектры образцов оливкового масла и масла семян подсолнечника

Таблица 1. Теоретическая интерпретация экспериментального ИК-спектра масла семян подсолнечника (образец номер 3, рис. 3)

Волновое число (эксперимент), см ⁻¹	Интенсивность экспериментальных полос (качественная)	Волновое число (теория), см ⁻¹	Теоретическая интерпретация
3009	Слабая	3012	Валентные колебания С–Н ненасыщенных частей цепей
2954	Крыло	2968	Валентные колебания С–Н групп СН ₃
2924	Очень сильная	2952	Валентные колебания С–Н групп СН ₂
2854	Сильная	2897	Валентные колебания С–Н групп СН ₂
1744	Очень сильная	1767	Валентные колебания С=О-связей
1652	Очень слабая	1674	Валентные колебания С=C-связей
1462	Средняя	1475	Ножничные колебания СН ₂ -групп
1420	Крыло	1443	Ножничные колебания СН ₂ -групп
1396	Крыло	1443	Ножничные колебания СН ₂ -групп
1376	Слабая	1400	Маятниковые (плоские) колебания С–Н-связей ненасыщенных фрагментов и веерные колебания СН ₂ -групп
1318	Крыло	1339	Веерные колебания СН ₂ -групп
1236	Слабая	1255	Веерные и маятниковые колебания СН ₂ -групп
1160	Очень сильная	1151, 1181	Валентные колебания С–О глицириновой сшивки
1098	Слабая	1121	Деформационные колебания (угловые) глицириновой сшивки
1034	Крыло	1046	Валентные колебания С–С-связей цепей
966	Очень слабая	994	Валентные колебания С–С-связей цепей
914	Очень слабая	910	Валентные колебания С–С-связей между ненасыщенными фрагментами цепей
874	Очень слабая	885	Деформационные колебания цепей
844	Очень слабая	857	Деформационные колебания глицириновой сшивки
722	Сильная	719	Маятниковые (не плоские) колебания связей С–Н ненасыщенных фрагментов и маятниковые колебания групп СН ₂

показаны на рис. 3. Теоретическая интерпретация экспериментального ИК-спектра одного из образцов масла семян подсолнечника представлена в табл. 1. В качестве аналитических были выбраны следующие две полосы в ИК-спектре. Первая, $\nu_{\text{экс}} = 914 \text{ см}^{-1}$, согласно расчету, отвечает валентным колебаниям связей С–С между атомами углерода групп СН₂ и атомами углерода, образующими ненасыщенные связи. Вторая, $\nu_{\text{экс}} = 3009 \text{ см}^{-1}$, соответствует валентным колебаниям С–Н ненасыщенных частей жирнокислотных цепей. Изменение степени ненасыщенности жирнокислотных цепей естественным образом отражается на интенсивности этих полос, что позво-

ляет использовать их для оценки относительного содержания в растительных маслах ненасыщенных кислот.

На рис. 4 представлены теоретические ИК-спектры триглицеридов линолевой, олеиновой, пальмитиновой и стеариновой жирных кислот, а также для сравнения выбранные для анализа экспериментальные и теоретические ИК-полосы растительных масел двух типов (образцы 3 и 8). Как видно из рис. 4б, полоса с $\nu_{\text{экс}} = 914 \text{ см}^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям связей С–С между ненасыщенными фрагментами цепей, гораздо сильнее проявляется в спектре подсолнечного масла. Это связано с тем, что интенсивность этой полосы зависит только от концентрации

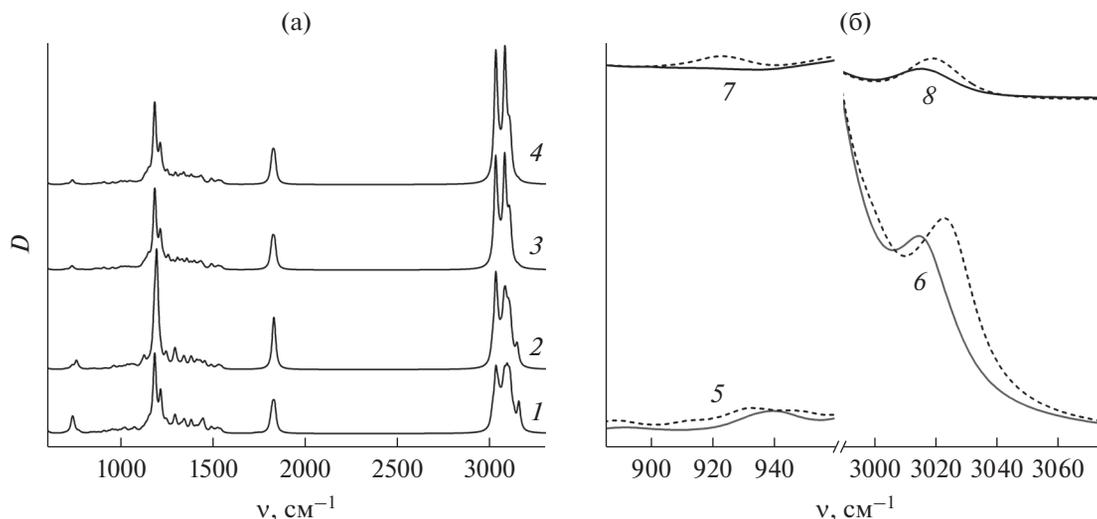


Рис. 4. Теоретические ИК-спектры триглицеридов линолевой (1), олеиновой (2), пальмитиновой (3) и стеариновой (4) жирных кислот (а), а также теоретические (5, 6) и экспериментальные полосы (7, 8) $\nu_{\text{эксп}} = 914$ и 3009 cm^{-1} для оливкового масла (пунктирная линия) и масла семян подсолнечника (сплошная линия) (б).

триглицеридов полиненасыщенных кислот. Из четырех основных жирных кислот, входящих в состав рассматриваемых растительных масел, эта полоса наблюдается только в спектре полиненасыщенной линолевой кислоты (рис. 5). Следовательно, наблюдаемая разница в ИК-спектрах растительных масел обусловлена тем, что в среднем концентрация линолевой кислоты в масле семян подсолнечника почти в семь раз больше, чем в

оливковом масле. Вторая полоса с $\nu_{\text{эксп}} = 3009 \text{ cm}^{-1}$ соответствует валентным С–Н-колебаниям ненасыщенных частей жирнокислотных цепей и, следовательно, проявляется в спектрах всех ненасыщенных жирных кислот, входящих в состав растительных масел. На рис. 5 представлены теоретические зависимости интенсивности рассматриваемой ИК-полосы от числа колебаний ненасыщенных частей жирнокислотных цепей (валентные колебания связей С–Н, входящих в состав С=C-групп). Из рис. 5 видно, что с увеличением степени ненасыщенности жирнокислотной цепи интенсивность этой ИК-полосы довольно быстро и линейно возрастает. Для удобства сравнения спектров различных масел между собой интенсивности обеих полос нормировали на интенсивность полосы $\nu_{\text{эксп}} = 1744 \text{ cm}^{-1}$, которая отвечает валентным колебаниям С=О-связей карбонильных групп и практически не зависит (рис. 3) от длины жирнокислотных цепей и степени их ненасыщенности.

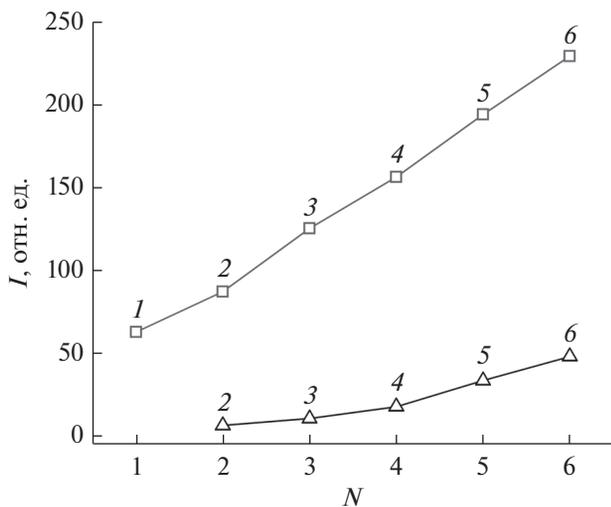


Рис. 5. Рассчитанные методом V3LYP/6-31G(d) зависимости интенсивностей ИК-полос $\nu_{\text{эксп}} = 914 \text{ cm}^{-1}$ (треугольники) от числа валентных колебаний N С–С-связей, находящихся между ненасыщенными фрагментами цепи, и $\nu_{\text{эксп}} = 3009 \text{ cm}^{-1}$ (квадраты) от числа валентных колебаний связей С–Н, принадлежащих этим фрагментам. Цифрами обозначены значения для следующих жирных кислот: олеиновая (1); линолевая (2); альфа-линоленовая (3); архидоновая (4); эйкозапентаеновая (5); докозагексаеновая (6).

На рис. 6а представлены экспериментальные и теоретические зависимости относительной интенсивности ИК-полосы с $\nu_{\text{эксп}} = 914 \text{ cm}^{-1}$ от соотношений концентраций олеиновой и линолевой кислот для различных образцов оливкового масла и масла семян подсолнечника, а также для их смесей (образцы 5 и 7). Также из рисунка видно, что теоретическая и экспериментальная зависимости относительной интенсивности для различных смесей растительных масел хорошо описываются логарифмической регрессионной моделью (коэффициент детерминации R^2 лежит в интервале от 97.3 до 93.8%). Теоретическая зависимость может быть описана уравнением типа $Y = -0.0079 \ln(X) + 0.0251$, а экспериментальная – уравнением $Y = -0.0055 \ln(X) + 0.0144$, где X – от-

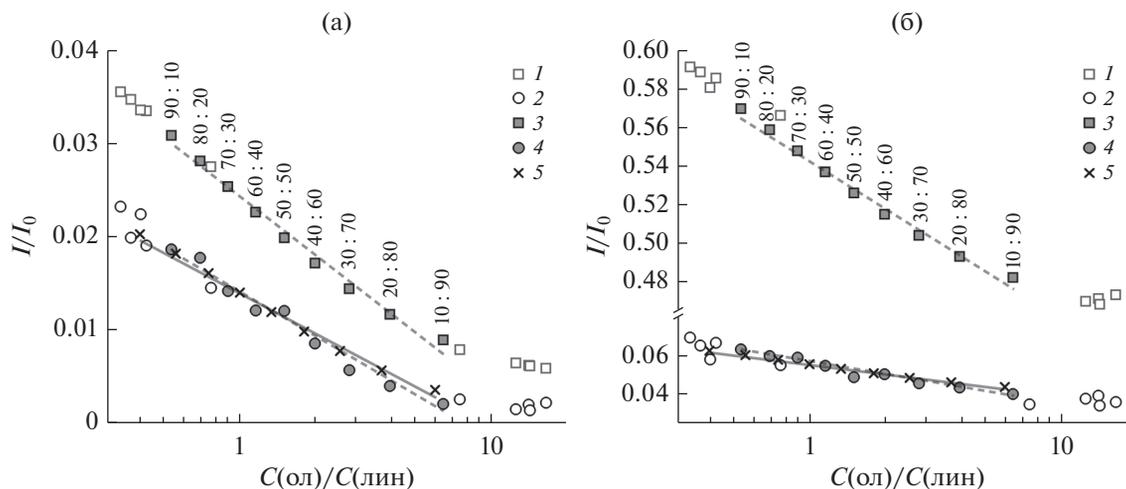


Рис. 6. Зависимости от отношения концентраций олеиновой и линолевой кислот отношения интенсивностей ИК-полос $\nu_{\text{экср}} = 914 \text{ см}^{-1}$ (а) и 3009 см^{-1} (б) к интенсивности полосы $\nu_{\text{экср}} = 1744 \text{ см}^{-1}$: 1 – полученные в ходе моделирования ИК-спектров десяти образцов растительных масел; 2 – их экспериментальные значения; 3, 4 – аналогичные теоретические и экспериментальные зависимости для смесей одного из образцов масла семян подсолнечника и оливкового масла; 5 – результаты моделирования эксперимента по смешиванию оливкового масла и масла семян подсолнечника с усредненным жирнокислотным составом. Цифрами на графиках обозначено соотношение концентраций масел в смеси, линиями – результаты аппроксимации данных.

