

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 2, 2022

Исследование аномальных термодинамических свойств системы LaCoO_3 на основе псевдокубического приближения <i>Д. А. Серебrenников, Е. С. Клементьев, В. В. Сиколенко</i>	3
Кристаллическая структура и орбитальное упорядочение в керамических составах $\text{ViMnO}_{3+\delta}$ ($0 < \delta \leq 0.14$) <i>В. В. Сиколенко, А. Н. Чобот, М. В. Бушинский, Д. В. Желудкевич, С. И. Латушко, Г. М. Чобот, Б. Н. Савенко, Д. В. Карпинский</i>	9
Структура и морфология медь- и селенсодержащих наносистем на основе водорастворимых полимерных стабилизаторов варьированной природы <i>С. В. Валуева, М. Э. Вылегжанина, К. А. Митусова, О. В. Назарова, Ю. И. Золотова, Е. Ф. Панарин</i>	14
Влияние структуры ионных треков в YBCO на сверхпроводящие свойства композитных проводов <i>Е. И. Суворова, П. Н. Дегтяренко, А. В. Овчаров, А. Л. Васильев</i>	26
Использование метода оптической зонной плавки для выращивания монокристаллов сверхпроводников <i>А. Д. Шовкун, А. Ф. Шевчук, Д. В. Шовкун, Н. В. Барковский</i>	33
Влияние параметров разориентации зерен в мульткристаллическом кремнии на формирование контраста изображения РЭМ <i>С. М. Пещерова, А. Г. Чуешова, М. Д. Зимин, Е. А. Лудина, Л. А. Павлова, А. И. Непомнящих, С. М. Зубрицкий, М. Ю. Рыбьяков, Л. К. Довченко</i>	38
Термоупругое мартенситное превращение и эффект памяти формы в нанопластинах на основе сплавов Ti–Ni: эксперимент, моделирование методом теории функционала плотности и молекулярной динамики <i>П. В. Лега, А. И. Карцев, Lv. Shuhui, R. Subramani, В. В. Колецов</i>	45
Влияние наноструктурирования поверхности кристаллов сульфида свинца в плазме на спектры оптического отражения <i>С. П. Зимин, Н. Н. Колесников, М. С. Тиванов, Л. С. Ляшенко, И. И. Амиров, В. В. Наумов, Е. С. Горлачев</i>	51
Равновесная концентрация изломов на S_B ступенях поверхности Si(100) <i>М. Ю. Есин, С. А. Тийс, А. И. Никифоров</i>	58
О “суперхранении” водорода в активированных ноу-хау графитовых нановолокнах <i>Ю. С. Нечаев, Е. А. Денисов, Н. М. Александрова, Н. А. Шурыгина, А. О. Черетаева, Е. К. Костикова, А. Öchsner</i>	64
Гибридные оксидные покрытия на поверхности углеродной ткани: электроосаждение и исследование структуры <i>А. В. Храменкова, А. И. Изварин, Е. А. Яценко</i>	71
Влияние напряженности постоянного магнитного поля на процесс фазообразования в состаренном алюминиевом сплаве Al–Si–Cu–Fe <i>Ю. В. Осинская, А. В. Покоев, С. Г. Магамедова</i>	80
Композит с матрицей на основе титана, армированной волокнами сапфира <i>В. М. Кийко, В. П. Коржов, В. Н. Курлов</i>	85
Высокоразрешающие РЭМ исследования органических микроструктур карбонатных пород <i>Н. А. Скибицкая, В. А. Кузьмин</i>	89
Формирование участка отрицательной дифференциальной проводимости на вольт-амперных характеристиках резонансно-туннельных структур <i>Е. В. Куимов, Н. А. Ветрова</i>	99
Квантовый размерный эффект в тонкой монокристаллической пленке при средней энергии электронов <i>С. М. Шкорняков</i>	104
Моделирование электронных термов двухатомных молекул <i>В. П. Кощеев, Ю. Н. Штанов</i>	109

Contents

No. 2, 2022

Investigation of Anomalous Thermodynamic Properties of LaCoO ₃ System Based on Pseudo-Cubic Approximation <i>D. A. Serebrennikov, E. S. Clementyev, and V. V. Sikolenko</i>	3
Crystal Structure and Orbital Ordering in BiMnO _{3+δ} (0 < δ ≤ 0.14) Ceramics <i>V. V. Sikolenko, A. N. Chobot, M. V. Bushinsky, D. V. Zheludkevich, S. I. Latushko, G. M. Chobot, B. N. Savenko, and D. V. Karpinsky</i>	9
Structure and Morphology of Copper- and Selenium-Containing Nanosystems Based on Water-Soluble Polymer Stabilizers of Variable Nature <i>S. V. Valueva, M. E. Vylegzhanina, K. A. Mitusova, O. V. Nazarova, Yu. I. Zolotova, and E. F. Panarin</i>	14
Influence of the Structure of Ion Tracks in YBCO on the Superconducting Properties of Composite Wires <i>E. I. Suvorova, P. N. Degtyarenko, A. V. Ovcharov, and A. L. Vasiliev</i>	26
Using the Optical Zone Melting for Growing Single Crystals of Superconductors <i>A. D. Shovkun, A. F. Shevchun, D. V. Shovkun, and N. V. Barkovskii</i>	33
Influence of the Misorientation Parameters of Grains in Multicrystalline Silicon on the Sem Image Contrast Formation <i>S. M. Peshcherova, A. G. Chueshova, M. D. Zimin, E. A. Ludina, L. A. Pavlova, A. I. Nepomnyashchikh, S. M. Zubritsky, M. Yu. Ribyakov, and L. K. Dovchenko</i>	38
Thermal Elastic Martensitic Transformation and Shape Memory Effect in Nanoplates Based on Ti–Ni Alloys: Experiment, Modeling by the Density Functional Theory and Molecular Dynamics <i>P. V. Lega, A. I. Kartsev, Lv. Shuhui, R. Subramani, and V. V. Koledov</i>	45
The Effect of the Lead-Sulfide Crystal Surface Nanostructuring in the Plasma on Optical Reflection Spectra <i>S. P. Zimin, N. N. Kolesnikov, M. S. Tivanov, L. S. Lyashenko, I. I. Amirov, V. V. Naumov, and E. S. Gorlachev</i>	51
Equilibrium Kink Concentration on S _B Steps of the Si(100) Surface <i>M. Yu. Yesin, S. A. Teys, and A. I. Nikiforov</i>	58
On Hydrogen “Superstorage” in Know-How Activated Graphite Nanofibers <i>Yu. S. Nechaev, E. A. Denisov, N. M. Alexandrova, N. A. Shurygina, A. O. Cheretaeva, E. K. Kostikova, and A. Öchsner</i>	64
Hybrid Oxide Coatings on the Carbon Textile Surface: Electrodeposition and Structure Investigation <i>A. V. Khramenkova, A. I. Izvarin, and E. A. Yatsenko</i>	71
Influence of the Intensity of a Constant Magnetic Field on the Process of Phase Formation in an Aged Aluminum Alloy Al–Si–Cu–Fe <i>J. V. Osinskaya, A. V. Pokoev, and S. G. Magamedova</i>	80
Composite with Titanium Based Matrix Reinforced with Sapphire Fibres <i>V. M. Kiiko, V. P. Korzhov, and V. N. Kurlov</i>	85
High-Resolution SEM Studies of Organic Microstructures Carbonate Rocks <i>N. A. Skibitskaya and V. A. Kuzmin</i>	89
Forming of a Segment of Negative Differential Conductivity on Current–Voltage Characteristic of Resonant-Tunnel Structures <i>E. V. Kuimov and N. A. Vetrova</i>	99
Quantum Size Effect in a Thin Single-Crystal Film at Average Electron Energies <i>S. M. Shkornyakov</i>	104
Simulation Electronic Thermes of Two Atoms Molecules <i>V. P. Koshcheev and Yu. N. Shtanov</i>	109

УДК 30.07536.413.2

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОМАЛЬНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ LaCoO_3 НА ОСНОВЕ ПСЕВДОКУБИЧЕСКОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ

© 2022 г. Д. А. Серебренников^{а, *}, Е. С. Клементьев^а, В. В. Сиколенко^{а, б}

^аНаучно-образовательный центр “Функциональные наноматериалы”, Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, 236016 Россия

^бОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

*e-mail: dimafania@mail.ru

Поступила в редакцию 04.05.2021 г.

После доработки 27.07.2021 г.

Принята к публикации 30.07.2021 г.

С помощью феноменологической псевдокубической модели исследованы термодинамические свойства системы LaCoO_3 : теплоемкость, коэффициент теплового расширения, параметр Грюнайзена. Проведен количественный анализ межатомных расстояний, подтверждающий обоснованность применения псевдокубического приближения. Модель построена на основе экспериментальных данных плотности фононных состояний, при этом параметры силового межатомного взаимодействия заданы методом Борна фон Кармана и приведены в табл. 1. При использовании модели рассчитан решеточный вклад в теплоемкость вплоть до 1000 К. Произведена оценка аномального вклада в теплоемкость LaCoO_3 в температурном интервале 0–1000 К. Впервые получена температурная зависимость параметра Грюнайзена аномального вклада в коэффициент теплового расширения LaCoO_3 в диапазоне температур 0–200 К.

Ключевые слова: кобальтиты, теплоемкость, тепловое расширение, параметр Грюнайзена, динамика решетки, фононы, плотность фононных состояний.

DOI: 10.31857/S102809602202011X

ВВЕДЕНИЕ

Соединения со структурой типа перовскита RECoO_3 представляют значительный интерес в физике конденсированного состояния ввиду уникальности физических явлений и свойств. Классической системой является кобальтит лантана LaCoO_3 , где ионы кобальта Co^{3+} , имеющие конфигурацию $3d^6$, могут находиться в разных спиновых состояниях. Считается, что при низких температурах основным состоянием системы является немагнитное низкоспиновое состояние (LS) ($t_{2g}^6 e_g^0, S = 0$). Дальнейшее увеличение температуры влечет за собой изменение спинового состояния, природа которого активно дискутируется. Предполагается, что термически возбужденное состояние может быть, как высокоспиновым состоянием (HS) ($t_{2g}^4 e_g^2, S = 2$), так и состоянием с промежуточным спином (IS) ($t_{2g}^5 e_g^1, S = 1$) [1].

При измерениях магнитной восприимчивости системы LaCoO_3 наблюдаются две особенности при температурах 100 и 500 К соответственно. Предполагается, что при $T = 100$ К система пере-

ходит в парамагнитное диэлектрическое состояние, а при $T = 500$ К – в металлическое состояние [2]. Данные переходы однозначно связывают с изменением спинового состояния ионов Co^{3+} . Стоит отметить, что изменение спинового состояния также влечет за собой внушительные изменения в кристаллической структуре, поскольку радиус ионов Co^{3+} отличен для разных спиновых состояний ($r_{\text{LS}} = 0.545 \text{ \AA}$, $r_{\text{IS}} = 0.560 \text{ \AA}$ и $r_{\text{HS}} = 0.610 \text{ \AA}$) [3]. Так радиус ионов LS-Co^{3+} с пустыми e_g орбиталями оказывается относительно мал по сравнению с радиусом ионов IS-Co^{3+} или HS-Co^{3+} с частично заполненными e_g орбиталями, что приводит к небольшому сжатию параметра решетки. Данные особенности обуславливают аномальную температурную зависимость коэффициента теплового расширения (КТР), демонстрирующую ярко выраженный пик в области примерно 50 К, нехарактерный для структурных аналогов [4]. Изучение термодинамических свойств системы, в частности теплового расширения, а также динамики кристаллической решетки в целом, позволяет в большей степени разобраться в физике системы LaCoO_3 . Так, исследования методом рамановско-

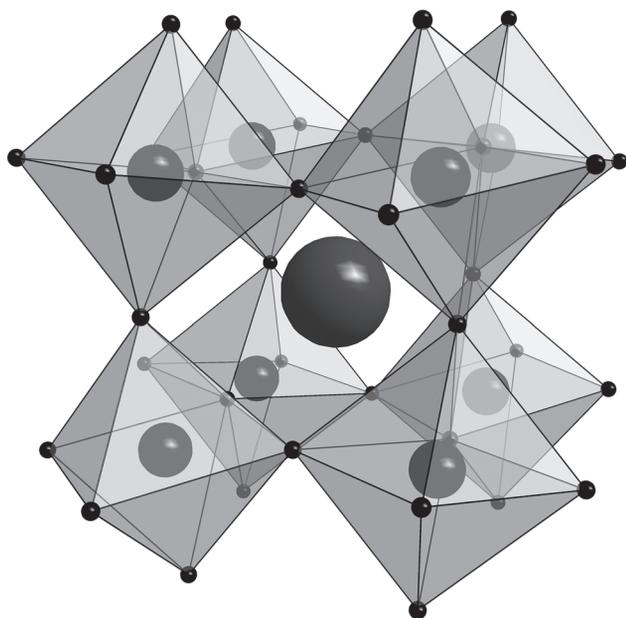


Рис. 1. Псевдокубическая ячейка LaCoO_3 . В центре ячейки располагается атом La. Атомы Co находятся в центре октаэдров, образованных атомами O.

го рассеяния показали аномальное поведение оптических фононов при температурах в области спинового перехода, что связывают с эффектом Яна–Теллера, предположительно имеющим место в IS-состоянии [5, 6]. Расширенные исследования фононов в системе были также проведены методом неупругого рассеяния нейтронов в работах [7–9].

Целью данной работы является исследование аномальных термодинамических свойств системы LaCoO_3 , в частности коэффициента теплового расширения. В силу того, что ромбоэдрическое искажение кристалла является небольшим, за основу взято приближение псевдокубической элементарной ячейки. На основе данных по плотности фононных состояний построена феноменологическая модель LaCoO_3 , позволяющая рассчитывать решеточный вклад в теплоемкость. Используя данные по теплоемкости и КТР LaCoO_3 , впервые произведена оценка температурной зависимости параметра Грюнайзена аномального вклада в КТР.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Псевдокубическое приближение

Модель LaCoO_3 имеет ромбоэдрическую искаженную структуру перовскита с пространственной группой $R\bar{3}c$ (№ 167). Ромбоэдрическое искажение проявляется, в первую очередь, в определенном наклоне смежных октаэдров вдоль кубических осей, при этом сам октаэдр претерпевает лишь небольшие искажения (рис. 1).

Количественный анализ степени отклонения кристаллической решетки от кубической сингонии в зависимости от температуры представлен в работе [10]. В ней, в частности, показано, что отклонение угла O–Co–O от 90° не превышает 1.4° в широком диапазоне температур (4.2–1248 К). В настоящей работе проводится анализ межатомных взаимодействий, поэтому важно оценить, насколько сильно меняются расстояния между атомами при рассмотрении системы в рамках кубической симметрии с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ (№ 221). Для этих целей мы использовали структурные данные при 5 К, представленные в работе [11]. Как уже отмечалось выше, искажения октаэдров CoO_6 можно считать незначительными, поэтому основной акцент сделан на сравнение длин связей La–O и La–Co . Данные сведены в табл. 1.

Как можно видеть из табл. 1, часть межатомных связей в LaCoO_3 оказываются немного длиннее или, наоборот, немного короче таковых при рассмотрении кристалла в псевдокубическом приближении. При этом средние значения длин связей оказываются примерно равными: 3.2979 \AA против 3.2980 \AA для связей типа La–Co и 2.7004 \AA против 2.6928 \AA для связей типа La–O . Данные оценки показывают, что при моделировании динамики кристаллической решетки LaCoO_3 использование псевдокубического приближения является совершенно обоснованным. Небольшие вариации длин межатомных связей могут приводить к уширению пиков в плотности фононных состояний, однако кардинальным образом не могут изменить ее форму и, как следствие, оценку таких интегральных характеристик системы, как теплоемкость и т.п.

Моделирование динамики кристаллической решетки

Используя псевдокубическое приближение, была построена феноменологическая модель LaCoO_3 на основе подхода Борна фон Кармана. Суть подхода заключается в присвоении каждой межатомной связи эффективной силовой константы взаимодействия, отвечающей за продольную или поперечную жесткость данной связи. При этом атомы разных координационных сфер имеют свои собственные значения силовых констант, что позволяет качественно воспроизводить динамику решетки. Построение модели производилось в программной среде UNISOFT [12], параметры модели приведены в табл. 2, закон дисперсии фононов в высокосимметричных направлениях представлен на рис. 2.

В правой части рис. 2 приведена экспериментально определенная плотность фононных состояний (PhDOS) [7], а также PhDOS, рассчитанная

в рамках модели. Стоит отметить значительное сходство двух распределений, наибольшая разница приходится на области частот 6–9 и 11–13 ТГц, что, по-видимому, объясняется снятием вырождения дисперсионных кривых при ромбоэдрическом искажении ячейки, приводящим к уширению пиков. Так, например, в работе [8] приведена дисперсия акустических фононов, на которой можно отметить явное расщепление продольной и поперечной моды в направлении [111] с разницей в энергии порядка 3.5 мэВ при значениях q , близких к границе зоны Бриллюэна. В свою очередь, (в рамках модели) в направлении [111] (Γ – R) вырождения между акустическими модами не наблюдается, что создает высокоинтенсивный пик в плотности фононных состояний на частоте 5.8 ТГц.

Термодинамические свойства

Полученная плотность фононных состояний позволяет рассчитать решеточный вклад в теплоемкость LaCoO_3 с помощью соотношения (1):

$$C_V = 3nR \int \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \sinh^{-2} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega, \quad (1)$$

где n – количество атомов в элементарной ячейке, R – универсальная газовая постоянная, \hbar – постоянная Планка, k_B – постоянная Больцмана [13]. Стоит иметь в виду, что рассчитанная теплоемкость определяется только колебаниями атомов в решетке и не учитывает электронный или магнитный вклады в теплоемкость.

На рис. 3 приведен рассчитанный решеточный вклад в молярную теплоемкость LaCoO_3 при постоянном объеме C_V в диапазоне температур 0–1000 К. Как следует из графика, при низких температурах теплоемкость описывается зависимостью $1/T^3$, в свою очередь, в области высоких температур теплоемкость стремится к пределу Дюлонга–Пти,

Таблица 1. Сравнение длин межатомных связей при рассмотрении структуры LaCoO_3 в рамках $R\bar{3}c$ симметрии и в рамках псевдокубического приближения с $Pm\bar{3}m$ симметрией. Число после символа “ \times ” определяет количество связей

Межатомная связь	Длина связи, Å	
	$R\bar{3}c$ симметрия	$Pm\bar{3}m$ симметрия (псевдокубическое приближение)
La–Co	3.3146×6 3.2478×2	3.2980×8
La–O	2.4274×3 2.6876×6 2.9988×3	2.6928×12

равному $C_V = 3nkN_A = 124.7$ Дж/моль · К для системы с пятью атомами в элементарной ячейке.

Как уже отмечалось ранее, одной из особенностей системы LaCoO_3 является аномальная температурная зависимость коэффициента теплового расширения (КТР), где наблюдается максимум КТР в низкотемпературной области, что является нехарактерным для изоструктурных аналогов [4]. Данная аномалия должна также отражаться и в температурной зависимости параметра Грюнайзена, являющегося связующим звеном между различными термодинамическими параметрами системы. В общем случае линейный коэффициент теплового расширения выражается как:

$$\alpha(T) = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P, \quad (2)$$

где L – параметр решетки. В системах с аномалиями помимо решеточного вклада в КТР появляется также электронный или магнитный вклад:

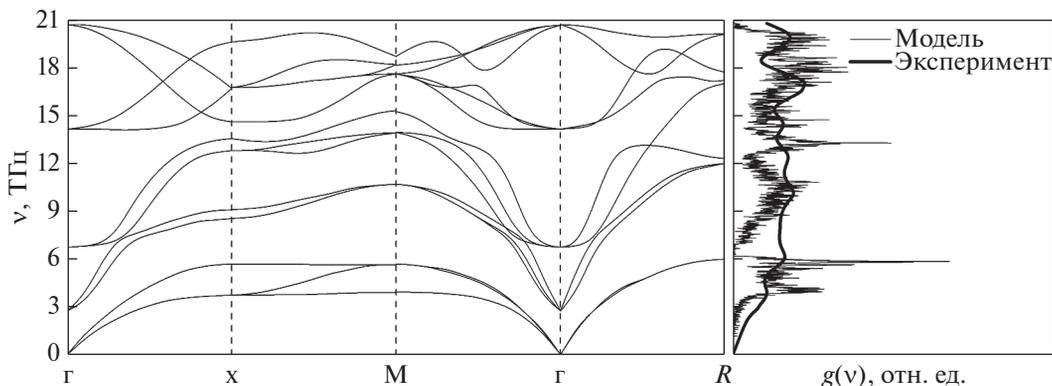


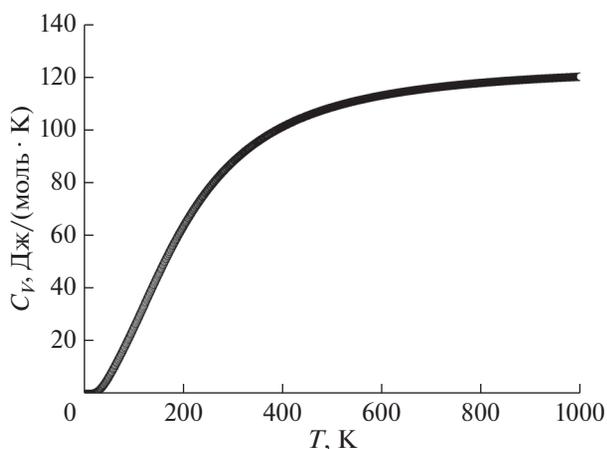
Рис. 2. Дисперсия фононов в высокосимметричных направлениях, а также плотность фононных состояний псевдокубической модели LaCoO_3 , построенной на основе силовых констант, приведенных в табл. 2. Экспериментальные значения плотности фононных состояний использованы из работы [7].

Таблица 2. Параметры феноменологической модели LaCoO_3

Пространственная группа	№ 221 $Pm\bar{3}m$			
Параметр решетки	3.8273 Å			
Типы позиций и координаты атомов	La–6b – (0.5; 0.5; 0.5) Co–1a – (0; 0; 0) O–3d – (0.5; 0; 0), (0; 0.5; 0), (0; 0; 0.5)			
Силовые константы				
Взаимодействующие атомы, обозначение UNISOFT	Расстояние между атомами, Å	Номер координационной сферы	Продольная константа, Н/м	Поперечная константа, Н/м
La–La	3.83	1	43	2
	5.42	2	0	–2
Co–Co	3.83	1	40	35
	5.42	2	5	0
La–Co	3.32	1	6	20
La–Oa	2.71	1	3	1
Co–Oa	1.91	1	0	0
Oa–Oa	3.83	1	13	8
Oa–Ob	2.71	1	5	12
	4.69	2	26	0

$$\alpha = \alpha_{\text{ph}} + \alpha_{\text{an}} = \frac{K_T}{3V} (C_{\text{ph}} \gamma_{\text{ph}} + C_{\text{an}} \gamma_{\text{an}}), \quad (3)$$

здесь K_T – изотермическая сжимаемость, V – молярный объем, C_{ph} – решеточный вклад в теплоемкость, γ_{ph} – решеточный параметр Грюнайзена, C_{an} – аномальный вклад в теплоемкость, γ_{an} – параметр Грюнайзена аномального вклада. С целью оценки последнего необходимо определиться с величиной аномального вклада в линейный КТР

**Рис. 3.** Рассчитанный решеточный вклад в молярную теплоемкость LaCoO_3 .

LaCoO_3 . Подобная оценка в диапазоне температур 0–200 К была произведена в работе [14] путем вычитания из КТР LaCoO_3 КТР немагнитного аналога $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$, демонстрирующего монотонный рост α . Параметр Грюнайзена аномального вклада теперь можно выразить как:

$$\gamma_{\text{an}} = \frac{3\alpha_{\text{an}}V}{K_T C_{\text{an}}}. \quad (4)$$

Построенная ранее псевдокубическая модель динамики кристаллической решетки LaCoO_3 позволяет нам оценить размер аномального вклада в молярную теплоемкость. Для этого из экспериментально определенной теплоемкости [15] был вычтен решеточный вклад (рис. 4).

Стоит отметить, что экспериментально определенная молярная теплоемкость LaCoO_3 была получена в работе [15] при постоянном давлении, в то время как рассчитанный решеточный вклад относится к теплоемкости при постоянном объеме, тем не менее, для твердых тел данная разница оказывается несущественной. Температурная зависимость параметра Грюнайзена аномального вклада была получена с помощью уравнения (4). В ходе расчета были использованы следующие параметры: $B = 1/K_T = 150$ ГПа [16], $V = 33.8 \times 10^{-6}$ м³/моль. Результаты расчетов приведены на рис. 5.

Из рис. 5 видно, как и в случае линейного КТР, параметр Грюнайзена аномального вклада имеет

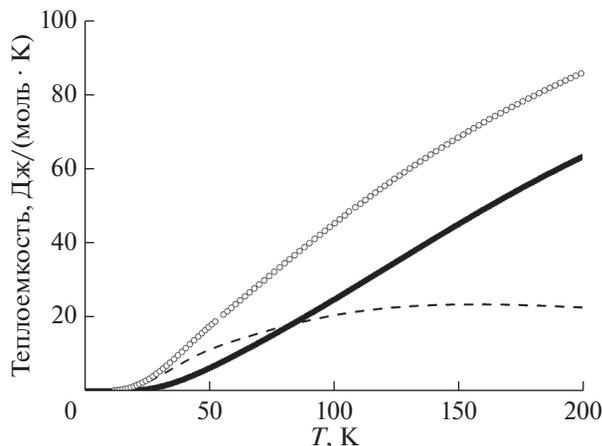


Рис. 4. Молярная теплоемкость системы LaCoO_3 как функция температуры: \circ – экспериментальная теплоемкость [15], \bullet – решеточный вклад. Пунктирной линией обозначен аномальный вклад, полученный путем вычитания решеточного вклада из полной теплоемкости.

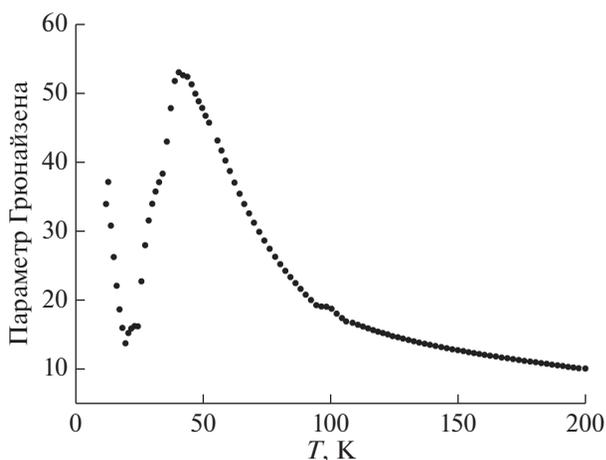


Рис. 5. Температурная зависимость параметра Грюнрайзена аномального вклада LaCoO_3 .

максимум при температуре примерно 50 К, по-видимому, обусловленный частичной тепловой заселенностью e_g орбиталей ионов Co^{3+} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были исследованы термодинамические свойства системы LaCoO_3 с помощью псевдокубического приближения. На основе экспериментальной плотности фоновных состояний была построена феноменологическая модель LaCoO_3 . Параметры силового межатомного взаимодействия, задающиеся с помощью модели Борна фон Кармана, приведены в табл. 2. При помощи модели рассчитан решеточный

вклад в теплоемкость вплоть до 1000 К. Произведена оценка аномального вклада в теплоемкость, впервые получена температурная зависимость параметра Грюнрайзена аномального вклада в коэффициент теплового расширения LaCoO_3 .

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Госзадания FZWM-2020-0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goodenough J.B. // J. Phys. Chem. Solids. 1958. V. 6. P. 287.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(58\)90107-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90107-0)
2. Laref A., Luo S.J. // J. of the Phys. Soc. of Japan. 2010. V. 6. P. 064702.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.79.064702>
3. Thakur R., Srivastava A., Thakur R.K., Gaur N.K. // J. Alloys and Comp. 2012. V. 516. P. 58.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.128>
4. Berggold K., Kriener M., Becker P., Benomar M., Reuther M., Zobel C., Lorenz T. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 134402.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.134402>
5. Yamaguchi S., Okimoto Y., Tokura Y. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. R8666.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.R8666>
6. Ishikawa A., Nohara J., Sugai S. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 136401.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.136401>
7. Golosova N.O., Kozlenko D.P., Kolesnikov A.I., Kazimirov V.Yu., Smirnov M.B., Jirak Z., Savenko B.N. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 214305.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.214305>
8. Kobayashi Y., Naing T.S., Suzuki M., Akimitsu M., Asai K. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 174405.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.174405>
9. Rybina A., Efimov V., Alekseev P., Troyanchuk I., Ivanov A., Sikolenko V., Clementyev E. // J. Surf. Invest. 2011, V. 5. P. 1140.
<https://doi.org/10.1134/S102745101120111>
10. Thornton G., Tofield B., Hewat A. // J. Solid State Chemistry. 1986. V. 61. P. 301.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90035-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90035-6)
11. Radaelli P.G., Cheong S.-W. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 094408.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.094408>
12. Eckold G., Stein-Arsic M., Weber H.J. // J. Appl. Crystallogr. 1987. V. 20. P. 134–139.
<https://doi.org/10.1107/S0021889887086977>
13. Solyom J. Fundamentals of the Physics of Solids, vol. 1: Structure and Dynamics, Structure and Dynamics: Springer, 2007.
14. Zobel C., Kriener M., Bruns D., Baier J., Gruninger M., Lorenz T. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 020402(R).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.020402>
15. Stolen S., Gronvold F., Brinks H. // J. Chem. Thermodyn. 1998. V. 30. P. 365.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.14103>
16. Vogt T., Hriljac J., Hyatt N., Woodward P. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 140401(R).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.140401>

Investigation of Anomalous Thermodynamic Properties of LaCoO₃ System Based on Pseudo-Cubic Approximation

D. A. Serebrennikov^{1, *}, E. S. Clementyev¹, and V. V. Sikolenko^{1, 2}

¹*Scientific and Educational Center “Functional Nanomaterials” of the I. Kant Baltic Federal University (BFU), Kaliningrad, 236016 Russia*

²*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia*

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

The thermodynamic properties, such as specific heat, thermal expansion and Grüneisen parameter, of LaCoO₃ system have been studied using the phenomenological pseudo-cubic model. The validity of the model was confirmed by the quantitative analysis of the interatomic distances. The model is based on the phonon density of states experimental data, the parameters of interatomic interactions have been defined using Born von Karman method and presented in the table. Lattice contribution to the specific heat up to 1000 K has been calculated using the model. An estimation of the anomalous contribution to the specific heat has been performed in the temperature range 0–1000 K. A temperature dependence of Grüneisen parameter of anomalous contribution to the thermal expansion of LaCoO₃ system has been defined in the temperature range 0–200 K for the first time.

Keywords: cobaltite's, specific heat, thermal expansion, Grüneisen parameter, lattice dynamics, phonons, density of phonon states.

УДК 538.911

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ОРБИТАЛЬНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В КЕРАМИЧЕСКИХ СОСТАВАХ $\text{BiMnO}_{3+\delta}$ ($0 < \delta \leq 0.14$)

© 2022 г. В. В. Сиколенко^{a, d, e, *}, А. Н. Чобот^{b, **}, М. В. Бушинский^b, Д. В. Желудкевич^b,
С. И. Латушко^b, Г. М. Чобот^c, Б. Н. Савенко^a, Д. В. Карпинский^b

^aОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141908 Россия

^bНаучно-практический центр по материаловедению НАН Беларуси, Минск, 220072 Беларусь

^cБелорусский государственный аграрный технический университет, Минск, 220023 Беларусь

^dKarlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, 76131 Germany

^eНаучно-образовательный центр “Функциональные наноматериалы” Балтийского федерального университета им. И. Канта, Калининград, 236016 Россия

*e-mail: sikolen@jinr.ru

**e-mail: a.n.chobot@tut.by

Поступила в редакцию 20.06.2021 г.

После доработки 17.09.2021 г.

Принята к публикации 20.09.2021 г.

Кристаллическая структура составов $\text{BiMnO}_{3+\delta}$ исследована в зависимости от номинального избытка содержания ионов кислорода с использованием дифракции рентгеновского синхротронного излучения. Установлено, что увеличение номинальной концентрации ионов кислорода приводит к последовательности фазовых переходов из моноклинной структуры ($C2/c$) в моноклинную ($P2_1/c$) и далее в орторомбическую структуру ($Pnma$) через формирование двухфазного структурного состояния. Указанная последовательность фазовых переходов сопровождается поэтапным разрушением орбитального упорядочения, сформированного $d_{3z^2-r^2}^2$ орбиталями ионов Mn^{3+} , что обусловлено неравномерным распределением вакансий ионов марганца в В-позициях решетки перовскита.

Ключевые слова: рентгеновская дифракция, синхротронное излучение, кристаллическая структура, мультиферроики, орбитальное упорядочение.

DOI: 10.31857/S1028096022020145

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие сложные оксиды переходных металлов, обладающие одновременно магнитным и электрическим упорядочением (мультиферроики), привлекают повышенный интерес исследователей. Наиболее изученным однофазным мультиферроиком является феррит висмута, обладающий высокими температурами перехода в магнитную (650 К) и сегнетоэлектрическую фазы (1100 К) [1]. Манганит висмута (BiMnO_3) также является магнитоэлектрическим материалом со структурой перовскита с температурой перехода в магнитоупорядоченное состояние $T_C \sim 102$ К [2, 3]. Ферромагнитный порядок в BiMnO_3 обусловлен наличием орбитального упорядочения, которое разрушается при температуре $T_C \sim 475$ К, при этом не происходит изменения типа структурных искажений, кристаллическая структура остается моноклинной. При температурах выше $T_C \sim 770$ К происходит фазовый переход в орторомбическую структуру (пр. гр. $Pnma$) [4–7]. Магнитная струк-

тура BiMnO_3 обусловлена положительными обменными взаимодействиями между ионами Mn^{3+} , при этом характер обменных взаимодействий существенно зависит от геометрии химических связей $\text{Mn} - \text{O} - \text{Mn}$ [8–12].

Следует отметить, что магнитные свойства BiMnO_3 в значительной степени зависят от содержания кислорода [13–15]. Увеличение содержания кислорода выше стехиометрического значения $\text{BiMnO}_{3+\delta}$ (что предполагает наличие вакансий в позициях ионов висмута и марганца) приводит к разрушению дальнего ферромагнитного упорядочения, при этом наблюдается фазовый переход в неполярную орторомбическую структуру [16]. Составы $\text{BiMnO}_{3+\delta}$ с содержанием кислорода $\delta > 0.12$ характеризуются отсутствием дальнего ферромагнитного порядка и величина эффективного магнитного момента практически не изменяется с увеличением номинального избытка в концентрации кислорода. Отметим, что в настоящее время отсутствуют структурные дан-

ные о корреляции между существованием орбитального упорядочения и кислородной стехиометрией, а также типом структурных искажений в составах $\text{BiMnO}_{3+\delta}$, что является определяющим фактором для объяснения магнитных и магнитоэлектрических свойств таких материалов.