ношение концентраций олеиновой и линолевой кислот, Y – отношение интенсивности ИК-полосы на частоте 914 см^{-1} к интенсивности на частоте 1744 см^{-1} . Зависимость между полученными экспериментально интенсивностями ИК-полосы с $\nu_{\text{экср}} = 914 \text{ см}^{-1}$ и их теоретическими оценками представлена на рис. 7. Из рисунка видно, что эта зависимость хорошо описывается линейной регрессионной моделью (коэффициент линейной корреляции $r = 0.99$): $Y = 0.7018X - 0.0032$, где X и Y – теоретические и экспериментальные относительные интенсивности ИК-полосы на частоте $\nu_{\text{экср}} = 914 \text{ см}^{-1}$. Эту зависимость можно использовать для предварительной оценки результатов эксперимента по регистрации ИК-спектра на данной частоте для смесей растительных масел с помощью теоретического моделирования.

Полученная зависимость была использована для оценки результатов моделирования эксперимента по смешиванию оливкового масла и масла семян подсолнечника с усредненным жирнокислотным составом (рис. 6а). Зависимость относительной интенсивности ИК-полосы от соотношений концентраций олеиновой и линолевой кислот также хорошо описывается логарифмической регрессионной моделью: $Y = -0.0091 \ln(X) + 0.0246$ (коэффициент детерминации $R^2 = 99.4\%$). С помощью этой зависимости были оценены результаты эксперимента по смешиванию оливкового масла и масла семян подсолнечника (образцы 3 и 8). Средняя ошибка определения доли оливкового масла в смеси двух масел составила 6.5%. Это погрешность во многом объясняется отличием использованных в эксперименте образ-

цов масел от использованных в регрессионной модели масел с усредненными составами.

Аналогичные результаты для интенсивности ИК-полосы с $\nu_{\text{экср}} = 3009 \text{ см}^{-1}$ представлены на

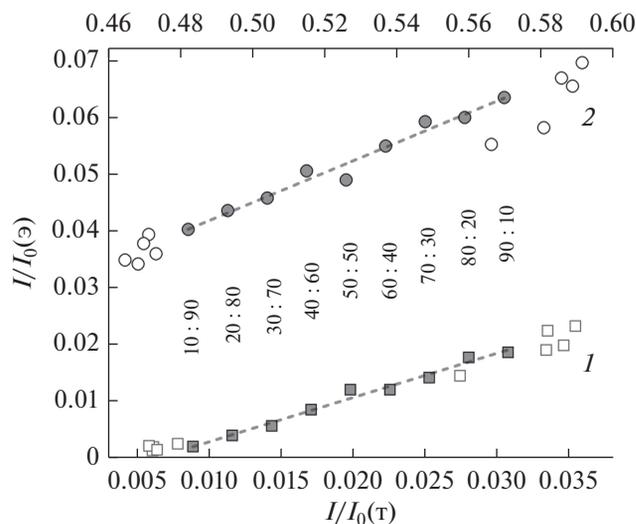


Рис. 7. Взаимосвязь между экспериментальными значениями отношения интенсивностей ИК-полос $\nu_{\text{экср}} = 914 \text{ см}^{-1}$ (1, шкала снизу) и 3009 см^{-1} (2, шкала сверху) к интенсивности полосы с $\nu_{\text{экср}} = 1744 \text{ см}^{-1}$ и полученными в ходе моделирования спектров образцов оливкового масла (открытые символы слева) и масел семян подсолнечника (открытые символы справа). Закрашенные символы – результаты для смеси одного из образцов масла семян подсолнечника и оливкового масла. Цифрами обозначено соотношение концентраций масел в смеси, линиями – результаты аппроксимации данных.

рис. 6б. Видно, что в отличие от рассмотренной выше полосы ИК-спектра с $\nu_{\text{эксп}} = 914 \text{ см}^{-1}$ наблюдается большее различие между экспериментальными данными и их теоретическими оценками. Тем не менее, видно, что на данной частоте как теоретическая, так и экспериментальная зависимости относительной интенсивности для различных смесей растительных масел также хорошо описываются логарифмической регрессионной моделью (коэффициент детерминации R^2 лежит в интервале от 98.8 до 95.6%). Теоретическая зависимость может быть описана уравнением типа $Y = -0.0364 \ln(X) + 0.544$, а экспериментальная – уравнением $Y = -0.00956 \ln(X) + 0.0564$, где X – отношение концентраций олеиновой и линолевой кислот, Y – отношение интенсивности ИК-полосы на частоте 3009 см^{-1} к интенсивности на частоте 1744 см^{-1} . Также на рис. 7 отображена зависимость между полученными экспериментально интенсивностями ИК-полосы с $\nu_{\text{эксп}} = 3009 \text{ см}^{-1}$ и их теоретическими оценками. Видно, что эта зависимость, так же, как и в случае полосы 914 см^{-1} , хорошо описывается линейной регрессионной моделью (коэффициент линейной корреляции $r = 0.976$): $Y = 0.2431X - 0.0773$, где X и Y – теоретические и экспериментальные относительные интенсивности ИК-полосы на частоте $\nu_{\text{эксп}} = 3009 \text{ см}^{-1}$. Эту зависимость также можно использовать для оценки результатов эксперимента по регистрации ИК-спектра на данной частоте для смесей растительных масел с помощью теоретического моделирования.

На рис. 6б также представлены результаты моделирования эксперимента по смешиванию оливкового масла и масла семян подсолнечника с усредненным жирнокислотным составом. Полученная зависимость относительной интенсивности ИК-полосы 3009 см^{-1} от соотношений концентраций олеиновой и линолевой кислот хорошо описывается логарифмической регрессионной моделью: $Y = -0.0073 \ln(X) + 0.0558$ (коэффициент детерминации $R^2 = 99.4\%$). С помощью этой зависимости были оценены результаты эксперимента по смешиванию оливкового масла и масла семян подсолнечника (образцы 3 и 8). Средняя ошибка определения доли оливкового масла в смеси двух масел составила 7.5%. Это погрешность связана с отличием использованных в эксперименте образцов масел от использованных в регрессионной модели масел с усредненными составами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зарегистрированы ИК-спектры пяти образцов масел семян подсолнечника и пяти образцов оливкового масла холодного отжима различных торговых марок в диапазоне $650\text{--}3800 \text{ см}^{-1}$. В рамках метода V3LYP/6-31G(d) построены структурные модели восьми жирных кислот: оле-

иновой, линолевой, пальмитиновой, стеариновой, альфа-линоленовой, арахидоновой, эйкозапентаеновой и докозагексаеновой, а также триглицеридов первых четырех из вышеописанных кислот.

При использовании супермолекулярного подхода проведено моделирование колебательного ИК-спектра оливкового масла холодного отжима и масла семян подсолнечника. Установлена функциональная связь между интенсивностью двух экспериментально наблюдаемых ИК-полос $\nu_{\text{эксп}} = 914$ и 3009 см^{-1} от содержания в маслах триглицеридов олеиновой и линолевой кислот, которая хорошо аппроксимируется логарифмической зависимостью.

Проведено экспериментальное и теоретическое моделирование процесса разбавления оливкового масла холодного отжима маслом семян подсолнечника. В результате получены функциональные зависимости, которые могут быть использованы на практике, как для оценки относительного содержания олеиновых и линолевых кислот в оливковых маслах и маслах семян подсолнечника, так и для оценки доли масла семян подсолнечника в смеси при фальсификации оливкового масла холодного отжима. Средняя ошибка определения доли оливкового масла в смеси двух масел при использовании спектральных полос $\nu_{\text{эксп}} = 914$ и 3009 см^{-1} составила 6.5 и 7.5% соответственно.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственных заданий высшим учебным заведениям и научным организациям в сфере научной деятельности, полученных от Минобрнауки России (№ 3.9128.2017/БЧ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cozzolino D.* // Appl. Spectrosc. Rev. 2012. V. 47. № 7. P. 518.
<https://doi.org/10.1080/05704928.2012.667858>
2. *Guillen M.D., Cabo N.* // J. Agric. Food Chem. 1999. V. 47. № 2. P. 709.
<https://doi.org/10.1021/jf9808123>
3. *Guillen M.D., Cabo N.* // J. Sci. Food Agric. 2000. V. 80. № 14. P. 2028.
[https://doi.org/10.1002/1097-0010\(200011\)80:14<2028:AID-JSFA713>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/1097-0010(200011)80:14<2028:AID-JSFA713>3.0.CO;2-4)
4. *Guillen M.D., Cabo N.* // Food Chem. 2002. V. 77. № 4. P. 503.
[https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00371-5](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00371-5)
5. *Goburdhun D., Jhaumeer-Laulloo S.B., Musruck R.* // Int. J. Food Sci. 2001. V. 52. № 1. P. 31.
<https://doi.org/10.1080/09637480020027183>
6. *Russin T., van de Voort F.R.* // J. Am. Oil Chem. Soc. 2004. V. 81. № 2. C. 111.
<https://doi.org/10.1007/s11744-004-0867-x>

7. *Ozen B.F., Weiss I., Mauer L.J.* // J. Agric. Food Chem. 2003. V. 51. № 20. P. 5871.
<https://doi.org/10.1021/jf034245h>
8. *Lai Y.W., Kemsley E.K., Wilson R.H.* // Food Chem. 1995. V. 53. № 1. P. 95.
[https://doi.org/10.1016/0308-8146\(95\)95793-6](https://doi.org/10.1016/0308-8146(95)95793-6)
9. *Tay A., Singh R.K., Krishnan S.S., Gore J.P.* // Lebensm.-Wiss. u.-Technol. 2002. V. 35. № 1. P. 99.
<https://doi.org/10.1006/ftst.2001.0864>
10. *Ozen B.F., Mauer L.J.* // J. Agric. Food Chem. 2002. V. 50. № 14. P. 3898.
<https://doi.org/10.1021/jf0201834>
11. *Кодекс Алиментариус. Жиры, масла и производные продукты.* М.: Вест Мир, 2007. 68 с.
12. *Березин К.В., Шагаутдинова И.Т., Чернавина М.Л., Новоселова А.В., Дворецкий К.Н., Лихтер А. М.* // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123. № 3. С. 472. (*Berezin K.V., Shagautdinova I.T., Chernavina M.L., Novoselova A.V., Dvoretiskii K.N., Likhter A.M.* // Opt. Spectrosc. 2017. V. 123. № 3. P. 495.)
<https://doi.org/10.1134/S0030400X17090089>
13. *Березин К.В., Дворецкий К.Н., Чернавина М.Л., Новоселова А.В., Нечаев В.В., Антонова Е.М., Шагаутдинова И.Т., Лихтер А.М.* // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. № 9. С. 297. (*Berezin K.V., Dvoretiskii K.N., Chernavina M.L., Novoselova A.V., Nechaev V.V., Antonova E.M., Shagautdinova I.T., Likhter A.M.* // Opt. Spectrosc. 2018. V.125. № 3. P. 311.)
<https://doi.org/10.1134/S0030400X18090059>
14. https://roscontrol.com/category/produkti/rastitel-noe_maslo/
15. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian09, Revision A.02. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc. 2009.
16. *Файфель А.Б., Березин К.В., Нечаев В.В.* Программа для моделирования и визуализации колебательных ИК и КР спектров по данным квантово-механических расчетов. Проблемы оптической физики. Саратов: Изд-во ГосУНЦ “Колледж”, 2003. 74 с.
17. *Березин К.В., Нечаев В.В., Кривохижина Т.В.* // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 94. № 3. С. 398. (*Berezin K.V., Nechaev V.V., Krivokhizhina T.V.* // Opt. Spectrosc. 2003. V. 94. № 3. P. 357.)
<https://doi.org/10.1134/1.1563679>

Application of IR Spectroscopy for the Estimation of the Relative Content of Unsaturated Fats in Vegetable Oils

K. V. Berezin¹, K. N. Dvoretiskiy^{2,*}, M. L. Chernavina¹, A.V. Novoselova¹, V. V. Nechaev³, A. M. Likhter⁴, I. T. Shagautdinova⁴, V. V. Smirnov⁴, E. M. Antonova⁵, O. N. Grechukhina⁶

¹*Saratov State University, Saratov, 410012 Russia*

²*Saratov State Medical University, Saratov, 410012 Russia*

³*Saratov State Technical University, Saratov, 410054 Russia*

⁴*Astrakhan State University, Astrakhan, 414056 Russia*

⁵*Astrakhan State Medical University, Astrakhan, 414000 Russia*

⁶*Caspian Institute of Maritime and River Transport, Astrakhan, 414014 Russia*

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

The IR spectra of five samples of sunflower seed oils and five samples of cold-pressed olive oil of various brands were registered in a range of 650–3800 cm⁻¹. Using the B3LYP/6-31G(d) methods, structural models were constructed for eight fatty acids: oleic, linoleic, palmitic, stearic, alpha-linoleic, arachidonic, eicosapentaenoic and docosahexaenoic, as well as triglycerides of the first four of the above-mentioned acids. The vibrational wave numbers and intensities in the IR spectra were calculated. Using the supermolecular approach, the IR spectra of olive oil and sunflower seed oil were modeled. The dependence of the intensity of the vibration bands with $\nu_{\text{exp}} = 914$ and 3009 cm⁻¹ on the content of triglycerides of oleic and linoleic acids in oils was studied. The dependence of the intensity of these bands on the saturation degree of fatty acids was studied. Experimental and empirical dependences were constructed in order to estimate the relative content of triglycerides of oleic and linoleic acids in a mixture of olive and sunflower seed oils. The applicability of the density functional theory in conjunction with IR spectroscopy is discussed to determine a mixture of vegetable oils.

Keywords: IR spectroscopy, quantum chemistry methods, triglycerides of fatty acids, supermolecular approach, polyunsaturated acids, oleic and linoleic acids.

УДК 621.793,533.9.03

ПОЛУЧЕНИЕ Al_2O_3 ПОКРЫТИЙ РЕАКЦИОННЫМ ТЕРМИЧЕСКИМ ИСПАРЕНИЕМ В ПЛАЗМЕ СИЛЬНОТОЧНОГО РАЗРЯДА С ПОЛЫМ АНОДОМ

© 2020 г. А. С. Каменецких^{а, *}, Н. В. Гаврилов^а, Ю. С. Сурков^а,
П. В. Третников^а, А. В. Чекин^б

^аИнститут электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, 620016 Россия

^бУральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002 Россия

*E-mail: alx@iep.uran.ru

Поступила в редакцию 21.01.2019 г.

После доработки 02.03.2019 г.

Принята к публикации 02.03.2019 г.

Исследованы условия нанесения Al_2O_3 покрытий в сильноточном разряде с испаряющимся анодом-тиглем и дополнительным полым анодом системы ионизации. Методами зондовой диагностики и оптической спектроскопии показано, что использование дополнительного полого анода обеспечивает увеличение плотности ионного тока на поверхности покрытий в ~2 раза и повышение концентрации атомарного кислорода в 1.6–2.6 раза. Методом реакционного анодного испарения получены нанокристаллические Al_2O_3 покрытия и определен диапазон рабочих параметров, в пределах которого при температуре 600°C формируется фаза $\alpha-Al_2O_3$.

Ключевые слова: $\alpha-Al_2O_3$, разряд низкого давления, анодное термическое испарение, нанокристаллические покрытия, высокоскоростное нанесение, ионное сопровождение, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.31857/S1028096020010069

ВВЕДЕНИЕ

Оксид алюминия, как керамический материал, обладающий высокими функциональными характеристиками, известен давно, но и на сегодняшний день он является одним из наиболее важных и перспективных материалов для эксплуатации в экстремальных условиях. Твердость оксида алюминия в кристаллическом состоянии превышает 20 ГПа, известно, что для кристаллической альфа-модификации она достигает 27 ГПа [1]. Высокая термостойкость и химическая инертность покрытий из $\alpha-Al_2O_3$ обеспечивает существенное повышение эксплуатационных характеристик изделий из твердых сплавов [2], суперсплавов на основе никеля [3, 4], стоматологических и ортопедических протезов [5].

Формировать однофазные $\alpha-Al_2O_3$ -покрытия при температурах более 700°C позволяют такие широко используемые методы нанесения покрытий, как химическое осаждение из паровой фазы [2] или катодное дуговое испарение [6]. Низкотемпературный синтез α -фазы в покрытиях обеспечивается методом импульсного магнетронного распыления с интенсивным ионным сопровождением [7]. Однако низкая производительность

метода в среде кислорода [8] делает его технологическое применение экономически нецелесообразным.

Методы, основанные на термическом испарении в вакууме, являются одними из наиболее производительных [9]. Вместе с тем, по своим возможностям получения принципиально новых материалов, регулировки массового состава и зарядового состояния газовой компоненты и, следовательно, управления структурно-фазовым состоянием покрытий в реакционных процессах, эти методы уступают перечисленным выше. Для преодоления этих ограничений применяют дополнительные устройства, обеспечивающие увеличение интенсивности ионного сопровождения и активацию газовой среды в рабочем объеме. Например, в работе [10] совместно с электронно-лучевым испарителем был использован сильноточный разряд с полым катодом. Такое решение позволило увеличить плотность ионного тока до 75 мА/см², при этом скорость нанесения покрытий составляла 1.5–3 мкм/мин. Были получены Al_2O_3 -покрытия с основной γ -фазой. Несмотря на относительно высокие значения интенсивности ионного сопровождения и температуру под-

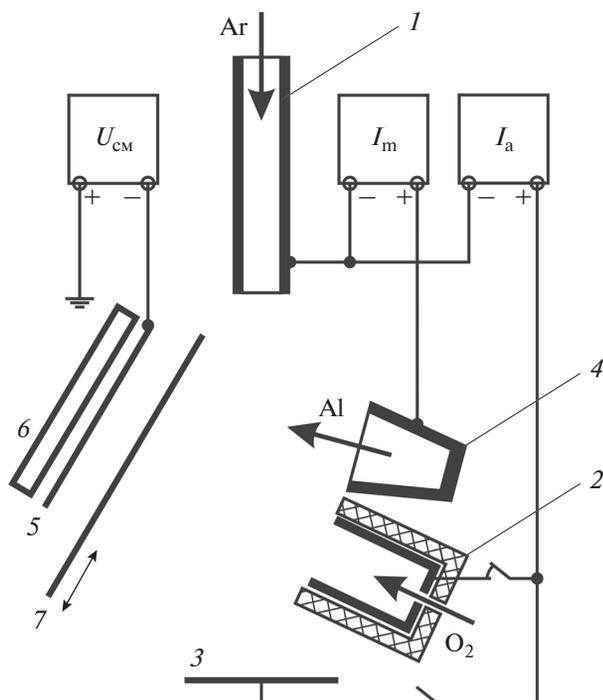


Рис. 1. Схема эксперимента. 1 – самонакаливаемый полый катод, 2 – полый анод, 3 – плоский анод, 4 – тигель, 5 – держатель образцов, 6 – нагреватель, 7 – заслонка.

ложек (700°C), сформировать α -фазу в покрытиях не удалось.

В настоящей работе для получения Al_2O_3 -покрытий использован альтернативный способ, исключая необходимость применения электронной пушки и сопутствующих элементов: высоковольтных источников питания, средств защиты от ионизирующего излучения и транспортировки электронного пучка. Метод основан на использовании разряда с самонакаливаемым полым катодом, в котором ток электронов распределяется между термоизолированным анодом-тиглем и дополнительным анодом системы ионизации. Перераспределение тока электронов между анодными электродами позволяет регулировать плотность потока испаренных атомов алюминия, ионного тока на поверхности образцов и степень диссоциации кислорода.

В цели работы входило исследование параметров ионного потока и плазмы, генерируемых в сильноточном разряде с полым анодом; получение Al_2O_3 -покрытий методом реакционного анодного термического испарения и определение диапазона рабочих параметров, в пределах которого при температуре 600°C формируются однофазные α - Al_2O_3 покрытия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема эксперимента показана на рис. 1. Самонакаливаемый полый катод 1 был изготовлен из нитрида титана методом магнитно-импульсного прессования [11]. Внутренний диаметр катода составлял 10 мм, а высота – 80 мм. В качестве анода системы ионизации (далее анод) использовался полый цилиндрический электрод 2 с диаметром апертуры 10 мм или диск 3 диаметром 80 мм. Внешняя поверхность полого анода была закрыта керамическим экраном, анод принудительно охлаждался проточной водой. Аргон и кислород подавали в разрядный промежуток соответственно через катодную и анодную полости соответственно. В экспериментах с плоским анодом кислород подавали в прианодную область. Парциальное давление аргона составляло 0.13 Па, давление кислорода регулировали в диапазоне 0–0.26 Па изменением потока газа в диапазоне от 0 до $40\text{ см}^3/\text{мин}$.

В экспериментах использовался термоизолированный анод-тигель 4 (далее тигель) с внутренним диаметром 8 мм, изготовленный из графита марки МГ-1. В тигель загружали гранулированный алюминий класса “ЧДА” (ТУ 6-09-3742-74). Ток в цепи тигля и анода регулировали отдельно. Максимальный ток в цепи тигля составлял 4 А, при этом температура тигля достигала 1050°C . Ток в цепи анода регулировали в диапазоне от 0 до 30 А.

Покрытия наносили на образцы из стали AISI430 с размерами $15 \times 15 \times 1$ мм. Предварительно на поверхности образцов методом реакционного магнетронного распыления был сформирован изоструктурный с α - Al_2O_3 -слоем оксида хрома толщиной 100 нм. Параметры решетки α - Al_2O_3 и α - Cr_2O_3 отличаются на 4%. Изоструктурный слой выступает в качестве кристаллографического шаблона, обеспечивающего локальный эпитаксиальный рост α -фазы [12]. Образцы размещали на держателе 5, на тыльной стороне которого был установлен радиационный нагреватель 6. Покрытия наносили при температуре образцов 600°C .

Толщину покрытий определяли методом шапкового истирания на приборе Calotest (CSM Instruments) с точностью до 0.1 мкм. Твердость покрытий и модуль Юнга измеряли с помощью ультрамикротвердомера DUN-211/211S (Shimadzu) по методу Оливера–Фарра [13].

Рентгенофазовый анализ покрытий проводился на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) в излучении CuK_α с графитовым монохроматором на вторичном пучке. Съемка проводилась в диапазоне углов дифракции 15–107 град по 2θ , с шагом сканирования 0.05 град. и временем на один шаг 5 с. Расшифровка дифрактограмм выполнялась при помощи программного обеспечения дифрактометра XPert High Score Plus

и баз данных PDF-2. Размер кристаллитов и величина микроискажений определялись по истинному физическому уширению линий дифракции методом Вильямсона–Холла с использованием данных об эталонном образце и полнопрофильного анализа по Ритвельду.