В настоящей работе исследованы методом рентгеновской дифракции структурные фазовые переходы в составах $\text{BiMnO}_{3+\delta}$ в зависимости от кислородной стехиометрии и температуры, определена взаимосвязь между типом структурных искажений, орбитальным упорядочением и распределением катионных вакансий в решетке перовскита, установлены концентрационные и температурные области структурной стабильности моноклинной и орторомбической фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $\text{BiMnO}_{3+\delta}$ с номинальным избытком кислорода $\delta = 0.02, 0.08, 0.14$ были получены из оксидов Bi_2O_3 (99.99%, Rare Metallic Co. Ltd.), Mn_2O_3 (99.97%, Alfa Aesar) с помощью техники высокого давления. Смесь оксидов, взятых в соответствии с химическими формулами $\text{Bi}_{0.993}\text{Mn}_{0.993}\text{O}_3$ (I), $\text{Bi}_{0.974}\text{Mn}_{0.974}\text{O}_3$ (II), $\text{Bi}_{0.955}\text{Mn}_{0.955}\text{O}_3$ (III), тщательно смешивали в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 200 в присутствии этанола, затем образцы прессовались в таблетки диаметром 10 мм ($P \sim 0.3$ ГПа) и отжигались при температуре 600°C в течение пяти часов. Окончательный синтез составов $\text{BiMnO}_{3+\delta}$ проводился с использованием прессы высокого давления ленточного типа при давлении 6 ГПа и температуре 1200°C в течение 10 мин в герметичных капсулах с графитовым теплопроводящим покрытием, образцы изолировались от нагревателя с помощью молибденовой фольги. После синтеза давление медленно сбрасывали, образцы закаливались при комнатной температуре. Кристаллическая структура составов уточнялась с использованием лабораторного дифрактометра ДРОН-3М, а также на основании данных, полученных методом дифракции синхротронного излучения на синхротроне КМС-2 (BESSY II, Берлин). Дифракционные спектры записывались в диапазоне угла рассеяния $2\theta = 10^\circ - 100^\circ$ с шагом 0.014° . Дифракционные данные были проанализированы методом Ритвельда с использованием программного обеспечения FullProf [17, 18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы, полученные для керамических составов $\text{BiMnO}_{3+\delta}$, указывают на формирование структуры перовскита во всех исследуемых составах, при этом присутствие примесных фаз не обнаружено (рис. 1, 2). Расположение рефлексов на дифрактограммах состава $\text{BiMnO}_{3.02}$, полу-

ченных с использованием лабораторного рентгеновского дифрактометра, а также дифрактометра с использованием синхротронного излучения, указывает на формирование моноклинной структуры. Условия погасания рефлексов $h + k = 2n$ для hkl и $h = l = 2n$ для $h0l$ согласуются с пространственной группой $C2/c$ (№ 15) (рис. 1). Поскольку в составе $\text{BiMnO}_{3.02}$ дефицит катионов составляет менее 1% ($\text{Bi}_{0.993}\text{Mn}_{0.993}\text{O}_3$) для уточнения дифрактограмм заселенность позиций ионов висмута и марганца была приравнена к 99.3%. При этом предполагалось равномерное распределение вакансий между позициями Bi (8f) и двумя Wyckoff позициями ионов марганца – (4e) и (4d), используемых для ионов Mn [1] и Mn [2] соответственно (табл. 1). Значения степени заселенности ионов, вычисленные на основании дифракционных данных, соответствуют заявленной химической формуле $\text{BiMnO}_{3.02}$ (I). Увеличение номинального избытка ионов кислорода на $\sim 2\%$ (состав $\text{BiMnO}_{3.08}$) приводит к заметному изменению кристаллической структуры по сравнению с составом $\text{BiMnO}_{3.02}$. Анализ дифракционных рефлексов, полученных для состава $\text{BiMnO}_{3.08}$ (II), указывает на примитивный тип центровки элементарной ячейки (P), в отличие от базоцентрированной ячейки C типа, характерной для состава $\text{BiMnO}_{3.02}$. Дифрактограмма состава $\text{BiMnO}_{3.08}$ уточнена с использованием пространственной группы $P2_1/c$, являющейся подгруппой группы $C2/c$.

Дифрактограмма состава $\text{BiMnO}_{3.08}$ (II) содержит рефлексы, отсутствующие в дифрактограмме состава $\text{BiMnO}_{3.02}$, что в общем случае свидетельствует о понижении симметрии кристаллической структуры. Так рефлекс, находящийся на угле рассеяния $2\theta \sim 21.4^\circ$ отсутствует в дифракционной картине состава $\text{BiMnO}_{3.02}$. Уточнение дифрактограммы с использованием пространственной группы $P2_1/c$ позволило описать данный рефлекс как (102) (рис. 2). Появление данного рефлекса связано с понижением симметрии в распределении ионов марганца, в частности, появляется дополнительная позиция, характерная для ионов марганца Mn [3] – $2c(0, 0, 1/2)$, при этом пространственная группа $P2_1/c$ предполагает наличие трех независимых структурных позиций для ионов марганца (табл. 1). На рисунке 2 показаны проиндексированные рефлексы, характерные для пространственной группы $P2_1/c$. Следует отметить, что для состава $\text{BiMnO}_{3.08}$ средняя заселенность ионов висмута и марганца составляет $\sim 97.4\%$, при этом вакансии ионов висмута равномерно распределены по двум позициям 4e, а в распределении вакансий ионов марганца наблюдается неравномерное разделение по трем структурным позициям. Так, наибольшее число вакансий ионов марганца приходится на струк-

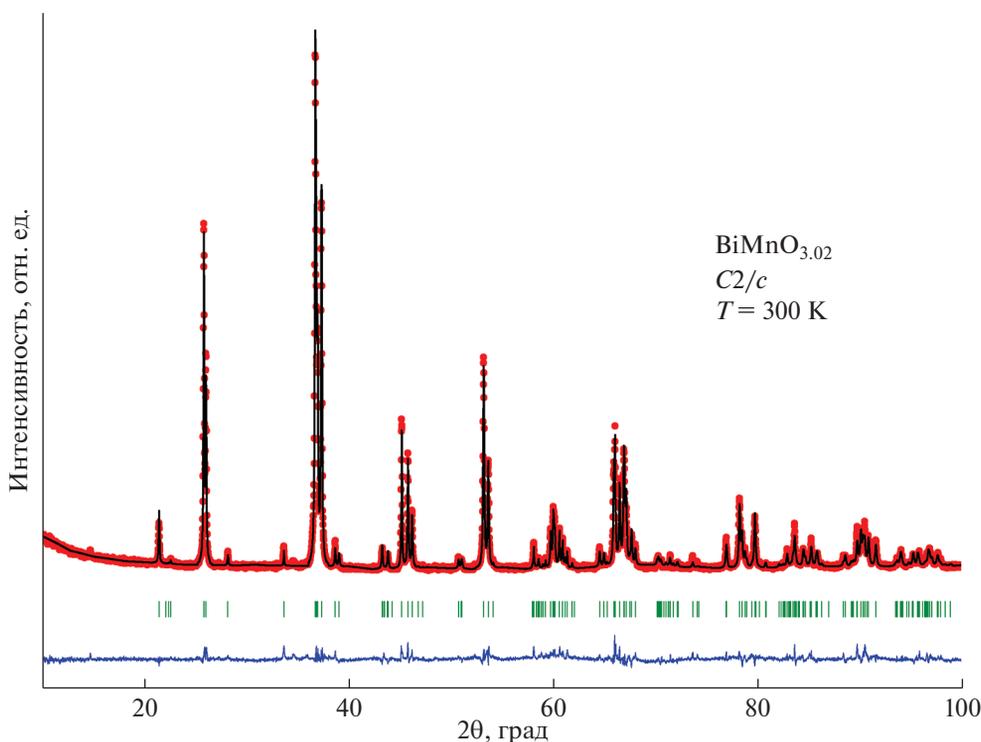


Рис. 1. Результат уточнения дифрактограммы состава $\text{BiMnO}_{3.02}$, полученной при комнатной температуре с использованием синхротронного излучения.

турную позицию $2b$ ($1/2, 0, 0$) (Mn [2]), что приводит к разрушению орбитального упорядочения вдоль плоскостей семейства $(1, -1, 1)$.

Увеличение катионных вакансий до $\sim 4.5\%$, что соответствует номинальной химической формуле $\text{BiMnO}_{3.14}$ (III), приводит к изменению типа структурных искажений. Так рефлексы, находящиеся на углах рассеяния $2\theta \sim 21.4^\circ, 43.5^\circ, 51.5^\circ$ и др., характерные для пространственных групп

$C2/c$ и $P2_1/c$, полностью отсутствуют на дифрактограмме состава $\text{BiMnO}_{3.14}$.

Анализ дифрактограммы состава $\text{BiMnO}_{3.14}$, полученной при комнатной температуре, свидетельствует о стабилизации орторомбических искажений элементарной ячейки. Дифрактограмма состава $\text{BiMnO}_{3.14}$ успешно уточнена с использованием пространственной группы $Pnma$ (метрика ячейки $\sqrt{2}a_p \cdot 2a_p \cdot \sqrt{2}a_p$, где a_p – параметр прими-

Таблица 1. Структурные параметры составов $\text{BiMnO}_{3+\delta}$, где $\delta = 0.02, 0.08, 0.14$, уточненные на основании данных синхротронного излучения

Состав	пр. гр.	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	Объем ячейки	β	Структурные позиции ионов
(I)	$C2/c$	3.8914 (9.5300)	3.944 (5.5769)	3.9746 (9.7338)	61.15 (489.233)	108.97	Bi – $8f$; Mn ₁ – $4e$; Mn ₂ – $4d$. O _{1,2,3} – $8f$
(II)	$P2_1/c$	3.9031 (9.5588)	3.9037 (5.5198)	3.9639 (9.7076)	60.3716 (482.973)	109.45	Bi _{1,2} – $4e$. Mn ₁ – $4e$. Mn ₂ – $2b$. Mn ₃ – $2c$. O ₁₋₆ – $4e$
(III)	$Pnma$	3.9005 (5.5153)	3.9023 (7.8047)	3.9251 (5.5501)	59.7275 (238.910)	90.00	Bi – $4c$; Mn – $4b$; O _{1,2} – $8d$

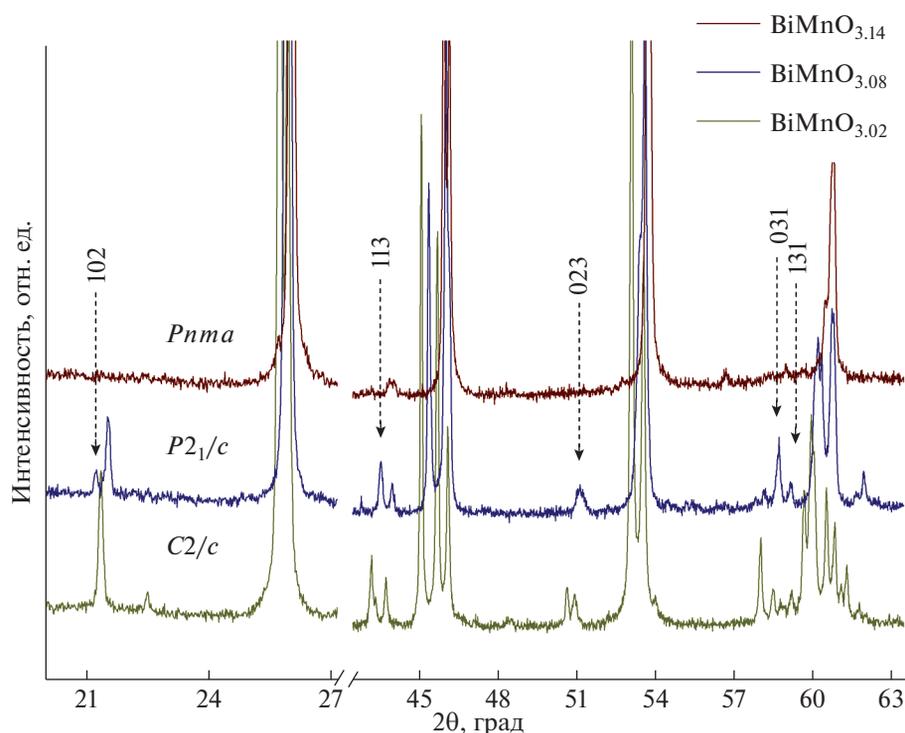


Рис. 2. Дифракционные рефлексы составов BiMnO_{3+d} ($d = 0.02, 0.08, 0.14$), характерные для различных структурных фаз.

тивной ячейки перовскита), которая является одной из минимальных супергрупп для пространственной группы $P2_1/c$. Структурные параметры вычисленные на основании дифракционных данных, свидетельствуют об отсутствии орбитального упорядочения в составе $\text{BiMnO}_{3.14}$, при этом пространственная группа $Pnma$ характеризуется одной структурной позицией для ионов марганца, что предполагает изотропное распределение вакансий ионов марганца по В-подрешетке перовскита в составе $\text{BiMnO}_{3.14}$.

На основании полученных данных установлено, что увеличение номинального содержания анионов кислорода в составах $\text{BiMnO}_{3+\delta}$ ($0 < \delta < 0.16$) приводит к последовательности фазовых переходов из моноклинной структуры $C2/c$ в моноклинную структуру $P2_1/c$ и далее в орторомбическую структуру через формирование двухфазного структурного состояния. Указанная последовательность сопровождается поэтапным разрушением орбитального упорядочения, что обусловлено неравномерным распределением катионных вакансий, в частности, вакансии ионов марганца преимущественно распределяются в позиции $2b (1/2, 0, 0)$ моноклинной ячейки пространственной группы $P2_1/c$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (проект № 20-52-00023) и БРФФИ (проект № T20P-121) в рамках Государственного задания Министерства высшего образования и науки, проект FZWM-2020-0008”.

Авторы благодарят Берлинский центр материалов и энергии имени Гельмгольца (Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie) за проведение синхротронных исследований.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ederer Claude and Spaldin Nicola A. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. 060401(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.060401>
2. Moreira dos Santos A., Parashar S., Raju A.R., Zhao Y.S., Cheetham A.K., Rao C.N.R. // Solid State Commun. 2002. V.122. P. 49. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(02\)00087-X](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00087-X)
3. Belik Alexei A. // Adv. Mater. 2011. V.12 P. 044610. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/12/4/044610>
4. Kimura T., Kawamoto S., Yamada I., Azuma M., Takano M., Tokura Y. // Phys. Rev. B. 2003. V.67 P. 180401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.180401>
5. Atou T., Chiba H., Ohoyama K., Yamaguchi Y., Syono Y. // J. Solid State Chem. 1999. V. 145. P. 639. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8267>

6. *Moreira dos Santos A., Cheetham A.K., Atou T., Syono Y., Yamaguchi Y., Ohoyama K., Chiba H., Rao C.N.R.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 064425.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.064425>
7. *Belik Alexei A., Iikubo Satoshi, Yokosawa Tadahiro, Kodama Katsuaki, Igawa Naoki, Shamoto Shinichi, Azuma Masaki, Takano Mikio, Kimoto Koji, Matsui Yoshio, Takayama-Muromachi Eiji* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 971.
<https://doi.org/10.1021/ja0664032>
8. *Coe J.M.D., Viret M., von Molnár S.* // Adv. Phys. 2009. V. 58(2) P. 167
<https://doi.org/10.1080/0001873090336318>
9. *Trukhanov S.V., Khomchenko V.A., Karpinsky D.V., Silibin M.V., Trukhanov A.V., Lobanovsky L.S., Szymczak H., Botez C.E., Troyanchuk I.O.* // J. Rare Earths. 2019. V. 37(11). P. 1242.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.12.010>
10. *Goodenough J.B., Wold A., Arnott R.J., Menyuk N.* // Phys. Rev. 1961. V. 124. P. 373.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.124.373>
11. *Solovyev I.V., Pchelkina Z.V.* // New J. Phys. 2008. V. 10. 073021.
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/7/073021>
12. *Figueiras F.G., Karpinsky D., Tavares P.B., Gonçalves J.N. et al* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 1335.
<https://doi.org/10.1039/c6cp07682c>
13. *Chiba H., Atou T., Syono Y.* // J. Solid State Chem. 1997. V. 132(1). P. 139.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7432>
14. *Sundaresan A., K. Mangalam R.V., Iyo A., Tanaka Y., Rao C.N.R.* // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 2191.
<https://doi.org/10.1039/b803118p>
15. *Belik A.A., Kolodiaznyi T., Kosudac Kosuke, Takayama-Muromachi Eiji.* // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 1593.
<https://doi.org/10.1039/b818645f>
16. *Belik A.A., Kodama Katsuaki, Igawa Naoki, Shamoto Shin-ichi, Kosuda Kosuke, Takayama-Muromachi Eiji.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132(23). P. 8137.
<https://doi.org/10.1021/ja102014n>
17. *Rietveld H.M.* // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2 P. 65.
<https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
18. *Rodríguez-Carvajal Juan.* // Physica B. 1993. V. 192. P. 55.
[https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)

Crystal Structure and Orbital Ordering in $\text{BiMnO}_{3+\delta}$ ($0 < \delta \leq 0.14$) Ceramics

V. V. Sikolenko^{1, 4, 5, *}, A. N. Chobot^{2, **}, M. V. Bushinsky², D. V. Zheludkevich², S. I. Latushko², G. M. Chobot³, B. N. Savenko¹, and D. V. Karpinsky²

¹Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

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

³Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, 220023 Belarus

⁴Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, 76131 Germany

⁵Scientific and Educational Center "Functional Nanomaterials" of the I. Kant Baltic Federal University (BFU), Kaliningrad, 236016 Russia

*e-mail: sikolen@jinr.ru

**e-mail: a.n.chobot@tut.by

Crystal structure of $\text{BiMnO}_{3+\delta}$ has been studied as a function of nominal oxygen content using X-Ray synchrotron diffraction. It has been found that an increase of nominal oxygen ion concentration leads to a series of the phase transitions from monoclinic ($C2/c$) to other monoclinic phase ($P2_1/c$) and than to orthorhombic $Pnma$ structure through the two-phase regions. The indicated sequence of the phase transitions is accompanied by a gradual destruction of the orbital ordering formed by the $d_{3z^2-r^2}^2$ orbitals of Mn^{3+} ions, which is caused by the nonuniform distribution of vacancies of manganese ions in the B-positions of the perovskite lattice.

Keywords: X-ray diffraction, synchrotron radiation, crystal structure, multiferroics, orbital ordering.

УДК 541.64:532.77

СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ МЕДЬ- И СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ ВАРЬИРУЕМОЙ ПРИРОДЫ

© 2022 г. С. В. Валужева^а, *, М. Э. Вылегжанина^а, К. А. Митусова^а, О. В. Назарова^а, Ю. И. Золотова^а, Е. Ф. Панарин^а

^аИнститут высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199004 Россия

*e-mail: svalu67@mail.ru

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.

После доработки 19.06.2021 г.

Принята к публикации 24.06.2021 г.

Методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии проведено сравнительное исследование новых синтезированных медь- и селенсодержащих наносистем на основе широкого спектра водорастворимых полимерных стабилизаторов (бычьего сывороточного альбумина, поли-4-акрилоилморфолина, водорастворимых статистических сополимеров 2-деокси-2-метакриламида-*D*-глюкозы или 4-акрилоилморфолина с 2-диметиламиноэтилметакрилатом). На примере медь- и селенсодержащих наносистем показано влияние природы стабилизатора и наночастицы на структурно-морфологические характеристики и механизм формирования наноструктур/наночастиц. Установлено, что в водном растворе изученных наносистем формируются преимущественно сферические наноструктуры/наночастицы, размеры которых в значительной мере определяются природой наночастиц: медьсодержащие наноструктуры/наночастицы имеют меньшие значения размеров, чем селенсодержащие.

Ключевые слова: атомно-силовая и просвечивающая электронная микроскопия, структура, морфология, наночастицы меди и селена, водорастворимые полимерные стабилизаторы, наноструктуры.

DOI: 10.31857/S1028096022020182

ВВЕДЕНИЕ

Создание гибридных наноматериалов полимер/металл(металлоид) путем формирования наночастиц в водных растворах полимеров дифильного строения является в последние годы востребованным направлением. В настоящее время, перспективным биогенным элементом является медь, так как, находясь в нуль-валентном (Cu^0) состоянии, она обладает важными биологическими свойствами: антибактериальными, противовирусными, противоопухолевыми и фунгицидными, и в то же время характеризуется сравнительно низкой токсичностью [1–8]. Важно отметить, что соединения меди являются контактными фунгицидами в отношении большинства фитопатогенов [1, 5–8].

Синтез и результаты исследований физико-химических свойств наносистем на основе наночастиц биогенного элемента – селена с использованием полимерных стабилизаторов (ПС) различного химического строения и надмолекулярной организации представлены в работах [9–14]. Селен – жизненно важный микроэлемент, который выполняет в организме функцию антиокси-

данта с иммуностимулирующим и противоопухолевым действием. В клинической медицине показана эффективность использования наночастиц селена в нуль-валентной форме (Se^0) в комбинации с известными противоопухолевыми веществами [12, 14].

Однако, поскольку наночастицы являются кинетически неустойчивыми в растворе и имеют тенденцию к агломерации, то их необходимо стабилизировать. Наиболее эффективными стабилизаторами являются полимеры [14, 15]. Благодаря нековалентным (адсорбционным) взаимодействиям полимерных цепей с поверхностью растущих наночастиц образуются макромолекулярные экраны, препятствующие росту частиц и предохраняющие их от агрегации. Также необходимо отметить, что в присутствии сополимеров процесс восстановления ионов может протекать с более высокой скоростью, чем в случае соответствующих гомополимеров [15].

Стабилизация наночастиц полимерами может осуществляться как по стерическому, так и по электростерическому механизму [14–16] за счет разных по природе нековалентных (адсорбцион-

ных) взаимодействий полимерных цепей с поверхностью растущих наночастиц, при этом тип стабилизации определяется как природой наночастицы, так и природой ПС. Адсорбция макромолекул на наночастицах сопровождается формированием органической оболочки на неорганическом ядре и приводит к торможению роста наночастиц и улучшению термодинамического состояния раствора [17]. Кроме того, в таких процессах часто образуются наночастицы с достаточно узким распределением по размерам, а средний размер наночастиц, образующихся в присутствии органических соединений, существенно меньше, чем в их отсутствие [18].

Цель настоящей работы – синтез и сравнительное исследование структурно-морфологических характеристик новых медь- и селенсодержащих наносистем на основе водорастворимых полимерных стабилизаторов варьируемой природы (различного химического строения и надмолекулярной организации). В качестве стабилизаторов наночастиц Cu^0 и Se^0 были выбраны: глобулярный белок бычий сывороточный альбумин (БСА), статистические сополимеры 2-деокси-2-метакриламидо-D-глюкозы (СП-I) или 4-акрилоилморфолина (СП-II) с 2-диметиламиноэтилметакрилатом и гомополимер поли-4-акрилоилморфолин (ПАМ) (табл. 1). Эти ПС являются биосовместимыми нетоксичными полимерами-носителями [9, 19–22] для модификации лекарственных веществ с полифункциональной биологической активностью. Данные по молекулярным массам (M), составам и химическому строению этих материалов приведены в табл. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для синтеза наночастиц меди и селена использовали сульфат меди, аммиак водный (“Реахим”, Москва), гидразин гидрат, селенистая и аскорбиновая кислоты (“Вектон”, Санкт-Петербург).

Бычий сывороточный альбумин (БСА), лиофилизированный, стерильный, 100 мг (ООО “БиолоГ”, Санкт-Петербург). Молекулярная масса БСА 65 КДа, чистота 99%.

Синтез ПАМ, СП-I и СП-II осуществляли методом свободно-радикальной сополимеризации сомономеров в растворе N,N-диметилформамида (ДМФА) в присутствии инициатора (2,2'-азобис-изобутиронитрила) при температуре 60°C в течение 24 ч в запаянных ампулах в атмосфере аргона. Полученные сополимеры очищали от низкомолекулярных примесей диализом против воды. Использовали диализные мембраны Spectra/Por 7 фирмы “Spectrum Lab. Inc.” (США), позволяющие удалять соединения с молекулярной массой $M \leq 1000$. Сополимеры из водных рас-

творов выделяли лиофильной сушкой. Состав сополимеров СП-I и СП-II определяли методами потенциометрического титрования звеньев ДМАЭМ и методом ^1H ЯМР-спектроскопии. Результаты обоих методов совпадали [22, 23]. Выход СП-I составил 81 масс. %, конверсия для СП-II и ПАМ составляла 83 и 92 масс. % соответственно.

Методы исследования

Регистрация спектров поглощения. Измерения оптической плотности D гибридных медь- и селенсодержащих наносистем проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1280 в диапазоне длин волн 185–900 нм в термостатируемом режиме, при этом использовали кварцевые кюветы с толщиной фотометрического слоя 1 см. Относительная суммарная погрешность при регистрации спектров не превышала 2%.

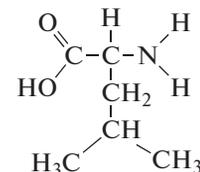
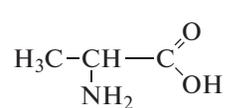
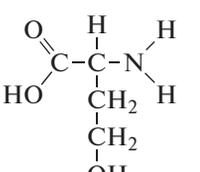
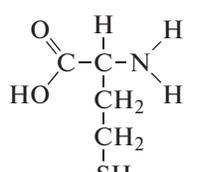
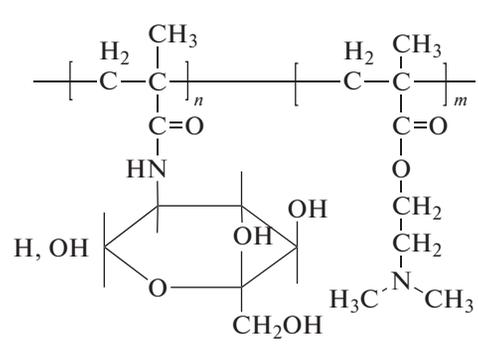
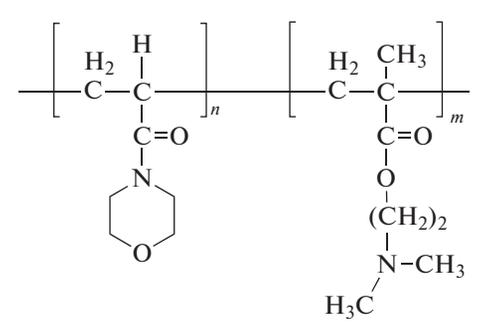
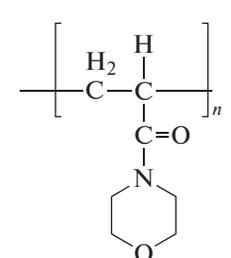
Изучение морфологии гибридных медь- и селенсодержащих наносистем методом атомно-силовой микроскопии

Исследование морфологии гибридных медь- и селенсодержащих наносистем ПС/ Cu^0 и ПС/ Se^0 проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), при этом использовали атомно-силовую микроскоп Nanotor NT-206 (ОДО “Микротестмашины”, Беларусь). Наносистемы наносили на поверхность свежего скола слюды. Измерения выполняли в атмосферных условиях в контактном режиме с использованием кремниевых кантилеверов FMG01 с коэффициентом жесткости $k = 3.0$ Н/м и радиусом кривизны кончика острия 10 нм. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы Surface Explorer, в том числе рассчитывали среднеарифметическое отклонение профиля R_a и среднеквадратичное отклонение профиля R_q для отображаемого участка поверхности.

Исследования гибридных медь- и селенсодержащих наносистем методом просвечивающей электронной микроскопии

Исследования гибридных медь- и селенсодержащих наносистем методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на электронном микроскопе BS-500 (“Tesla”, Чехия) при ускоряющем напряжении $U = 60$ кВ, в диапазоне увеличений $\times 9000$ – 30000 . Перед исследованием наносистемы наносили на медную сетку, покрытую углеродной пленкой, затем сушили на воздухе.

Таблица 1. Структурные формулы и молекулярные массы (*ММ*) полимерных стабилизаторов (ПС)

Название	Структурная формула
<p>Бычий сывороточный альбумин (БСА), <i>ММ</i> составляет 65000</p>	<p>Ниже представлены аминокислоты, входящие в состав БСА и имеющие гидрофобные группы:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;">  <p>Лейцин</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Аланин</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  <p>Серин</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Цистеин</p> </div> </div>
<p>Сополимер (СП-I) 2-деокси-2-метакриламино-D-глюкозы (МАГ) с 2-диметиламиноэтилметакрилатом (ДМАЭМ), <i>ММ</i> составляет 43000. Соотношение МАГ : ДМАЭМ составляет 30 : 70 моль. %</p>	
<p>Сополимер (СП-II) 4-акриломорфолина (АМ) с 2-диметиламиноэтилметакрилатом (ДМАЭМ), <i>ММ</i> составляет 57000. Соотношение АМ : ДМАЭМ составляет 50 : 50 моль. %</p>	
<p>Поли-4-акрилоилморфолин (ПАМ), <i>ММ</i> составляет 60500</p>	

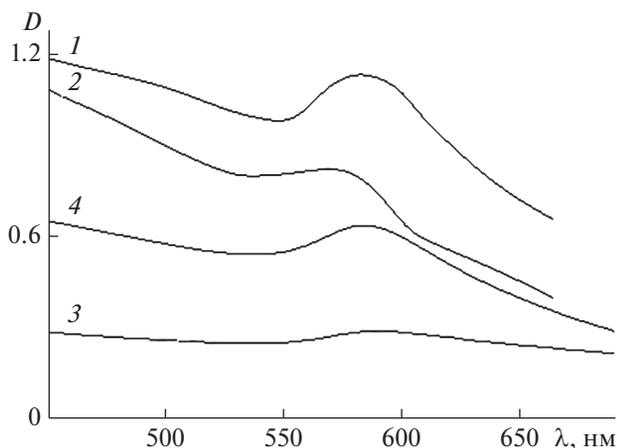


Рис. 1. УФ/видимые спектры для гибридных медь-содержащих наносистем: БСА/ Cu^0 (кривая 1), (СП-I)/ Cu^0 (кривая 2), (СП-II)/ Cu^0 (кривая 3) и ПАМ/ Cu^0 (кривая 4).

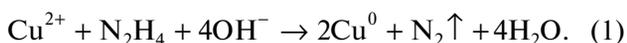
pH-метрия

Для измерения pH среды использовали милливольтметр И-160 МИ (НПО “Измерительная техника”), pH медьсодержащих растворов составляла 10.8–11.0, а pH селенсодержащих растворов составляла 3.4–3.6.

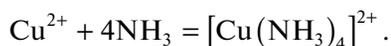
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез наночастиц нуль-валентной меди

Наночастицы нуль-валентной меди получали восстановлением сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ гидразин гидратом $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в водном растворе в присутствии ПС по реакции (1):

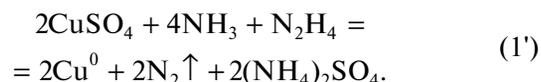


Согласно работе [24], кроме наночастиц Cu^0 в качестве примесей могут образоваться наночастицы оксидов меди. Чтобы избежать образования примесей, реакцию восстановления проводили в два этапа. Сначала к водному раствору CuSO_4 и полимерных растворителей добавляли водный аммиак до pH = 10.8 (цвет раствора становился ярко синим), чтобы обеспечить полное связывание Cu^{2+} в комплексный ион:



Затем реакционную смесь нагревали на водяной бане до 60°C при механическом перемешивании и добавляли раствор гидразин гидрата в соотношении $\text{Cu} : \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 1 : 30$, после этого реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры. Реакция завершилась, когда раствор приобретал насыщенный коричнево-красный цвет, характерный для наночастиц Cu^0 . В сильно-

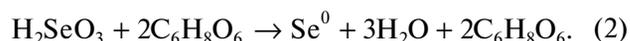
щелочной среде реакция восстановления аммиака меди протекает с образованием наночастиц меди и выделением азота:



Концентрация наночастиц меди в дисперсиях составляла: $C_{\text{Cu}} = 0.005$ масс. %, концентрация полимерных стабилизаторов $C_{\text{ПС}} = 0.1$ масс. % ($v = C_{\text{Cu}}/C_{\text{ПС}} = 0.05$, где v – массовое соотношение концентраций наночастиц и полимерных стабилизаторов) [14, 15]. Полученные наносистемы стабильны не менее 1–2 мес.

Синтез наночастиц нуль-валентного селена

Синтез наночастиц нуль-валентного селена осуществлялся в результате реакции (2) между селенистой (H_2SeO_3) и аскорбиновой ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) кислотами в присутствии полимерных стабилизаторов:



В реакционную колбу помещали водный раствор ПС ($C_{\text{ПС}} = 0.1$ масс. %) и раствор H_2SeO_3 ($C_{\text{Se}} = 0.005$ масс. %, $v = C_{\text{Se}}/C_{\text{ПС}} = 0.05$) [14, 15]. Смесь перемешивали при комнатной температуре 20 мин, затем добавляли раствор аскорбиновой кислоты в соотношении 1 : 2. После введения всех компонентов раствор выдерживали при комнатной температуре в течение суток. По завершении реакции раствор приобретал красновато-оранжевый цвет. В отсутствие полимерных стабилизаторов наночастицы селена показали низкую агрегативную устойчивость. Введение ПС в реакционную среду позволило получить стабильные дисперсии, сохраняющие свои физико-химические свойства в течение 2–3 мес.

Максимум в спектрах поглощения исследуемых медьсодержащих наносистем ПС/ Cu^0 регистрировался при $\lambda = 580$ – 590 нм (рис. 1), что соответствует полосе поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в водном растворе наночастиц меди в нуль-валентном состоянии [25]. Полосы поглощения, характерные для оксидов меди, обычно наблюдаемые в диапазонах $\lambda = 300$ – 450 и 700 – 750 нм [26], на представленных спектрах отсутствовали. Следует отметить, что ПС, представленные в табл. 1, в данном диапазоне длин волн ($\lambda = 300$ – 750 нм) не поглощают.

В случае селенсодержащих наносистем ПС/ Se^0 (рис. 2) на оптических спектрах поглощения наблюдаются четко выраженные полосы поглощения при $\lambda = 260$ – 270 нм, что свидетельствует об образовании в водном растворе наночастиц селена в нуль-валентном состоянии [13–15].

Ввиду того, что в щелочной области pH сополимеры не заряжены, максимум полосы ППР для наносистем (СП-I)/Cu⁰ и (СП-II)/Cu⁰ можно объяснить межмолекулярными взаимодействиями поверхностного плазмона наночастиц меди с гидрофобными (например, CH₂- и CH₃-) группами молекул сополимеров, т.е. имеет место стерический механизм стабилизации. Учитывая наличие заряженных в кислой среде групп на СП-I и СП-II, можно предположить, что наночастицы Se⁰ будут взаимодействовать с макромолекулами сополимеров по электростерическому механизму.

БСА заряжен во всем диапазоне pH: в кислой области значений pH заряжены, например, группы аланин и цистеин, а в щелочной области значительный pH ионизация происходит по карбоксильным группам аминокислот; кроме того, БСА имеет различные гидрофобные фрагменты (например, аминокислоты лейцин, цистеин и аланин) (табл. 1). Учитывая это, можно предположить, что стабилизация наночастиц меди и наночастиц селена бычьим сывороточным альбумином происходит по электростерическому механизму.

При использовании в качестве ПС наночастиц меди и селена гомополимера ПАМ, который во всем диапазоне pH не проявляет зарядовых эффектов, реализуется стерический механизм стабилизации.

На рис. 3а–3г представлены 3D-изображения поверхности тонких пленок (для матрицы сканирования 5 × 5 мкм), отлитых из медьсодержащих нанодисперсий: БСА/Cu⁰ (рис. 3а), (СП-I)/Cu⁰ (рис. 3б), (СП-II)/Cu⁰ (рис. 3в) и ПАМ/Cu⁰ (рис. 3г) при $v = 0.05$, полученные в контактном режиме при комнатной температуре на слюде методом АСМ. На 3D-изображении для наносистемы БСА/Cu⁰ (рис. 3а) наблюдаются как отдельные сферические наноструктуры (наночастицы меди, окруженные органической фазой) диаметром 80–150 нм (табл. 2), так и их агрегаты размером 200–400 нм, при этом пленка имеет нанопористую структуру. Поверхность пленки гладкая, параметры отклонений составляют $R_a = 0.7$ нм и $R_q = 1.0$ нм.