Уровень внутренних напряжений в покрытиях оценивали с использованием соотношения [14]:

$$\sigma = \frac{E \Delta d}{2\mu d}, \quad (1)$$

где E – модуль Юнга, μ – коэффициент Пуассона, $\Delta d/d$ – относительное изменение постоянной кристаллической решетки. Результаты вычислений не учитывают влияние таких факторов, как распределение полей локальных напряжений вблизи границ зерен, и использовались только для качественной оценки.

Параметры плазмы разряда измеряли зондовыми методами. Падение потенциала на двойном электрическом слое, формирующемся вблизи выходной апертуры полого анода, измеряли методом двойного зонда. Погрешность измерений, обусловленная различием концентраций и электронных температур плазмы в точках расположения зондов, по порядку величины составляет 0.1 В. Измерения проводили на осциллографе Tektronix TPS 2024 с полосой пропускания 200 МГц. Плотность ионного тока измеряли с помощью плоского зонда площадью 4×4 см, имеющего потенциал -100 В относительно заземленной вакуумной камеры и располагавшегося на расстоянии 6 см от торца полого анода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия генерации плазмы

Для определения условий формирования покрытий в сильноточном разряде с испаряющимся анодом-тиглем и дополнительным анодом системы ионизации была проведена серия экспериментов по исследованию параметров плазмы и ионного потока на поверхности образцов.

На рис. 2 приведены зависимости напряжения на разрядном промежутке U от величины потока кислорода в режиме горения разряда с плоским и полым анодами при токе 10 А. В режиме с плоским анодом во всем диапазоне изменения потока кислорода величина U слабо меняется и составляет ~ 64 В. Для режима с полым анодом характерны существенно большие значения U (95–130 В). С ростом потока кислорода в полый анод до $10 \text{ см}^3/\text{мин}$ наблюдалось резкое уменьшение U со 130 до 90 В. При потоках кислорода более $10 \text{ см}^3/\text{мин}$ величина U меняется слабо.

Отличие величины и характера изменения U в режимах с различными конфигурациями анодов обусловлено тем, что плотность электронного то-

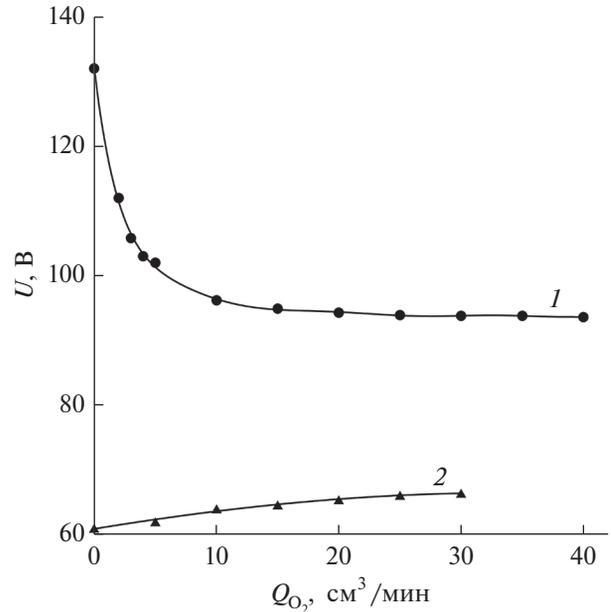


Рис. 2. Зависимости напряжения на разрядном промежутке от потока кислорода в режиме горения разряда с полым (1) и плоским (2) анодами. Ток разряда 10 А.

ка в анодной апертуре существенно превышает плотность хаотического электронного тока, что приводит к возникновению двойного электрического слоя [16] и проявляется в увеличении напряжения на разрядном промежутке. Величина падения потенциала на двойном слое в условиях эксперимента превышает потенциал ионизации кислорода (~ 12.07 эВ) в несколько раз. Следствием образования двойного слоя вблизи апертуры полого анода является возникновение обратного ионного потока, величина которого, согласно соотношению Ленгмюра для стационарного двойного слоя [17], пропорциональна плотности тока электронов j_e и отношению масс электрона m_e и иона M :

$$\frac{j_i}{j_e} = \sqrt{\frac{m_e}{M}}. \quad (2)$$

Плотность ионного тока была измерена плоским собирающим зондом, установленным напротив выходной апертуры полого анода. Увеличение тока на анод сопровождается линейным ростом плотности ионного тока, которая достигает $6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ при токе 20 А (рис. 3). Экспериментально измеренные значения совпадают с результатами численного расчета, выполненного с использованием соотношения (2). В режиме горения разряда с плоским анодом большой площади (12.5 cm^2) величина плотности ионного тока была в 2 раза меньше.

На рис. 4 приведены результаты зондовых измерений напряжения на двойном слое. При по-

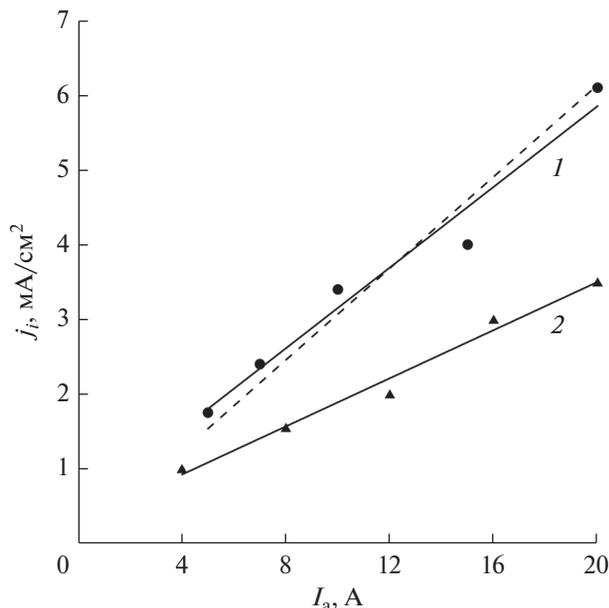


Рис. 3. Экспериментальные и расчетная (штриховая линия) зависимости плотности ионного тока от тока разряда в режиме горения с полым (1) и плоским (2) анодами. Поток кислорода $30 \text{ см}^3/\text{мин}$.

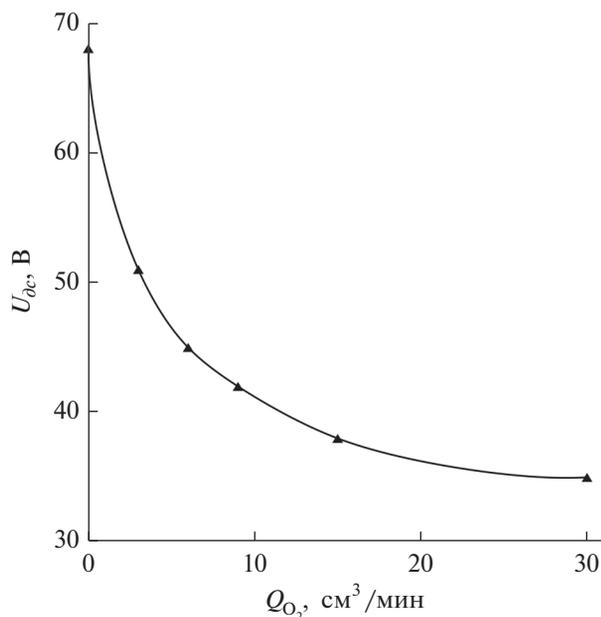


Рис. 4. Зависимость напряжения на двойном электрическом слое от потока кислорода. Ток разряда 10 А.

стоянном токе разряда (10 А) и давлении аргона (0.13 Па) напряжение на двойном слое монотонно убывает от 68 до 35 В с увеличением потока кислорода от 0 до 20 мл/мин.

Влияние потока газа на величину напряжения на двойном слое обусловлено изменением частоты

ионизации ν_i , которая определяет величину ионного тока:

$$j_i \sim \nu_i \sim n_0 \sigma_i(E) V_e(E), \quad (3)$$

где n_0 – концентрация газа, $\sigma_i(E)$ – сечение ионизации электронным ударом в функции энергии электронов E , $V_e(E)$ – скорость электронов. При заданной плотности электронного тока во входной апертуре полого анода напряжение на двойном слое устанавливается таким образом, чтобы обеспечить требуемое для выполнения условия (2) значение частоты ионизации. Таким образом, рост концентрации газа при увеличении потока кислорода будет сопровождаться уменьшением напряжения на двойном слое и энергии электронов, поступающих в анодную полость, с соответствующим снижением $\sigma_i(E)$ и $V_e(E)$ до значений, при которых устанавливается необходимая плотность ионного тока.

При использовании молекулярного газа в анодной полости наряду с ионизацией интенсивно протекают процессы диссоциации газа. Спектры оптической эмиссии плазмы были получены в режимах горения разряда с полым и плоским анодами (рис. 5). В спектрах помимо линий ArI и ArII высокую интенсивность имели линии атомарного кислорода $\text{OI} - 777.4 \text{ нм}$ ($3p^5P \rightarrow 3s^5S$) и 844.6 нм ($3p^3P \rightarrow 3s^3$) (врезка рис. 5), которые соответствуют переходам из состояния, возникающего в результате реакции диссоциативного возбуждения $e + \text{O}_2 \rightarrow e + \text{O}^* + \text{O}$ [17]. Интенсивность линий атомарных ионов OII (876–878 нм) и линий молекулярных ионов O_2^+ была на два порядка величины меньше. Линии ионов алюминия в спектрах не наблюдались.

На рис. 6 приведены зависимости интенсивности линии атомарного кислорода OI (844.6 нм) от потока кислорода. При постоянном давлении аргона концентрация атомов кислорода монотонно возрастает с увеличением тока разряда и потока кислорода в анодную область. В режиме горения разряда с полым анодом концентрация атомов кислорода в 1.6–2.6 раза выше, чем в режиме горения с плоским анодом. Наиболее существенное различие концентраций наблюдается при повышенном потоке кислорода, что обусловлено уменьшением напряжения на двойном слое с ростом потока газа в анодную полость и энергии электронов вплоть до значений, соответствующих их максимуму сечения диссоциации кислорода электронным ударом ($\sim 30 \text{ эВ}$) [18].

Методами зондовой диагностики было определено, что средняя энергия электронов в разряде с самонакаливаемым полым катодом и плоским анодом большой площади в диапазоне токов разряда 10–20 А составляет 12–15 эВ. Величина сечения диссоциации при такой энергии электронов в несколько раз меньше его максимального зна-

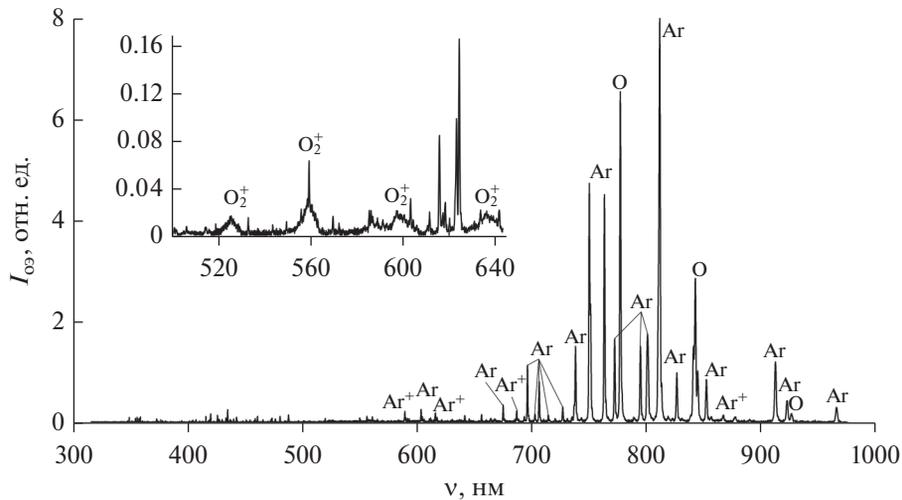


Рис. 5. Спектры оптической эмиссии плазмы в режиме горения разряда с полым анодом.

чения. Расчетные зависимости частоты диссоциации электронным ударом (рис. 6), полученные с использованием экспериментально измеренных значений энергии электронов и данных о сечении диссоциации [18], коррелируют с зависимостями интенсивности линии атомарного кислорода от потока газа. Полученные данные согласуются с результатами работ [19, 20] и указывают на то, что диссоциация прямым электронным ударом играет определяющую роль в образовании атомов кислорода в $\text{Ar}-\text{O}_2$ плазме сильноточного разряда с самонакаливаемым полым катодом.

Таким образом, особенностями режима горения разряда с полым анодом является формирование потока ионов с энергией $\sim 30-0$ эВ и увеличение концентрации атомарного кислорода в 1.6–2.6 раза.

Нанесение покрытий

Al_2O_3 -покрытия были получены при изменении тока в цепи тигля от 1.8 до 4 А, температура тигля при этом регулировалась в диапазоне 800–1050 град. По результатам измерения толщины покрытий определено, что скорость роста покрытий в указанном диапазоне изменялась от 0.5 до 6 мкм/ч. В режиме без ионного сопровождения (в отсутствии тока в цепи анода) формировались плотные аморфные покрытия с гладкой поверхностью и твердостью 5–10 ГПа.

В режиме горения разряда с плоским анодом в широком диапазоне токов (4–20 А) и напряжений смещения (50–250 В) были получены аморфно-кристаллические покрытия, в которых основной кристаллической фазой была $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Средний размер кристаллитов уменьшался с увеличением тока в цепи анода в диапазоне 5.5–7.25 нм. На рис. 7 показаны зависимости твердости покры-

тий в функции напряжения смещения. С ростом напряжения смещения наблюдается резкое увеличение твердости покрытий с 10 до 22 ГПа, модуль Юнга при этом достигает 230 ГПа, что соответствует значениям для монокристаллического $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [21]. С ростом анодного тока величина напряжения смещения, при котором происходит увеличение твердости покрытий смещается в сторону меньших значений (50–100 В при анодном токе 16 А).

Рост твердости покрытий при увеличении тока в цепи анода и напряжения смещения обусловлен

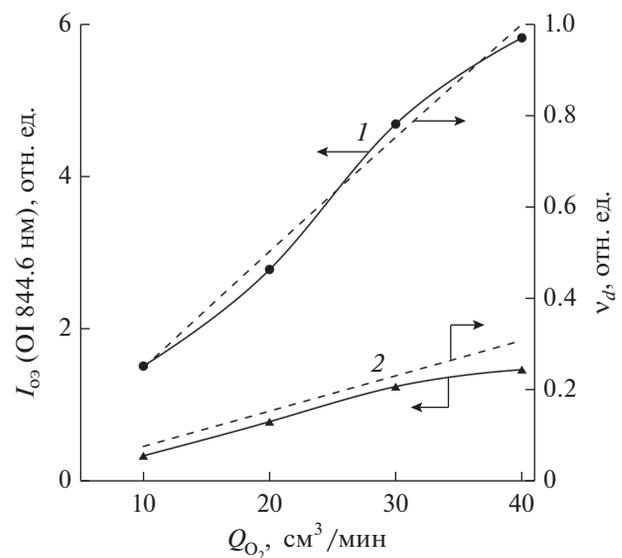


Рис. 6. Зависимости интенсивности линии ОI 844.6 нм и частоты диссоциации кислорода прямым электронным ударом (показаны штриховыми линиями) от потока кислорода в режиме горения разряда с полым (1) и плоским (2) анодами.

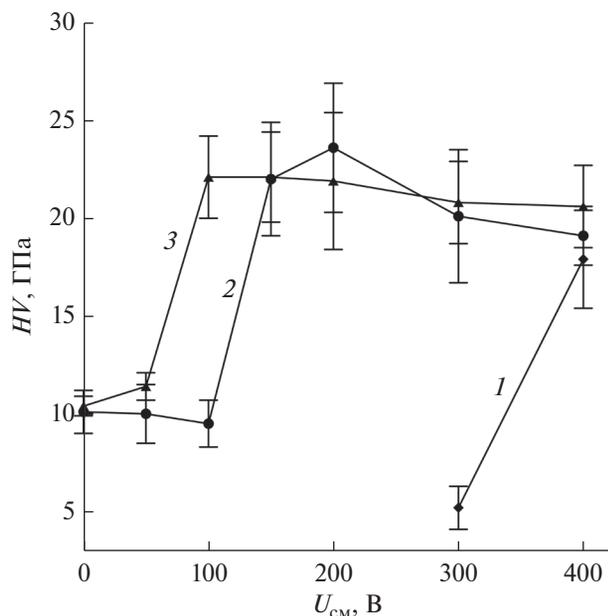


Рис. 7. Зависимости твердости Al_2O_3 -покрытий, полученных в режиме горения разряда на плоский анод, от напряжения смещения образцов. Ток в цепи анода: 1 – 4, 2 – 8, 3 – 16 А.

увеличением доли $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазы в покрытиях. Объемная доля кристаллической фазы V_k была определена в соответствии с правилом аддитивного сложения параметров аморфной и кристаллической фаз [22]:

$$HV = HV_a \left[1 + V_k \left(\frac{E_k}{E_a} - 1 \right) \right], \quad (4)$$

где HV , E_k и HV_a , E_a – значения твердости и модуля Юнга кристаллической и аморфных фаз, соответственно. Установлено, что объемная доля $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в покрытиях с наибольшей твердостью достигает 0.8.

Дифрактограммы покрытий, полученных в режиме горения разряда с полым анодом, показаны на рис. 8. В отличие от покрытий, полученных в режиме с плоским анодом, для всех образцов этой серии в спектрах наблюдаются линии фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [23]. Наиболее сильные линии $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответствуют углам дифракции 2θ : $\sim 25.5^\circ$, 35° , 37.7° , 43° , 57.2° , 76.5° . Кристаллиты $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ формируются уже при относительно низком напряжении смещения – 25 В, имеют преимущественную ориентацию (012) ($2\theta \sim 25.5^\circ$) и средний размер ОКР порядка 60 нм. В диапазоне напряжений смещения 25–200 В получают однофазные $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -покрытия. При напряжении смещения более 200 В в покрытиях появляется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, дальнейший рост напряжения приводит к подавлению $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -фазы.

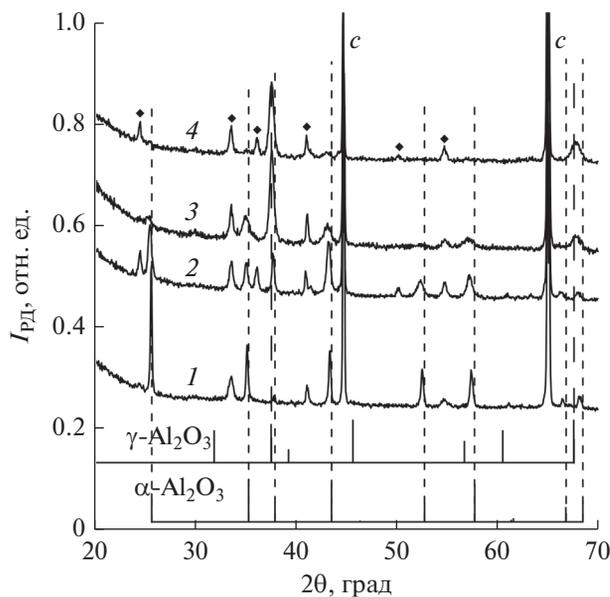


Рис. 8. Дифрактограммы образцов с Al_2O_3 -покрытием, полученных в режиме горения разряда с полым анодом. Напряжение смещения образцов: 1 – 25, 2 – 100, 3 – 200, 4 – 250 В. *c* – подложка, \blacklozenge – Cr_2O_3 .

Переход от доминирующей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -фазы в покрытиях к $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с увеличением напряжения смещения обусловлен уменьшением размера кристаллитов до критических размеров, не обеспечивающих стабилизацию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -фазы. В работе [24] было показано, что $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладает более высокой поверхностной энергией, чем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, и при уменьшении размера кристаллитов до 12 нм ее формирование становится энергетически невыгодным. В условиях нашего эксперимента средний размер ОКР $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ монотонно уменьшается до 12 нм при увеличении напряжения смещения до 250 В.

Дифрактограммы покрытий, полученных при различных токах в цепи полого анода и напряжении смещения – 100 В показаны на рис. 9. Во всех исследуемых образцах присутствует фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. По мере увеличения тока интенсивность рефлексов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ возрастает, при этом наблюдается изменение преимущественной ориентации кристаллитов с (104) ($2\theta \sim 35^\circ$) на (110) ($2\theta \sim 37.7^\circ$). Средний размер ОКР во всем диапазоне изменения тока превышал 15 нм. Кристаллическая фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обнаружена в покрытиях, сформированных при токах в цепи анода до 4 А (включительно). Основные рефлексы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдаются при углах дифракции 37.5° , 45.5° и 66° , интенсивность рефлексов уменьшается до значений, сопоставимых с порогом чувствительности, при увеличении тока. Можно сделать вывод, что при заданном напряжении смещения и температуре образцов существует минимальное значение

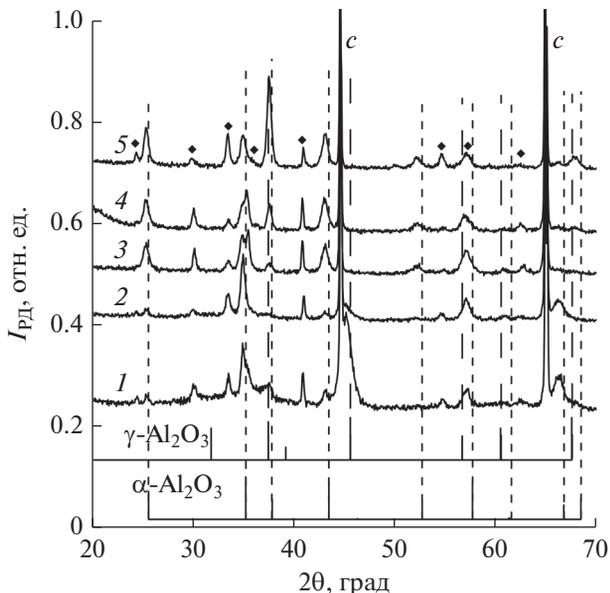


Рис. 9. Дифрактограммы образцов с Al_2O_3 -покрытием, полученных в режиме горения разряда с полым анодом. Ток в цепи анода: 1 – 2, 2 – 4, 3 – 16, 4 – 20, 5 – 28 А. *c* – подложка, \blacklozenge – Cr_2O_3 .

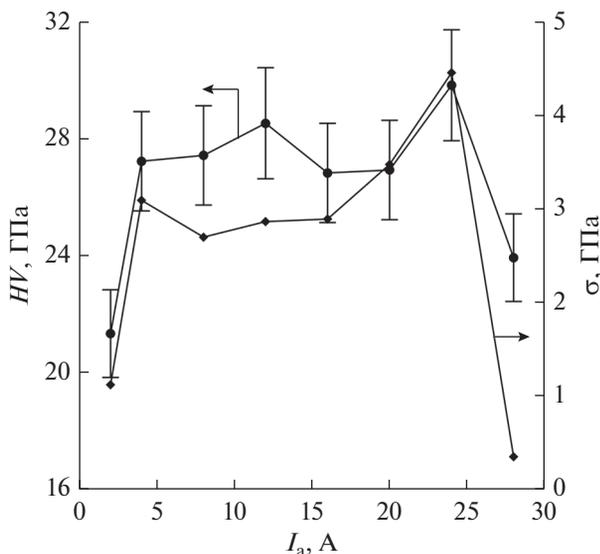


Рис. 10. Зависимости твердости покрытий и уровня микронапряжений от тока в цепи полого анода. Напряжение смещения образцов 100 В.