На 3D-изображении, полученном для медьсодержащей наносистемы (СП-I)/Cu⁰ (рис. 3б), визуализируются структуры двух морфологических типов: отдельные органо-неорганические наноструктуры на основе наночастиц Cu⁰ и сополимера с архитектурой типа “ядро–оболочка” (наночастицы меди, окруженные органической фазой) диаметром 10–200 нм (I тип (табл. 2)); наноструктуры сгруппированные в агрегаты микронных размеров, имеющие сложную морфологию (II тип структуры). Между собой агрегаты соединены тяжами (“тяжевая структура” пленки), имеющими толщину 100–200 нм. В ряде случаев эти тяжи “наполнены” наноструктурами I типа. Рас-

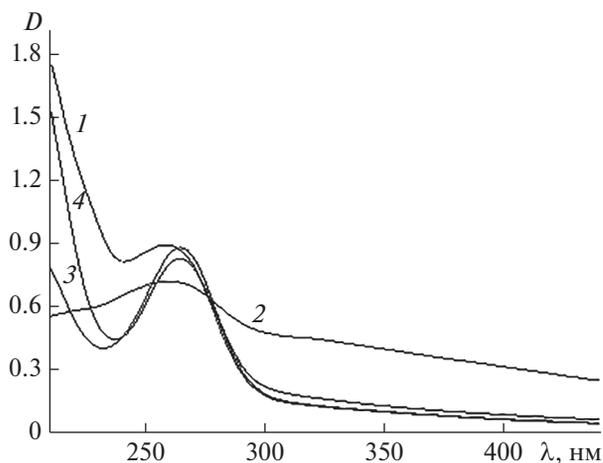


Рис. 2. УФ/видимые спектры гибридных селенсодержащих наносистем: БСА/Se⁰ (кривая 1), (СП-I)/Se⁰ (кривая 2), (СП-II)/Se⁰ (кривая 3) и ПАМ/Se⁰ (кривая 4).

четные математические параметры среднеарифметическое отклонение R_a и среднеквадратичное отклонение профиля R_q для отображаемого участка поверхности пленки невелики и имеют следующие значения: $R_a = 1.1$ нм и $R_q = 1.6$ нм (табл. 2).

3D-изображение поверхности тонкой пленки, отлитой из медьсодержащей нанодисперсии (СП-II)/Cu⁰ (рис. 3в), кардинально отличается от предыдущего случая: здесь наблюдаются дискретные сферические наноструктуры с достаточно узким распределением по размерам, имеющие диаметр 100–150 нм (табл. 2). Поверхность пленки более рельефная (по сравнению с другими медьсодержащими наносистемами), параметры

Таблица 2. Данные по размерам ($D_{АСМ}^*$ и $D_{ПЭМ}^*$), среднеарифметическому отклонению профиля R_a и среднеквадратичному отклонению профиля R_q для медь- и селенсодержащих наносистем на основе БСА, СП-I, СП-II и ПАМ при $v = 0.05$

Наносистема	$D_{АСМ}^*$, нм	R_a , нм	R_q , нм	$D_{ПЭМ}^*$, нм
БСА/Cu ⁰	80–150	0.7	1.0	7.5
БСА/Se ⁰	100–200	2.3	3.7	12.5
(СП-I)/Cu ⁰	100–200	1.1	1.6	7.5
(СП-I)/Se ⁰	150–300	6.2	9.2	20.0
(СП-II)/Cu ⁰	100–150	2.9	3.7	7.5
(СП-II)/Se ⁰	200–250	7.5	10.0	12.5
ПАМ/Cu ⁰	80–100	0.8	1.1	12.5
ПАМ/Se ⁰	140–200	3.3	4.5	35

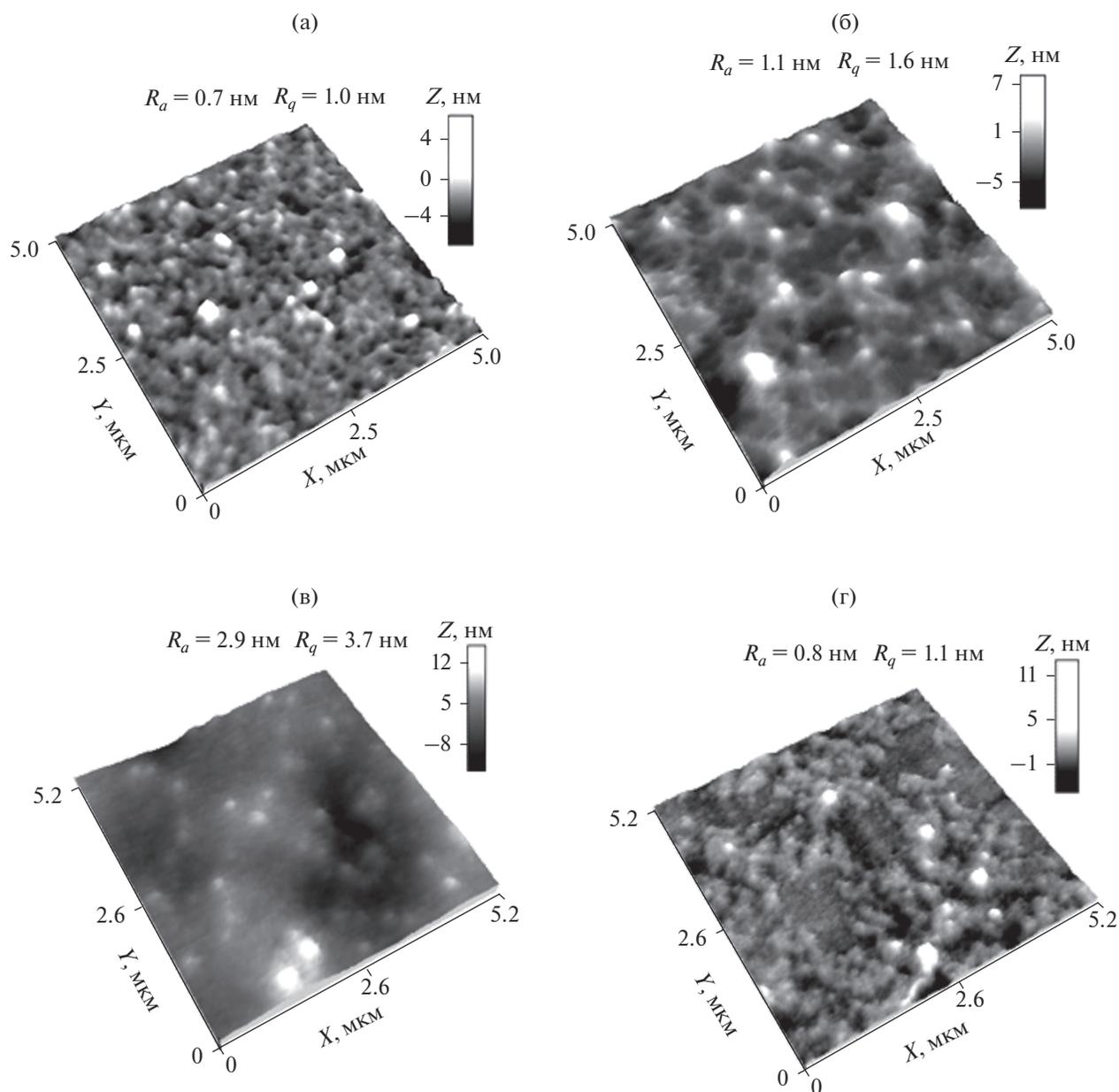


Рис. 3. 3D-изображения поверхности тонких пленок, полученных из водных растворов медьсодержащих наносистем на слюде: БСА/ Cu^0 (а), (СП-I)/ Cu^0 (б), (СП-II)/ Cu^0 (в) и ПАМ/ Cu^0 (г).

отклонений больше и составляют $R_a = 2.9$ нм и $R_q = 3.7$ нм (табл. 2).

Для наносистемы ПАМ/ Cu^0 наблюдаются структуры двух морфологических типов: отдельные сферические компактные наноструктуры диаметром 50–100 нм (табл. 2) и кольцевые агрегаты размером ~ 0.5 – 0.7 мкм (рис. 3г). Пленка, полученная из водного раствора наносистемы ПАМ/ Cu^0 , имеет островковую структуру, при этом параметры R_a и R_q невелики и составляют 0.8 и 1.1 нм соответственно (табл. 2). Состояние, когда сосуществуют относительно малые нано-

структуры меди (сферической формы) с крупными агрегированными образованиями (произвольной формы), возможно при взаимодействиях макромолекул с растущими наночастицами, усиливающимися по ходу реакции получения золя [14].

Анализ данных АСМ показал, что размеры наноструктур $D_{\text{АСМ}}^*$ для изученных медьсодержащих наносистем уменьшаются в ряду: $D_{\text{АСМ}}^*$ (ПАМ/ Cu^0) < $D_{\text{АСМ}}^*$ (БСА/ Cu^0) < $D_{\text{АСМ}}^*$ ((СП-II)/ Cu^0) < $D_{\text{АСМ}}^*$ ((СП-I)/ Cu^0).

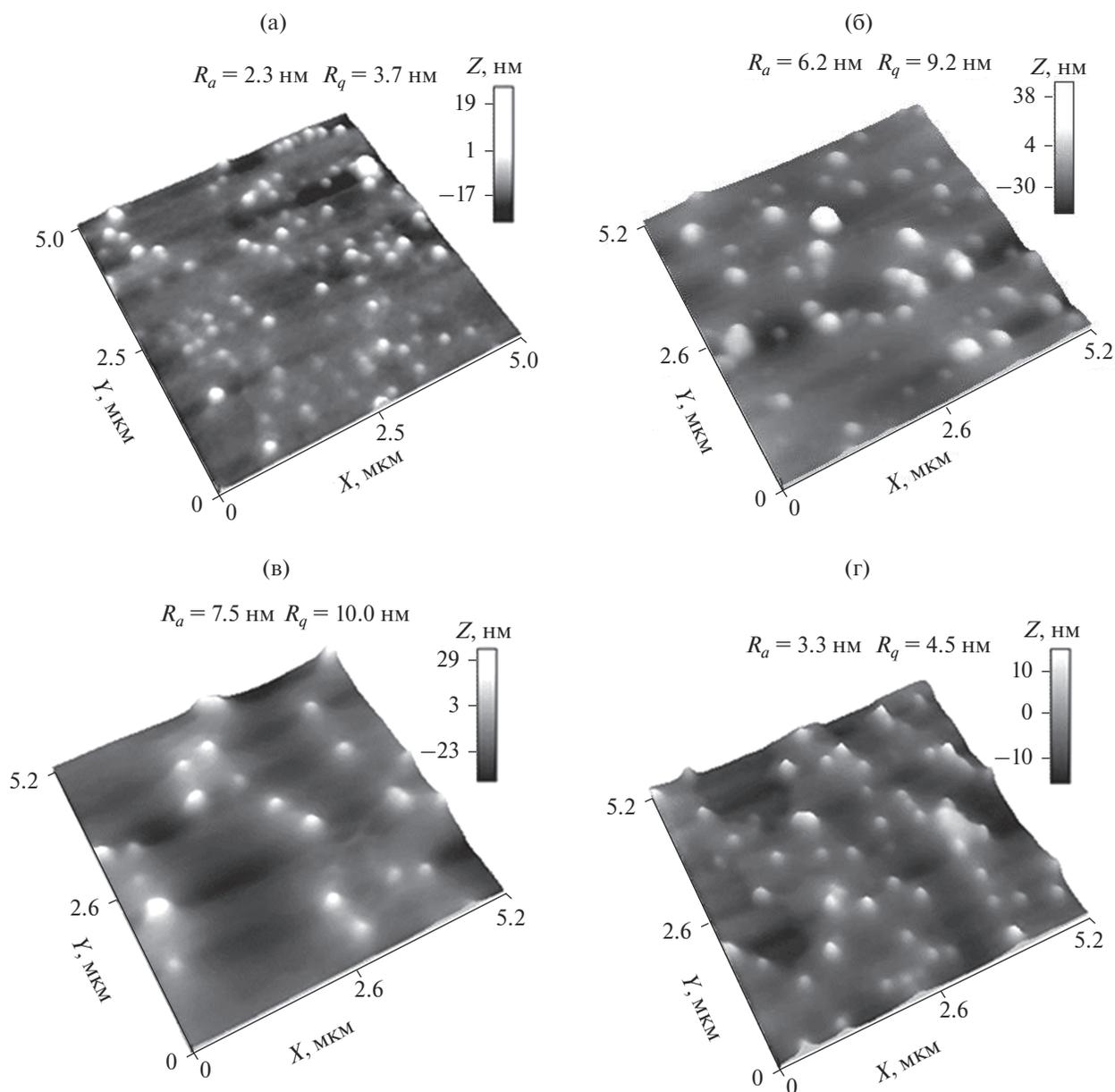


Рис. 4. 3D-изображения поверхности тонких пленок, полученных из водных растворов селенсодержащих наносистем на слюде: БСА/Se⁰ (а), (СП-I)/Se⁰ (б), (СП-II)/Se⁰ (в) и ПАМ/Se⁰ (г).

На рис. 4а–4г представлены 3D-изображения поверхности тонких пленок (для матрицы сканирования 5×5 мкм), отлитых из селенсодержащих нанодисперсий: БСА/Se⁰ (рис. 4а), (СП-I)/Se⁰ (рис. 4б), (СП-II)/Se⁰ (рис. 4в) и ПАМ/Se⁰ (рис. 4г), при $\nu = 0.05$. Видно, что для селенсодержащих наносистем, в отличие от медьсодержащих наносистем, не наблюдается разнообразия в морфологии образовавшихся наноструктур. Здесь во всех случаях формируются дискретные сферы диаметром в диапазоне $D_{ACM}^* = 100\text{--}300$ нм (табл. 2). Размеры D_{ACM}^* селенсодержащих наноструктур уменьша-

ются в ряду: D_{ACM}^* (БСА/Se⁰) < D_{ACM}^* (ПАМ/Se⁰) < D_{ACM}^* ((СП-II)/Se⁰) < D_{ACM}^* ((СП-I)/Se⁰), что практически совпадает с аналогичной тенденцией для медьсодержащих наносистем. Расчетные математические параметры (среднеарифметическое отклонение R_a и среднеквадратичное отклонение профиля R_q) для отображаемых участков поверхностей пленок, отлитых из селенсодержащих нанодисперсий, имеют большие величины, чем аналогичные параметры для соответствующих медьсодержащих наносистем: $R_a = 2.3\text{--}7.5$ нм и $R_q = 3.7\text{--}10.0$ нм (табл. 2).

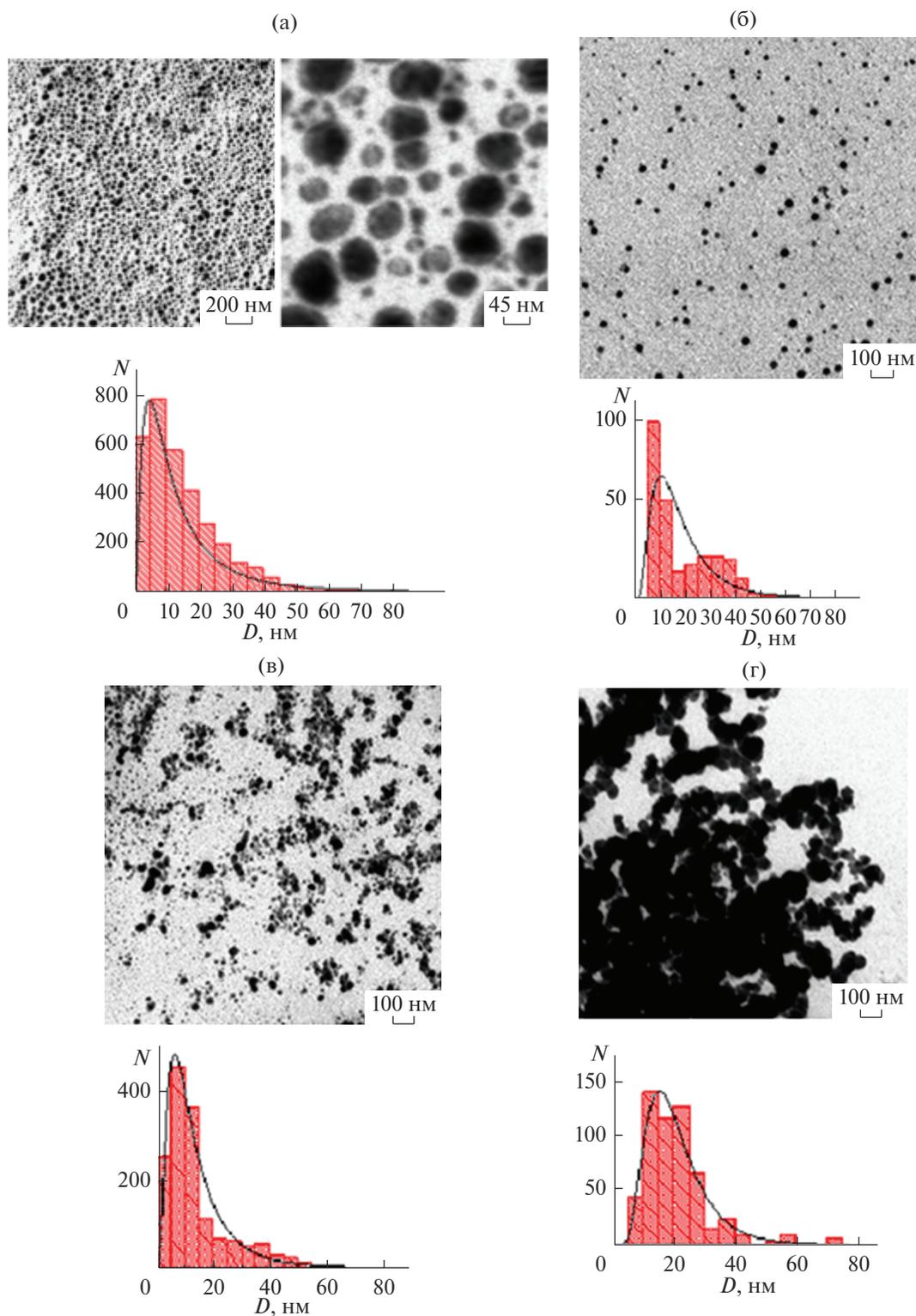


Рис. 5. Микрофотографии (данные ПЭМ) наносистем ПС/ Cu^0 и соответствующие гистограммы распределения наночастиц меди в наносистемах: БСА/ Cu^0 (а), (СП-I)/ Cu^0 (б), (СП-II)/ Cu^0 (в) и ПАМ/ Cu^0 (г).

Методом просвечивающей электронной микроскопии были изучены наночастицы меди, стабилизированные БСА, гомо- и сополимерами,

представленными в табл. 1. На микрофотографиях (рис. 5а–5г) видно, что сформировавшиеся наночастицы Cu^0 имеют сферическую форму, при-

чем в случае использования в качестве ПС глобулярного белка БСА наблюдаются полиядерные наноструктуры.

Распределения наночастиц меди по размерам (гистограммы на рис. 5а–5г) рассчитывали на основе ПЭМ-изображений с помощью программы ImageJ 1.51. Анализ полученных гистограмм позволил установить, что наиболее вероятные размеры (соответствуют точке максимума на гистограмме) наночастиц меди изменялись от 7.5 (БСА/Cu⁰) до 12.5 нм (ПАМ/Cu⁰) (табл. 2). Из литературных данных [27, 28] известно о двух принципиально возможных механизмах формирования наночастиц: последовательном и параллельном. В процессе последовательного роста частицы формируются посредством присоединения на каждой стадии одного атома. Случайный процесс присоединения, происходящий на каждой последующей стадии с равной вероятностью, приводит к образованию продукта, подчиняющегося нормальному (Гауссову) распределению. Случайный процесс, в котором реализуется параллельный механизм роста, приводит к образованию продукта, подчиняющегося логарифмически нормальному распределению (ЛНР). Как видно из рис. 5а–5г, для всех изученных медьсодержащих наносистем БСА/Cu⁰, (СП-I)/Cu⁰, (СП-II)/Cu⁰ и ПАМ/Cu⁰ формирование наночастиц меди описывается ЛНР. Размеры наночастиц меди уменьшаются в ряду: $D_{\text{ПЭМ}}^*(\text{БСА}/\text{Cu}^0) = D_{\text{ПЭМ}}^*((\text{СП-II})/\text{Cu}^0) = D_{\text{ПЭМ}}^*((\text{СП-I})/\text{Cu}^0) < D_{\text{ПЭМ}}^*(\text{ПАМ}/\text{Cu}^0)$.

Из рис. 6а–6г видно, что сформировавшиеся наночастицы Se⁰ имеют сферическую форму и дискретны по всей матрице ПС. Распределения наночастиц селена имеют унимодальный характер и подчиняются Гауссову закону (гистограммы на рис. 6а–6г), т.е. для селенсодержащих наносистем имеет место последовательный механизм формирования наночастиц селена. Наиболее вероятные размеры наночастиц селена изменялись от 12.5 (БСА/Cu⁰) до 35.0 нм (ПАМ/Cu⁰) (табл. 2). Аналогичная ситуация наблюдалась нами для селенсодержащих наносистем на основе других полимерных стабилизаторов различной природы (неионогенные полимеры (ПВП, ОЭЦ), катионный ПТМАЭМ и анионные (поли-2-акриламидо-2-метилпро-пансульфо-кислота и полиметакриловая кислота), полиэлектролиты) [29]: формировались сферические наноструктуры с размером наночастиц селена 12–30 нм. Важно отметить, что при использовании одного и того же ПС медьсодержащие наночастицы имеют меньшие значения размеров $D_{\text{ПЭМ}}^*$, чем селенсодержащие. Это обусловлено большей степенью гидрофобности наночастиц селена по сравнению с наночастицами меди. Размеры наночастиц селена уменьшаются в

ряду: $D_{\text{ПЭМ}}^*(\text{БСА}/\text{Se}^0) = D_{\text{ПЭМ}}^*((\text{СП-II})/\text{Se}^0) < D_{\text{ПЭМ}}^*((\text{СП-I})/\text{Se}^0) < D_{\text{ПЭМ}}^*(\text{ПАМ}/\text{Se}^0)$, что симбатно тенденции для медьсодержащих наносистем.

Важно отметить, что ряды по размерам наночастиц меди и селена ($D_{\text{ПЭМ}}^*$) не повторяют аналогичные ряды для медь- и селенсодержащих наноструктур ($D_{\text{АСМ}}^*$). Так, хорошо видно, что более компактные наноструктуры ПАМ/Cu⁰ и ПАМ/Se⁰ имеют более массивное ядро, чем наноструктуры, полученные на основе других изученных стабилизаторов (БСА, СП-I и СП-II).

Таким образом, регулирование размеров/морфологии наноструктур и типа стабилизации образующихся наночастиц может осуществляться путем варьирования природы полимерного стабилизатора и наночастицы. Это может найти применение при наноструктурировании полимерных материалов, используемых для биомедицинских приложений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы новые наносистемы на основе наночастиц меди и селена в нуль-валентном состоянии (Cu⁰ и Se⁰) и полимерных стабилизаторов различного химического строения и надмолекулярной организации: бычьего сывороточного альбумина (БСА), сополимера (СП-I) 2-деокси-2-метакриламидо-D-глюкозы (МАГ) с 2-диметиламиноэтилметакрилатом (ДМАЭМ), сополимера (СП-II) 4-акриломорфолина (АМ) с ДМАЭМ и гомополимера поли-4-акрилоилморфолина (ПАМ). Установлено, что восстановление в воде ионов биогенных элементов в присутствии этих полимерных стабилизаторов за счет достаточно хорошей экранировки позволяет получать сферические наноструктуры диаметром, не превышающим 300 нм. Наиболее вероятные размеры наночастиц не превышают 35 нм.

2. Показана возможность регулирования структурно-морфологических параметров наноструктур/наночастиц путем варьирования природы наночастицы и ПС. Установлено, что размеры сферических наноструктур/наночастиц в значительной мере определяются природой наночастиц: медьсодержащие наноструктуры/наночастицы имеют меньшие значения размеров ($D_{\text{АСМ}}^*$ и $D_{\text{ПЭМ}}^*$), чем селенсодержащие. Это обусловлено большей степенью гидрофобности наночастиц селена по сравнению с наночастицами меди. С другой стороны, размеры наноструктур $D_{\text{АСМ}}^*$ в значительной мере зависят и от химического строения и надмолекулярной организации полимерного стабилизатора и уменьшаются в ряду: $D_{\text{АСМ}}^*(\text{ПАМ}/\text{Cu}^0) < D_{\text{АСМ}}^*(\text{БСА}/\text{Cu}^0) < D_{\text{АСМ}}^*((\text{СП-II})/\text{Cu}^0) < D_{\text{АСМ}}^*$

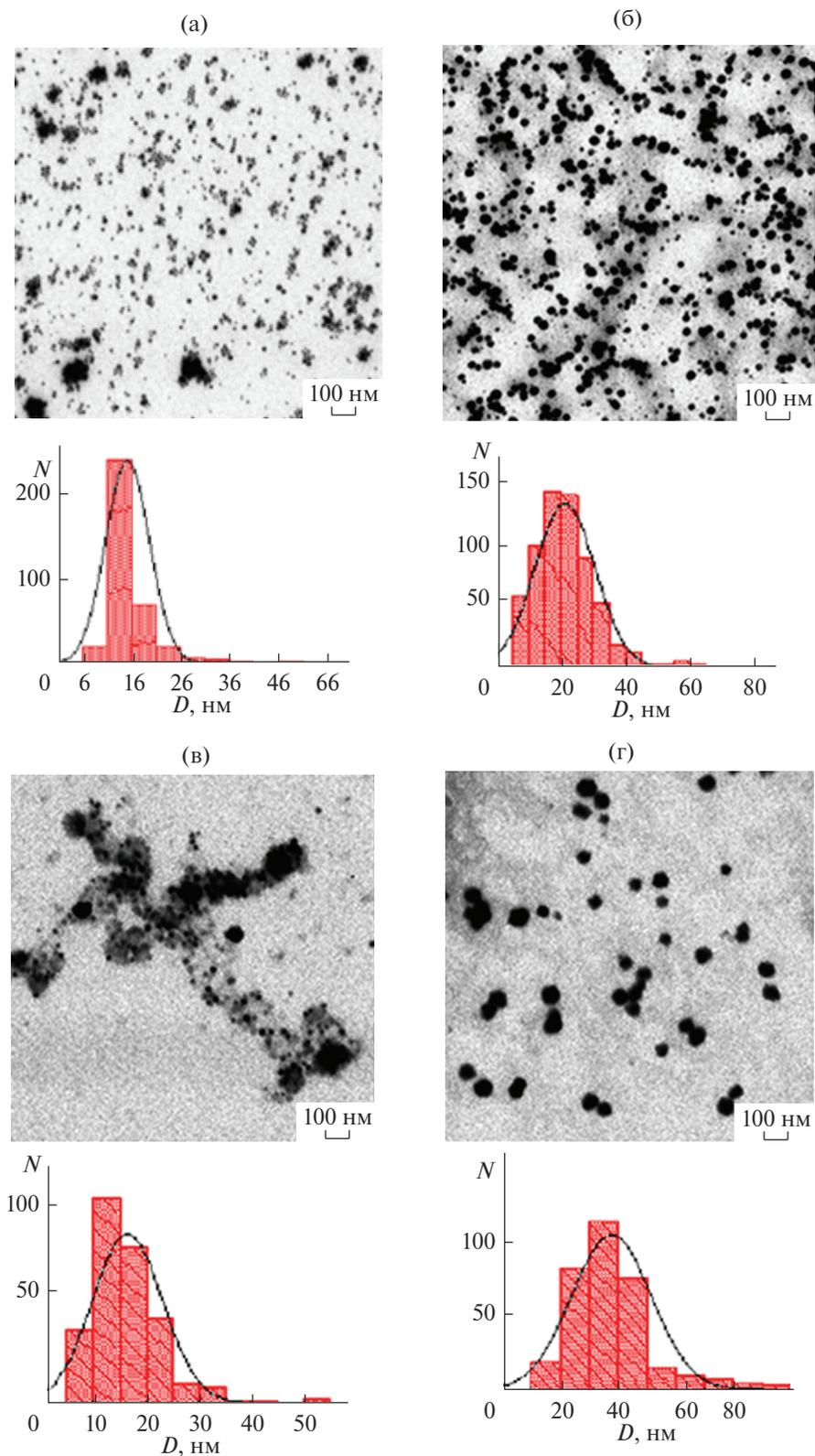


Рис. 6. Микрофотографии (данные ПЭМ) наносистем ПС/Se⁰ и соответствующие гистограммы распределения наночастиц селена в наносистемах: БСА/Se⁰ (а), (СП-I)/Se⁰ (б), (СП-II)/Se⁰ (в) и ПАМ/Se⁰ (г).

$((\text{СП-I})/\text{Cu}^0)$ и $D_{\text{АСМ}}^*$ (БСА/Se⁰) < $D_{\text{АСМ}}^*$ (ПАМ/Se⁰) < $D_{\text{АСМ}}^*$ ((СП-II)/Se⁰) < $D_{\text{АСМ}}^*$ ((СП-I)/Se⁰).

3. Расчеты показали, что построенные по экспериментальным данным унимодальные распределения наночастиц меди и селена подчиняются Логнормальному (параллельный механизм роста наночастиц) или Гауссову закону (последовательный механизм роста наночастиц) соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Borkow G., Gabbay J.* // Current Chemical Biology 2009. V. 3. P. 272. <https://doi.org/10.2174/2212796810903030272>
2. *Lansdown A.B.G., Sampson B., Rowe A.* // J. Anat. 1999. V. 195. P. 375. <https://doi.org/10.1046/j.1469-7580.1999.19530375.x>
3. *Shende S., Ingle A.P., Gade A., Rai M.* // World Journal of Microbiology and Biotechnology. 2015. V. 31. № 6. P. 865. <https://doi.org/10.1007/s11274-015-1840-3>
4. *Halevas E.G., Pantazaki A.A.* // Nanomed. Nanotechnol. J. 2018. V. 2. № 1. P. 119.
5. *Pawan K., Choudhary R., Pal A., Mony Ch., Adholeya A.* // J. Current Topics in Medicinal Chemistry. 2020. V. 20. № 1. P. 1009. <https://doi.org/10.2174/1568026620666200330160810>
6. *Cioffi N., Torsi L., Ditaranto N.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 12. P. 2417. <https://doi.org/10.1063/1.1794381>
7. *Abd-El salam K.A., Vasil'kov A.Y., Said-Galiev E.E. et al.* // Eur. J. Plant. Pathol. 2018. V. 151. P. 57. <https://doi.org/10.1007/s10658-017-1349-8>
8. *Mekahlia S., Buzid B.* // Physics Procedia. 2009. V. 2. P. 1045. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2009.11.061>
9. *Sukhanova T.E., Valueva S.V., Vylegzhanina M.E., Kutin A.A., Derylo-Marczewska A.* Morphology, Toxicity and bioactivity of selenium-containing nanostructures based on physiologically active polymer and proteins. Chapter 6, in "Selenium: Dietary Sources, Properties and Role in Human Health", Nova Science Publishers, Inc. New York, USA. 2015. Editor Wanda Morrison. ISBN: 978-1-63483-690-6.
10. *Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Алексеева П.Е., Суханова Т.Е.* // Журн. технической физики. 2018. Т. 88. № 9. С. 1290. <https://doi.org/10.21883/JTF.2018.09.46411.2585>
11. *Валуева С.В., Куппер А.И.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 4. С. 577. <https://doi.org/10.7868/S004445371704032X>
12. *Валуева С.В., Азизбекян С.Г., Кучинский М.П. и др.* // Журн. Нанотехника. 2012. № 4(32). С. 53.
13. *Valueva S.V., Vylegzhanina M.E., Kutin A.A. et al.* // J. of Sol-Gel Science and Technology. 2019. V. 92. № 2. P. 408. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05065-5>
14. *Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Митусова К.А., Безрукова М.А., Назарова О.В., Золотова Ю.И., Панарин Е.Ф.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 2. С. 15. <https://doi.org/10.31857/S1028096021020151>
15. *Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Боровикова Л.Н., Назарова О.В., Безрукова М.А., Золотова Ю.И., Панарин Е.Ф.* // Журнал физической химии. 2020. Т. 94. № 8. С. 1248. <https://doi.org/10.31857/S0044453720080294>
16. *Mayer A.B.R.* // Polym. Adv. Technol. 2001. V. 12. P. 96. [https://doi.org/10.1002/1099-1581\(200101/02\)12:1/2<96::AID-PAT943>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1099-1581(200101/02)12:1/2<96::AID-PAT943>3.0.CO;2-G)
17. *Тальрозе Р.В., Шандрюк Г.А., Мерекалов А.С., Шаталова А.М., Отмахова О.А.* // Высокомолекулярные соединения А. 2009. Т. 51. № 11. С. 1930. <https://doi.org/10.1134/S0965545X09110030>
18. *Литманович О.Е.* // Высокомолекулярные соединения С. 2008. Т. 50. № 7. С. 1370. ISSN: 2308-1147 eISSN: 2412-9860
19. *Kipper A.I., Savinov A.G., Valueva S.V. et al.* // Polym. Sci. Ser. B. 2003. V. 45. № 3. P. 100.
20. *Boursier T., Georges S., Mosquet M., Rinaldi D., D'Agosto F.* // Polym. Chem. 2016. V. 7. P. 917. <https://doi.org/10.1039/c5py01730k>
21. *Nazarova O.V., Anan'eva E.P., Zarubaev V.V. et al.* // Pharm. Chem. J. 2020. V. 53. P. 1076. <https://doi.org/10.1007/s11094-020-02125-x>
22. *Nazarova O.V., Leontyeva E.A., Nekrasova T.N. et al.* // J. Carbohydrate Chem. 2009. V. 28. № 1. P. 37. <https://doi.org/10.1080/07328300802638480>
23. *Золотова Ю.И., Назарова О.В., Некрасова Т.Н., Безрукова М.А., Мелентьев А.В., Добродумов А.В., Панарин Е.Ф.* // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 4. С. 554.
24. *AL-Thabaiti S.A., Obaid A.Y., Khan Z., Chen Z.* // Colloid Polym Sci. 2015. V. 293. P. 2543. <https://doi.org/10.1007/s00396-015-3633-5>
25. *Guzman A., Arroyo J., Verdea L., Rengifo J.* // Procedia Materials Science. 2015. V. 9. P. 298. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.038>
26. *Saranyaadevi K., Subha V.* // Int. J. ChemTech. 2014. V. 6. № 10. P. 4533. ISSN: 0974-4290.
27. *Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 6. С. 1066. <http://elibrary.ru/item.asp?id=15109873>
28. *Оленин А.Ю.* Механизмы формирования металлических наночастиц // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 5–6. С. 53. ISSN: 1992-7223 eISSN: 1993-4068.
29. *Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Суханова Т.Е., Лаврентьев В.К., Волков А.Я.* // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 25. № 7. С. 13. <http://butlerov.com/bh-2011/>

Structure and Morphology of Copper- and Selenium-Containing Nanosystems Based on Water-Soluble Polymer Stabilizers of Variable Nature

S. V. Valueva¹, *, M. E. Vylegzhanina¹, K. A. Mitusova¹, O. V. Nazarova¹,
Yu. I. Zolotova¹, and E. F. Panarin¹

¹*Institute of High-Molecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation,
St. Petersburg, 199004 Russia*

**e-mail: svalu67@mail.ru*

A comparative study of new synthesized copper – and selenium-containing nanosystems based on a wide range of water-soluble polymeric stabilizers was carried out using atomic force and transmission electron microscopy. Bovine serum albumin, poly-4-acryloylmorpholine, water-soluble statistical copolymers of 2-deoxy-2-methacrylamido-D-glucose or 4-acryloylmorpholine with 2-dimethylaminoethylmethacrylate) were used as polymer stabilizers. The influence of the stabilizer and nanoparticle nature on the structural and morphological characteristics of nanostructures/nanoparticles and on the mechanism of their formation was revealed using copper-and selenium-containing nanosystems as an example. It was found that in the aqueous solution of the studied nanosystems, mainly spherical nanostructures/nanoparticles are being formed, the size of which is largely determined by the nature of the nanoparticles: copper-containing nanostructures/nanoparticles have smaller size values than selenium-containing ones.

Keywords: atomic force and transmission electron microscopy, structure, morphology, copper and selenium nanoparticles, water-soluble polymers stabilizers, nanostructures.