плотности ионного тока ($\sim 2 \text{ мА/см}^2$ при 100 В и 600°C), с превышением которого формируются однофазные $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -покрытия.

При достижении тока в цепи анода 4 А твердость покрытий возрастает и достигает значений $\sim 27 \text{ ГПа}$ (рис. 10). В диапазоне токов от 4 до 24 А твердость покрытий практически не меняется. При большем токе твердость покрытий снижает-

ся до 24 ГПа, вместе с этим наблюдается резкое уменьшение уровня внутренних напряжений в покрытиях на порядок величины (рис. 10). Относительно большой размер кристаллитов в покрытиях, наносимых при повышенном токе в цепи анода, низкий уровень внутренних напряжений позволили получать однофазные $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -покрытия толщиной до 10 мкм с прочным адгезионным соединением с подложкой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование полого анода в сильноточном разряде низкого давления обеспечивает увеличение плотности ионного тока на поверхность покрытий и рост степени диссоциации кислорода, напускаемого в анодную полость, примерно в 2 раза, по сравнению со значениями, достигаемыми в режиме горения разряда с плоским анодом.

Методом реакционного анодного испарения Al в разряде с самонакаливаемым полым катодом и полым анодом на металлических подложках с изоструктурным подслоем из Cr_2O_3 при температуре 600°C со скоростью 4 мкм/ч были получены нанокристаллические Al_2O_3 -покрытия. Показано, что условия для формирования однофазных $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -покрытий обеспечиваются в диапазоне изменения тока в цепи полого анода 4–28 А и отрицательного напряжения смещения 25–200 В. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -покрытия, осаждаемые при анодном токе более 24 А, характеризуются низким уровнем внутренних напряжений, что позволяет сохранять прочность адгезионного соединения с подложкой при толщине покрытий вплоть до 10 мкм.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-08-00942.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kohara T., Tamagaki H., Ikari Y. et al. // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 185. P. 166. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.11.017>
2. Lux B., Colombier C., Altena H. et al. // Thin Solid Films. 1986. V. 138. P. 49. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(86\)90214-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(86)90214-2)
3. Muller J., Schierling M., Zimmermann E. et al. // Surf. Coat. Technol. 1999. V. 120–121. P. 16. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00333-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00333-3)
4. Gao Y., Jie M., Liu Y. // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 315. P. 214. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.02.026>
5. Park J.B., Bronzino. Biomaterials: Principles and Applications. London: CRC Press, 2002.

6. Yamada-Takamura Y., Koch U.F., Maier H. et al. // Surf. Coat. Technol. 2001. V. 142–144. P. 260. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01206-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01206-3)
7. Wallin E., Selinder T.I., Elfving M. // EPL. 2008. V. 83. P. 36002. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/82/36002>
8. Wallin E., Helmersson U. // Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 6398. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.08.123>
9. Maissel L., Glang R. Handbook of Thin Films Technology. McGraw Hill Hook Company, 1970.
10. Zywitzki O., Goedicke K., Morgner H. // Surf. Coat. Technol. 2002. V. 151–152. P. 14. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01632-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01632-2)
11. Gavrilov N.V., Kamenetskikh A.S., Paranin S.N. // Instrum. Exp. Tech. 2017. V. 60. № 5. P. 742. <https://doi.org/10.7868/S0032816217040152>
12. Jin P., Xu G., Tazawa M. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. V. 20. P. 2134. <https://doi.org/10.1116/1.1513641>
13. Oliver W.C., Pharr G.M. // J. Mater. Res. 1992. V. 7. № 6. P. 1564. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
14. Noyan C.I., Cohen B.J. Residual Stress Measurement by Diffraction and Interpolation. New York: Springer, 1987.
15. Block L.P. // Astrophysics and Space Science. 1978. V. 55. P. 59. <https://doi.org/10.1007/BF00642580>
16. Langmuir I. // Phys. Rev. 1929. V. 33. P. 954. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.33.954>
17. Schulman M.B., Sharpton F.A., Chung S. et al. // Phys. Rev. A. 1985. V. 32. № 4. P. 2100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.32.2100>
18. Itikawa Y. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2009. V. 38. P. 1. <https://doi.org/10.1063/1.3025886>
19. Smirnov S.A., Rybkin V.V., Ivanov A.N. et al. // High Temp. 2007. V. 45. № 3. P. 291. <https://doi.org/10.1134/S0018151X07030029>
20. Kholodkova N.V., Kholodkov I.V., Brovikova I.N. // High Temp. 2009. V. 47. № 3. P. 448. <https://doi.org/10.1134/S0018151X09030195>
21. Bobzin K., Lugscheider E., Maes M. et al. // Thin Solid Films. 2006. V. 494. P. 255. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.162>
22. Zielinski P.G., Ast D.G. // Acta Mater. 1984. V. 32. № 3. P. 397. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(84\)90113-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(84)90113-5)
23. ICDD PDF-2 card 01-081-2267.
24. McHale J.M. // Science. 1997. V. 277. P. 788. <https://doi.org/10.1126/science.277.5327.788>

Reactive Deposition of Al₂O₃ Coatings by Thermal Evaporation in a High-Current Discharge with a Hollow Anode

A. S. Kamenetskikh^{1,*}, N. V. Gavrilov¹, Yu. S. Surkov¹, P. V. Tretnikov¹, A. V. Chukin²

¹Institute of Electrophysics, Ural Branch of the Russian Academy of Science, Yekaterinburg, 620016 Russia

²Ural Federal University, Yekaterinburg, 620002 Russia

*e-mail alx@iep.uran.ru

The conditions of the Al₂O₃ coatings deposition in a high-current discharge with an evaporating crucible-anode and an additional hollow anode of the ionization system were investigated. Using probe diagnostics and optical spectroscopy, it was determined that an additional hollow anode provides an increase of the ion current density on the surface of the coatings by ~ 2 times and an increase of the atomic oxygen concentration by 1.6–2.6 times. The nanocrystalline Al₂O₃ coatings were deposited by the method of reactive anodic evaporation and the range of operating parameters was determined within which the α-Al₂O₃ phase was synthesized at a temperature of 600°C.

Keywords: α-Al₂O₃, low-pressure gas discharge, anodic thermal evaporation, nanocrystalline coatings, high-rate deposition, ion assistance, XRD.

УДК 538.971

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИСХОДНОГО ПРОФИЛЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТА ПО ГЛУБИНЕ НА ОСНОВЕ ИЗМЕРЕННОГО МЕТОДОМ ВИМС

© 2020 г. Ю. А. Кудрявцев*, **

*Центр исследований и передового обучения национального политехнического института,
Мехико, 07360 Мексика*

**E-mail: yuriyk@cinvestav.mx*

***E-mail: yuriy_kudr@hotmail.com*

Поступила в редакцию 06.02.2019 г.

После доработки 07.03.2019 г.

Принята к публикации 07.03.2019 г.

Кратко рассмотрены преимущества модели RMR (Roughness–Mixing–Recoil implantation) перед популярной моделью MRI (Mixing–Roughness–Information depth), предложенной Хофманом, и аппаратной функцией Доусета, описывающих функцию разрешения по глубине при послойном анализе методом вторичной ионной масс-спектрометрии. Также подробно рассмотрена проблема смещения дельта-слоя относительно исходного положения в процессе послойного анализа.

Ключевые слова: послойный анализ, функция разрешения по глубине, обратная свертка, вторичная ионная масс-спектрометрия.

DOI: 10.31857/S1028096020010094

ВВЕДЕНИЕ

Послойный анализ современных полупроводниковых гетероструктур с использованием метода вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) требует сверхнизкой энергии первичных ионов для уменьшения эффекта ионного вбивания и перемешивания. В современных масс-спектрометрах уже достигнута энергия ионов порядка 200–250 эВ, ниже которой измерения из-за малого коэффициента распыления проводить нецелесообразно. Тем не менее, измеренные профили элементов значительно отличаются от оригинальных, поэтому требуется специальная процедура восстановления реального распределения интересующего элемента, или обратная свертка. В данном случае речь идет о таких структурах, как квантово-размерные ямы, дельта-легированные слои, сверхрешетки и так далее. В общем случае экспериментальный профиль $I(z)$ можно записать математически как свертку исходного распределения $C(z)$ и так называемой функции разрешения по глубине $g(z')$. Ее можно найти, решив интегральное уравнение

$$I(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(z-z')g(z')dz', \quad (1)$$

если известно исходное распределение $C(z)$. На практике для экспериментального определения

функции разрешения по глубине используют выращенные методом молекулярно-пучковой эпитаксии так называемые дельта-слои – слои с монокристаллическим слоем определенного состава. Для описания распределения элемента в таком слое используют дельта-функцию Дирака и ее свойства (интеграл гладкой функции с дельта-функцией вблизи точки x_0 равен значению этой функции в точке x_0), позволяющие решить интегральное уравнение (1) и найти функцию разрешения по глубине. Применение полученной таким образом функции разрешения по глубине ограничено случаем стационарного режима распыления с постоянным коэффициентом и отсутствием матричного эффекта для вторичных ионов.

В настоящее время наибольшее распространение получила функция разрешения по глубине, предложенная Хофманом [1] (так называемая модель MRI (Mixing–Roughness–Information depth)), и модель аппаратной функции Доусета [2]. В обеих моделях функция разрешения по глубине сконструирована из трех функций, описывающих три разных процесса: растущая экспоненциальная функция описывает глубину выхода вторичных частиц (Information depth); функция Гаусса используется для описания шероховатости поверхности травления (Roughness), и спадающая экспоненциальная функция описывает ионное перемешивание (Mixing). Сама функция раз-

решения по глубине является сверткой этих трех функций с дельта-функцией Дирака. Поскольку в интеграл свертки входит функция ошибки (интеграл от функции Гаусса) [1, 2], функция разрешения по глубине является табулированной, а не аналитической функцией, но это не мешает использовать ее для численных расчетов и сравнения с экспериментальным профилем дельта-функции. Совпадение экспериментального профиля легированного дельта-слоя и свертки функции разрешения по глубине позволяет определять три параметра – $\lambda_{\text{ц}}$, $\lambda_{\text{о}}$, $\sigma_{\text{р}}$ [1, 2] – для трех указанных выше функций. Эти параметры могут затем быть использованы для процедуры обратной свертки, примененной к другим экспериментальным распределениям того же элемента и в такой же матрице, измеренным в тех же условиях. Простота и функциональность предложенной функции разрешения по глубине привела к заслуженной популярности модели MRI. Тем не менее, эта модель имеет ряд недостатков, для устранения которых была предложена усовершенствованная модель функции разрешения по глубине, которая условно названа RMR (Roughness–Mixing–Recoil implantation) [3–6].