УДК 53.08:538.9

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ИОННЫХ ТРЕКОВ В УВСО НА СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПРОВОДОВ

© 2022 г. Е. И. Суворова^{а, *}, П. Н. Дегтяренко^б, А. В. Овчаров^с, А. Л. Васильев^{а, с}

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

^бОбъединенный институт высоких температур РАН, Москва, 125412 Россия

^сНИЦ “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

*e-mail: suvorova@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 14.05.2021 г.

После доработки 17.06.2021 г.

Принята к публикации 28.06.2021 г.

Представлены результаты исследования структуры радиационных дефектов – треков, созданных при облучении слоя $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ толщиной 1 мкм в композитных лентах ионами Хе и Кг с энергией в интервале от 0.1 до 0.8 МэВ/нуклон. Показано, что облучение $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ ионами разной энергии приводит к созданию непрерывных (самая высокая энергия ионов) и прерывистых ионных треков (созданы ионами с промежуточными значениями энергии) с аморфной структурой. Плотность материала внутри трека почти в два раза ниже, чем плотность необлученного кристалла $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$. Показано, что фрагменты прерывистых треков с формой, близкой к сферической, и диаметром порядка 5 нм наиболее эффективны для закрепления магнитных потоков и способствуют повышению плотности критического тока в магнитных полях с индукцией до 9 Тл в интервале температур от 4.2 до 77 К.

Ключевые слова: высокотемпературные сверхпроводники, критический ток, облучение, тяжелые энергетические ионы, радиационный дефект, трек, структура, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская энергодисперсионная спектрометрия.

DOI: 10.31857/S1028096022020170

ВВЕДЕНИЕ

Фундаментальным свойством, которое делает сверхпроводники привлекательными для применения, является способность переносить ток без потерь. Отсутствие диссипации энергии обусловлено плотностями тока ниже критического значения J_c , что соответствует критическому току I_c для провода с определенным поперечным сечением. Одним из основных свойств, определяющих способность проводника с покрытием переносить ток, является закрепление магнитного потока [1]. Величина критического тока зависит от приложенного магнитного поля. При низких значениях индукции магнитного поля вихри находятся далеко друг от друга, что минимизирует их взаимодействия. В режиме “закрепления одного вихря” критический ток J_c не зависит от величины индукции магнитного поля. С ее увеличением вихревые взаимодействия увеличиваются, а J_c уменьшается. С повышением напряженности внешнего магнитного поля размеры каждого вихря и поток магнитного поля, который они проводят, не увеличиваются, но возрастает их количество и

уменьшается расстояние между ними. Для достижения высоких критических токов вихри должны быть закреплены в объеме сверхпроводников II рода на дефектах – центрах пиннинга – которые уменьшают энергию вихря. Чтобы получить максимальный ток J_c , необходимо создать оптимальные условия закрепления вихрей. Сила закрепления вихрей на дефектах зависит от их состава, размера и формы. Наиболее эффективными считаются дефекты, имеющие нанометровый размер, сравнимый с длиной когерентности.

Перечислим следующие типы дефектов, которые могут выступать в качестве центров закрепления: выделения вторичных фаз, двойниковые и межзеренные границы, дислокации, планарные, точечные примесные дефекты, дефекты, образованные при облучении заряженными частицами (треки).

Создание радиационных дефектов является наиболее контролируемым процессом по сравнению с легированием. Однако несмотря на преимущества (заданные размеры дефектов, однородное распределение по объему), до сих пор считается, что

облучение тяжелыми ионами представляет собой дорогостоящий и энергозатратный метод. Способам создания и исследованиям высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) с искусственными центрами пиннинга посвящены сотни работ, поэтому отметим здесь несколько обзоров на эту тему [2–4].

В настоящей работе мы изучаем, как дефекты, созданные при облучении тяжелыми ионами Kг и Хе с энергией меньше 1 МэВ/нуклон, влияют на транспортные свойства нанокompозитных проводников на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (YBCO).

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Композитные ленты шириной 12 мм со слоистой структурой, представляющей собой последовательность 2 мкм Ag/1 мкм YBCO/200 нм буфер $\text{LaMnO}_3\text{--MgO--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ /100 мкм хастеллой (SuperPower®) облучали при комнатной температуре потоком ионов Kг и Хе порядка $2 \times 10^8 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при комнатной температуре в циклотроне ИЦ-100 в лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Доза облучения составляла $(1\text{--}5) \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, а энергия ионов Хе – 167, 77 и 46 МэВ, ионов Kг – 107, 45 и 23 МэВ. После прохождения 2 мкм покрывающей пленки Ag энергия ионов, падающих на поверхность следующего слоя YBCO, уменьшалась до значений 107, 34 и 17 МэВ для Хе, а для ионов Kг энергия составляла 62, 16 и 6 МэВ соответственно, что было рассчитано с использованием кода SRIM2013 [5]. В дальнейшем при обозначении энергии ионов будем использовать значения, вычисленные после прохождения ионами пленки Ag.

Измерения критической плотности тока в приложенном перпендикулярно плоской поверхности ленты (вдоль оси *c* YBCO) магнитном поле с индукцией в интервале 1–8 Тл и при различных температурах (4,2, 20, 35, 50, 65 и 77 К) были выполнены с использованием системы PPMS, Quantum Design Inc. Критическую плотность тока J_c определяли с помощью петель гистерезиса намагниченности с применением модифицированной модели Бина, учитывающей анизотропию критического тока в YBCO [6]. Температуру T_c перехода в сверхпроводящее состояние оценивали из температурной зависимости остаточного магнитного момента.

Структуру исходных и облученных образцов исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в тонких (менее 100 нм) образцах, вырезанных сфокусированным ионным пучком в микроскопе FEI Helios Nanolab 600i. ПЭМ, электронодифракционное исследование и химический микроанализ проводили в микроскопе FEI Tecnai Osiris с ускоряющим напряжением 200 кВ. Обработку и анализ ПЭМ-изображений с высоким разрешением (ВРЭМ) и

картин электронной дифракции осуществляли с помощью программы DigitalMicrograph (Gatan). Программу JEMS [7] использовали для интерпретации электронограмм и преобразований Фурье ВРЭМ-изображений. Химический микроанализ выполняли в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, количественные данные получены с использованием программы ESPRIT (Bruker).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Высокоэнергетические ионы, проходя пленку сверхпроводника YBCO в композите, создают колончатые дефекты диаметром несколько нанометров – треки. Вычисления с помощью SRIM2013 показали, что ионы разной энергии проходили сквозь слой YBCO толщиной 1 мкм с передачей основной доли энергии электронам, т.е. интенсивность передачи энергии электронной системе, по крайней мере, на порядок (даже в случае ионов Kг с энергией 6 МэВ) превышала передачу энергии ядрам. Повышение температуры в локальных областях YBCO до температуры плавления приводит к образованию аморфных областей и является критерием образования трека и его видимости на ПЭМ-изображениях. Тормозная способность вещества характеризуется величиной удельных потерь энергии dE/dx падающих ионов. Показано, что пороговой энергией для создания аморфного дефекта в YBCO, видимого на ПЭМ-изображениях, была величина dE/dx в интервале 4.7–4.8 кэВ/нм [8].

Электронная микроскопия структуры треков в облученных образцах

В зависимости от энергии ионов трек может быть непрерывным или прерывистым. Непрерывные (или почти непрерывные) треки были получены в пленке YBCO только после прохождения ионов Хе с энергией 101 МэВ при пороге тормозной энергии ионов не менее 25 кэВ/нм. На рис. 1 показаны ПЭМ-изображения поперечного сечения и ВРЭМ в плоскости композитной ленты. Треки диаметром ≈ 5 нм имеют аморфную структуру. ВРЭМ-изображение и его фурье-преобразование получены вдоль направления [001] YBCO. Радиационные дефекты, имеющие форму, близкую к сферической, и расположенные вдоль траекторий ионов Хе, входящих в YBCO с энергией 17 МэВ, показаны на рис. 2а. Следует отметить, что сферические дефекты, создаваемые низкоэнергетическими ионами, могут быть выявлены только в тонких ПЭМ-образцах. Необходимо учитывать, что расстояния между треками находятся в интервале 10–100 нм, а средние расстояния составляют около 40 нм для образцов с

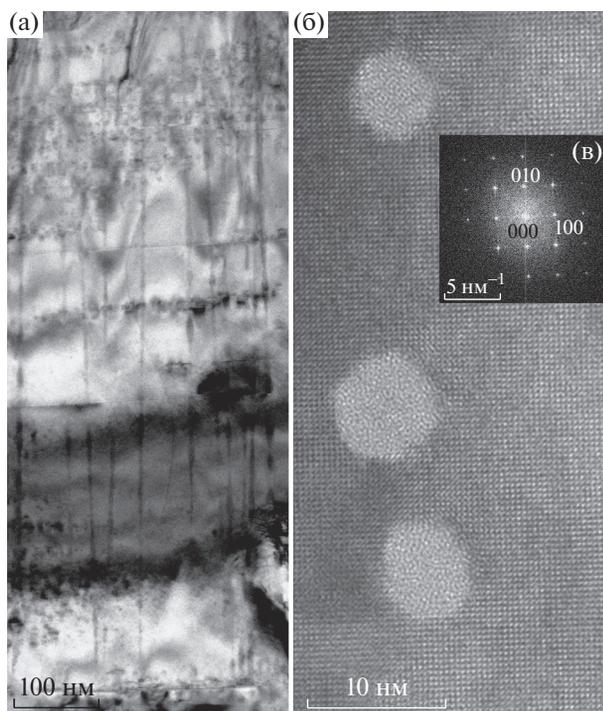


Рис. 1. Слой YBCO: а – поперечное сечение с почти непрерывными треками после облучения ионами Хе с энергией 101 МэВ; б – ВРЭМ-изображение в плоскости композитной ленты с треками с аморфной структурой; в – фурье-преобразование ВРЭМ-изображения вдоль направления [001].

дозой облучения $1 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ и 20–25 нм при дозе облучения $5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Поэтому для установления истинных размеров треков толщина образца – поперечное сечения при исследовании методом ПЭМ – не должна превышать 25 нм. Если образец имеет большую толщину, то изображения треков налагаются друг на друга. ВРЭМ-изображения со сформированным фазовым контрастом более пригодны для количественных оценок. Радиационные дефекты, являющиеся фрагментами прерывистых треков, показанные на ВРЭМ-изображении в плане (рис. 2б), имеют разупорядоченную (аморфную) структуру. Однако дефекты слева в центре и внизу демонстрируют атомные плоскости, которые принадлежат матричному кристаллу YBCO и располагаются внизу и/или сверху фрагмента прерывистого трека иона. Дефект утоплен внутри матричного кристалла, а присутствие атомных плоскостей на ВРЭМ-изображении не свидетельствует о рекристаллизации. В [9] сделано предположение, что подобные дефекты могут быть либо пустотами, заполненными газом, либо разупорядоченными областями с более низкой, чем матричный кристалл, плотностью. Чтобы это подтвердить, было проведено моделирование ВРЭМ-изображений с заданными электрооптическими параметрами и извест-

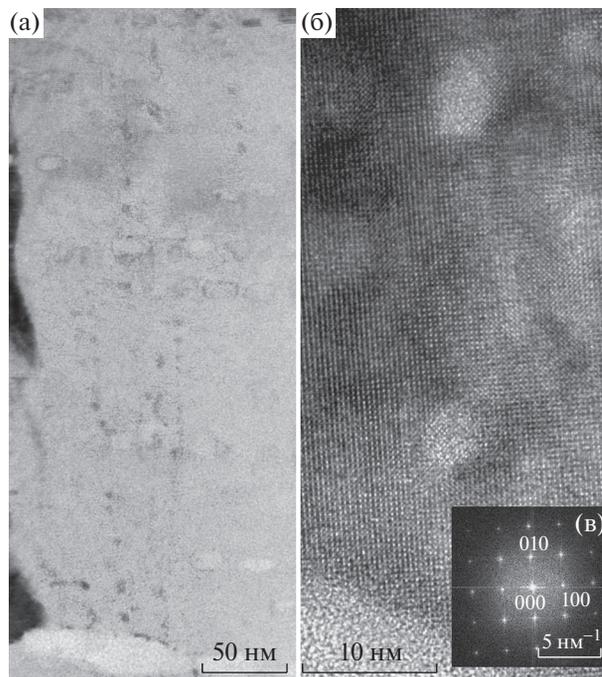


Рис. 2. Слой YBCO: а – поперечное сечение с прерывистыми треками после облучения ионами Хе с энергией 17 МэВ; б – ВРЭМ-изображение в плоскости композитной ленты с треками с аморфной структурой (видны атомные плоскости, принадлежащие матричному кристаллу YBCO и ограничивающие дефект сверху и/или снизу); в – Фурье-преобразование ВРЭМ-изображения вдоль направления [001].

ными свойствами образца (толщиной, ориентацией относительно пучка, наклоном). Сравнение моделированных изображений необлученного кристалла и радиационного дефекта с атомными плоскостями показало значительное уменьшение толщины образца в области дефекта, что может являться результатом уменьшения плотности.

С помощью рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии было установлено, что плотность материала внутри трека понижена примерно в два раза. СПЭМ-изображение радиационных дефектов и распределения химических элементов Y, Ba, Cu, O и примеси Sm вдоль указанных направлений сканирования 1 и 2 представлены на рис. 3. Для проведения количественного анализа сравнивали интенсивность характеристических пиков от дефектных областей и неповрежденного кристалла. Количество всех элементов в треках ниже, чем в матрице. Отмечено, что концентрация Y уменьшается в меньшей степени, чем Ba и Cu. Понижение интенсивности, скорректированной на существующий фон в спектрах, прямо связано с уменьшением плотности материала внутри дефекта, которая оценивается примерно, как 3.6 г/см^3 , плотность необлученного материала YBCO составляет 6.3 г/см^3 .

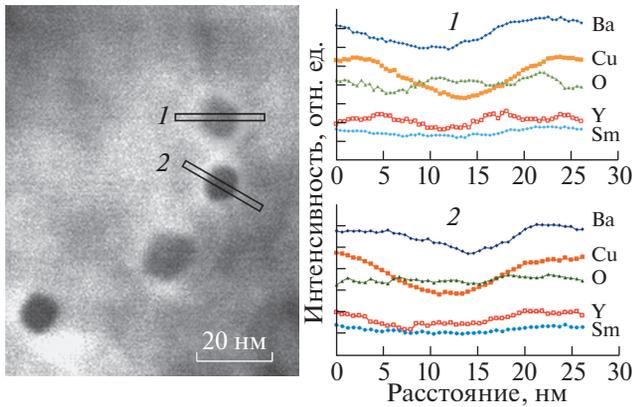


Рис. 3. Темнопольное СПЭМ-изображение с радиационными дефектами и распределение элементов Y, Ba, Cu, O и Sm вдоль направлений сканирования 1 и 2 через дефектные области.

Оценку плотности проводили внутри треков, занимающих всю толщину образца.

Измерения силы пиннинга и критического тока в магнитном поле

Для повышения плотности критического тока в YBCO необходимо было выбрать оптимальную дозу облучения материала. Слишком большие дозы, превышающие 10^{12} см^{-2} , приводят к объединению радиационных дефектов, потере сверхпроводящего объема и, соответственно, к деградации транспортных свойств и понижению температуры T_c перехода в сверхпроводящее состояние (рис. 4). В экспериментах использовали дозы в интервале $(1-5) \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

Общепринято считать лучшими центрами закрепления магнитных линий такие дефекты, которые обеспечивают наибольший потенциал пиннинга U_{rip} . В случае ионных треков в ВТСП наибольшим потенциалом должны обладать длинные, проходящие через всю пленку YBCO цилиндрические дефекты, причем потенциал такого дефекта также растет с увеличением его диаметра [10–12].

Основная формула, выражающая потенциал пиннинга модельного цилиндрического дефекта U_0 через его радиус r_0 , имеет вид:

$$U_0 \approx \frac{1}{2} \epsilon_0 \ln \left[1 + \frac{r_0}{(\sqrt{2} \xi_{ab})^2} \right],$$

где $\epsilon_0 = (\phi_0/4\pi\lambda_{ab})^2$, $\lambda_{ab} \approx 150 \text{ нм}$ – длина проникновения в YBCO в плоскости ab , $\xi_{ab} \approx 2 \text{ нм}$ – длина когерентности YBCO в плоскости ab , $\phi_0 = \hbar c/2e$ – единичный квантовый поток (флюксонид). Величина критического тока будет пропорциональна силе пиннинга:

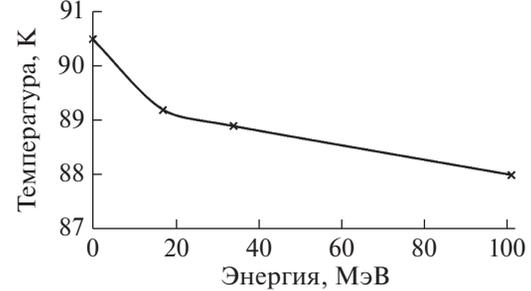
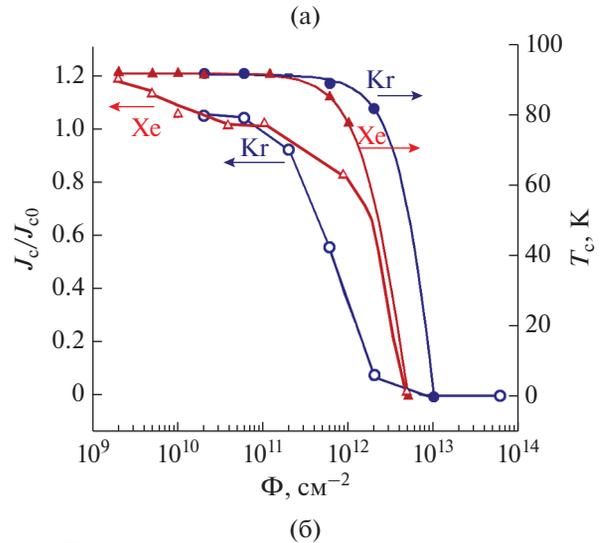


Рис. 4. Зависимость отношения плотности критического тока J_c тока образцов, облученных ионами Kr (62 МэВ) и Xe (101 МэВ), к J_{c0} в исходных образцах от дозы облучения Φ (а). Падение температуры перехода с увеличением энергии ионов Xe (доза $\approx 10^{11} \text{ см}^{-2}$) (б).

$$J_c(0) \approx \frac{cU_0}{\phi_0 \xi_{ab}} \quad (T = 0).$$

Формула значительно усложняется, если учитываются температурные флуктуации при ненулевой температуре, взаимодействия магнитных потоков, находящихся на разных расстояниях друг от друга и закрепленных на разных дефектах. Однако, как утверждается в [13, 14], использование дефектов-треков большого диаметра, в пределе стремящегося к размеру всей ВТСП-области, для достижения высокого критического тока J_c приводит к нулевому току. Центр пиннинга большого размера закрепляет только один флюксонид, что становится бесполезным при приложенных высоких магнитных полях, когда необходимо заменить самый сильный потенциал пиннинга на большое количество центров. Поэтому применение такой формулы оправданно, если размер дефекта сравним с длиной когерентности. Таким образом, ионные треки, имеющие диаметр порядка 5 нм, являются подходящими центрами пиннинга.

Далее встает вопрос о том, какова должна быть длина этих треков. Теоретический анализ и моделирование в основном рассматривали эту проблему через учет взаимодействия магнитных потоков при закреплении на дефектах разной природы и конфигурации [15, 16]. С одной стороны, основной задачей настоящей работы было получение надежных экспериментальных данных, которые могли бы подтвердить положения о том, что многочисленные маленькие центры пиннинга могут быть более эффективными по сравнению с треками большой длины и проходящими через весь слой YBCO в композитной ленте. С другой стороны, снижение затрат при облучении высокоэнергетическими ионами с возможностью повышения производительности повышает шансы на коммерческий успех. Такой потенциал может быть реализован, если используются ионы более низкой энергии, а облучение будет включено в технологическую цепочку до покрытия ВТСП слоев защитными пленками серебра и меди при производстве сверхпроводящих кабелей.

На рис. 5 показано изменение критической плотности тока J_c и силы пиннинга F_p при температурах 4.2, 20, 35, 50, 65 и 77 К в зависимости от индукции магнитного поля B для образцов, облученных ионами Хе с энергией 17, 34 и 101 МэВ. Как и ожидалось, наибольшие значения J_c получены при самой низкой температуре 4.2 К для всех образцов и приложенных магнитных полей с индукцией до 9 Тл.

Наибольшие значения F_p и J_c выявлены для YBCO, облученного ионами Хе с энергией 17 МэВ (≈ 0.13 МэВ/нуклон). По сравнению с исходным образцом F_p и J_c в облученном YBCO увеличиваются почти в два раза в поле с индукцией 8 Тл при всех температурах (рис. 5б, 5е). Примерно 27%-ное увеличение силы пиннинга в образце, облученном ионами Хе с энергией 101 МэВ, в поле с индукцией 8 Тл при температуре жидкого гелия приводит к такому же росту плотности критического тока (рис. 5г, 5з). Температурные флуктуации снижают эффект от создания почти непрерывных треков до 5% при 77 К. Такое же увеличение критического тока и силы пиннинга наблюдалось в YBCO после облучения ионами Кг с энергией 62 МэВ (0.75 МэВ/нуклон) при температуре 77 К в отсутствие приложенного магнитного поля.

Несколько неожиданные результаты были получены для YBCO, облученного ионами Хе с энергией 34 МэВ. Несмотря на некоторое увеличение F_p при всех температурах измерения и во всех магнитных полях, J_c не только не увеличи-

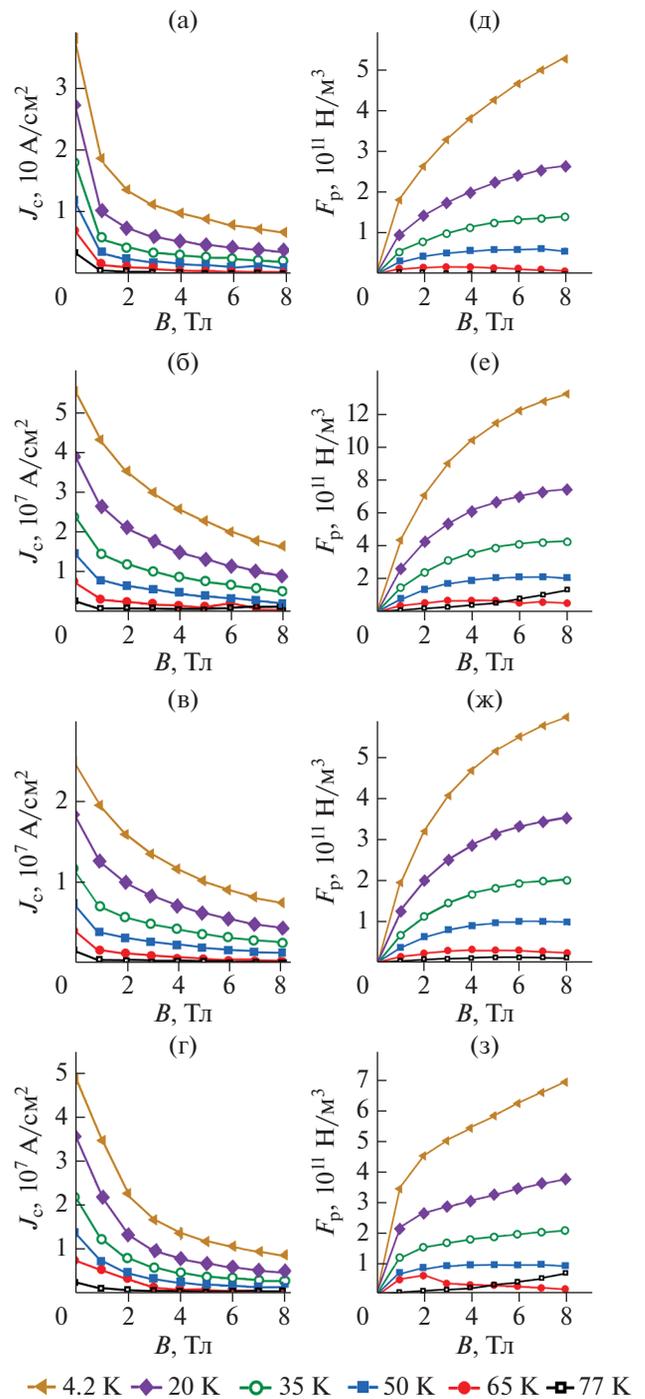


Рис. 5. Зависимость плотности критического тока J_c (а–г) и силы пиннинга (д–з) от индукции магнитного поля B при температурах 4.2, 20, 35, 50, 65 и 77 К для исходного образца (а, д) и образцов, облученных ионами Хе с энергией 17 (б, е), 34 (в, ж) и 101 МэВ (г, з).

лась, на даже несколько уменьшилась (рис. 5в, 5ж). В этом случае центрами пиннинга служили эллипсоидальные фрагменты длиной до 20 нм, в то время как прерывистые треки, созданные ионами Хе с энергией 17 МэВ, включали в себя

ряды многочисленных, почти сферических фрагментов диаметром 5 нм. Таким образом, потенциал пиннинга, пропорциональный размерам дефектов, не обязательно приводит к самому высокому току, что подтверждает положения, выдвинутые в [13, 14]. Флюксоиды могут быть эффективно закреплены на фрагментах прерывистых треков. В конечном счете это наблюдение говорит о том, что нет необходимости использовать ионы высокой энергии для получения повышенной критической плотности тока в умеренных магнитных полях. По оценкам, объем несверхпроводящего материала в YBCO после облучения ионами не превосходит 4% от всего объема [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ПЭМ исследована структура радиационных дефектов – треков, созданных при облучении ионами Хе и Кг с энергией в интервале от 0.1 до 0.8 МэВ/нуклон. Показано, что пороговой энергией для создания аморфного дефекта в YBCO, видимого на ПЭМ-изображениях, является $dE/dx \approx 4.7\text{--}4.8$ кэВ/нм. Это значение тормозной энергии минимально для образования прерывистых треков, визуализируемых в микроскопе. Непрерывные (или почти непрерывные) треки в YBCO выявлены после облучения ионами Хе с номинальной энергией ≈ 101 МэВ и $dE/dx \approx 25$ кэВ/нм.

В результате измерений плотности критического тока J_c и силы пиннинга F_p наибольшие значения выявлены для YBCO, облученного ионами Хе с энергией 17 МэВ (0.13 МэВ/нуклон). По сравнению с исходным образцом F_p и J_c в облученном YBCO они увеличиваются почти в два раза в поле с индукцией 8 Тл при всех температурах (4.2–77 К). Центрами пиннинга в этом случае служат многочисленные, почти сферические фрагменты диаметром порядка 5 нм, составляющие прерывистые треки в YBCO.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Авторы благодарят Скуратова В.А. и сотрудников лаборатории ядерных реакций за приготовление облученных образцов и Троицкого А.В. за проведение измерений критического тока в зависимости от дозы облучения.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brandt E.H.* // Rep. Progress Phys. 1995. V. 58. P. 1465. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/58/11/003>
2. *Foltyn S.R., Civale L., MacManus-Driscoll J.L., Jia Q.X., Maiorov B., Wang H., Maley M.* // Nature Mater. V. 2007. V. 6. P. 631. <https://doi.org/10.1038/nmat1989>
3. *Miura M., Maiorov B., Baily S.A., Haberkorn N., Willis J.O., Marken K., Izumi T., Shiohara Y., Civale L.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 184519. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.184519>
4. *Obradors X., Puig T., Palau A., Pomar A., Sandiumenge F., Mele P., Matsumoto K.* // Nanostructured Superconductors with Efficient Vortex Pinning / Ed. Andrews D.L. et al. Elsevier: Academic Press, 2011. P. 303. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374396-1.00112-4>
5. *Ziegler J.F., Biersack J.P.* SRIM. 2013. <http://www.srim.org/SRIM/SRIMLEGL.htm>
6. *Gyorgy E.M., van Dover R.B., Jackson, K.A., Schneemeyer L.F., Waszczak J.V.* // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. P. 283. <https://doi.org/10.1063/1.102387>
7. *Stadelmann P.* JEMS: Java Electron Microscopy. 2021. <https://www.jems-swiss.ch/>
8. *Suvorova E.I., Uvarov O.V., Ovcharov A.V., Karateev I.A., Vasiliev A.L., Skuratov V.A., Buffat P.A.* // Phil. Mag. 2018. V. 98. P. 3127. <https://doi.org/10.1080/14786435.2018.1521013>
9. *Suvorova E.I., Cantoni M., Buffat P.A., Didyk A. Yu., Antonova L.Kh., Troitskii A.V., Mikhailova G.N.* // Acta Mater. 2014. V. 75. P. 71. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.04.042>
10. *Nelson D.R., Vinokur V.M.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 13060. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.13060>
11. *Hébert S., Hardy V., Hervieu M., Villard G., Simon Ch., Provost J.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1998. V. 146. P. 545. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(98\)00493-5](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(98)00493-5)
12. *Fuchs G., Studer F., Balanzat B., Groult D., Toulemonde M., Jousset J.* // Europhys. Lett. 1987. V. 3. P. 321. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/3/3/012>
13. *Weinstein R., Gandini A., Sawh R.-P., Parks D., Mayes B.* // Physica C. 2003. V. 387. P. 391. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(02\)02361-4](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(02)02361-4)
14. *Weinstein R., Sawh R.-P., Parks D., Mayes B.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2012. V. 272. P. 284. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.01.084>
15. *Ларкин А.И., Овчинников Ю.Н.* // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. С. 1221.
16. *Matsumoto K., Mele P.* // Supercond. Sci. Technol. 2010. V. 23. P. 014001. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/23/1/014001>
17. *Suvorova E.I., Degtyarenko P.N., Karateev I.A., Ovcharov A.V., Vasiliev A.L., Skuratov V.A., Buffat P.A.* // Appl. Phys. 2019. V. 126. P. 145106. <https://doi.org/10.1063/1.5120894>

Influence of the Structure of Ion Tracks in YBCO on the Superconducting Properties of Composite Wires

E. I. Suvorova^{1, *}, P. N. Degtyarenko², A. V. Ovcharov³, and A. L. Vasiliev^{1, 3}

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

²*Joint Institute for High Temperatures of Russian Academy of Sciences, Moscow, 125412 Russia*

³*National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia*

**e-mail: suvorova@crys.ras.ru*

The structure of radiation defects – tracks created by irradiating a 1 μm thick $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ layer in composite tapes with Xe and Kr ions with energies in the range 0.1–0.8 MeV/nucleon – is investigated. It is shown that the irradiation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ with ions of different energies leads to the creation of continuous (highest ion energies) and discontinuous ion tracks (created by ions with intermediate energies) with an amorphous structure. The density of the material inside the track is almost two times lower than the density of the unirradiated $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ crystal. It is shown that fragments of discontinuous tracks with almost spherical shape and diameter of about 5 nm are most effective for fixing magnetic fluxes and contribute to an increase in the critical current density in magnetic fields with an induction up to 9 T in the temperature range 4.2–77 K.

Keywords: high-temperature superconductors, critical current, irradiation, heavy high energy ions, radiation defect, track, structure, transmission electron microscopy, X-ray energy dispersion spectrometry.

УДК 538.915

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ОПТИЧЕСКОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКИ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

© 2022 г. А. Д. Шовкун^а, * А. Ф. Шевчун^а, Д. В. Шовкун^а, Н. В. Барковский^а

^аИнститут физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: afsharov@gmail.com

Поступила в редакцию 31.05.2021 г.

После доработки 22.06.2021 г.

Принята к публикации 30.06.2021 г.

Степень достоверности фундаментальных исследований сверхпроводимости зависит от качества исследуемых материалов. Метод оптической зонной плавки позволяет получить высококачественные монокристаллы без посторонних примесей, что бывает затруднительно сделать при использовании других технологий. В работе описана процедура роста монокристаллов нескольких семейств сверхпроводников – висмутовых высокотемпературных сверхпроводников $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$, и сверхпроводника с предполагаемой p -симметрией сверхпроводящего параметра порядка Sr_2RuO_4 . Обсуждаются поисковые условия синтеза методом оптической зонной плавки иттриевых высокотемпературных сверхпроводников $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, которые не привели к образованию монокристаллов. Процедура получения монокристаллов включает несколько шагов. Первый шаг – отжиг смеси порошков необходимых оксидов и карбонатов, взятых в определенных пропорциях, при температурах до 850°C . Проходит твердофазная реакция, ведущая к образованию нужного поликристаллического сложного оксида, из которого с помощью гидравлического пресса получают стержни длиной порядка 5–10 см. Второй шаг – отжиг стержней на воздухе при температуре до 940°C и по необходимости плавление на установке оптической зонной плавки с помощью ламп номинальной мощностью 500 Вт при регулируемой мощности от 20 до 95% со скоростью протягивания 20–30 мм/ч. Третий шаг – непосредственно рост монокристалла при мощности от 20 до 95% со скоростью 0.1–20 мм/ч. В результате получается шихта, которая при раскалывании рассыпается на монокристаллы размером до нескольких миллиметров. Проведены измерения температурной зависимости динамической магнитной восприимчивости синтезированных монокристаллов на частоте 100 кГц, которые позволили определить температуру сверхпроводящего перехода и его ширину.

Ключевые слова: ростовая машина, оптическая зонная плавка, синтез, рост кристалла, монокристалл, сверхпроводимость, высокотемпературные сверхпроводники, p -симметрия параметра порядка, динамическая магнитная восприимчивость.

DOI: 10.31857/S1028096022020133

ВВЕДЕНИЕ

Особенностью высокотемпературных сверхпроводников является малая длина когерентности ξ_0 , характеризующая размер куперовских пар. Это напрямую обусловлено высокой температурой сверхпроводящего перехода T_c , поскольку длина когерентности обратна пропорциональна T_c . В купратных высокотемпературных сверхпроводниках с $T_c \approx 100$ К длина когерентности порядка 10 нм, что сравнимо с размером элементарной ячейки сверхпроводника. Сверхпроводящие свойства материалов очень чувствительны к дефектам кристалла с размерами порядка ξ_0 , т.е. в случае высокотемпературных сверхпроводников сравнимыми с размерами элементарной ячейки. Поэтому при экспериментальном исследовании физи-

ческих свойств высокотемпературных сверхпроводящих материалов крайне важным оказывается их однородность на атомарных размерах. Это накладывает повышенные требования к качеству исследуемых кристаллов.

Среди методов, позволяющих вырастить совершенные образцы, выделяется метод бестигельной оптической зонной плавки, с использованием которого можно получить высококачественные монокристаллы без посторонних примесей, что бывает затруднительно сделать при использовании других технологий. С его помощью в основном выращивают различные оксидные системы [1–6]. В настоящей работе описано не только получение хорошо известных веществ – чистых висмутовых высокотемпературных сверхпроводников $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$,

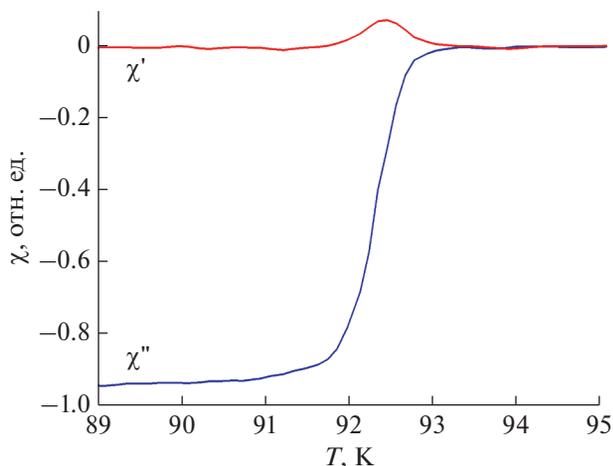


Рис. 1. Температурная зависимость действительной (χ') и мнимой (χ'') компонент динамической магнитной восприимчивости монокристалла $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ на частоте $f = 100$ кГц.

но и предпринята попытка расширить границы применимости метода для выращивания висмутовых высокотемпературных сверхпроводников, допированных лантаном: $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$. Также подробно описан синтез экзотического сверхпроводника Sr_2RuO_4 с предполагаемой p -симметрией сверхпроводящего параметра порядка. Ограничения метода продемонстрированы при синтезе иттриевых высокотемпературных сверхпроводников.

ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для выращивания монокристаллов методом оптической зонной плавки используется ростовая машина FZ-T-4000-N-VI-VPO-PC. На этой установке нагрев материала осуществляется четырьмя сменными галогеновыми лампами мощностью от 150 до 1000 Вт. В рабочей зоне находятся два спрессованных стержня из нужного материала, расположенных на одной оси один над другим. Нижний стержень называется затравочным, на нем начинается рост кристалла, верхний — питающим, его вещество кристаллизуется. Стержни находятся внутри герметичной кварцевой трубы. Такая конструкция позволяет проводить рост кристаллов на воздухе, в атмосфере аргона, кислорода или в вакууме (порядка 10^{-3} атм.). В рабочем режиме стержни вращаются в противоположных направлениях со скоростью около 375 об./мин. Свет ламп фокусируется на концах стержней, они плавятся, и между ними образуется жидкая перемычка. Перемещая платформу с лампами вдоль стержней, меняют зону плавления и кристаллизации. Процесс роста контролируют с помощью, направленной в рабочую зону видеокамеры.

Устойчивого роста кристалла достигают путем оптимизации ряда параметров: мощности ламп, скорости вращения стержней, положения верхнего стержня относительно нижнего, скорости движения платформы с лампами.

С помощью изготовленной экспериментальной установки [7] на частоте 100 кГц были проведены измерения температурной зависимости динамической магнитной восприимчивости синтезированных материалов, что позволило определить параметры сверхпроводящего перехода.

СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Процедура получения монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) с $T_c = 92$ К хорошо известна [8, 9]. Для синтеза используют порошки CaCO_3 , SrCO_3 , CuO с чистотой не хуже 99.99% и Bi_2O_3 с чистотой не хуже 99.75%. Эти вещества смешивают с переизбытком Bi так, что итоговый состав достаточен для $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Смесь дополнительно перетирают в агатовой ступке до выравнивания цвета, после чего ее отжигают в печи при температуре до 860°C . В процессе отжига идет твердофазная реакция, приводящая к образованию сложного поликристаллического оксида черного цвета. Из синтезированного порошка с помощью гидравлического пресса получают цилиндрические стержни диаметром 7 мм и длиной до 10 см. Далее стержни дополнительно отжигают на воздухе при температуре до 850°C , а потом проплавляют на установке оптической зонной плавки для увеличения плотности, прочности и гомогенности состава. Плавление ведут с помощью четырех ламп номинальной мощностью 500 Вт при мощности около 25% со скоростью протягивания от 20 до 30 мм/ч на воздухе. Также проводили плавление в атмосфере O_2 , но изменений по сравнению с воздухом не наблюдали.

Рост монокристалла Bi-2212 проводят на воздухе со скоростью 0.2 мм/ч при мощности ламп около 25%. Синтез обычно идет непрерывно в течение недели. Образуется сросток шихты черного цвета длиной около 3 см, при раскалывании которого можно найти монокристаллы площадью ~ 1 мм². На рис. 1 представлен результат измерения динамической восприимчивости такого монокристалла. Температура сверхпроводящего перехода составляет $T_c = 92$ К, ширина перехода $\delta T \sim 0.5$ К, т.е. исходя из параметров сверхпроводящего перехода это кристалл высокого качества.

СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ



Синтез монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ был осуществлен с целью изучения новых свойств высокотемпературных сверхпроводников [10–17]. Необычным свойством таких монокристаллов является то, что в этих материалах температуру сверхпроводящего перехода можно регулировать не только уровнем допирования кислорода δ , но и варьированием содержания лантана x . Были синтезированы монокристаллы с $x = 0.4, 0.7$ и 0.75 . Состав с $x = 0.4$ обладал наивысшей для данного семейства материалов температурой сверхпроводящего перехода $T_c = 34$ К.

Для синтеза используют порошки SrCO_3 , La_2O_3 , CuO с чистотой не хуже 99.99% и Bi_2O_3 с чистотой не хуже 99.75%. Смесь этих веществ, взятых в стехиометрических количествах, отжигают при температуре до 850°C , что в ходе твердофазной реакции приводит к образованию поликристаллического сложного оксида. Затем из этого порошка прессуют стержни диаметром 7 мм и длиной до 10 см и отжигают их на воздухе при температуре до 940°C . По данным рентгенофазового анализа, такие стержни являются однофазным продуктом. Первичное проплавление проводится на установке оптической зонной плавки с помощью четырех ламп номинальной мощностью 500 Вт при мощности около 30% со скоростью протягивания 20–30 мм/ч в атмосфере кислорода. Проплавление идет с определенными сложностями: часто происходят биения верхнего стержня и образование пузырей в жидкой зоне. Рост монокристалла осуществляется на установке оптической зонной плавки в атмосфере O_2 со скоростью 0.1 мм/ч при мощности ламп около 30%. Синтез обычно идет непрерывно в течение недели, получается сросток шихты черного цвета длиной около 1.5 см, при раскалывании которого обнаруживаются монокристаллы площадью ~ 1 мм². Для равномерного распределения допирующего вещества требуется дополнительный отжиг кристалла в печи на воздухе. Монокристалл помещают в затравочный порошок и держат при температуре $700\text{--}900^\circ\text{C}$ в течение нескольких недель (до двух месяцев). На рис. 2 представлен результат измерения динамической магнитной восприимчивости монокристаллов с разным содержанием лантана x . Температура сверхпроводящего перехода монокристалла с $x = 0.4$ $T_c = 34$ К и ширина перехода $\delta T \sim 0.5$ К, при $x = 0.7$ $T_c = 18$ К и $\delta T \sim 1.1$ К, при $x = 0.75$, $T_c = 10.5$ К и $\delta T \sim 0.6$ К. Исходя из параметров сверхпроводящего перехода получены кристаллы хорошего качества.

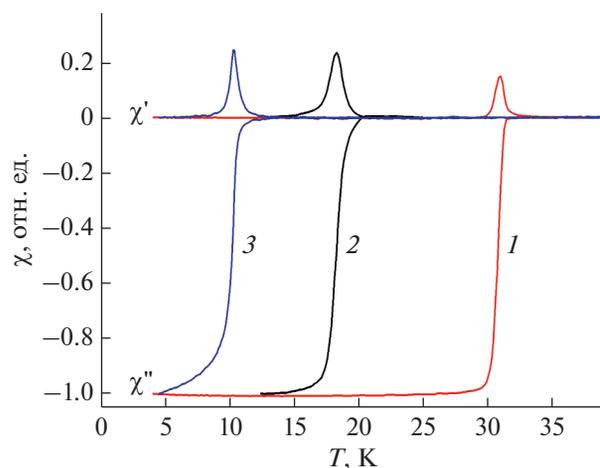
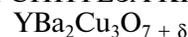


Рис. 2. Температурная зависимость динамической магнитной восприимчивости монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$, $x = 0.4$ (1); 0.7 (2); 0.75 (3).

СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ Sr_2RuO_4

Это вещество обладает необычными свойствами, в частности оно предположительно является сверхпроводником с p -симметрией сверхпроводящего параметра порядка [18, 19]. Для синтеза используют RuO_2 и SrCO_3 с чистотой не хуже 99.99%. Смесь этих веществ, взятых в стехиометрических количествах, отжигают при температуре 900°C . Полученный порошок прессуют в стержни диаметром 7 мм и длиной до 10 см и отжигают на воздухе при температуре 900°C . Дополнительное проплавление стержней в данном случае не проводят. Рост монокристалла на установке оптической зонной плавки осложнен тугоплавкостью вещества — плавление началось только при повышении мощности четырех ламп (500 Вт) до 95%. Рост проходит в атмосфере O_2 со скоростью 26 мм/ч при мощности около 98% в течение 30 мин. Синтез протекает с рядом сложностей — в рабочей зоне образуется черный налет, содержащий Ru, который постепенно уменьшает прозрачность кварцевой трубы. По окончании роста был получен сросток шихты черного цвета длиной 15 мм, который через некоторое время развалился на кристаллы. На рис. 3 представлен результат измерения динамической восприимчивости такого кристалла. Температура сверхпроводящего перехода составляет $T_c = 0.7$ К, но ширина перехода порядка T_c — переход начинается при $T = 1.5$ К.

ПОПЫТКИ СИНТЕЗА КРИСТАЛЛОВ



Метод оптической зонной плавки по тем или иным причинам оказался непригоден для синтеза монокристаллов некоторых веществ. Так, не уда-

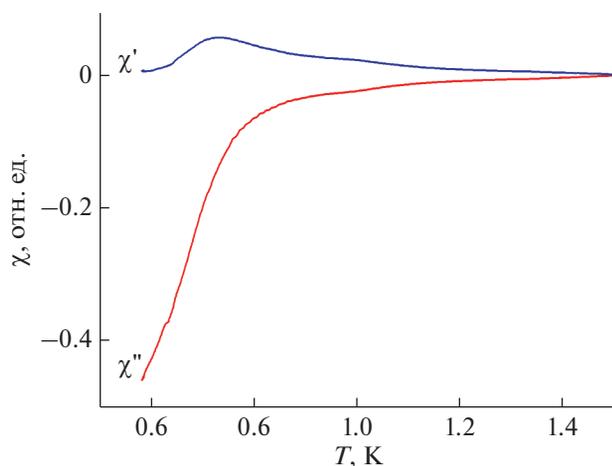


Рис. 3. Температурная зависимость действительной (χ') и мнимой (χ'') частей динамической магнитной восприимчивости кристалла Sr_2RuO_4 .

лось получить монокристаллы известного высокотемпературного проводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ (YBCO). Попытку вырастить монокристаллы этого вещества указанным методом осуществляли в соответствии с процессом, описанным в [20].

Для этой работы использовали заранее приготовленный поликристаллический сложный оксид YBCO в виде порошка. Стандартным способом из этого порошка изготовили стержни диаметром 7 мм и длиной до 10 см, затем отожгли их в печи при 920°C . Согласно [20] проплавление стержней в этом случае не проводили, а перед началом роста кварцевую трубу продували газом аргона при атмосферном давлении в течение 20 мин.

Рост монокристалла на установке оптической зонной плавки проводили в атмосфере Ar. Жидкую зону удалось создать при мощности четырех ламп (150 Вт) 50%, но по сравнению с ростом кристаллов других составов она имела малый размер — порядка 1 мм. Затем мощность постепенно поднимали до 65%, чтобы стабилизировать зону проплава, и попробовали протягивать материал со скоростью 0.4 мм/ч. Но во время синтеза постоянно возникали деформации зоны, приводящие к ее обрыву. Также в ходе процесса кварцевая труба покрылась желтым налетом, который задерживал часть светового потока. Поскольку не удалось добиться существования устойчивой жидкой зоны, рост монокристалла этого вещества оказался невозможен. Были проведены поисковые эксперименты, в ходе которых меняли давление, расход и состав газа в кварцевой трубе, подбирали температурные режимы стабилизации зоны расплава, но кристалл YBCO таким методом получить не удалось.

Ниже перечислены причины, из-за которых, по нашему мнению, не удалось получить моно-

кристалл YBCO методом оптической зонной плавки.

Визуально при нагреве расплавленное вещество стекает от верхнего стержня к нижнему. Жидкость впитывается в материал нижнего стержня, зона расплава становится тонкой, и в какой-то момент происходит ее обрыв.

В случае термического разложения вещества жидкой зоны или образования в ней нескольких фаз с различной кристаллической структурой и температурой плавления возможно испарение компонентов расплава с образованием на стенках кварцевой трубы налета, затрудняющего прохождение света в рабочую зону. Это ведет к снижению температуры жидкой зоны и ее постепенному отвердеванию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе описана процедура роста монокристаллов нескольких семейств сверхпроводников — висмутовых высокотемпературных сверхпроводников $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ и сверхпроводника с предполагаемой p -симметрией сверхпроводящего параметра порядка Sr_2RuO_4 . Также приведены условия синтеза методом оптической зонной плавки иттриевых высокотемпературных сверхпроводников $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, которые не привели к образованию монокристаллов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Госзадания ИФТТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akashi T., Matumi K., Okada T., Mizutani T. // IEEE Trans. 1969. V. 5. P. 285. <https://doi.org/10.1109/TMAG.1969.1066457>
2. Dabkowska H., Gaulin B.D. // J. Optoelectronics Adv. Mater. 2007. V. 9. P. 1215.
3. Koohpayeh S., Fort D., Abell J. // Progress Cryst. Growth Charact. Mater. 2008. V. 54. P. 121. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2008.06.001>
4. Wolff N., Schwaigert T., Siche D., Schlom D., Klimm D. // J. Cryst. Growth. 2019. V. 532. P. 125426. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125426>
5. Ning Sh., Wang Y., Zhu Zh., Zhang J. // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 8236. <https://doi.org/10.1039/D0CE01236J>
6. Gao M., Zhang P., Luo L., Guo R., Wang Yu. // Optik. 2021. V. 225. P. 165814. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165814>
7. Neminsky A.M., Nikolaev P.N., Shovkun D.V., Laukhina E.E., Yagubskii E.B. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 3092. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.3092>

8. Wen J.S., Xu Z.J., Xu G., Hücker M., Tranquada J., Gu G.D. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. P. 1401. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.09.028>
9. Gu G., Takamuku K., Nakamura N., Kagiya S., Koshizuka N., Tanaka S. Crystal growth of high- T_c superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ by floating zone method // Advances in Superconductivity V – Proc. 5th Int. Symposium on Superconductivity. Kobe, 1992. P. 573. https://doi.org/10.1007/978-4-431-68305-6_128
10. Кулаков А.Б., Шовкун Д.В., Трунин М.Р. // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 12. С. 1319. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19120091>
11. Vinnikov L.Ya., Yukina A.G., Zverev V.N., Shovkun A.D., Kulakov A.B. // J. Exp. Theor. Phys. 2014. V. 119. P. 514. <https://doi.org/10.1134/S1063776114080196>
12. Smits A.J., Elion W.J., van Ruitenbeek J., Jongh L.J., Groen P. // Physica C. 1992. V. 199. P. 276. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(92\)90411-5](https://doi.org/10.1016/0921-4534(92)90411-5)
13. Ono S., Ando Y. // Physica C. 2003. V. 388. P. 321. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(02\)02472-3](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(02)02472-3)
14. Röhler J. // Physica C. 2009. V. 470. P. 39. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2009.11.027>
15. Ando Y., Murayama T., Ono S. // Physica C. 2000. V. 341. P. 1913. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(00\)01363-0](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(00)01363-0)
16. Müller R., Schneider M., Janowitz Ch., Unger R.-S., Stemmler T., Krapf A., Dwelk H., Manzke R., Roßnagel K., Kipp L., Skibowski M. // J. Superconduct. 2001. V. 14. P. 659. <https://doi.org/10.1023/A:1013235407579>
17. Shastry B., Mai P. // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. P. 115 121. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.115121>
18. Kashiwaya S., Kambara H., Kashiwaya H., Furuta T., Yaguchi H., Asano Y., Tanaka Y., Maeno Y. // Physica C. 2010. V. 470. P. S736. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2010.02.007>
19. Bakurskiy S.V., Fominov Ya.V., Shevchun A.F., Asano Y., Tanaka Y., Kupriyanov M.Yu., Golubov A.A., Trunin M.R., Kashiwaya H., Kashiwaya S., Maeno Y. // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 134508. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.134508>
20. Oka K., Ito T. // Physica C. 1994. V. 235–240. № 1. P. 355. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(94\)90359-X](https://doi.org/10.1016/0921-4534(94)90359-X)

Using the Optical Zone Melting for Growing Single Crystals of Superconductors

A. D. Shovkun¹*, A. F. Shevchun¹, D. V. Shovkun¹, and N. V. Barkovskii¹

¹*Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

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

The degree of reliability of fundamental studies of superconductivity depends on the quality of the materials under study. The traveling solvent floating zone method makes it possible to obtain high-quality single crystals without impurities, which can be difficult to do when using other technologies. The paper describes the growth procedure for single crystals of several families of superconductors – bismuth high-temperature superconductors $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ and a superconductor with an assumed p -symmetry of the superconducting order parameter Sr_2RuO_4 . The search conditions for the traveling solvent floating zone synthesis of yttrium high-temperature superconductors $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, which did not lead to the formation of single crystals, are discussed. The procedure for obtaining single crystals includes several steps. The first step is to anneal a mixture of powders of the required oxides and carbonates, taken in certain proportions, at temperatures up to 850°C. A solid-phase reaction takes place, leading to the formation of the polycrystalline complex oxide, from which rods with a length of about 5–10 cm are obtained using a hydraulic press. The second step is annealing the rods in air at temperatures up to 940°C and, if necessary, melting in a traveling solvent floating zone unit using 500 W lamps at a power of 20–95% at a pulling rate of 20–30 mm/h. The third step is the direct growth of a single crystal at a power from 20 to 95% at a rate of 0.1–20 mm/h. As a result, a mixture is obtained, which, when cracked, disintegrates into single crystals up to several millimeters in size. Measurements of the temperature dependence of the dynamic magnetic susceptibility of the synthesized single crystals have been carried out at a frequency of 100 kHz, which made it possible to determine the temperature of the superconducting transition and its width.

Keywords: growth machine, optical zone melting, synthesis, crystal growth, single crystal, superconductivity, high-temperature superconductors, p -symmetry of the order parameter, dynamic magnetic susceptibility.

УДК 538.971

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ РАЗОРИЕНТАЦИИ ЗЕРЕН В МУЛЬТИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ КОНТРАСТА ИЗОБРАЖЕНИЯ РЭМ

© 2022 г. С. М. Пещерова^а*, А. Г. Чуешова^а, М. Д. Зимин^а, Е. А. Лудина^а, Л. А. Павлова^а,
А. И. Непомнящих^а, С. М. Зубрицкий^б, М. Ю. Рыбьяков^б, Л. К. Довченко^б

^аИнститут геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН, Иркутск, 664033 Россия

^бИркутский государственный университет, Иркутск, 664003 Россия

*e-mail: spescherova@mail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2021 г.

После доработки 27.06.2021 г.

Принята к публикации 30.06.2021 г.

Проведен анализ контраста изображений, полученных методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) в режиме обратно-рассеянных электронов, который показал, что на полированной поверхности мультিকристаллического кремния (мультикремния) контраст обусловлен параметрами разориентации между зернами. Установлены значения контраста, соответствующие специальным границам наклонного типа с различными значениями обратной плотности совпадающих узлов кристаллических решеток соседних зерен, образующих эти границы. Поскольку метод РЭМ позволяет исследовать относительно большие площади поверхности образцов (около 1 см²), то благодаря предложенному в данной статье методу идентификации специальных границ наклонного типа возможен анализ характера взаимодействия границ и их плотности распределения в структуре в зависимости от тех или иных условий кристаллизации. При РЭМ-исследованиях мультикремния это может иметь важное значение для первичного анализа структуры и дальнейшей постановки исследовательских задач без использования специальных селективных травителей, разрушающих поверхность исследуемых образцов.

Ключевые слова: мультикристаллический кремний, межзеренные границы, сканирующая электронная микроскопия, дифракция обратно-рассеянных электронов, специальные границы наклона, макроструктура, идентификация, контраст изображения РЭМ.

DOI: 10.31857/S1028096022020108

ВВЕДЕНИЕ

Межзеренные границы (МЗГ) в мультикремнии оказывают существенное влияние на его электрофизические характеристики. В зависимости от особенностей внутреннего строения они способны аккумулировать дефекты и, следовательно, проявлять различную степень рекомбинационной активности [1]. Установлено, что наиболее высокую рекомбинационную активность проявляют высокоугловые границы со случайным углом (так называемые общие границы, ОТ), малоугловые границы и, в меньшей степени, границы с решеткой совпадающих узлов (специальные границы, СГ) в соответствии с их значением Σ (величина, обратная плотности совпадающих узлов) [3–5]. В растровом электронном микроскопе (Tescan Mira 3 LMN) можно наблюдать МЗГ на изображении полированной поверхности мультикристаллического кремния благодаря контрасту каналирования обратно-рассеянных элект-

тронов [6, 7]. Контраст каналирования обусловлен количеством отраженных и, соответственно, поступивших на детектор электронов, которое напрямую зависит от плотности атомных слоев в области взаимодействия падающего пучка электронов с различно ориентированными участками поверхности поликристаллического образца. Основанный на данном эффекте метод ЕССИ (electron channeling contrast imaging) наряду с методом дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ) активно используется для анализа структуры поликристаллических материалов [8–10]. В частности, метод ЕССИ успешно применяли для идентификации границ двойникования $\Sigma 3$ в деформированной стали, при этом авторам удалось определить двойниковые границы второго порядка, образованные вследствие деформации. Однако, для идентификации границ двойникования и дислокационных кластеров, как правило, используют морфологические характеристики границ на кон-

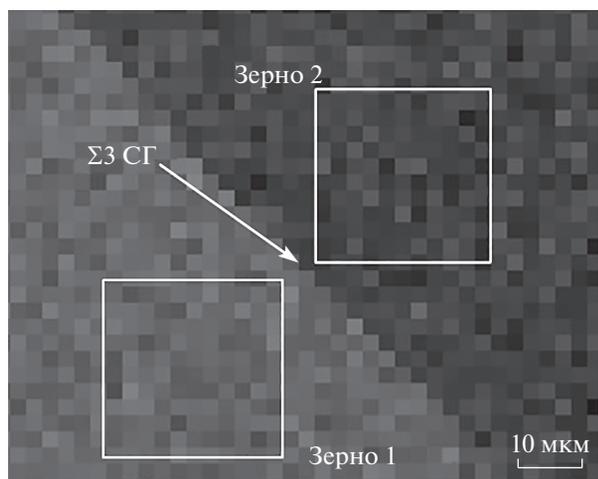


Рис. 1. Результаты измерений интенсивности изображения РЭМ: в зерне одно усредненное значение $C_1 = 57.1$, в зерне 2 $C_2 = 73.9$.

трастных изображениях РЭМ, сопоставляя их с данными ДОРЭ [11]. Непосредственно значения контраста для определения кристаллографических параметров разноориентированных зерен используют значительно реже и только для интерпретации дислокаций и двойниковых границ на изображениях просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [12, 13]. Однако, результаты РЭМ-исследований биструктур SiC при низких значениях энергии электронов (менее 1 кэВ), когда ориентационный вклад в контраст изображения предполагался максимальным, указывают на корреляцию яркости изображения с ориентацией слоя SiC относительно другого слоя SiC [14].

В настоящей работе обсуждается зависимость значений контраста структуры полированной поверхности мульткристаллического кремния на изображениях РЭМ от кристаллографических параметров контрастирующих зерен. Целью работы является идентификация наклонных СГ, имеющих решетку совпадающих узлов по контрасту образующих их зерен, на изображениях РЭМ.

МЕТОДИКА

Образцы мульткристаллического кремния, выращенные методом направленной кристаллизации Бриджмена, были вырезаны параллельно оси роста из разных слитков. Поверхности образцов полировали алмазными пастами для получения контрастных изображений РЭМ в обратно-рассеянных электронах при ускоряющем напряжении 20.0 кВ (Tescan Mira 3, Jeol JXA 8200) и анализа параметров разориентации методом ДОРЭ (OXFORD INSTRUMENTS, модель JEOL JIB-Z4500). Для выявления фигур травления на исследуемой поверхности образцов применяли ориентационно-

чувствительный анизотропный травитель КОН (10%) [15]. Обработанную в травителе поверхность исследовали методом РЭМ (Qwanta FEI). Значения контраста на изображениях РЭМ (файлы формата bmp) полированных образцов мульткристаллического кремния определяли в программе GIMP 2.10.22 (GNU Image Manipulation Program), измеряя значения яркости серого цвета в областях с одинаковой площадью (11×11 пикселей) по обе стороны от СГ (рис. 1). Полученные значения усреднялись, контраст рассчитывали по формуле Майкельсона:

$$C = \frac{C_{\max} - C_{\min}}{C_{\max} + C_{\min}}. \quad (1)$$

Параметры МЗГ определяли по данным EBSD.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полированные поверхности образцов мульткристаллического кремния (63Н, 64Н, 65Н, 71Н и 79Н) были исследованы методами ДОРЭ и РЭМ таким образом, чтобы области с известными по данным ДОРЭ параметрами разориентации совпадали с их контрастными изображениями РЭМ (рис. 2). Благодаря контрасту на изображениях РЭМ (рис. 2в) четко видны отдельные зерна и МЗГ всех типов (рис. 2а). Формы и границы зерен на контрастных изображениях РЭМ совпадают с данными ДОРЭ для одной и той же области поверхности образца (рис. 2а, 2б). Причем интенсивность контраста меняется от зерна к зерну, что обуславливается различиями пространственных ориентаций кристаллических решеток в этих зернах. Это хорошо согласуется с процессом отражения обратно-рассеянных электронов при сканировании поверхности вблизи МЗГ. Так, в каждой точке сканирования пучок электронов отклоняется на угол, пропорциональный углу наклона элементарной ячейки относительно плоскости поверхности. В соответствии с этим на детектор поступает определенное количество обратно-рассеянных электронов, что в свою очередь, пропорционально яркости серого цвета данной точки сканирования на изображении РЭМ. Следовательно, яркость изображения множества точек сканирования, относящихся к одному мульткристаллическому зерну, будет одинаковой для всей области зерна. Однако в области границы двух соседних зерен (1 и 2) с различными индексами Миллера ($h_1k_1l_1$ и $h_2k_2l_2$), характеризующими (по данным ДОРЭ) положение элементарной ячейки относительно нормали к поверхности исследования, угол отклонения пучка обратно рассеянных электронов меняется, что выражается в виде контраста на изображении РЭМ. Следует отметить, что наиболее контрастными областями являются границы зерен. Так как в области инженерии дефектов именно они имеют важное значение при

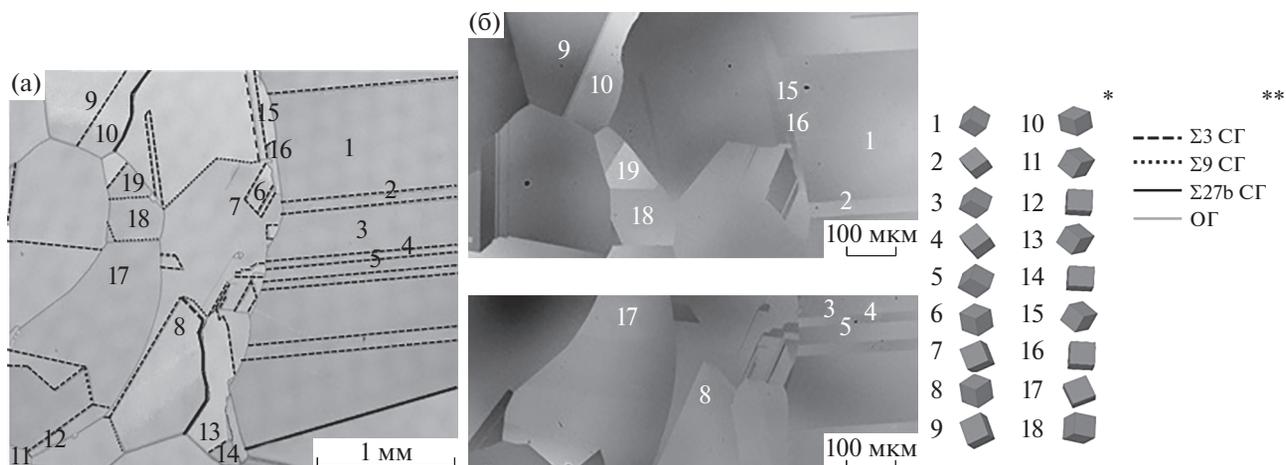


Рис. 2. Изображение фрагмента поверхности образца мультикремния 64Н: а – ДОРЭ-карта с различными ориентированными зернами (*) и межзеренными границами (**), б – контрастное РЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах.

анализе свойств материала, целесообразно применить эффект контраста на изображениях РЭМ для идентификации границ зерен “in situ” непосредственно в процессе исследования поверхности мультикристаллического кремния методом растровой электронной микроскопии. В зависимости от тепловых и скоростных режимов кристаллизации плотность границ зерен на единицу площади поверхности может существенно изменяться от слитка к слитку. Кроме того, при решении подавляющего числа задач немаловажным является определение типов границ, поскольку их свойства напрямую зависят от того, являются ли они границами со случайным углом разориентации (ОГ) или границами с решеткой совпадающих узлов (СГ). Учитывая соотношение типов границ в мультикристаллическом кремнии (исключением является высокопроизводительный мультикристаллический кремний), доля СГ существенно превышает долю ОГ. Согласно анализу количества межзеренных границ различных типов в исследуемых образцах по данным ДОРЭ (карты СГ), доля ОГ не превышает 30% от СГ, в то время как доля СГ составляет более 50% от всех границ (табл. 1). В данной работе проведен анализ изображений РЭМ границ специального типа. В отличие

от ОГ, они имеют строго упорядоченную структуру, представляющую собой плоскость “сшивки” двух кристаллических решеток соседних зерен с периодически совпадающими атомами. При этом период (или количество атомов между общими, совпадающими из обеих решеток границами) отображается в обозначении Σ границы. Так, в плоскости $\Sigma 3$ границы каждый третий атом является общим для двух соседних решеток. Ввиду особенностей строения СГ, они реализуемы только определенными сочетаниями взаимных ориентировок с соответствующим набором возможных для того или иного типа СГ индексов hkl соседних зерен. Каждому типу СГ в кубической гранцентрированной решетке соответствуют такие параметры, как угол разориентации между плоскостями соседних зерен, ось вращения и плоскость залегания [16]. Исходя из сказанного выше, можно предположить, что значения контраста, соответствующие границам с одинаковыми параметрами, будут сопоставимы друг с другом. Однако не столько параметры самих границ вносят вклад в формирование контраста, сколько ориентации образующих их зерен относительно плоскости исследуемой поверхности. Именно они обуславливают разницу углов отклонения

Таблица 1. Межзеренные границы в исследуемых образцах мультикристаллического кремния

Образец	$\Sigma 3$	$\Sigma 9$	$\Sigma 27a$	$\Sigma 27b$	$\Sigma 29a$	$\Sigma 37b$	ОГ	СГ	МЗГ	$S, \text{мм}^2$
63Н-1	66	12	0	3	2	1	35	84	119	25.58
64Н	98	15	4	4	2	4	34	127	161	28.665
65Н	42	6	3	0	1	1	6	53	59	9.64
71Н	29	3	0	0	0	0	4	32	36	14.87
79Н	19	8	1	3	0	2	2	33	35	9.41

Примечание: $S (\text{мм}^2)$ – площадь исследуемой методом ДОРЭ поверхности.

Таблица 2. Параметры разориентации зерен и CSL границ и значения контраста

Образец (Зерно №)	hkl	ψ_1	ψ	ψ_2	C_{cp}	C	СГ
64(1)	122	129.6	45.4	25.4	25.2	0.125	Σ_3
64(2)	012	210.9	28.3	8.3	32.4		
64(2)	012	210.9	28.3	8.3	30.2	0.120594	Σ_3
64(3)	255	130.1	45.6	24.6	23.7		
64(3)	255	130.1	45.6	24.6	25.5	0.126712	Σ_3
64(4)	012	210.4	28.4	8.9	32.9		
64(4)	012	210.4	28.4	8.9	28.3	0.123016	Σ_3
64(5)	255	130.1	45.7	24.8	22.1		
65(5)	146	42.5	33.8	8.9	33.1	0.127768	Σ_3
65(6)	013	176.4	18.4	5.9	25.6		
71(3)	023	92.9	32.8	4.2	59.6	0.120295	Σ_3
71(4)	025	220.2	20.9	9.1	75.9		
71(4)	025	220.2	20.9	9.1	74.8	0.120599	Σ_3
71(5)	023	92.8	33	4.2	58.7		
63-1(3)	356	143.8	43.4	30.8	46.9	0.12605	Σ_3
63-1(4)	025	233.07	23.58	3.91	36.4		
63-1(4)	025	233.07	23.58	3.91	37.3	0.124413	Σ_3
63-1(5)	356	143.4	43.5	31.1	47.9		
64(6)	566	68.8	51.4	42.3	28.7	0.090333	Σ_3
64(7)	114	239.5	19.6	53	34.4		
64(7)	114	239.5	19.6	53	19.4	0.097674	Σ_3
64(8)	566	68.8	50.9	42.1	23.6		
64(9)	114	239	19.4	53.1	29.3	0.090062	Σ_3
64(10)	566	68.6	51.7	42.8	35.1		
65(1)	126	269.75	19.08	35.85	60.4	0.092224	Σ_3
65(2)	656	78.41	51.67	49.01	50.2		
65(2)	656	78.41	51.67	49.01	46.5	0.093567	Σ_3
65(3)	114	269.3	19.2	36.2	56.1		
65(3)	114	269.3	19.2	36.2	62.4	0.09282	Σ_3
65(4)	656	78.4	51.7	49.2	51.8		
64(11)	335	281.6	39.7	43	30.4	0.20396	Σ_3
64(12)	014	161.5	14.6	15.3	20.1		
64(13)	335	282.1	39.5	42.9	19.8	0.206413	Σ_3
64(14)	014	160.9	14.6	16.3	30.1		
64(15)	335	283.1	39.3	41.8	9.9	0.217391	Σ_3
64(16)	014	158.4	14.4	18.7	15.4		
65(7)	436	281.3	40.1	51.2	22.4	0.204301	Σ_3
65(8)	013	176.1	18.7	6.4	14.8		
65(8)	013	176.1	18.7	6.4	14.1	0.216667	Σ_3
65(9)	436	281.2	40.3	51	21.9		
65(9)	436	281.2	40.3	51	31	0.204108	Σ_3
65(10)	013	176	18.6	6.4	46.9		
64(17)	116	175.1	12.2	28.3	10.8	0.401662	Σ_9
64(18)	326	118.7	32.4	53.6	25.3		
64(18)	326	118.7	32.4	53.6	24.9	0.422857	Σ_9
64(19)	116	175.1	12.2	28.3	10.1		
79(1)	316	36	30.1	80	29.5	0.401425	Σ_9
79(2)	135	340.3	30.4	11.1	12.6		
63-1(1)	136	324.8	24	12.6	27.5	0.403061	Σ_9
63-1(2)	316	31.4	26	69.1	11.7		
65(9)	436	281.2	40.3	51	28.6	0.025554	Σ_{27a}
65(11)	255	89.6	46.8	24.3	30.1		
71(1)	133	13.1	44.2	17.8	9.4	0.50	Σ_{27a}
71(2)	435	322.2	45.6	55.6	28.7		

Примечание: C_{cp} – усредненная по нескольким областям яркость в отдельном зерне. C – значение контраста Майкельсона.