МОДЕЛЬ RMR

В первую очередь следует остановиться на такой характеристике процесса распыления, как глубина выхода вторичных частиц. Действительно, глубина выхода вторичных ионов – это экспоненциально спадающая функция. Подавляющее число вторичных атомов (ионов) покидает первые два–три моноатомных слоя. Однако если рассмотреть подробнее реальные образцы, которые имеются в лабораториях, то первое, что следует отметить, это отсутствие структур, в которых анализируемый элемент сосредоточен действительно только в одном моноатомном слое. Шероховатость подложек, используемых при росте гетероструктур методом молекулярно-пучковой эпитаксии, составляет обычно 3–5 Å, что предполагает наличие на поверхности большого количества атомных ступенек, на которые в процессе роста будут адсорбироваться атомы из газовой фазы. Поскольку любой дельта-слой имеет две границы, можно предположить, что в реальном “дельта-слое” анализируемый элемент распределен как минимум в трех моноатомных слоях. Следует напомнить, что ВИМС-анализ обычно осуществляют на площади от 100×100 до 300×300 мкм², т.е. эмиссия вторичных ионов усредняется по очень большой (в сравнении с атомарным размером) площади. Если же рассмотреть образцы, приготовленные другими методами, то шероховатость поверхности как следствие границ раздела значительно больше, чем в случае образцов, выращенных методом молекулярно-пуч-

ковой эпитаксии. Таким образом, глубину выхода вторичных ионов и “толщину” минимального слоя невозможно разделить на практике. Поэтому в модели RMR исключена экспоненциальная функция, описывающая выход ионов (information depth), из предлагаемой функции разрешения по глубине. Отметим, что в более поздних работах и Хофман, и Доусет пришли к схожим заключениям [7, 8]. Шероховатость поверхности травления описывали так же, как и авторы указанных выше моделей, используя функцию Гаусса с параметром шероховатости, который можно определить в ходе простого исследования поверхности травления методом атомно-силовой микроскопии.

Принципиальное отличие модели от MRI и модели Доусета заключается в описании процесса атомного перемешивания в анализируемом дельта-слое, вызванного первичным ионом. Спадающая экспоненциальная функция, которая используется и в модели MRI, и в модели Доусета, на самом деле описывает только часть смещенных атомов, а именно имплантацию атомов отдачи, происходящую при столкновении первичного иона с атомами дельта-слоя с малым прицельным параметром (столкновение, близкое к лобовому). Однако помимо таких столкновений есть еще и множество столкновений между первичным ионом и атомами дельта-слоя с большими прицельными параметрами, а также между атомами отдачи ближайших моноатомных слоев и атомов дельта-слоя [3]. Передаваемая в таких столкновениях энергия невелика, и вызванные столкновениями смещения атомов дельта-слоя тоже невелики – в пределах нескольких межатомных расстояний. Однако такое перемешивание интенсивно и изотропно и начинается задолго до приближения анализируемого дельта-слоя к поверхности травления. Последнее означает, что атомы дельта-слоя при таких столкновениях смещаются во все стороны, в том числе и к поверхности травления, причем примерно с одинаковой вероятностью. Все это позволило описать такое перемешивание с использованием диффузионного приближения [9] и функции Гаусса.

Таким образом, окончательно функция разрешения по глубине в представленной модели есть свертка двух функций Гаусса и одной экспоненциально спадающей функции с дельта-функцией [3]:

$$\begin{aligned}
 g_k(z - z') &= \frac{1}{\lambda_k} \exp[-(z - z')/\lambda_k], \\
 g_m(z - z') &= \frac{1}{\sigma_m \sqrt{2\pi}} \exp[-(z - z')^2 / (2\sigma_m)^2], \\
 g_r(z - z') &= \frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} \exp[-(z - z')^2 / (2\sigma_r)^2],
 \end{aligned} \quad (2)$$

т.е. функция с тремя параметрами λ_k , σ_m , σ_r характеризующими имплантацию атомов отдачи, изотропное каскадное перемешивание и шероховатость поверхности, вызванную ионным облучением соответственно.

На рис. 1 приведено экспериментальное распределение алюминия в дельта-слое $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, аппроксимированное в рамках модели RMR. Пойслайный анализ проводили при распылении ионами цезия с энергией 1.5 кэВ и угле падения первичных ионов примерно 62.2° относительно нормали к поверхности. Для аппроксимации использовали следующие значения параметров модели: $\lambda_k = 1.6$, $\sigma_m = 0.685$, $\sigma_r = 0$. Обнуление шероховатости поверхности вполне обосновано, если принять во внимание близость дельта-слоя к поверхности. Разрешение по глубине определяется спадающим фронтом профиля, равным примерно ~ 3 нм и определяемым как глубина, на которой интенсивность сигнала падает от $0.84I_{\text{max}}$ до $0.16I_{\text{max}}$ (где I_{max} – максимальная интенсивность сигнала в дельта-слое). Важно отметить, что аппроксимация функцией Гаусса очень хорошо описывает растущий фронт дельта-слоя, что подтверждает ненужность растущей экспоненты, описывающей глубину выхода вторичных ионов в альтернативных моделях.

Ранее экспериментально [4] и теоретически [3] показано, что параметр, характеризующий имплантацию атомов отдачи λ_k , растет с энергией как $\sim k_1 E_0^{1/4}$, тогда как параметр изотропного каскадного перемешивания σ_m как $\sim k_2 E_0^{1/2}$. На рис. 2 приведены экспериментальные данные и их аппроксимация зависимостями параметров имплантации атомов отдачи и каскадного перемешивания от энергии первичного пучка ионов O_2^+ . Константы k_1 и k_2 использованы как подгоночные параметры. На практике такие зависимости приводят к тому, что каскадное перемешивание значительно слабее “размывает” исходный профиль при сверхнизких энергиях (менее 1 кэВ), чем имплантация атомов отдачи. В результате экспериментальный профиль дельта-слоя выглядит асимметричным. С ростом энергии ионов первичных ионов разница между этими двумя эффектами уменьшается, и при энергии выше 25 кэВ параметры каскадного перемешивания и имплантации атомов отдачи сравниваются. Однако при такой энергии первичных ионов анализировать сверхтонкие слои уже невозможно, т.е. эффект может быть заметен лишь при анализе достаточно толстых (более 50 нм) слоев. Заметим, что в модели MRI и модели Доусета смещение атомов в результате ионного перемешивания в процессе рас-

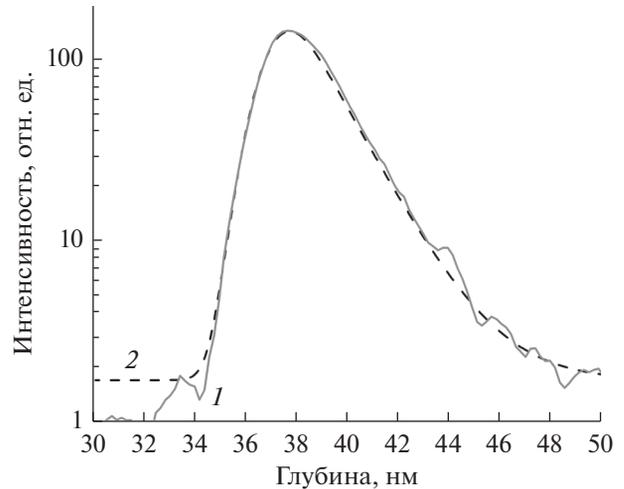


Рис. 1. Экспериментальное распределение Al в дельта-слое $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (1) и свертка функции разрешения по глубине с дельта-функцией (2), реализованная с использованием трех параметров в качестве подгоночных.

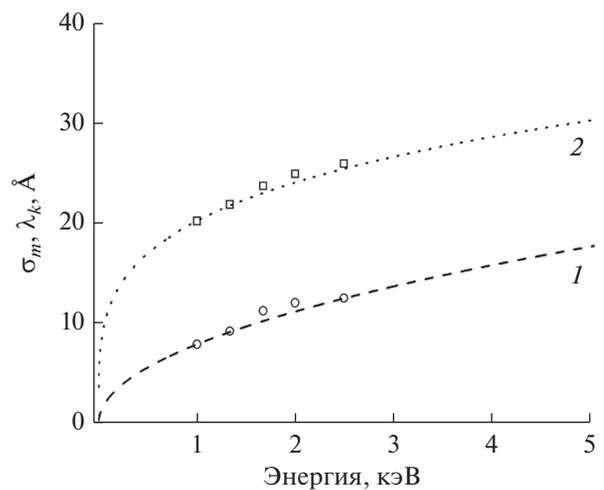


Рис. 2. Зависимость параметра каскадного перемешивания σ_m (1) и имплантации атомов отдачи λ_k (2) для Al в мишени GaAs от энергии первичного иона O_2^+ : открытые символы – экспериментальные данные; штриховая и пунктирная линии – аппроксимация функциями $k_1 E_0^{1/4}$ и $k_2 E_0^{1/2}$ для λ_k и σ_m соответственно [3, 4].

пылению в сторону поверхности не рассматривается вовсе.

Свертка функции Гаусса и экспоненциальной функции выражается через сумму и произведение экспонент и функции ошибки [5], которая является табулированной функцией, что ограничивает ее применение на практике. После Хофмана с соавторами [7] было использовано приближенное соотношение для разрешения по глубине

ΔZ , выраженное через квадратуру параметров функций:

$$\Delta Z = \left((2\sigma_r)^2 + (2\sigma_m)^2 + (1.67\lambda_k)^2 \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Такое приближение позволяет по экспериментальному профилю дельта-слоя находить экспериментально параметр λ_k , а при наличии нескольких дельта слоев и оставшиеся параметры функции разрешения по глубине [4–6].

Одним из важнейших преимуществ модели RMR является возможность двухэтапного восстановления исходного распределения по экспериментальному профилю. В [10] была кратко описана процедура такого восстановления. Сначала после изменения порядка интегрирования в тройном интеграле появляется возможность частично решить интегральное уравнение (1) относительно имплантации атомов отдачи, выраженной через экспоненциально спадающую функцию:

$$N(z) \equiv C(z) + \lambda_k \frac{dC(z)}{dz}, \quad (4)$$

где $N(z)$ – ядро интеграла свертки, являющееся в свою очередь, сверткой исходного распределения и двух гауссианов, описывающих каскадное перемешивание и шероховатость поверхности:

$$N(z) = \int \int_{-\infty}^{+\infty} I(z'') G_{rg}(z - z') G_{mix}(z' - z'') dz' dz''. \quad (5)$$

Свертка двух функций Гаусса – это тоже функция Гаусса с параметром, равным через квадратуру сумме параметров, указанных двух процессов. Таким образом, для восстановления исходного профиля распределения в качестве второго шага остается провести обратную свертку с функцией Гаусса, что реализовано практически во всех коммерческих математических пакетах (MathLab, MathCad, LabView), что значительно упрощает решение проблемы восстановления исходного профиля. “Прямая реализация” обратной свертки для несимметричной функции, каковой является экспериментальный профиль дельта-слоя, приводит к необходимости использования метода регуляризации Тихонова. Однако остается еще одна проблема, к обсуждению которой в литературе время от времени возвращаются разные авторы, но окончательного общепринятого решения пока нет. Речь идет о смещении гипотетического дельта-слоя в процессе послойного анализа в сравнении с его исходной глубиной.

СМЕЩЕНИЕ ДЕЛЬТА-СЛОЯ В ПРОЦЕССЕ ПОСЛОЙНОГО АНАЛИЗА

На самом деле существуют, как минимум, две разные физические причины смещения дельта-

слоя в экспериментальном профиле в сравнении с исходным распределением. Доусет с соавторами в ряде работ [11, 12] рассмотрел смещение экспериментального положения дельта-слоя вследствие изменения скорости распыления мишени сразу после начала процесса: в первые секунды ионного травления скорость распыления мишени выше, далее в процессе распыления первых 50 нм она падает до некоторого стационарного значения. Сдвиг к поверхности возникает, если использовать экспериментальную скорость травления, полученную после измерения глубины кратера травления (стандартный метод пересчета времени травления в глубину в методе ВИМС). Особенно велика разность скоростей распыления в случае низкоэнергетического травления ионами кислорода, когда она может быть десятикратной [12]. Во всех известных работах для разных комбинаций первичный ион–мишень [13, 14] экспериментально подтверждено уменьшение скорости травления. А это означает смещение дельта-слоя к поверхности в экспериментальном профиле по сравнению с исходным (при использовании постоянного коэффициента травления в ходе пересчета глубины).

Изменение (уменьшение) скорости после начала травления и вызванный этим сдвиг к поверхности дельта-слоя легко объяснимы с точки зрения каскадной модели распыления. Первичный ион генерирует большое количество точечных дефектов (вакансий), т.е., по сути, верхний слой образца толщиной примерно в два проекционных пробега первичных ионов “разрыхляется”, а значит, плотность материала уменьшается. А выход распыления, как известно, прямо пропорционален плотности облучаемой мишени. Кроме того, верхние два–три моноатомных слоя твердого тела должны быть более “плотными”, чем объемный материал, из-за обрыва связей между поверхностными атомами и замыкания этих связей на соседние атомы твердого тела (реконструкция поверхности). То есть скорость распыления этих первых двух–трех моноатомных слоев должна быть чуть больше, чем более глубоких слоев. Конечно же, в случае распыления кислородом кремния (аналогично в случае других химически активных ионов) добавляется эффект образования в первые моменты распыления материала с меньшим коэффициентом распыления (SiO). Таким образом, можно заключить, что при послойном анализе действительно имеет место смещение гипотетического дельта-слоя к поверхности из-за уменьшения скорости распыления после начала ионного травления из некоего “начального” положения в “стационарное”. Контроль изменения скорости травления возможен, но очень трудоемок и не годится для рутинных измерений.

Однако в ряде работ предполагают другую причину смещения дельта-слоя. Хофман с соав-

торами, а также их последователи утверждают [15–17], что в процессе послойного анализа дельта-слой смещается относительно исходного положения к поверхности из-за ионного перемешивания. Это перемешивание описывают экспоненциально спадающей функцией (имплантацией атомов отдачи в настоящей интерпретации). К сожалению, ни сам Хофман, ни его последователи не дали никакого физического объяснения этого эффекта. Публикуют только результаты математического моделирования, демонстрирующие такое смещение. Доусет с соавторами, проводя аналогичные численные расчеты, не говорит о смещении дельта-слоя к поверхности из-за ионного перемешивания, хотя в обеих моделях используются одинаковые функции, формирующие функцию разрешения по глубине.

Для начала укажем, что функция разрешения по глубине, сконструированная из двух функций Гаусса и одной спадающей экспоненциальной функции (2), предсказывает ровно противоположное, а именно, что в процессе послойного анализа “центр масс” анализируемого дельта-слоя должен смещаться от поверхности. Это смещение равно примерно параметру экспоненты, описывающей в представленной модели имплантацию атомов отдачи. То есть при первом интегрировании уравнения (1), как это предложено выше и рассмотрено подробнее в [10], экспериментальный профиль дельта-слоя после процедуры обратной свертки смещается к поверхности по шкале глубин (например, рис. 5а, 5б в [10]). Прежде чем делать окончательные выводы о наличии смещения и его направлении, рассмотрим физические процессы, сопровождающие распыление.

В действующей теории распыления, основанной на линейных каскадах, рассматривается передача энергии от первичного иона к атомам твердого тела в серии парных упругих взаимодействий. Как известно из теории атомных столкновений, такое рассмотрение должно включать не только закон сохранения энергии, но и закон сохранения импульса. К сожалению, задача поиска распределения импульсов всех участвующих в каскаде столкновений частиц до сих пор не решена теоретически. Однако можно сделать некоторые выводы из простых логических рассуждений. До момента взаимодействия первичного иона с поверхностью суммарный импульс системы ион–атомы твердого тела (\mathbf{P}) равен импульсу иона \mathbf{p}_i . После того как первичный ион потеряет всю свою энергию и прекратит движение в твердом теле, его импульс станет равен нулю. Тогда из закона сохранения импульса следует, что суммарный импульс всех атомов отдачи, участвовавших в столкновениях, должен быть равен импульсу

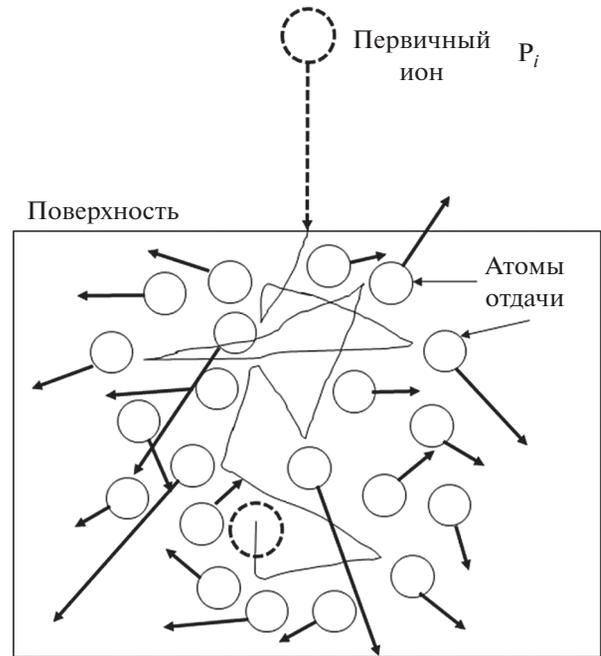


Рис. 3. Схематическое распределение импульсов среди атомов отдачи: стрелка указывает направление, а длина вектора соответствует величине переданного импульса.

первичного иона. То есть закон сохранения импульса можно записать как:

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}_i = \sum_{j=1}^n \mathbf{p}_{a_j}. \quad (6)$$

Здесь \mathbf{p}_{a_j} – импульс j -го атома отдачи, все переменные в уравнении – векторы.

На рис. 3 приведено схематическое распределение атомов отдачи по их импульсам. Стрелкой обозначено направление переданного импульса, а длина вектора соответствует его величине. Для обсуждаемой проблемы в первую очередь важно направление этого импульса. Из уравнения (6) следует, что он направлен от поверхности вглубь мишени. То есть, суммарное число смещений атомов дельта-слоя от поверхности должно быть больше, как и абсолютная величина этого смещения. В принципе, это следует из формы экспериментального профиля дельта-слоя: для любых элементов в любых мишенях и при любых условиях экспериментов растущий фронт всегда значительно меньше, нежели спадающий (рис. 1). Это говорит о смещении большего числа атомов и с большей энергией (импульсом) именно от поверхности травления.

Таким образом, в процессе послойного анализа дельта-слоя необходимо принимать во внимание смещение этого слоя к поверхности вследствие изменения (уменьшения) скорости ионно-

го травления в самом начале процесса, а также его смещение от поверхности из-за перераспределения импульса между атомами отдачи в каскаде столкновений. Положение дельта-слоя можно точно определить в просвечивающем электронном микроскопе. Изменение скорости травления также измеряется экспериментально [11, 12].

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда Conacyt (Mexico) (грант № 2018-000007-01EXTV-00214).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hofmann S. // Surf. Interface Anal. 1999. 27. P. 825. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199909\)27:9<825:AID-SIA638>3.0.CO2-D](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199909)27:9<825:AID-SIA638>3.0.CO2-D)
2. Dowsett M.G., Rowlands G., Allen P.N., Barlow R.D. // Surf. Interface Anal. 1994. V. 21. P. 310. <https://doi.org/10.1002/sia.740210508>
3. Кудрявцев Ю., Гаярдо С., Вьегас А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. Вып. 7. С. 949. <https://doi.org/10.3103/S1062873808070058>
4. Gallardo S., Kudriavtsev Yu., Villegas A. et al. SIMS Study of Modern Semiconductor Heterostructures // Proc. 3rd Int. Conf. Electrical and Electronic Engineering ICEEE-2006. Veracruz, Mexico, 2006. P. 290.
5. Gallardo S., Kudriavtsev Y., Villegas A. et al. // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 255. P. 1341. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.05.174>
6. Kudriavtsev Yu., Gallardo S., Villegas A. et al. SIMS Depth Profiling of Nano-Sized Semiconductor Heterostructures: Theoretical Consideration // Marep. межд. конф. "Взаимодействие ионов с поверхностью", ВИП-2007. Звенигород, РФ, 2007. Т. 3. С. 52.
7. Hofmann S., Liu Y., Jian W. et al. // Surf. Interface Anal. 2016. V. 48. Iss. 13. P. 1354. <https://doi.org/10.1002/sia.6039>
8. Dowsett M.G., Chu D.P. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1998. V. 16. P. 377. <https://doi.org/10.1116/1.589814>
9. Andersen H.H. // Appl. Phys. 1979. V. 18. P. 131. <https://doi.org/10.1007/BF00934407>
10. Kudriavtsev Yu., Asomoza R., Gallardo-Hernandez S. et al. // Physica. B. 2014. V. 453. P. 53. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.03.097>
11. Dowsett M.G., Kelly J.H., Rowlands G. et al. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 203–204. P. 273. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00646-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00646-3)
12. Dowsett M.G., Ormsby T.J., Garda F.S. et al. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 203–204. P. 363. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00879-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00879-6)
13. Li Z., Hoshi T., Oiwa R. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 203–204. P. 323. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00669-4](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00669-4)
14. Kataoka Y., Shigeno M., Tada Y., Wittmaack K. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 203–204. P. 329. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00670-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00670-0)
15. Liu Y., Hofmann S., Wang J.Y. // Surf. Interface Anal. 2013. V. 45. P. 1659. <https://doi.org/10.1002/sia.5319>
16. Hofmann S., Liu Y., Wang J.Y., Kovac J. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 314. P. 942. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.159>
17. Yunin P.A., Drozdov Y.N., Drozdov M.N. // Surf. Interface Anal. 2013. V. 45. P. 1228. <https://doi.org/10.1002/sia.5259>

Restore of the Original in-Depth Distribution of an Element from Profile Measured by Sims Method

Yu. A. Kudriavtsev*,**

Centro de Investigacion y Estudios Avanzados del IPN, Av. IPN 2508, Col. San Pedro Zacatenco, Ciudad Mexico, 07360 Mexico

*e-mail: yuriyk@cinvestav.mx

**e-mail: yuriy_kudr@hotmail.com

Some advantages of RMR model in comparison with popular MRI model proposed by Hoffman and with Dowsett response function model, which describe the depth resolution function for depth profiling analysis by secondary ion mass spectrometry, are briefly reviewed. A problem of the delta layer shifts relative to the initial position in the process of depth profiling analysis is also examined in detail.

Keywords: depth profiling analysis, depth resolution function, deconvolution, secondary ion mass spectrometry.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ В ЖУРНАЛЕ “ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ”, 2019 ГОД

DOI: 10.31857/S1028096020010240

В журнале “Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования”, в статье “Поляризационные и интерференционные эффекты в резонансной дифракции синхротронного излучения”, М. М. Борисов, В. Е. Дмитриенко, К. А. Козловская, Э. Х. Мухамеджанов, Е. Н. Овчинникова, А. П. Орешко, № 10-2019 г., стр. 50, раздел “БЛАГОДАРНОСТИ”

Напечатано	Должно быть
Работа была выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса” НИЦ “Курчатовский институт”.	Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-02-00887, № 19-52-12029), а также при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в теоретической части и Президиума РАН в части описания экспериментов. Работа была выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса” НИЦ “Курчатовский институт”.

В журнале “Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования”, в статье “Деградация оптических свойств микро- и нанопорошков оксида цинка при облучении протонами и электронами”, В. В. Нешименко, Ли Чундун, М. М. Михайлов, 2019. № 1. С. 88–92, раздел “БЛАГОДАРНОСТИ”

Напечатано	Должно быть
1.4539.2017/8.9.	1.8575.2017/8.9

В журнале “Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования”, в статье “Фотолюминесценция микро- и нанопорошков оксида цинка после облучения протонами и электронами”, В. В. Нешименко, Ли Чундун, М. М. Михайлов, 2019. № 3. С. 41–45, раздел “БЛАГОДАРНОСТИ”

Напечатано	Должно быть
1.4539.2017/8.9.	1.8575.2017/8.9