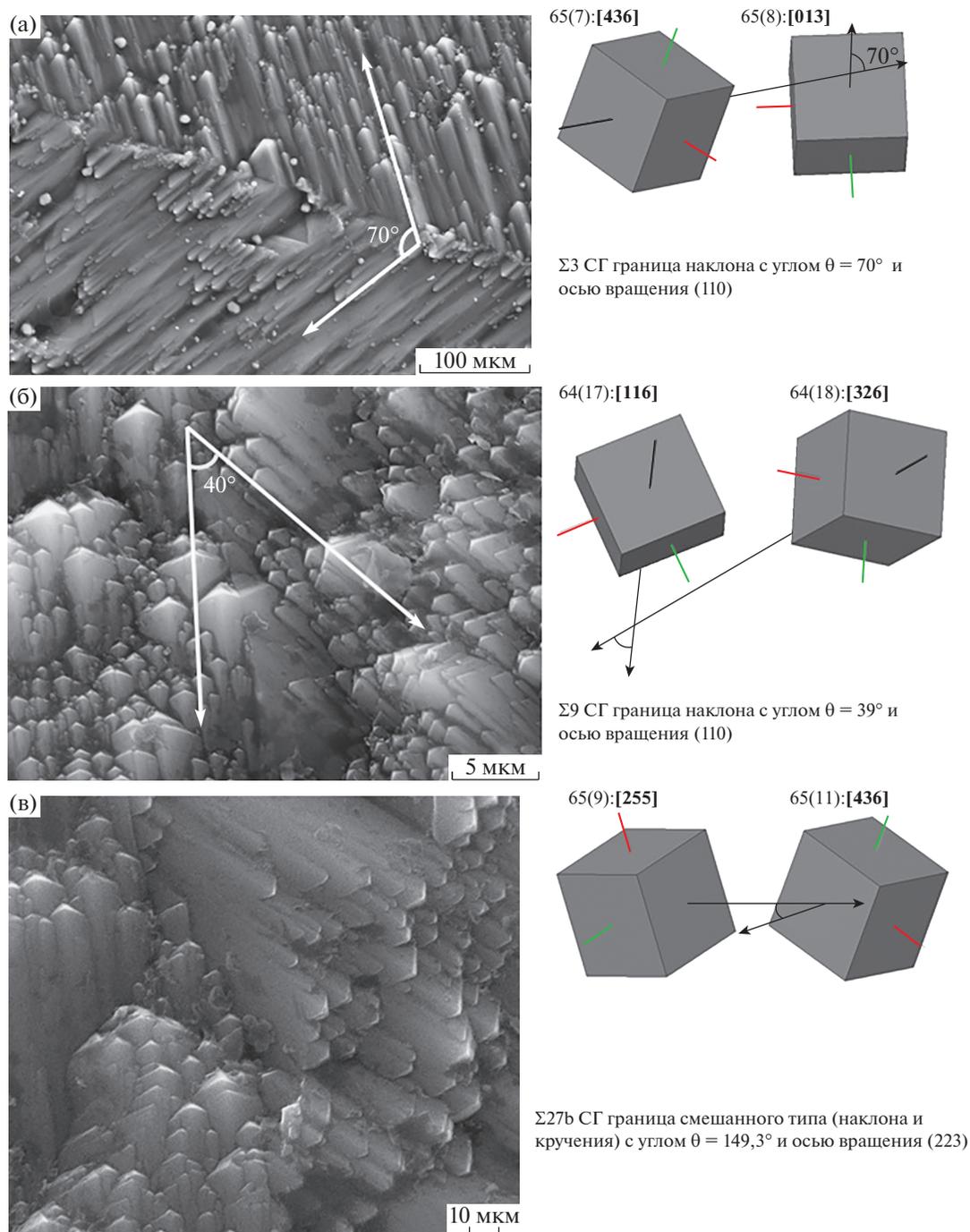


Рис. 3. Изображения РЭМ-границ зерен и соответствующие им параметры разориентации ячеек образующих их зерен на травленных поверхностях образцов: а – 65Н, б – 64Н, в – 65Н.

пучка обратно-рассеянных электронов от точек сканирования, относящихся к различным зернам и, следовательно, контраст изображения РЭМ. Пространственную ориентацию элементарной ячейки в зерне относительно нормали к плоскости поверхности характеризуют углы Эйлера (ψ_1 , ψ_2). Карты разориентации зерен ДОРЭ (рис. 2а) были использованы для выбора границ таким обра-

зом, чтобы можно было также сопоставить значения контраста в областях с одинаковыми (в рамках поверхности одного образца) или максимально близкими (для разных образцов) значениями углов Эйлера. Для образца 64Н были выбраны границы между зернами 9/10, 7/6 и 7/8, и значения контраста для них сравнивали не только между собой, но и с подобными границами, образованными зер-

нами с близкими углами Эйлера в других образцах. Так, для $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ и $\Sigma 27a$ СГ с одинаковыми параметрами в пяти исследуемых образцах мультикремния были измерены значения контраста (табл. 2).

Согласно экспериментальным данным, приведенным в табл. 2, контраст на изображениях РЭМ определенно зависит от параметров разориентации соседних зерен. Так, зерна с близкими значениями углов Эйлера образуют однотипные границы, которые характеризуются аналогичными значениями контраста. Например, границы $\Sigma 3$ в разных образцах (в образце 65Н и 64Н) между зернами $2/3$ и $7/8$ соответственно, с одинаковыми индексами Миллера имеют схожие значения контраста (0.097674 и 0.093567). Все значения контраста в областях $\Sigma 3$ границ варьируются в пределах значений 0.09–0.2. Для $\Sigma 9$ границ характерен контраст ≈ 0.4 . В случае с границей $\Sigma 27a$, когда значения контраста в образцах 65Н и 71Н не совпадают, имеет значение разновидность самой границы: в образце 71Н граница наклонного типа имеет угол разориентации θ , равный 35.340° , и ось вращения (110), а в образце 65Н она смешанного типа (наклона и кручения, рис. 3в). Все остальные исследованные в данной работе границы являются границами наклона, что хорошо видно на изображениях РЭМ травленных в КОН поверхностях исследованных образцов (рис. 3а, 3б). Из этого следует, что зависимость контраста от типа границы может быть применена только к СГ наклонного типа.

Малое значение контраста для границы $\Sigma 27a$ в образце 65Н можно объяснить двумя составляющими истинного угла разориентации между кристаллическими решетками зерен 1 и 2: наклоном и кручением. Следовательно, угол наклона относительно нормали к поверхности исследования может быть слишком мал для формирования выраженного контраста, что делает идентификацию типа границы по контрасту изображения РЭМ невозможной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Контраст на изображениях РЭМ полированных поверхностей выявляет зеренно-границную структуру мультикристаллического кремния. Обрато-рассеянные электроны чувствительны к углу наклона элементарной ячейки относительно нормали к поверхности исследования, и их количество, поступившее на детектор, пропорционально интенсивности цвета на изображении РЭМ. Применение данного механизма позволяет использовать значения контраста для идентификации границ с решеткой совпадающих узлов наклонного типа. Так, каждому типу специальных границ

($\Sigma 3$, $\Sigma 9$, $\Sigma 27a$ и т.д.) соответствует определенное значение контраста изображения РЭМ. Данный способ является перспективным для применения его в качестве метода быстрого анализа структуры мультикристаллического кремния при исследовании его методом растровой электронной микроскопии в режиме обратно-рассеянных электронов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проведено в рамках выполнения Государственного задания (проект № 0284-2021-0004) “Материалы и технологии для разработки радиационных детекторов, люминофоров и оптических стекол”.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schindler F., Fell A., Müller R., Benick J., Richter A., Feldmann F., Krenckel P., Riepe S., Schubert M. C. and Glunz S. W.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2018. V.185. P. 198. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.05.006>
2. *Tsoutsouva M.G., Stokkan G., Regula G., Rynningen B., Riberi-Béridot T., Reinhart G., Mangelinck-Noël N.* // Acta Materialia. 2019. V. 171. P. 253. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.04.010>
3. *Stokkan G., Song A., Rynningen B.* // Crystals. 2018. V. 8. № 9. P. 341. <https://doi.org/10.3390/cryst8090341>
4. *Brantov S., Feklisova O., Yakimov E.* // Phys. Status Solidi C. 2011. V. 8. № 4. P. 1384. <https://doi.org/10.1002/pssc.201083996>
5. *Adamczyk K., Sondenå R., Stokkan G., Looney E.* // Journal of Applied Physics. 2018. V. 123. № 5. P. 705. <https://doi.org/10.1063/1.5018797>
6. Scanning Electron Microscope Mira 3 FEG-SEM. Instructions for use. TESCAN. a.s. Brno. Czech Republic, 2011. P. 41.
7. *Canovic S., Jonsson T., Halvarsson M.* // J. Physics: Conference Series. 2008. V. 126. P. 2054. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/126/1/012054>
8. *Trager-Cowan C., Sweeney F., Trimby P.W., Day A.P., Gholinia A., Schmidt N.-H., Parbrook P.J., Wilkinson A.J., Watson I.M.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.085301>
9. *Koyama M., Akiyama E., Tsuzaki K. and Raabe D.* // Acta Materialia. 2013. V. 61. P. 4607. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.030>
10. *Zhang J.-L., Zaefferer S., Raabe D.* // Materials Science and Engineering: A. 2015. V. 636. P. 231. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.03.078>
11. *Koyama M., Akiyama E., Tsuzaki K., Raabe D.* // Acta Materialia. 2013. V. 61. P. 4607. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.030>
12. *Gutierrez-Urrutia I., Zaefferer S., Raabe D.* // Materials Science and Engineering A. 2010. V. 527. P. 3552. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.02.041>

13. *Gutierrez-Urrutia I., Zaefferer S., Raabe D.* // JOM. 2013. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0678-0>
14. *Ashida K., Kajino T., Kutsuma Y., Ohtani N., Kaneko T.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2015. V. 33. № 4. <https://doi.org/10.1116/1.4927136>
15. *Bressers P., Kelly J., Gardeniers J., Elwenspoek M.* // J. Electrochem Soc. 1996. V. 143. P. 1744. <https://doi.org/10.1149/1.1836710>
16. *Morawiec A.* // J. Applied Crystallography. 2011. V. 44. P. 1152. <https://doi.org/10.1107/S002188981104310X>

Influence of the Misorientation Parameters of Grains in Multicrystalline Silicon on the Sem Image Contrast Formation

S. M. Peshcherova¹ *, A. G. Chueshova¹, M. D. Zimin¹, E. A. Ludina¹, L. A. Pavlova¹, A. I. Nepomnyashchikh¹, S. M. Zubritsky², M. Yu. Ribyakov², and L. K. Dovchenko²

¹*Federal state budgetary institution of science Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, 664033 Russia*

²*Irkutsk State University, Irkutsk, 664003 Russia*

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

The analysis of the contrast of images of scanning electron microscopy (SEM) in the mode of backscattered electrons. The dependence of the SEM images contrast on a polished surface of multicrystalline silicon (mc-Si) on the parameters of misorientation between grains has been established. The SEM images contrast values are revealed that correspond to special tilt grain boundaries with different coincidence number (Σ) based on the inverse of the number of coincident lattice sites. Since the SEM method allows one to investigate relatively large surface areas of samples (about 1 cm²), the method for identifying special tilt grain boundaries proposed in this article makes it possible to analyze the nature of the interaction of boundaries and their distribution density in the structure. In SEM studies of multisilicon, this can be important for the initial analysis of the structure and further formulation of research problems without the use of special selective etchants that destroy the surface of the samples under study.

Keywords: multicrystalline silicon, grain boundaries, scanning electron microscopy, backscattered electron diffraction, special tilt grain boundaries, macrostructure, identification, SEM image contrast.

УДК 538.91

ТЕРМОУПРУГОЕ МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ И ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В НАНОПЛАСТИНАХ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ Ti–Ni: ЭКСПЕРИМЕНТ, МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2022 г. П. В. Лера^a, *, А. И. Карцев^{b, c}, Lv. Shuhui^d, R. Subramani^e, В. В. Коледов^a

^aИнститут радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, 125009 Россия

^bВычислительный центр ДВО РАН, Хабаровск, 680000 Россия

^cМосковский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, Москва, 105005 Россия

^dSchool of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, 130022 P. R. China

^eDepartment of Food Processing Technology and Management, PSGR Krishnammal College for Women, Coimbatore, Tamilnadu, 641 004 India

*e-mail: lega_peter@list.ru

Поступила в редакцию 26.05.2021 г.

После доработки 20.07.2021 г.

Принята к публикации 25.07.2021 г.

Нанопластины на основе сплавов Ti–Ni, проявляющие термоупругий мартенситный переход при критической температуре T_c , были исследованы экспериментально методом просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что зависимость $T_c(h)$ — сильно убывающая. Существует критическая толщина h_c , при которой переход полностью подавлен. В результате комбинированного моделирования ab initio методами теории функционала плотности и молекулярной динамики было продемонстрировано, что аустенит более стабилен, чем мартенсит в пластинах нанометрового размера. Полностью фазовый переход подавляется в пластине толщиной 10 нм, что хорошо согласуется с экспериментальным значением h_c . Впервые в просвечивающем электронном микроскопе при нагреве и охлаждении продемонстрирован обратимый эффект памяти формы в композитных аморфно-кристаллических образцах Ti_2NiCu при одновременном наблюдении эволюции структуры мартенситных двойников и формы. Исследования проведены на ультратонких образцах клиновидной формы толщиной от 200 до 30 нм, изготовленных в виде композитного биметаллического наноактюатора.

Ключевые слова: молекулярная динамика, теория функционала плотности, размерный эффект, мартенситное превращение, эффект памяти формы, наноактюатор, нанопластина, никелид титана, никелид титана меди, фазовые переходы, энергия образования поверхности.

DOI: 10.31857/S1028096022020078

ВВЕДЕНИЕ

Важной фундаментальной проблемой физики конденсированного состояния вещества является изучение особенностей физических свойств различных материалов на наноуровне [1, 2]. Большое научное значение для понимания природы фазовых превращений имеют исследования фазовых переходов в образцах нанометровых размеров [3]. Актуальной является нерешенная задача определения физических пределов минимального размера устройства на основе материала с эффектом памяти формы [4]. Для решения этой задачи необходимо изучить проявления термоупругого мартенситного перехода в образцах субмикронных размеров и эффектов деформации микро-

нанообразцов при воздействии температуры и внешних механических напряжений. Задача о критическом размере частицы, в которой проявляется мартенситный переход, близка к классической задаче определения критического размера зародыша при фазовом переходе первого рода [5]. Эксперименты по наблюдению зародышей мартенситной фазы в объемных поликристаллических сплавах с искусственно измельченными зернами показывают, что при уменьшении зерна до 50 нм температура перехода в сплаве снижается по сравнению с объемным образцом, а при дальнейшем уменьшении размера зерна фазовый переход блокируется [6–8]. Однако зерна — это трехмерный объект, а большой научный интерес представляют квазидвумерные объекты, такие

как нанопластины. Например, авторы [9] получили немонотонную зависимость температуры мартенситного превращения от толщины пленки TiNi. Эта зависимость, убывающая вплоть до толщины тонкой пленки 100 нм, а при толщине пленки от 90 до 60 нм температура резко возрастает. Однако исследовали тонкие пленки, осажденные на подложку, и эффект подложки может быть очень сильным.

Также во всем мире ученые изучают мартенситные превращения с помощью компьютерного моделирования — методом молекулярной динамики. Например, в [10, 11] методом молекулярной динамики изучали зависимость размера зерна от температуры мартенситных превращений. В [12, 13] рассматривали размерный эффект микро- и наностолбиков NiTi с эффектом памяти формы. Эксперименты показывают, что эффект памяти формы все еще существует в столбиках диаметром до 200 нм. Эксперименты по размерному эффекту на образцах с эффектом памяти формы в холодном (мартенситном) состоянии проводили *in situ* в камере растрового электронного микроскопа (РЭМ) при помощи наноиндентора. Затем образцы нагревали до температуры 200°C и получали РЭМ-изображения, т.е. само восстановление формы в динамике видно не было, лишь конечный результат.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперимент

Для исследования был использован эквИАтомный сплав TiNi в виде тонкой фольги. Температуры начала и конца прямого и обратного мартенситного перехода использованных в работе образцов составляют соответственно: $M_s = 35^\circ\text{C}$, $M_f = 25^\circ\text{C}$, $A_s = 55^\circ\text{C}$, и $A_f = 65^\circ\text{C}$ (рис 1а). Первоначально образец тонкой фольги утоняли с помощью установки ионного утонения GATAN Model 691 до появления отверстия с клиновидными краями. Далее с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100 изучали кристаллическую структуру отдельных участков клиновидной пластины в диапазоне температур 100–400 К по методике, описанной в [14]. На рис. 1б в представлены ПЭМ-изображения одного и того же участка вблизи края образца при комнатной температуре и 100 К. Граница перехода четко видна, и обращает внимание тот факт, что она движется при снижении температуры, приближаясь к краю, т.е. к области минимальной толщины пластины, а вблизи края переход не наступает вообще даже при 100 К. По всему массиву данных был построен график зависимости температуры от толщины пластины TiNi (рис. 1г). Толщина пластины была измерена в ПЭМ методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронами. Данные, полученные для сплава

TiNi, находятся в хорошем согласии с результатами для нанопластин в Ti_2NiCu [14].

Расчет методом теории функционала плотности

Расчет полной энергии электронов и оптимизация кристаллической структуры были проведены при помощи программного пакета VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [15, 16]. Поскольку общий вид обменно-корреляционного функционала неизвестен, используются приближения. В настоящей работе было использовано обобщенное градиентное приближение (GGA — generalized gradient approximation). Для данного метода существуют различные удачные параметризации, которые увеличивают точность приближения. Была применена параметризация GGA—PBE (Perdew—Burke—Ernzerhof) [17]. Для расчета электронно-ионных взаимодействий применяли метод присоединенных плоских волн [18] в комбинации с методом псевдопотенциалов. При расчетах полной энергии кубической и ромбической фаз Ti_2NiCu для неприводимой части зоны Бриллюэна использовали разбиения по *K*-точкам методом Монкхорста—Пака и области размером $5 \times 5 \times 5$ и $4 \times 5 \times 5$, и $9 \times 9 \times 9$ и $7 \times 9 \times 7$ для TiNi, а для вычисления энергии образования поверхностей в кубической и ромбической фазах — области размером $4 \times 4 \times 1$ и $5 \times 5 \times 1$ и $6 \times 6 \times 1$ и $5 \times 7 \times 1$ для TiNi. Энергия обрезания плоских волн составила 500 эВ. Были использованы периодические граничные условия. Для вычисления поверхностной энергии в расчетной ячейке была добавлена область вакуума размером 20 Å. Динамическая релаксация атомов проводилась до тех пор, пока сходимость по полной энергии системы не становилась меньше 10^{-6} эВ. Критерий сходимости сил для всех атомов составлял 0.05 эВ/Å.

Для вычисления энергии образования поверхности в сплаве TiNi были использованы сечения вдоль кристаллографического направления [001] атомными плоскостями Ni и Ti для кубической фазы, а для моноклинной фазы — по два различных сечения атомными плоскостями Ti и Ni. Энергетически более выгодна поверхность (001) в аустенитной фазе с сечением атомами Ni — энергия образования 1.245 Дж/м². Вдоль направления [110] были использованы сечения атомной плоскостью TiNi как в кубической, так и в моноклинной фазе. Энергетически более выгодна поверхность (110) в аустенитной фазе с сечением атомной плоскостью TiNi — энергия образования 1.392 Дж/м². Вдоль направления [111] для кубической фазы были использованы два различных сечения атомами Ti и Ni, а в моноклинной ячейке — сечения атомной плоскостью TiNi. Энергетически более выгодна поверхность (111) в аустенитной фазе при сечении атомами Ni (энергия образования 1.449 Дж/м²). Вдоль направления [122] были использованы два различных сечения для кубиче-

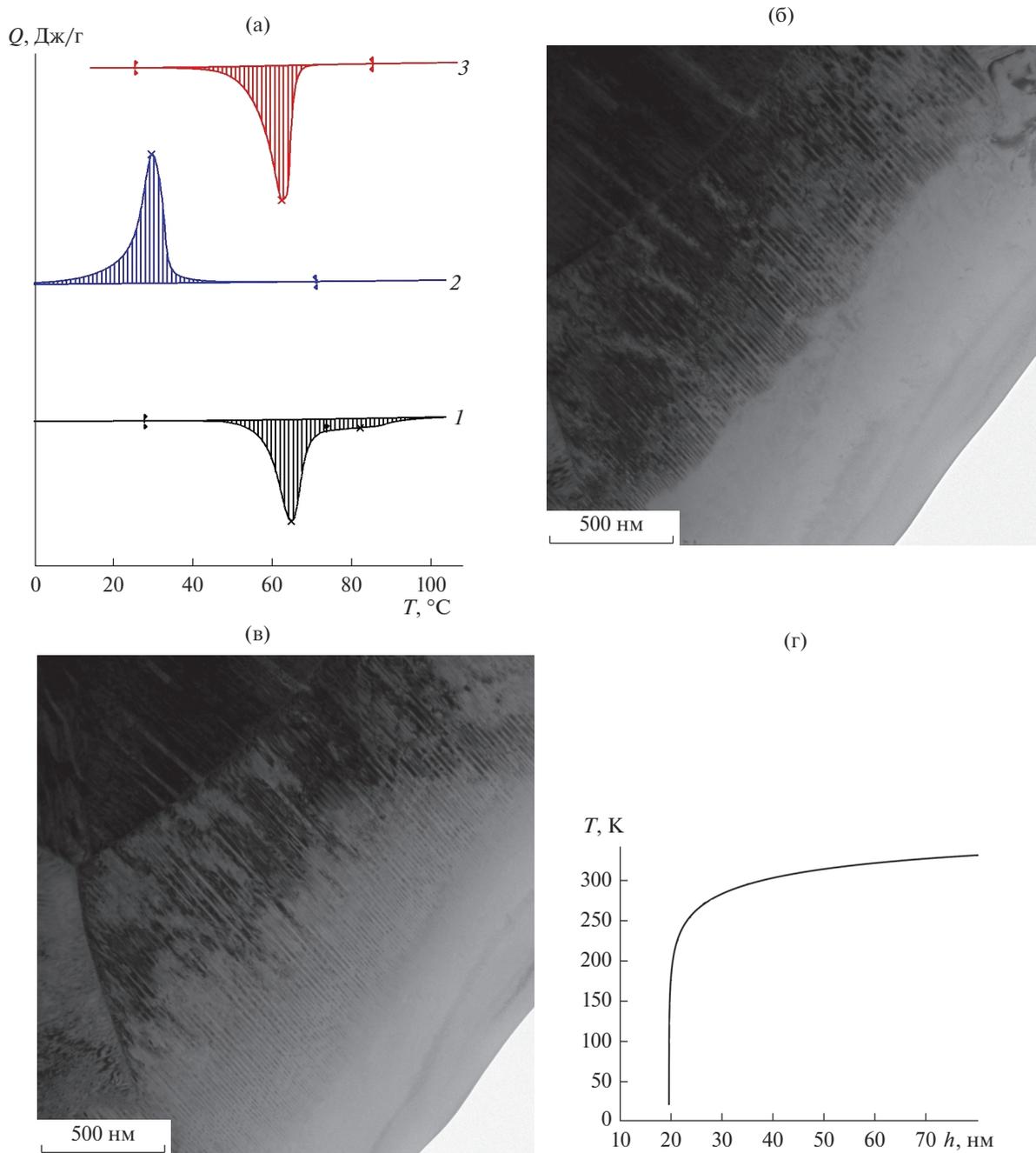


Рис. 1. Дифференциально-сканирующая калориметрия образца TiNi: 1, 3 – нагрев; 2 – охлаждение (а). ПЭМ-изображение клиновидного образца TiNi: б – при комнатной температуре (отчетливо видна граница перехода мартенсит–аустенит с остаточным аустенитом на краю); в – при 100 К. Зависимость температуры мартенситного перехода от толщины пластины сплава TiNi при охлаждении (г).

ской фазы атомами Ti и Ni, а для моноклинной фазы – четыре различных сечения: по два сечения атомами Ti и Ni. Энергетически более выгодна поверхность (122) в аустенитной фазе с сечением атомами Ni (энергия образования 1.621 Дж/м²).

Для воссоздания поверхностных эффектов полубесконечного образца были использованы расчетные ячейки с шестью эквивалентными слоями.

Позиции атомов в первых трех слоях были зафиксированы, что имитировало объемный материал. В последующих трех слоях ограничения на позиции атомов были сняты, что создавало эффект поверхностной перестройки. Формула для расчета поверхностной энергии для TiNi:

$$\sigma_{\text{TiNi}} = \frac{1}{2A} [E_{\text{slab}}^{\text{total}} - N_{\text{Ti}} E_{\text{TiNi}}^{\text{bulk}} - E_{\text{Ni}}^{\text{bulk}} (N_{\text{Ni}} - N_{\text{Ti}})], \quad (1)$$

где $E_{\text{slab}}^{\text{total}}$ и $E_{\text{Ni}}^{\text{bulk}}$ обозначают полную энергию полубесконечного и объемного материала, соответственно, а N_Y и A представляют собой количество атомов Y ($Y = \text{Ti}, \text{Ni}$) и площадь сечения в моделируемой ячейке.

Термодинамический подход

С классической термодинамической точки зрения наблюдаемое поведение может быть объяснено балансом между различными энергетическими вкладами в энергию Гиббса. Рассматривая устойчивое состояние системы, можно записать следующее выражение для перехода из аустенита в мартенсит как функцию температуры T и толщины образца h :

$$G^{A \rightarrow M}(h, T) = \Delta G^{\text{об}} + \Delta E^{\text{пов}} + \Delta E^{\text{гп}}, \quad (2)$$

где $\Delta G^{\text{об}}$ – разница значений свободной энергии фаз в объемном образце, $\Delta E^{\text{пов}}$ – разница значений поверхностной энергии, $\Delta E^{\text{гп}}$ – энергия, затрачиваемая на создание новых границ раздела.

Если $\Delta G^{\text{об}}$ является основной движущей силой мартенситного превращения в объемном материале, то в нанопластинах сопоставимый вклад в $G^{A \rightarrow M}$ будут давать члены $\Delta E^{\text{пов}}$. Методом теории функционала плотности были рассчитаны значения поверхностной энергии кубической и моноклинной фаз TiNi для основных кристаллографических направлений: [001], [100], [111], [122]. Из полученных значений следует, что при низких температурах в объемном образце энергетически более выгодна мартенситная фаза. Однако в нанопластинах в процессе охлаждения, в основном за счет поверхностных эффектов, сохраняется аустенит как энергетически наиболее выгодная фаза. Это объяснение качественное, попытки объяснить данный размерный эффект количественно, основываясь на теории Гинзбурга–Ландау, потерпели неудачу [19]. В частности, для получения количественного объяснения была построена феноменологическая модель превращения аустенита в мартенсит с использованием дислокационно-кинетической теории [20].

Молекулярная динамика

В рамках метода молекулярной динамики атомы рассматривают как некие точечные объекты, взаимодействующие посредством классического межатомного потенциала, который был получен методом машинного обучения на основе данных вычислений из первых принципов [21]. Таким образом, численная задача многократно упрощается – вместо решения уравнения Шредингера для огромного числа квантовых частиц (ионов и электронов) необходимо решить задачу взаимодействия классических частиц (атомов) друг с другом.

Понято, что чем больше атомов будет учтено, тем точнее будет решение, но обычно учитывают взаимодействие между ближайшими или удаленными на некоторое расстояние соседями.

Из рис. 2а следует, что мартенситная фаза образуется в процессе охлаждения объемного образца и присутствует практически во всем объеме при низких температурах. Более того, доминиру-

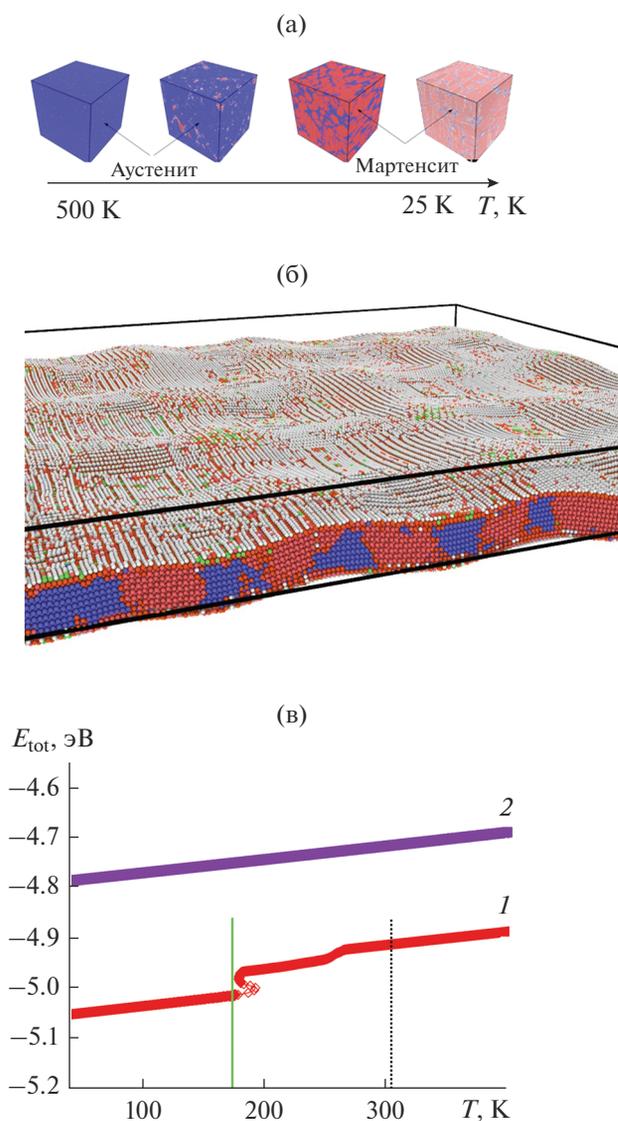


Рис. 2. Процесс охлаждения объемной аустенитной фазы TiNi, моделируемый с помощью пакета LAMMPS в рамках периодических граничных условий (а). Визуализация различных фаз выполнена с помощью метода анализа по полигонам Вороного. Формирование аустенитной фазы TiNi при моделировании с использованием периодических граничных условий вдоль осей x и y и конечных граничных условий вдоль оси z (б); размер системы составляет 0.3×10^6 атомов. Зависимость полной энергии на атом от температуры для пластины TiNi толщиной 10 (1) и 2 (2) нм, полученная методом молекулярной динамики (в).

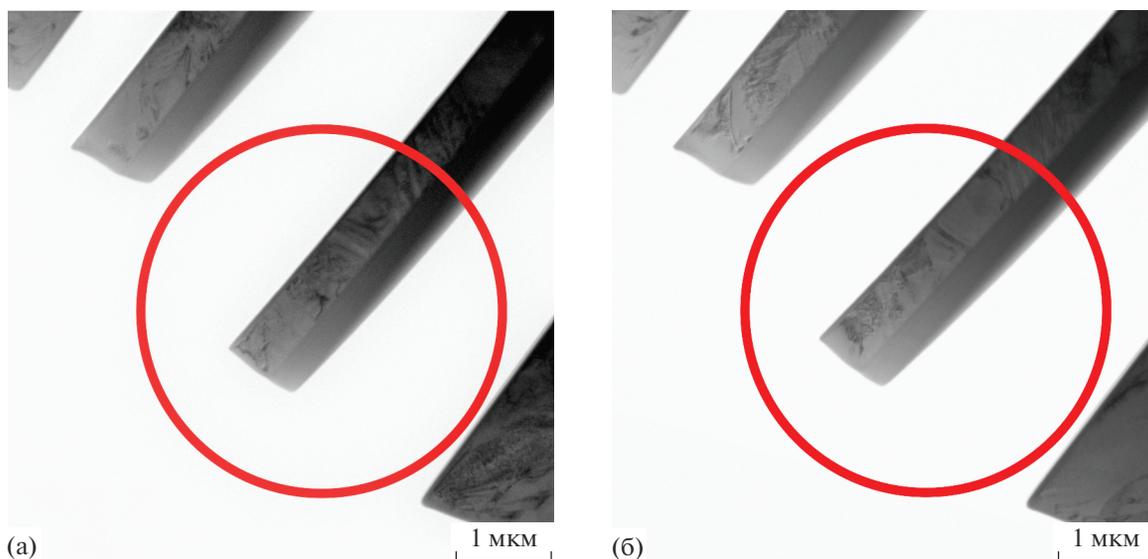


Рис. 3. Исследование in situ структуры и формы наноактюаторов в ПЭМ при термоциклировании через температуру термоупругого фазового перехода при температуре наноактюатора: а – комнатной; б – 98°С.

ющие нарастание мартенситной фазы в объеме происходит практически мгновенно в рамках шкалы времени, используемой для моделирования процесса охлаждения. Полученные результаты для объемного образца резко отличаются от результатов, полученных в ходе моделирования пластины толщиной порядка 30 нм. Нарастание мартенситной фазы в ней происходит плавно по сравнению с объемным образцом. Полученные результаты указывают на остаточную аустенитную фазу и ее распределение по всей толщине пластины при низких температурах (рис. 2б). Данная особенность является ключевым отличием от процесса образования мартенсита в объемном образце. При толщине пластины $h_{cr} \sim 2$ нм образование мартенситной фазы полностью блокируется (рис. 2в), что согласуется с экспериментальными данными и феноменологической моделью на основе дислокационно-кинетических уравнений.

Эффект памяти формы в нанопластинах

Полученные по оригинальной методике [4] наноактюаторы изучали в ПЭМ. Впервые при нагреве и охлаждении продемонстрирован обратимый эффект памяти формы в композитных аморфно-кристаллических образцах Ti_2NiCu при одновременном наблюдении эволюции структуры мартенситных двойников и формы (рис. 3). В соответствии с формулой [22] форма искривленной поверхности композита описывается дугой окружности радиуса R :

$$\epsilon = \frac{4h}{3R}, \quad \lambda = \frac{3\epsilon L^2}{8h},$$

где ϵ – относительная деформация слоев композита, λ – прогиб конца композита, h – толщина слоя с эффектом памяти формы.

При $\epsilon = 0.7$ прогиб актюатора $\lambda = 200$ нм, что соответствует экспериментальному значению. Микродифракционные картины подтверждают мартенситную и аустенитную структуру нанослоя с эффектом памяти формы. Также из рисунка видно, что при нагреве исчезают мартенситные двойники. Толщина наноактюаторов была измерена методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронами и составила 30 нм на кончике актюатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При сочетании метода классической молекулярной динамики с численными квантово-механическими расчетами посредством метода машинного обучения количественно и качественно описан мартенситный фазовый переход в объемных образцах и тонких пластинах $TiNi$ нанометрового масштаба. В ходе проведения численного эксперимента обнаружено снижение доли мартенсита в объеме пластины с уменьшением ее толщины, а также на меньших размерных шкалах наблюдалась полная блокировка мартенситного перехода, что удовлетворительно согласуется с наблюдаемыми экспериментальными данными.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзадания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН и при поддержке РФФИ (грант № 19-57-45024).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луцкий В., Пинскер Т. Размерное квантование. М.: Знание, 1983. 64 с.
2. Зайцев-Зотов С.В. // Успехи физических наук. 2004. Т. 174. № 6. С. 585.
3. Buffat P., Borel J.J. // Phys. Rev. A. 1976. V. 13 P. 2287.
4. Kuchin D.S., Lega P.V., Orlov A.P. et al. The smallest and the fastest shape memory alloy actuator for micro- and nanorobotics // Int. Conf. on Manipulation, Automation and Robotics at Small Scales (MARSS). Montreal, 2017. P. 1.
5. Landau L. Lifshitz E. Statistical Physics. London, 1980. V. 5. P. 1.
6. Kexel C., Schramm S., Solov'yov V. // Eur. Phys. J. 2015. V. 88. P. 221.
7. Kajiwara S., Ohno S., Honma K. // Philos. Mag. 1991. V. 63. P. 625.
8. Glezer A.M., Blinova E.N., Pozdnyakov V.A., Shelyakov A.V. // J. Nanoparticle Res. 2003. V. 5. P. 551.
9. Pan G., Cao Z., Wei M. et al. // Mater. Lett. 2014. V. 130. № 1. P. 285.
10. Ko W.-S., Maisel S.B., Grabowski B et al. // Acta Materialia. 2017. V. 123. P. 90.
11. Haskins J.B., Malmir H., Honrao S.J. et al. // Acta Materialia. 2021. V. 212 P. 116872.
12. Hua P., Chu K., Ren F., Sun Q. // Acta Materialia. 2020. V. 185. P. 507.
13. Clark B.G., Gianola D.S., Kraft O., Frick C. // Adv. Eng. Mater. 2010. V. 12. P. 808.
14. Lega P., Kartsev A., Nedospasov I. et al. // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. P. 214111.
15. Kresse G., Furthmüller J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11 169.
16. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 14251.
17. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 891.
18. Blöchl P.E. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 17953.
19. Malygin G. // Phys. Solid State. 2008. V. 50. P. 1538.
20. Malygin G. // Phys. Solid State. 2000. V. 42. P. 1512.
21. Lee B., Baskes M.I. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 8564.
22. Lega P., Koledov V., Orlov A. et al. // Adv. Eng. Mater. 2017. V. 19. Iss. 8. P. 1700154.

Thermal Elastic Martensitic Transformation and Shape Memory Effect in Nanoplates Based on Ti–Ni Alloys: Experiment, Modeling by the Density Functional Theory and Molecular Dynamics

P. V. Lega^{1, *}, A. I. Kartsev^{2, 3}, Lv. Shuhui⁴, R. Subramani⁵, and V. V. Koledov¹

¹Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics RAS, Moscow, 125009 Russia

²Stanford Institute for Materials and Energy Sciences, SLAC National Accelerator Laboratory, Menlo Park, CA-94025 USA

³Computing Center FEB RAS, Khabarovsk, 680000 Russia

⁴School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, 130022 P. R. China

⁵Department of Food Processing Technology and Management, PSGR Krishnammal College for Women, Coimbatore, Tamilnadu, 641 004 India

*e-mail: lega_peter@list.ru

Nanoplates based on Ti–Ni alloys, exhibiting a thermoelastic martensitic transition at the critical temperature T_c , were investigated experimentally by transmission electron microscopy. It is shown that the $T_c(h)$ dependence is strongly decreasing. There is a critical thickness h_c at which the transition is completely suppressed. As a result of the combined ab initio simulation by the methods of density functional theory and molecular dynamics, it was demonstrated that austenite was more stable than martensite in nanosized plates. The phase transition is completely suppressed in a 10 nm thick plates, which is in good agreement with the experimental value of h_c . In a transmission electron microscope during heating and cooling, the reversible shape memory effect in composite amorphous-crystalline Ti_2NiCu samples was first demonstrated while simultaneously observing the evolution of the structure of martensitic twins and the shape. The studies were carried out on ultrathin wedge-shaped samples with a thickness of 200 to 30 nm, made in the form of a composite bimetallic nanoactuator.

Keywords: molecular dynamics, density functional theory, size effect, martensitic transformation, shape memory effect, nanoactuator, nanoplate, nickel titanium, nickel titanium copper, phase transitions, surface formation energy.

УДК 538.9

ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА СВИНЦА В ПЛАЗМЕ НА СПЕКТРЫ ОПТИЧЕСКОГО ОТРАЖЕНИЯ

© 2022 г. С. П. Зимин^{a, b, *}, Н. Н. Колесников^c, М. С. Тиванов^{d, **}, Л. С. Ляшенко^d,
И. И. Амиров^a, В. В. Наумов^a, Е. С. Горлачев^a

^aЯрославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, Ярославль, 150007 Россия

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

^cИнститут физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432 Россия

^dФизический факультет, Белорусский государственный университет, Минск, 220030 Беларусь

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

**e-mail: michael.tivanov@gmail.com

Поступила в редакцию 25.05.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 30.07.2021 г.

Проведено исследование спектров оптического отражения (250–2500 нм) поверхности кристаллов сульфида свинца в исходном состоянии и после формирования однородного ансамбля наноструктур. Монокристаллы PbS были выращены методом вертикальной зонной плавки и имели ориентацию [100] вдоль оси роста. Наноструктурирование поверхности осуществлялось в реакторе высокоплотной аргоновой плазмы высокочастотного индукционного разряда (13.56 МГц) низкого давления при энергии ионов ~200 эВ. В результате плазменной обработки был сформирован однородный массив ступенчатых наноструктур сульфида свинца высотой до 140 нм с крестообразными основаниями, имеющими боковые ортогональные элементы длиной 20–60 нм, ориентированные в направлениях (100). Обнаружено, что спектры зеркального и диффузного отражения для исходной и наноструктурированной в аргоновой плазме поверхности кристаллов (100) PbS существенно отличаются. С помощью теории Кубелки–Мунка диффузного отражения и теории Кумара зеркального отражения определено значение ширины запрещенной зоны для наноструктурированной поверхности кристаллов (100) PbS, которое составило 3.45–3.47 эВ, что превосходит значение для исходной поверхности сульфида свинца ~0.4 эВ.

Ключевые слова: сульфид свинца, ионно-плазменная обработка, наноструктуры, спектры оптического отражения, квантово-размерные эффекты.

DOI: 10.31857/S1028096022020194

ВВЕДЕНИЕ

Сульфид свинца PbS является одним из перспективных материалов полупроводникового материаловедения. Обладая шириной запрещенной зоны 0.4 эВ при 300 К, PbS широко используется при изготовлении детекторов ИК-диапазона, газовых сенсоров, тонкопленочных транзисторов, элементов фотовольтаики и т.д. [1–3]. Малые значения эффективных масс носителей заряда и высокая величина диэлектрической проницаемости в сульфиде свинца приводят к большому значению боровского радиуса экситона (18 нм), что позволяет реализовывать квантовые размерные эффекты в наночастицах достаточно больших размеров. За счет размерного квантования ширина запрещенной зоны PbS может быть увеличена

до 5.2 эВ [4]. В последние два десятилетия наблюдается большой интерес к разработке методов наноструктурирования PbS для применения в новых приборах альтернативной энергетики, в термоэлектрических системах, в устройствах опто- и наноэлектроники [5–8]. Среди различных методов наноструктурирования халькогенидов свинца хорошо зарекомендовали себя методы ионно-плазменной обработки, описанные в обзоре [9].

Целью данной работы является формирование ансамбля наноструктур на поверхности монокристаллических пластин (100) PbS путем плазменной обработки и установление оптических характеристик наноструктурированной поверхности в сравнении с исходным монокристаллическим состоянием.

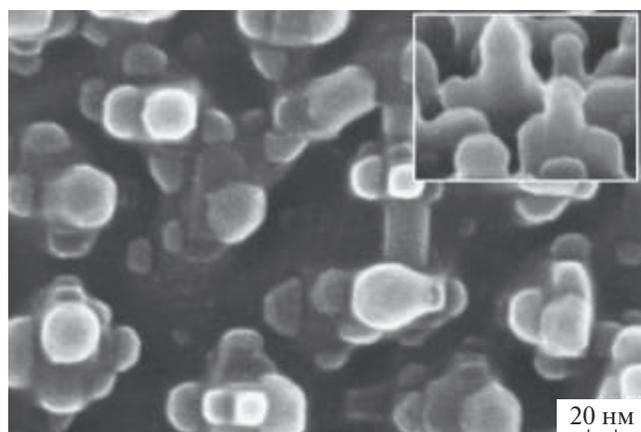


Рис. 1. РЭМ-изображение наноструктурированной в плазме аргона поверхности кристалла (100) PbS. На вставке приведен снимок поверхности под углом 70° в том же масштабе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы сульфида свинца были выращены методом вертикальной зонной плавки в среде аргона при давлении 1.2 МПа и скорости перемещения зоны 2 мм/ч. Полученные монокристаллы PbS имели кристаллографическое направление [100] вдоль оси роста, химический состав характеризовался небольшим отклонением в сторону металла (S – 49.05 ат. %, Pb – 50.95 ат. %). Слиток раскалывали перпендикулярно оси роста на пластины, поверхность которых подвергали механической полировке с последующей химической очисткой. Наноструктурирование поверхности пластин осуществлялось в реакторе высокоплотной аргоновой плазмы высокочастотного индукционного разряда (13.56 МГц) низкого давления со следующими режимами обработки: расход аргона 10 нсм³/мин, рабочее давление в реакторе 0.07 Па, ВЧ-мощность на индукторе 800 Вт, мощность ВЧ-смещения на алюминиевом подложкодержателе 200 Вт. Энергия ионов Ag⁺ составляла ~200 эВ, плазменная обработка проводилась в два последовательных этапа продолжительностью 2 и 3 мин.

Морфология поверхности определялась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке Supra 40 (Carl Zeiss) в режиме регистрации вторичных электронов (детектор In-Lens). Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были получены с помощью конфокального спектрометра Nanofinder HE (LOTIS TII). Возбуждение осуществлялось твердотельным лазером в непрерывном режиме с длиной волны 532 нм и оптической мощностью ~200 мкВт. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность образ-

ца в пятно диаметром ~0.6 мкм. Спектры КРС регистрировались в диапазоне 50–700 см⁻¹ со спектральным разрешением не хуже 3 см⁻¹. Спектры диффузного оптического отражения были получены с помощью спектрофотометра Lambda 1050 UV/Vis/NiR (Perkin Elmer) с использованием интегрирующей сферы, спектры зеркального оптического отражения были получены с помощью спектрофотометров Lambda 1050 UV/Vis/NiR (Perkin Elmer) и Photon RT (EssentOptics). Спектры отражения регистрировались со спектральным разрешением не хуже 5 нм в диапазоне длин волн 250–2500 нм в неполяризованном свете. Размер пучка оптического излучения на поверхности исследуемого образца составлял около 5 × 5 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микрофотографии ансамбля ступенчатых наноструктур с крестообразными основаниями, сформированного плазменной обработкой, приведены на рис. 1. На вершинах элементов наноструктур, образующих вторую ступень по центру крестообразных оснований, находятся свинцовые квазисферические капли. Общая высота наноструктур достигает 140 нм, размеры свинцовых капель на вершине варьируются в пределах 25–70 нм. Длины и высоты боковых элементов в направлениях <100> находятся в диапазоне 20–60 нм, поверхностная плотность наноструктур составляет 5×10^9 см⁻².

На рис. 2 приведены спектры КРС поверхности кристаллов (100) PbS в исходном состоянии и после наноструктурирования в аргоновой плазме. Деконволюция спектров КРС, выполненная в приближении Лоренца, демонстрирует наличие пиков, характерных для PbS, PbO·PbSO₄ и PbO (табл. 1) [10–17]. Линии КРС, характерные для PbS, наблюдаются как до, так и после ионно-плазменной обработки поверхности. Для пиков КРС PbS плазменная обработка приводит к наибольшему увеличению интенсивности линии 271/281 см⁻¹ – в 3.5 раза, которой, помимо фазы PbS [12], могут быть приписаны фазы PbO·PbSO₄ [13] и PbO [14, 16].

Увеличение интенсивности линии на 407 см⁻¹ наблюдалось также в работе [11] при измельчении порошка PbS до десятков нанометров, а в работах [13, 14] данная линия приписывалась фазам PbO·PbSO₄ или PbO. Возникающая после ионно-плазменной обработки линия на 533 см⁻¹, согласно [17], соответствует нанокристаллическому α-PbO. Таким образом, данные спектроскопии КРС свидетельствуют о том, что на нано-

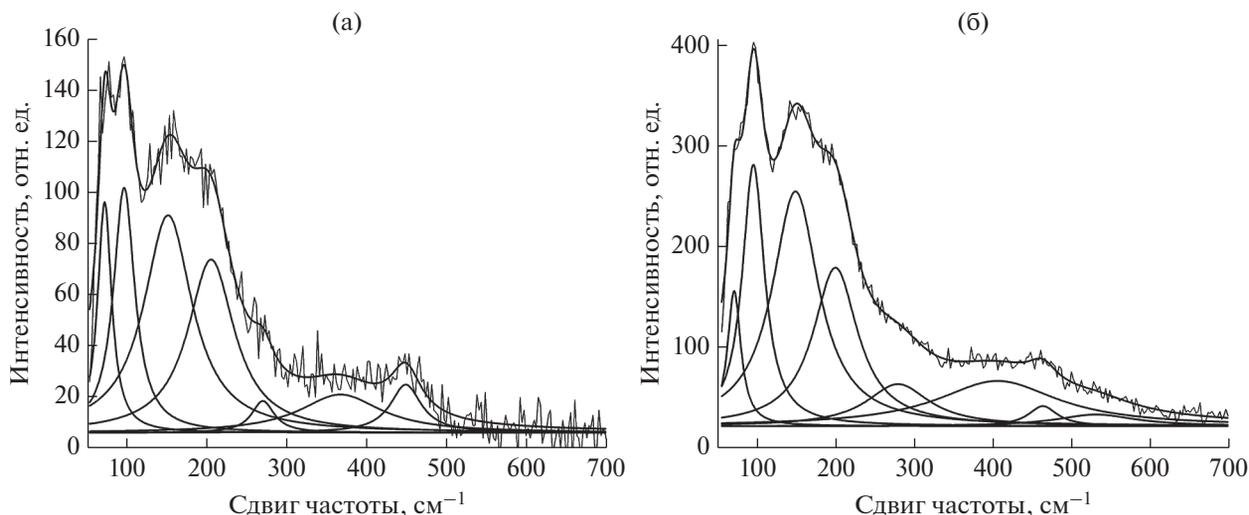


Рис. 2. Спектры КРС исходной (а) и наноструктурированной в плазме аргона (б) поверхности кристаллов (100) PbS.

структурированной в результате обработки в аргоновой плазме поверхности пластин PbS при хранении в атмосфере воздуха происходит интенсификация процессов окисления с образованием фаз $PbO \cdot PbSO_4$ и PbO .

Спектральные зависимости коэффициентов зеркального и диффузного отражения R исходной и наноструктурированной в аргоновой плазме поверхности кристаллов (100) PbS приведены на рис. 3. Как для исходной, так и для наноструктурированной поверхности коэффициент зеркального отражения не зависит от угла падения излучения (от 8° до 64°), что характерно для поверхности, геометрические размеры структурных элементов которой существенно меньше длины волны падающего

света. Кроме того, спектры зеркального и диффузного отражения в ИК- и видимом диапазонах совпадают, заметная составляющая рассеянного излучения наблюдается только в УФ-диапазоне.

Кривая спектральной зависимости коэффициента зеркального отражения исходной поверхности кристаллов имеет выраженный широкий пик на 365 нм (3.4 эВ) и менее выраженный пик на 690 нм (1.8 эВ) со значениями коэффициентов отражения 46% и 41% в максимуме соответственно. Указанные пики по энергетическому положению соответствуют известным экспериментально наблюдаемым пикам E_1 и E_2 сульфида свинца в спектрах отражения и энергетическим зазорам для разрешенных вертикальных электронных пе-

Таблица 1. Наблюдаемые линии КРС для исходной и наноструктурированной в плазме аргона поверхности кристаллов (100) PbS: P – положение линии, $FWHM$ – ширина на полувысоте, I – интенсивность

Наблюдаемые линии						Литературные данные		
Исходная поверхность			Наноструктурированная в аргоновой плазме поверхность			PbS [10–12]	$PbO \cdot PbSO_4$ [13, 14]	PbO [15–17]
$P, \text{см}^{-1}$	$FWHM, \text{см}^{-1}$	$I, \text{отн. ед.}$	$P, \text{см}^{-1}$	$FWHM, \text{см}^{-1}$	$I, \text{отн. ед.}$	$P, \text{см}^{-1}$	$P, \text{см}^{-1}$	$P, \text{см}^{-1}$
73	22	90	73	21	135	–	–	71
97	32	96	98	34	260	96	–	–
152	74	85	151	72	233	151/156	–	–
206	71	68	202	69	157	205	–	–
271	34	12	281	97	42	287	285	282/286
368	124	15	–	–	–	384	–	–
–	–	–	407	186	45	420	427	–
450	47	19	465	45	20	456/462/476	–	–
–	–	–	533	122	12	–	–	530

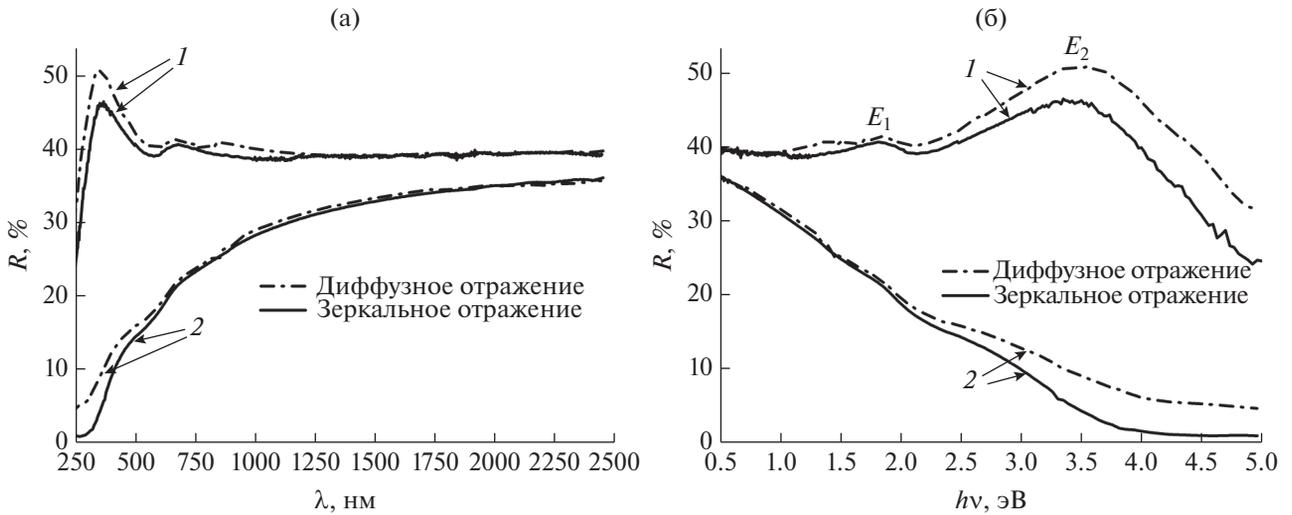


Рис. 3. Спектры зеркального (8°) и диффузного отражения поверхности кристаллов (100) PbS в шкале длин волн (а) и энергий (б): 1 – исходная, 2 – наноструктурированная в плазме аргона.

переходов в вырожденной точке L зоны Бриллюэна [18, 19]. В области 900–2500 нм значение коэффициента отражения меняется незначительно, составляя $\sim 39\%$.

Наноструктурирование поверхности кристаллов (100) PbS приводит к существенным изменениям спектров зеркального и диффузного отражения (рис. 3): исчезают характерные для спектров отражения PbS пики E_1 и E_2 , уменьшаются значения коэффициентов зеркального и диффузного отражения во всем исследованном диапазоне. Для диффузного отражения функция Кубелки–Мунка [20]:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R},$$

пропорциональна показателю поглощения, что позволяет по линейной части зависимости $(F(R)hv)^2$ от энергии фотона hv для прямозонного полупроводникового материала определить ширину запрещенной зоны E_g [21, 22]. Значение E_g для исходной поверхности кристаллов (100) PbS, полученное с помощью функции Кубелки–Мунка в координатах Тауца, составило ~ 0.4 эВ (рис. 4), что соответствует известному значению E_g для объемного PbS [23, 24]. Энергии электронных переходов E_1 и E_2 в точке L зоны Бриллюэна соответствуют двум критическим точкам кривой $(F(R)hv)^2$ (рис. 4).

Значение E_g для наноструктурированной в аргоновой плазме поверхности кристалла (100) PbS, аналогично определенное из спектра диффузного отражения согласно теории Кубелки–Мунка (рис. 5а), составило 3.45 эВ, что существенно пре-

вышает значение для исходной поверхности. Для определения значения E_g из спектра зеркального отражения наноструктурированной поверхности PbS воспользуемся теорией Кумара [25, 26], поскольку спектр отражения в этом случае близок к форме “ступеньки” [27, 28]. Значение E_g , определенное из спектра зеркального отражения по линейной части зависимости

$$\left[hv \ln \left(\frac{R_{\max} - R_{\min}}{R - R_{\min}} \right) \right]^2$$

от hv в предположении прямозонных переходов, составило 3.47 эВ (рис. 5б), подтверждая резуль-

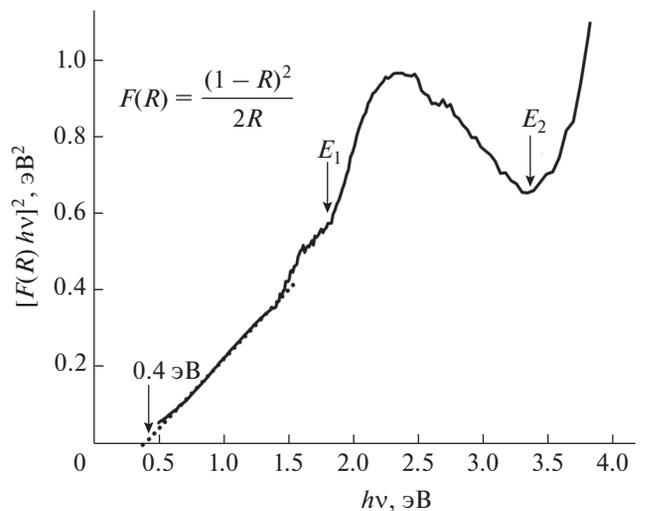


Рис. 4. Функция Кубелки–Мунка диффузного отражения исходной поверхности кристаллов (100) PbS в координатах Тауца.

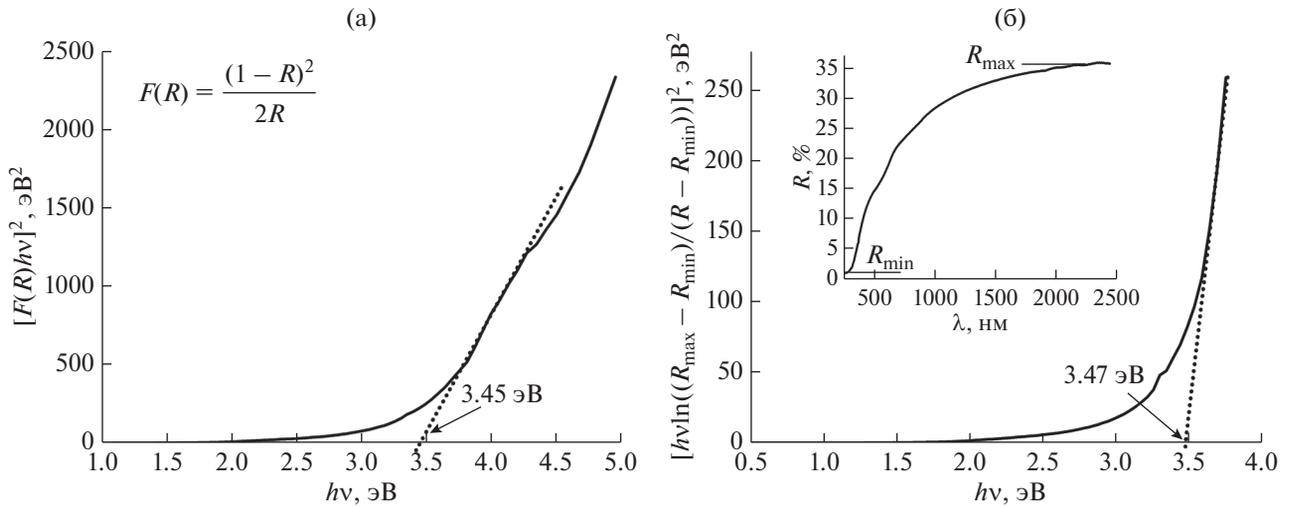


Рис. 5. Функции Кубелки–Мунка диффузного отражения (а) и Кумара зеркального отражения (б) наноструктурированной в плазме аргона поверхности кристаллов (100) PbS в координатах Тауца.

тат, полученный из спектра диффузного отражения. Таким образом, для наноструктурированной в плазме аргона поверхности (100) PbS из спектров диффузного и зеркального отражения получено значение $E_g \sim 3.45\text{--}3.47$ эВ, существенно превышающее значение E_g для объемного PbS. Близкие значения E_g были получены в работе [24] — 3.36 эВ для нанокристаллов PbS размером 10–15 нм, и в работе [29] — 3.35 эВ для наночастиц PbS размером менее 10 нм.

Наблюдаемое значительное увеличение ширины запрещенной зоны до значения $E_g \sim 3.45\text{--}3.47$ эВ

для поверхности кристалла (100) PbS, представляющей собой ансамбль ступенчатых наноструктур сложной формы с ортогонально ориентированными крестообразными основаниями с элементами размерами 20–60 нм, можно связать с эффектом размерного квантования [4]. Поскольку, согласно литературным данным, близкие значения E_g наблюдаются для существенно меньших по размеру наноструктур PbS [4, 24, 29], то с учетом полученных данных спектроскопии КРС можно предположить, что после плазменной обработки поверхности кристаллов (100) PbS при выносе в атмосферу воздуха формируются покрытые оболочкой PbO·PbSO₄/PbO наноструктуры PbS. Формирование оксидной оболочки приводит к тому, что эффективный размер наноструктур PbS меньше наблюдаемого с помощью РЭМ и меньше величины боровского радиуса экситона, что приводит к квантово-размерному эффекту для относительно толстых наноструктур [30].

В области края поглощения функция Кубелки–Мунка подчиняется правилу Урбаха (рис. 6), т.е. показатель поглощения наноструктурированной поверхности растет экспоненциально с увеличением энергии падающего фотона. Это свидетельствует о некотором структурном несовершенстве полученных наноструктур (наличие “хвоста” Урбаха), однако невысокое значение энергии Урбаха (~0.26 эВ) позволяет считать ансамбль наноструктур на поверхности достаточно однородным.

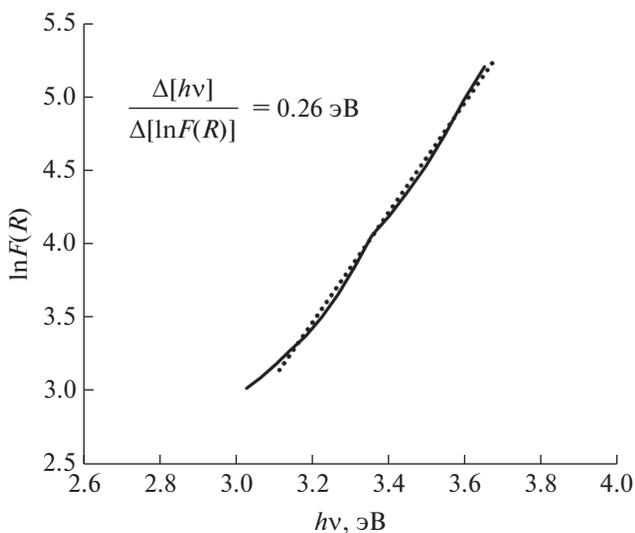


Рис. 6. Зависимость $\ln F(R)$ от энергии фотона $h\nu$ для наноструктурированной в плазме аргона поверхности кристаллов (100) PbS.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показали, что в процессе обработки поверхности кри-

сталлов (100) PbS в аргоновой плазме формируется однородный массив ступенчатых наноструктур сульфида свинца с крестообразными основаниями. Данные спектроскопии КРС свидетельствуют о том, что после плазменной обработки и последующего хранения на воздухе имеют место интенсивные процессы окисления наноструктурированной поверхности с формированием фаз PbO-PbSO₄ и PbO. Обнаружено, что спектры зеркального и диффузного отражения для исходной и наноструктурированной в аргоновой плазме поверхности кристаллов (100) PbS имеют существенные различия. С помощью теории Кубелки–Мунка диффузного отражения и теории Кумара зеркального отражения определено значение ширины запрещенной зоны для наноструктурированной поверхности кристаллов (100) PbS, составляющее 3.45–3.47 эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны, превосходящее значение для исходной поверхности сульфида свинца ~0.4 эВ, может быть объяснено размерными эффектами в сульфиде свинца для системы “наночастицы PbS + оксидная оболочка”.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0002, Государственного задания ИФТТ РАН Минобрнауки РФ, инициативной НИР ЯрГУ и Государственной программы научных исследований РБ “Материаловедение, новые материалы и технологии”.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука, 1968. 383 с.
2. Fu T. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2009. V. 140. № 1. P. 116. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.03.075>
3. Carrillo-Castillo A., Salas-Villasenor A., Mejia I., Aguirre-Tostado S. Gnade B.E., Quevedo-López M.A. // Thin Solid Films. 2012. V. 520. № 7. P. 3107. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.12.016>
4. Thielsch R., Böhme T., Reiche R., Schläfer D., Bauer H.-D., Böttcher H. // Nanostructured Mater. 1998. V. 10. № 2. P. 131. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(98\)00056-7](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(98)00056-7)
5. Blachowicz T., Ehrmann A. // Appl. Sci. 2020. V. 10. P. 1743. <https://doi.org/10.3390/app10051743>
6. Sukharevska N., Bederak D., Goossens V.M., Momand J., Duim H., Dirin D.N., Kovalenko M.V., Kooi B.J., Loi M.A. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 5195. <https://doi.org/10.1021/acsmami.0c18204>
7. Ibáñez M., Luo Z., Genç A., Piveteau L., Ortega S., Cadavid D., Dobrožhan O., Liu Y., Nachttegaal M., Zebardjadi M., Arbiol J., Kovalenko M.V., Cabot A. // Nat. Comm. 2016. V. 7. P. 10766. <https://doi.org/10.1038/ncomms10766>
8. Zhang X., Chen Y., Lian L., Zhang Z., Liu Y., Song L., Geng C., Zhang J., Xu S. // Nano Res. 2021. V. 14. № 3. P. 628. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-3081-5>
9. Zimin S., Gorlachev E., Amirov I., Inductively Coupled Plasma Sputtering: Structure of IV-VI Semiconductors, in Encyclopedia of Plasma Technology / Ed. J. Leon Shohet. N.Y.: Taylor and Francis Group, CRC Press, 2017.
10. Yin P., Zhang R., Zhang Y., Guo L. // International J. Modern Phys. B. 2010. V. 24. P. 3257. <https://doi.org/10.1142/s0217979210066422>
11. Baranov A.V., Bogdanov K.V., Ushakova E.V., Cherevko S.A., Fedorov A.V., Tscharnitke S. // Optics and Spectroscopy. 2010. V. 109. № 2. P. 268. <https://doi.org/10.1134/s0030400x10080199>
12. Upadhyaya K.S., Yadav M., Upadhyaya G.K. // Phys. Status Solidi B. 2002. V. 229. № 3. P. 1129. [https://doi.org/10.1002/1521-3951\(200202\)229:3<1129:aid-pssb1129>3.0.co;2-6](https://doi.org/10.1002/1521-3951(200202)229:3<1129:aid-pssb1129>3.0.co;2-6)
13. Batonneau Y., Brémard C., Laureyns J., Merlin J.C. // J. Raman Spectroscopy. 2000. V. 31. № 12. P. 1113. [https://doi.org/10.1002/1097-4555\(200012\)31:12<1113:aid-jrs653>3.0.co;2-e](https://doi.org/10.1002/1097-4555(200012)31:12<1113:aid-jrs653>3.0.co;2-e)
14. De Giudici G., Ricci P., Lattanzi P., Anedda A. // American Mineralogist. 2007. V. 92. № 4. P. 518. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2181>
15. Semeniuk O., Csik A., Kökényesi S., Reznik A. // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. № 13. P. 7937. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0998-5>
16. Miyagawa H., Kamiya D., Sato C., Ikegami K. // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. № 1. P. 105. <https://doi.org/10.1023/a:1004421826443>
17. Cortez-Valadez M., Vargas-Ortiz A., Rojas-Blanco L., Arizpe-Chávez H., Flores-Acosta M., Ramírez-Bon R. // Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. 2013. V. 53. P. 146. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.05.006>
18. Cardona M., Greenaway D.L. // Phys. Rev. 1964. V. 133. № 6A. P. A1685. <https://doi.org/10.1103/physrev.133.a1685>
19. Kohn S.E., Yu P.Y., Petroff Y., Shen Y.R., Tsang Y., Cohen M.L. // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. № 4. P. 1477. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.1477>
20. Kubelka P. // J. Optical Society of America. 1948. V. 38. № 5. P. 448. <https://doi.org/10.1364/josa.38.000448>
21. Ullah K., Meng Z.-D., Ye S., Zhu L., Oh W.-C. // J. Industrial and Engineering Chemistry. 2014. V. 20. № 3.

- P. 1035.
<https://doi.org/10.1016/j.jieec.2013.06.040>
22. *Stanchik A.V., Gremenok V.F., Juskenas R., Tyukhov I.I., Tivanov M.S., Fettkenhauer Ch., Shvartsman V.V., Giraitis R., Hagemann U., Lupascu D.C.* // *Solar Energy*. 2019. V. 178. P. 142.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.12.025>
23. *Nanda K.K., Kruis F.E., Fissan H., Acet M.* // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. № 4. P. 2315.
<https://doi.org/10.1063/1.1431429>
24. *Mamiyev Z.Q., Balayeva N.O.* // *Optical Mater.* 2015. V. 46. P. 522.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.05.017>
25. *Kumar V., Sharma S.K., Sharma T., Singh V.* // *Optical Mater.* 1999. V. 12. P. 115.
[https://doi.org/10.1016/s0925-3467\(98\)00052-4](https://doi.org/10.1016/s0925-3467(98)00052-4)
26. *Vipin Kumar J., Gaur M.K., Sharma T.P.* // *J. Optoelectronic and Biomedical Materials*. 2009. V. 1. № 1. P. 52.
27. *Sharma S.K., Kumar L., Sharma T.P.* // *Chalcogenide Lett.* 2008. V. 5. №. 4. P. 73.
28. *Tivanov M., Kaputskaya I., Patryn A., Saad A., Survilo L., Ostretsov E.* // *Electrical Review*. 2016. V. 92. № 9. P. 88.
<https://doi.org/10.15199/48.2016.09.23>
29. *Zaragoza-Palacios B.G., Torres-Duarte A.R., Castillo S.J.* // *Research Square*. 2021. V. 1. P. 1.
<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-271679/v1>
30. *Jung H., Kuljic R., Stroschio M.A., Dutta M.* // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. № 15. P. 153106.
<https://doi.org/10.1063/1.3400215>

The Effect of the Lead-Sulfide Crystal Surface Nanostructuring in the Plasma on Optical Reflection Spectra

S. P. Zimin^{1, 2, *}, N. N. Kolesnikov³, M. S. Tivanov^{4, **}, L. S. Lyashenko⁴, I. I. Amirov¹, V. V. Naumov¹, and E. S. Gorlachev¹

¹*Yaroslavl Branch of the Valiev Institute of Physics and Technology, Russian Academy of Sciences, Yaroslavl, 150007 Russia*

²*P.G. Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia*

³*Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

⁴*Faculty of Physics, Belarusian State University, Minsk, 220030 Belarus*

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

***e-mail: michael.tivanov@gmail.com*

A study of optical reflection spectra (250–2500 nm) for the surface of lead sulfide crystals in the initial state and after the formation of a homogeneous ensemble of nanostructures has been conducted. Single crystals of PbS were grown using the vertical zone melting method, with the [100] orientation along the growth axis. The surface nanostructuring was realized in a reactor of the high-density argon plasma with low-pressure high-frequency inductive discharge (13.56 MHz) at the ion energy ~200 eV. The uniform array of the stepped lead-sulfide nanostructures formed due to plasma treatment was up to 140 nm in height, with the cruciform bases having the <100> oriented lateral orthogonal elements 20–60 nm long. It has been found that specular reflection and diffuse reflection spectra for the initial surface of (100) PbS crystals and for that nanostructured in the argon plasma differ significantly. Using the Kubelka–Munk theory of diffuse reflection and the Kumar theory of specular reflection, the band gap value for the nanostructured surface of (100) PbS crystals was determined as 3.45–3.47 eV, exceeding the value for the initial surface of lead sulfide ~0.4 eV.

Keywords: lead sulfide, ion plasma treatment, nanostructures, optical reflection spectra, quantum size effects.

УДК 538.915

РАВНОВЕСНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ИЗЛОМОВ НА S_B СТУПЕНЯХ ПОВЕРХНОСТИ Si(100)

© 2022 г. М. Ю. Есин^{а, *}, С. А. Тийс^{а, **}, А. И. Никифоров^{а, б}

^аИнститут физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, 630090 Россия

^бНациональный исследовательский Томский государственный университет, Томск, 634050 Россия

*e-mail: yesinm@isp.nsc.ru

**e-mail: teys@isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 25.05.2021 г.

После доработки 26.06.2021 г.

Принята к публикации 30.06.2021 г.

Представлены результаты исследований температурных и временных зависимостей концентрации изломов на ступенях S_A , S_B , перпендикулярных к димерным рядам верхней террасы поверхности Si(100) с отклонением 0.5° . Изображения ступенчатой поверхности Si(100) с атомным разрешением были получены методом сканирующей туннельной микроскопии. По изображениям определялось количество изломов на ступенях. Зависимость количества изломов от температуры имеет минимум при 650°C . Вероятно, что при низких температурах активнее происходит процесс “выглаживания” ступеней (исчезновение изломов ступеней), а при высоких температурах – “разрушение” ступеней (формирование большого количества изломов ступеней). Процесс “выглаживания” и “разрушения” ступеней, в свою очередь, состоит из последовательности элементарных актов атомов и димеров. Концентрация изломов уменьшается и выходит на стационарный уровень с увеличением длительности отжига. Равновесная концентрация изломов ступеней определяется температурой и длительностью отжига поверхности.

Ключевые слова: сканирующая туннельная микроскопия, поверхность Si(100), S_A ступень, S_B ступень, терраса, излом.

DOI: 10.31857/S1028096022020030

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что на вицинальной поверхности Si(100) с углом отклонения более 2° в процессе отжига происходит формирование двояких ступеней [1]. Аналогичный эффект сдвигания ступеней можно наблюдать при эпитаксиальном росте на поверхности с меньшим отклонением от плоскости {100} [2, 3]. Для понимания физики процесса сближения и расхождения ступеней необходимо рассмотрение кинетики элементарных актов атомов на ступенях и террасах поверхности [4, 5]. Условия, влияющие на сближение однослойных ступеней, определяются поверхностной диффузией и анизотропией кинетики роста [3]. Когда происходит сближение ступеней в процессе роста молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [2, 3, 6–8], на ступени одновременно действуют силы отталкивания, которые объясняются термодинамикой ступенчатой поверхности. Отталкивание между ступенями может возникать из упругого и эффективного энтропийного взаимодействия [1]. Если ступени отталкиваются вследствие действия

упругого или эффективного энтропийного взаимодействия, то ступени будут равноудалены друг от друга [9]. Морфология ступеней играет важную роль при движении ступеней в процессе МЛЭ [10–13]. Одним из важных вопросов остается определение равновесной концентрации S_B ступеней поверхности Si(100). В связи с этим поверхность Si(100) вызывает интерес к изучению равновесной структуры S_B ступеней.

Вследствие поверхностной перестройки атомов поверхность с моноатомными ступенями имеет двухдоменную структуру (2×1 и 1×2) с димерными рядами, расположенными перпендикулярно друг к другу [14, 15]. При отклонении поверхности Si(100) строго в направлении [110] край одной из ступеней будет расположен перпендикулярно к димерным рядам верхней террасы (S_B ступень), а край другой ступени – параллельно димерным рядам верхней террасы (S_A ступень). По причине этих структурных особенностей края S_A ступеней являются гладкими, а края S_B ступеней шероховатыми [16]. Таким образом, система,

состоящая из чередующихся моноатомных S_A и S_B ступеней на поверхности Si(100), является интересной для изучения кинетики элементарных процессов. Цель данной работы – поиск оптимальных условий формирования равновесной концентрации изломов S_B ступеней на поверхности Si(100).

Концентрация изломов S_B ступеней в процессе отжига уменьшается со временем и выходит на постоянный уровень. Концентрацию изломов, которая не изменяется со временем отжига, мы называем равновесной концентрацией изломов. Из выражения для концентрации изломов, предложенного Swartzentruber и др. в работе [16], следует, что концентрация изломов ступеней увеличивается при повышении температуры отжига. Наиболее вероятно, время, за которое происходит формирование равновесной концентрации изломов ступеней, должно уменьшаться при повышении температуры.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Отжиг и получение чистой поверхности кремния проводили в сверхвысоковакуумной установке к сканирующему туннельному микроскопу (СТМ) фирмы Omicron. Образцы кремния размером $12 \times 3 \times 0.4$ мм вырезали из подложки Si(100) *n*-типа с сопротивлением $5\text{--}10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, которая имела отклонение от плоскости {100} к плоскости {111} строго вокруг оси $\langle 110 \rangle$ на угол 0.5° . Перед установкой в камеру СТМ образцы обрабатывали в водном растворе смеси азотной кислоты и перекиси водорода для формирования тонкого защитного слоя оксида кремния. Последующее удаление защитного слоя оксида кремния прогревом в вакууме позволяло воспроизводимо получать атомарно-чистую поверхность. В вакуумной камере образцы предварительно обезгаживались (не менее 4 ч при температуре около 600°C), затем поверхность кремния очищалась прогревом при 1250°C несколько секунд при давлении не выше $(1\text{--}2) \times 10^{-10}$ Торр. Образец прогревался прямым пропусканием тока и охлаждался с помощью управляемого компьютером блока питания Agilent N5770A. Формирование исходной атомарно-чистой поверхности Si(100) происходило после охлаждения образца от 1250 до 350°C ступенчатым понижением тока накала по логарифмической зависимости под управлением компьютера. Суммарное время охлаждения составляло около 32 мин.

Отжиги исходной поверхности образца проводили в интервале температур $450\text{--}850^\circ\text{C}$ (с шагом 100°), время отжига варьировали от 5 до 160 мин. После отжигов и отключения тока накала образец остывал не менее одного часа с целью исключения термодрейфа во время записи изображений

СТМ. Калибровка температуры образца проводилась с помощью оптического пирометра.

В качестве СТМ-зонда использовались вольфрамовые иглы, полученные электролитическим травлением в растворе щелочи. СТМ-изображения поверхности записывались при комнатной температуре. Для всех изображений СТМ светлые участки на рисунках соответствуют выступающим частям рельефа поверхности, а темная расцветка соответствует углублениям. Для каждого отжига производился подсчет изломов по 8 изображениям СТМ размером 80×80 нм с суммарной длиной S_B ступени примерно 1500 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ

СТМ-изображение исходной поверхности после медленного охлаждения от 1250 до температуры 350°C показано на рис. 1а. Для сравнения на рис. 1б показано изображение поверхности после отжига 750°C в течение 40 мин. Как видно из полученных изображений, исходная поверхность после медленного охлаждения была более дефектная, чем после дополнительно отжига при 750°C . Аналогичный результат и для количества изломов на S_B ступенях. После медленного охлаждения изломов S_B ступеней больше, чем после дополнительного отжига при 750°C . Количество изломов на ступенях S_B при остывании от температуры 350°C мы приняли за исходную точку на зависимостях от температуры отжига (рис. 2), а также за начальную точку на зависимости количества изломов ступеней от длительности отжига (рис. 3).

На рис. 2 представлена зависимость количества изломов S_B ступеней поверхности Si(100) от температуры отжига. Количество изломов выбрано как сумма всех изломов с разной длиной на ступенях. Отжиг проводился в течение 40 мин при всех температурах. Как видно из рис. 2, кривая зависимости концентрации изломов S_B ступеней от температуры отжига имеет вид параболы с ветвями, направленными вверх, и минимумом при температуре 650°C . С увеличением температуры отжига концентрация изломов ступеней сначала уменьшается и затем (после температуры 650°C) начинает расти. Количество изломов S_B ступеней при 650°C по сравнению с 350°C меньше примерно на 25%.

На рис. 3 представлена зависимость количества изломов S_B ступеней поверхности Si(100) от длительности отжига при оптимальной температуре 650°C . Кривая зависимости количества изломов S_B ступеней от длительности отжига сначала падает и выходит на постоянный уровень. Концентрацию изломов ступеней, которая изменяется незначительно со временем отжига, будем считать равновесной концентрацией изломов

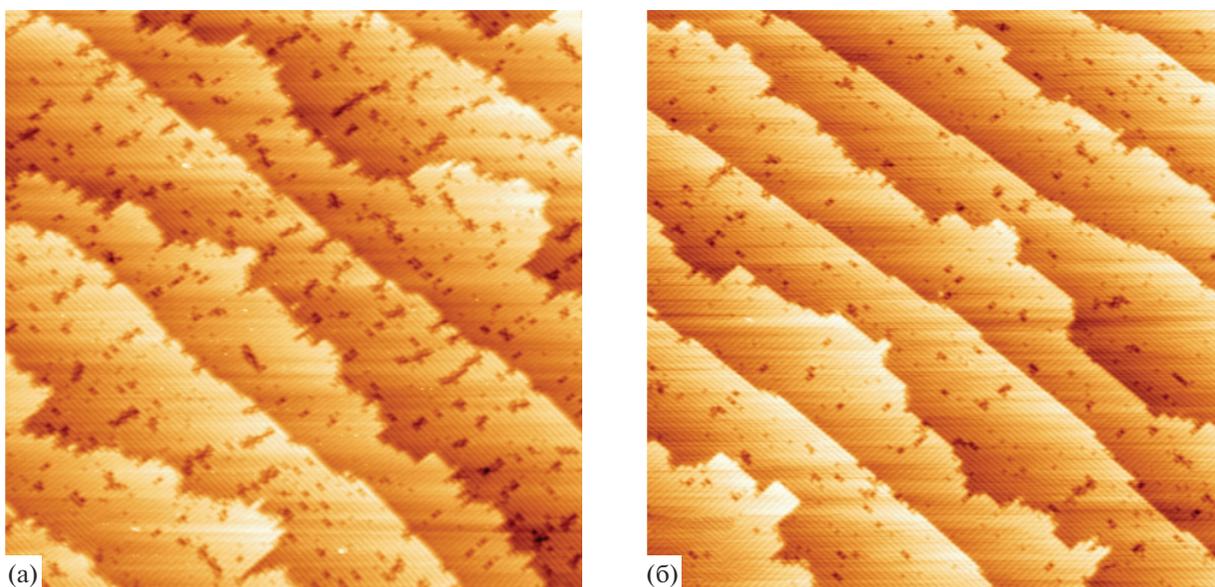


Рис. 1. Изображения СТМ поверхности Si(100) (80×80 нм): а – после медленного охлаждения до температуры 350°C , б – после отжига при температуре 750°C .

ступеней. Время формирования равновесной концентрации изломов для температуры отжига 650°C составляет примерно 20 мин.

На рис. 4 представлено изменение размеров изломов S_B ступеней после отжига при температуре 650°C в течение 40 мин. На врезке изображен фрагмент S_B ступени и измеряемая величина длины излома n . По оси Y отложено количество изломов ступеней в логарифмическом масштабе, по оси X отложена длина изломов в n атомах. Для двух температур распределения изломов S_B ступеней имеют логарифмическую зависимость. Можно видеть, что при температуре 650°C коротких

изломов (примерно $n \leq 8$) меньше, чем при 350°C , а длинных изломов (примерно $n > 20$), наоборот, больше.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно из работ Chadi и др. [17], атомная структура S_B ступеней включает в себя перестроенные (rebonded) и неперестроенные (nonbonded) ступени. Атомы перестроенной ступени связаны с атомами нижележащей террасы, а атомы неперестроенной ступени не связаны. Неперестроенная структура атомов менее энергетически выгодна,

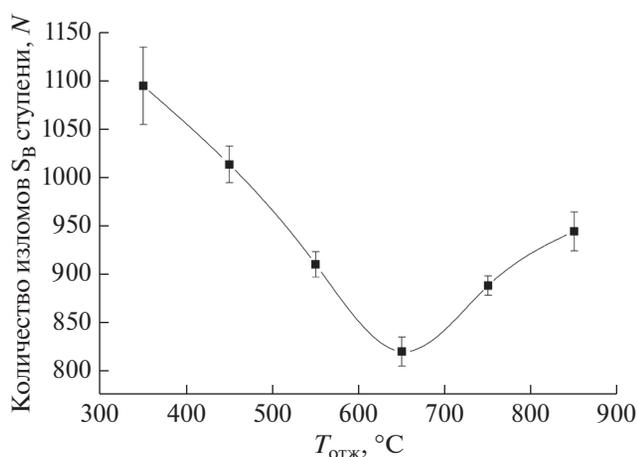


Рис. 2. Зависимость количества изломов S_B ступеней поверхности Si(100) от температуры отжига.

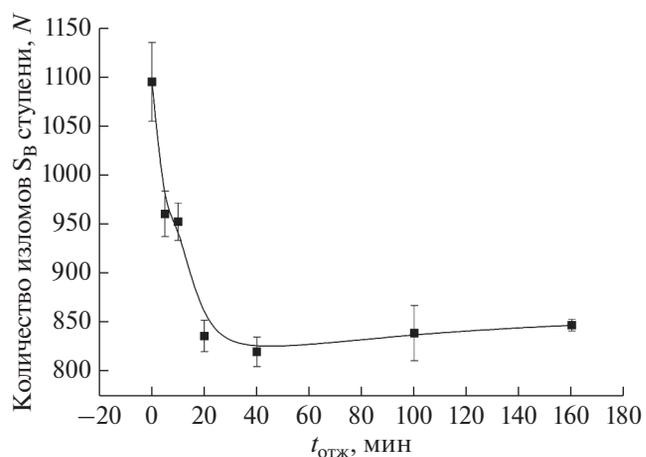


Рис. 3. Зависимость количества изломов S_B ступеней поверхности Si(100) от длительности отжига при температуре 650°C .

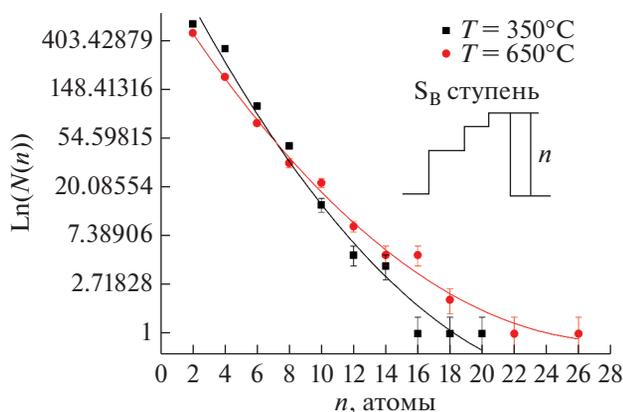


Рис. 4. Изменение размеров изломов S_B ступеней после отжига 650°C в течение 40 мин. На вставке показан схематично фрагмент S_B ступени и измеряемая величина длины излома n .

чем перестроенная структура атомов ступеней, несмотря на то что для последней деформация длины связи достигает 5% [17]. В реальных изображениях СТМ большинство ступеней имеют структуру перестроенных ступеней. Эти структурные особенности играют важную роль в определении энергетики ступеней поверхности [18].

Из работы [17] следует, что ступени ограничиваются в большинстве случаев перестроенной структурой атомов на ступени с атомами нижней террасы, при этом изломы чаще имеют длину, кратную $2a$ (a – постоянная решетки поверхностной ячейки). Формирование излома происходит путем отсоединения четырех атомов, составляющих два димера. Один из краев излома представляет собой часть сегмента S_A и другой край – часть сегмента S_B , причем независимо от того, излом это S_A или S_B ступени. Следует, что работа, затраченная на испарение комплекса двух димеров из одного излома, не зависит от типа ступени. А также эта работа (на атом), взятая с отрицательным знаком, равна химическому потенциалу кристалла Si в абсолютном нуле. Расстояние между изломами должно быть кратным $2a$ по той же причине [19].

Как ранее было показано Swartzentruber и др. в работе [16], что в предположении независимых изломов, т.е. $N(n) \sim \exp(-(E(n)/kT))$, где $N(n)$ – концентрация изломов длиной n атомов, $E(n)$ – энергия излома длиной n атомов, k – постоянная Больцмана и T – температура, энергия может быть выражена в форме $E(n) = n\epsilon_{SB} + C$. Величина ϵ_{SB} может быть интерпретирована как энергия на атом ступени, а C – константа, связанная с изломом. Энергия излома – сумма постоянной энергии угла и энергии формирования излома, которая пропорциональна длине излома. Такое рассмотрение справедливо для термически активированных изло-

мов. При строгой ориентации в азимутальном направлении $[110]$ подложки Si(100) термически активированных изломов больше чем тех, которые появились в результате азимутальной разориентации. Согласно формуле концентрации изломов $N(n) \sim \exp(-(E(n)/kT)$, с увеличением температуры поверхности концентрация изломов S_B ступени увеличивается. Однако, полученный результат (рис. 2) имеет немонотонную зависимость концентрации изломов от температуры.

В данной работе показано, что концентрация изломов S_B ступеней при температуре отжига 650°C уменьшается со временем и выходит на постоянный уровень (рис. 3). Процесс “выглаживания”, по-видимому, будет состоять из последовательности элементарных актов: отсоединение димеров из излома или ступени, диффузия димера вдоль ступени или по террасе и присоединение димера к излому. В то время как формирование излома ступени будет состоять преимущественно только из процесса отсоединения димеров. Равновесная концентрация изломов достигается, когда количество термически активированных изломов скомпенсировано количеством исчезнувших изломов в процессе “выглаживания” ступени (согласно приведенному нами определению). Такое определение равновесной концентрации изломов несет скорее условный характер. Поскольку при достаточно высоких температурах отжига может возникнуть ситуация, когда максимально возможное количество изломов будет приблизительно равно количеству димерных рядов, и концентрация изломов перестанет изменяться.

Однако, как ранее уже упоминалось, существует процесс “выглаживания” и “разрушения” ступеней. Как следствие из полученной немонотонной зависимости количества изломов от температуры с минимумом при 650°C (рис. 2), вероятно, что при низких температурах активнее происходит процесс “выглаживания” ступеней (исчезновение изломов ступеней), а при высоких температурах – “разрушение” ступеней (формирование большого количества изломов ступеней). Вследствие этого получилось, что сначала (до температуры 650°C) концентрация изломов уменьшается с увеличением температуры отжига, а свыше 650°C – увеличивается.

Кроме того, было замечено, что с увеличением температуры отжига увеличивается количество длинных изломов ступеней (рис. 4). С увеличением длины изломов появляется несимметричный выступ ступени (в плоскости террасы): с одной стороны будет длинный излом, с другой – множество коротких изломов так, как это показано на рис. 5. В результате это приводит к увеличению концентрации изломов разной длины.

Для чисто однослойных ступеней поверхности Si(100), которые возникают при малых углах ра-

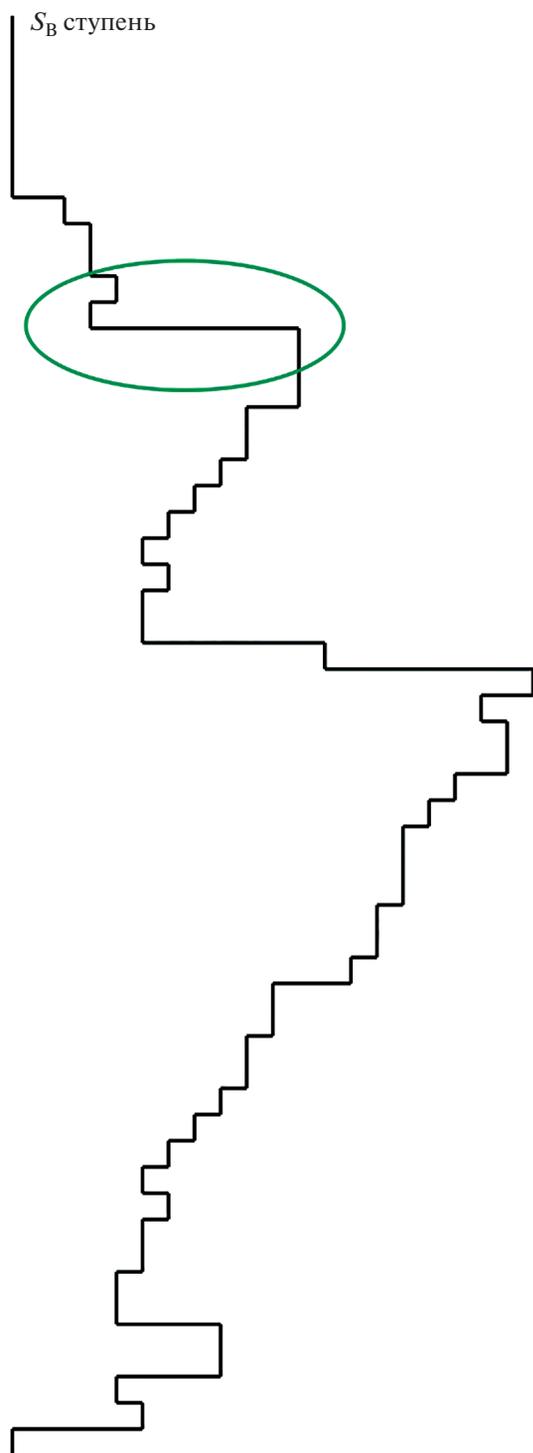


Рис. 5. Схематическое изображение вида сверху S_B ступени поверхности Si(100).

ориентации, конечные температуры приводят к термическому огрублению ступени [20]. Энтропийное отталкивание ступеней возникает из-за того, что ступени не пересекаются друг с другом. Сближение ступеней друг к другу уменьшает извилистость ступени и, таким образом, снижает

энтропию ступени. Столкновения ступеней приводят к эффективному энтропийному отталкиванию между ступенями [1]. Это ограничение имеет тенденцию подавлять количество длинных изломов вблизи соседней ступени. В большинстве случаев также присутствуют и другие взаимодействия [21, 22]. Упругое взаимодействие между ступенями оказывается намного сильнее, чем энтропийное отталкивание между ступенями [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построены зависимости концентрации изломов S_B ступеней поверхности Si(100) от температуры и длительности отжига. Показано, что концентрация изломов S_B ступеней при температуре отжига 650°C уменьшается со временем и выходит на постоянный уровень. Зависимость концентрации изломов S_B ступеней от температуры отжига имеет немонотонный характер с минимумом при 650°C . В результате показано, что равновесная концентрация изломов S_B ступеней определяется температурой и длительностью отжига поверхности Si(100).

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 19-42-543010.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Swartzentruber B.S., Kitamura N., Lagally M.G., Webb M.B. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 20. P. 13 432. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.13432>
2. Aizaki N., Tatsumi T. // Surf. Sci. 1986. V. 174. P. 658. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(86\)90488-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(86)90488-7)
3. Stoyanov S. // Europhys. Lett. 1990. V. 11. № 4. P. 361. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/11/4/012>
4. Zhao R., Ackerman D.M., Evans J.W. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. № 23. P. 235441. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.235441>
5. Zhao R., Evans J.W., Oliveira T.J. // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. № 16. P. 165411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.165411>
6. Wierenga P.E., Kubby J.A., Griffith J.E. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. № 19. P. 2169. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.2169>
7. Hoeven A.J., Lenssinck J.M., Dijkkamp D., Van Loenen E.J., Dieleman J. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. № 17. P. 1830. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.63.1830>
8. Itoh H., Narui S., Zhang Z., Ichonokawa T. // Surf. Sci. Lett. 1992. V. 277. P. L70. [https://doi.org/10.1016/0167-2584\(92\)90136-S](https://doi.org/10.1016/0167-2584(92)90136-S)

9. *Swartzentruber B.S., Schacht M.* // Surf. Sci. 1995. V. 322. № 1–3. P. 83.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)90019-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)90019-5)
10. *Алейнер И.Л., Сурус Р.А.* // ФТТ. 1992. Т. 34. Вып. 5. С. 1522.
11. *Hervieu Yu.Yu., Markov I.* // Surf. Sci. 2014. V. 628. P. 76.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.05.016>
12. *Hervieu Yu. Yu.* // Russ. Phys. J. 2020. V. 63. № 6.
<https://doi.org/10.1007/s11182-020-02116-1>
13. *Rodyakina E.E., Sitnikov S.V., Rogilo D.I., Latysheva A.V.* // J. Cryst. Growth. 2019. V. 520. P. 85.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.05.026>
14. *Tromp R.M., Hamers R.J., Demuth J.E.* // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. № 12. P. 1303.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.1303>
15. *Hamers R.J., Tromp R.M., Demuth J.E.* // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. № 8. P. 5343.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.5343>
16. *Swartzentruber B.S., Mo Y.-W., Kariotis R., Lagally M.G., Webb M.B.* // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. № 15. P. 1913.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.65.1913>
17. *Chadi D.J.* // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. № 15. P. 1691.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.1691>
18. *Poon T.W., Yip S., Ho P.S., Abraham F.F.* // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. № 17. P. 2161.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.65.2161>
19. *Markov I.V.* Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth, and Epitaxy. New Jersey, London, Singapore, Hong Kong: World Scientific, 2003. P. 546.
20. *Pehlke E., Tersoff J.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. № 4. P. 465.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.465>
21. *Марченко В.И., Паршин А.Я.* // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. Вып. 1(7). С. 257.
22. *Alerhand O.L., Vanderbilt D., Meade R.D., Joannopoulos J.D.* // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. № 17. P. 1973.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.1973>
23. *Van Dijken S., Zandvliet H.J.W., Poelsema B.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 55. № 12. P. 7864.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.7864>

Equilibrium Kink Concentration on S_B Steps of the Si(100) Surface

M. Yu. Yesin^{1, *}, S. A. Teys^{1, **}, and A. I. Nikiforov^{1, 2}

¹*Rzhanov Institute of Semiconductor Physics Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia*

**e-mail: yesinm@isp.nsc.ru*

***e-mail: teys@isp.nsc.ru*

The investigation results of the temperature and time dependences of the kink concentration on steps perpendicular to the upper terrace dimer rows of the Si(100) surface with an inclination of 0.5° is presented in the paper. Atomic-resolution images of the stepped Si(100) surface were obtained by scanning tunneling microscopy. The number of kinks on the steps was determined by the images. The dependence of the number of kinks on temperature has a minimum at 650°C . It is likely that at low temperatures, the step “smoothing” process (the step kink disappearance) occurs more actively, and at high temperatures — the step “destruction” (the formation of a large number of step kinks) occurs. The process of step “smoothing” and “destruction”, in turn, consists of a sequence of atom and dimer elementary acts. The kink concentration decreases and reaches a stationary level with an increase in the annealing duration. The equilibrium step kink concentration is determined by the surface annealing temperature and duration.

Keywords: scanning tunneling microscope, the Si(100) surface, S_A -step, S_B -step, the terrace, the kink.

УДК 544.03

О “СУПЕРХРАНЕНИИ” ВОДОРОДА В АКТИВИРОВАННЫХ НОУ-ХАУ ГРАФИТОВЫХ НАНОВОЛОКНАХ

© 2022 г. Ю. С. Нечаев^{a, *}, Е. А. Денисов^b, Н. М. Александрова^a, Н. А. Шурыгина^a,
А. О. Черетаева^{c, **}, Е. К. Костикова^d, А. Öchsner^e

^aЦентральный научно-исследовательский институт черной металлургии,
Научный центр металловедения и физики металлов, Москва, 105005 Россия

^bСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 198504 Россия

^cТольяттинский государственный университет, Научно-исследовательский институт прогрессивных технологий,
Тольятти, 445020 Россия

^dИнститут прикладных математических исследований, Карельский научный центр РАН,
Петрозаводск, 185910 Россия

^eFaculty of Mechanical Engineering, Esslingen University of Applied Sciences, Esslingen, 73728 Germany

*e-mail: yuri1939@inbox.ru

**e-mail: a.cheretaeva@tltsu.ru

Поступила в редакцию 24.05.2021 г.

После доработки 25.06.2021 г.

Принята к публикации 30.06.2021 г.

С помощью эффективной методологии обработки, анализа и интерпретации термодесорбционных и термогравиметрических спектров водорода изучены экстраординарные, никем не воспроизведенные данные Родригес, Бейкера, Гупты о “суперхранении” “обратимого” и “необратимого” водорода в активированных графитовых нановолокнах. Обработка данных Родригес позволила впервые определить (двумя независимыми методами) характеристики основного пика десорбции “необратимого” водорода, а именно: температуру наибольшей скорости десорбции $T_{\max} = 914\text{--}950$ К, энергию активации десорбции $Q = 39 \pm 3$ кДж/моль, частотный фактор константы скорости процесса десорбции $K_0 \approx 0.15$ с⁻¹, а также количество выделившегося водорода ~7 масс. %, отвечающее атомному отношению Н/С ≈ 0.9 . Эти результаты можно рассматривать как неоспоримое доказательство “суперхранения” “необратимого” водорода в специальный образ активированных графитовых нановолокнах. Пик отсутствует в термодесорбционных спектрах графитовых нановолокон, полученных в работах Рзепки, в которых безуспешно пытались воспроизвести экстраординарные результаты Родригес. Наличие десорбционного пика, очевидно, является характерным признаком (атрибутом) специальным образом активированных графитовых нановолокон, что необходимо для многократного (не менее 10 повторяющихся при комнатной температуре циклов адсорбция–десорбция) “суперхранения” в них “обратимого” водорода (в количестве ~20–30 масс. %). Обсуждается физика “суперхранения” и процессов адсорбции–десорбции “обратимого” и “необратимого” водорода в графитовых нановолокнах. Анализ показал, что имеется реальная возможность воспроизвести экстраординарные результаты Родригес, но только в случае выявления (раскрытия) технологии ну-хау активационной обработки графитовых нановолокон.

Ключевые слова: графитовые нановолокна, “суперхранение” водорода, термодесорбционные и термогравиметрические спектры, эффективная методология анализа.

DOI: 10.31857/S102809602202008X

ВВЕДЕНИЕ

Водород в настоящее время является одним из наиболее многообещающих “зеленых” видов топлива в связи с тем, что его гравиметрическая плотность энергии выше в три раза, чем у нефти, и продукт его сгорания — водяной пар. С другой стороны, объемная плотность энергии молекулярного газообразного водорода при давлении 1 бар на несколько порядков ниже, чем у нефти, но

может превышать при давлении, близком к мегабарному диапазону. В этой связи проблема поиска систем и материалов для компактного и эффективного хранения водорода высокой плотности приобретает первостепенное значение.

В настоящей работе проанализированы экстраординарные данные [1–9] и некоторые общепризнанные данные [10–14], имеющие отношение к долгосрочной проблеме “суперхранения”

водорода высокой плотности в активированных графитовых нановолокнах [15–21]. Использован метод [16, 19, 22–28] анализа соответствующих данных, а также результаты ряда теоретических и экспериментальных работ [29–35].

МЕТОДОЛОГИЯ

Используемая в работе методика обработки, анализа и интерпретации термодесорбционных и термогравиметрических спектров водорода, полученных с использованием одной скорости нагрева, подробно описана и проиллюстрирована в [25].

Методика включает несколько последовательных этапов реализации, в том числе: аппроксимацию таких спектров симметричными гауссианами, отвечающими различным температурам (T_{\max}) максимальной скорости десорбции (количество гауссианов может варьироваться при математической и/или физической оптимизации); определенную обработку гауссианов в приближении сорбционных процессов первого и/или второго порядка с целью определения (с погрешностью, приемлемой для достижения основной цели исследований) энергии активации (Q и Q^* (выражения (2) или (4) в [25])) и предэкспоненциальных множителей (K_0) констант скорости (K) процессов десорбции водорода, включая величины констант скорости ($K(T_{\max})$) при T_{\max} (особое внимание уделяется выполнению требования “физичности” [16, 19, 22–28] получаемых значений Q , Q^* и K_0); уточнение полученных значений T_{\max} и K_0 , близких к исходным, с помощью методов численного моделирования [26] исходных термодесорбционных спектров в приближении пиков для процессов (реакций) первого или второго порядка, т.е. пики не являются гауссианами (фиксируют количество пиков, равное количеству гауссианов, величины $K(T_{\max})$ и Q^* , а варьируют только величины T_{\max} и K_0). По ряду причин в работе варьировали Q , K_0 и T_{\max} .

В конечном счете эта методология позволяет раскрыть физику процессов десорбции водорода при помощи термодинамического анализа характеристик термодесорбционных пиков и сопоставления с соответствующими теоретическими и экспериментальными данными, в том числе [29–35]. Основная цель таких исследований – дальнейшее раскрытие малоизученной физики различных состояний водорода в углеродных материалах и наноматериалах, а не наиболее точное математическое описание спектров. Принимают во внимание большой разброс известных экспериментальных и теоретических значений термодинамических характеристик процессов десорбции, а также некоторые актуальные методические проблемы, отмеченные в [31–35].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Обработка и анализ данных Родригес

Результаты обработки при помощи методик [25, 26] термодесорбционных и термогравиметрических спектров водорода в графитовых нановолокнах [2] представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1. Основной пик термодесорбции I (~6.8 масс. % H_2) на рис. 1 наряду с соответствующим термогравиметрическим пиком I (~7 масс. % H_2) на рис. 2 можно рассматривать как экспериментальное доказательство (полученное двумя независимыми методами) аномально высокого содержания “необратимого” водорода в активированных образцах графитовых нановолокон [2]. Очевидно, наличие десорбционного пика является характерным признаком активированных специальным образом образцов графитовых нановолокон [2]. Такой пик отсутствует в спектрах водорода неактивированных образцов графитовых нановолокон в [10–13] и других работах, в которых безуспешно пытались воспроизвести результаты [2–8].

Имеются основания [16, 19] полагать, что процесс, отвечающий пику I , лимитируется диффузией водорода через газовую фазу в камере (ячейке) с образцом графитовых нановолокон, характеристический размер которой составляет $L_{s,c} \approx 3$ см (рис. 3 в [2]). Диффузия протекает с обратимым захватом диффузанта (H_2) хемосорбционными “центрами” – “водородными ловушками” в графитовых нановолокнах, которые могут отвечать моделям G и/или F из [29], показанным на рис. 8 в аналитическом обзоре [16]. Такие “центры”, очевидно, локализованы между базовыми плоскостями графита в нановолокнах [2], “центры” почти на 100% заполнены водородом (поскольку $(H/C)_1 \approx 0.9$), т.е. базовые углеродные плоскости в графитовых нановолокнах [2] как бы “разделены” слоями хемосорбированного водорода. Характеристики хемосорбционных “центров” существенно отличаются от характеристик “центров” физической сорбции водорода.

Обработка термодесорбционных данных Рзенки и Судана

По результатам обработки данных [10] (рис. 3, табл. 2) основной пик (рис. 1), характерный для образцов [2], отсутствует. Результаты обработки данных [14] (рис. 4, табл. 3) характеризуют “центры” физической сорбции водорода в углеродных наноструктурах [30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обработка (с использованием методологии [25, 26]) термодесорбционных и термогравиметрических спектров водорода в графитовых нановолокнах [2, 3] позволила впервые определить ха-

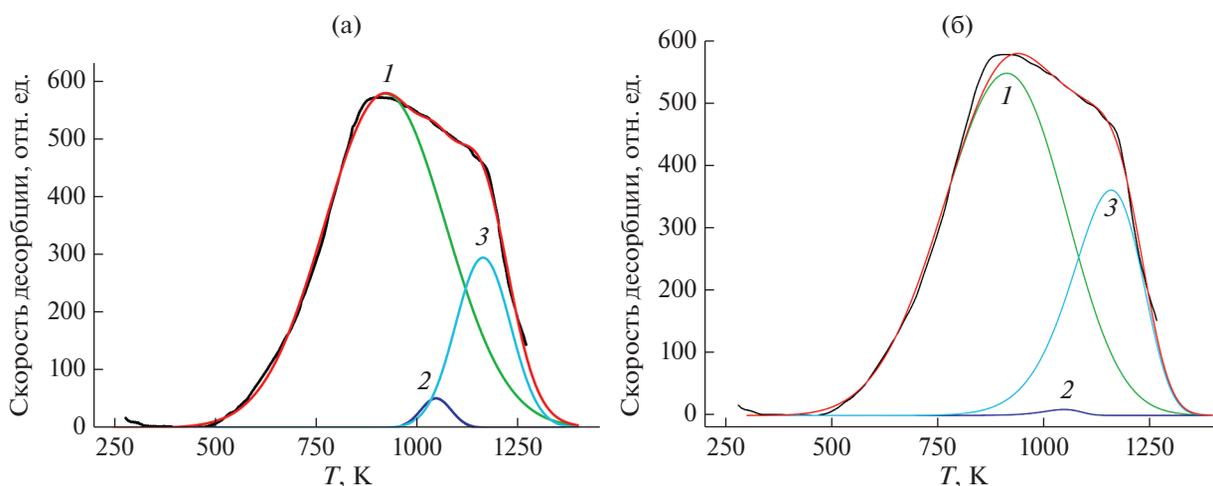


Рис. 1. Спектр термодесорбции водорода [2] (скорость нагрева $\beta = 0.17$ К/с) в образце активированных графитовых нановолокон со структурой типа “елочка”, подвергнутого обработке (24 ч при 300 К) газообразным H_2 при исходном давлении 110 бар: а – аппроксимация тремя гауссианами; б – компьютерное моделирование спектра тремя пиками (не гауссианами) в приближении реакций первого порядка.

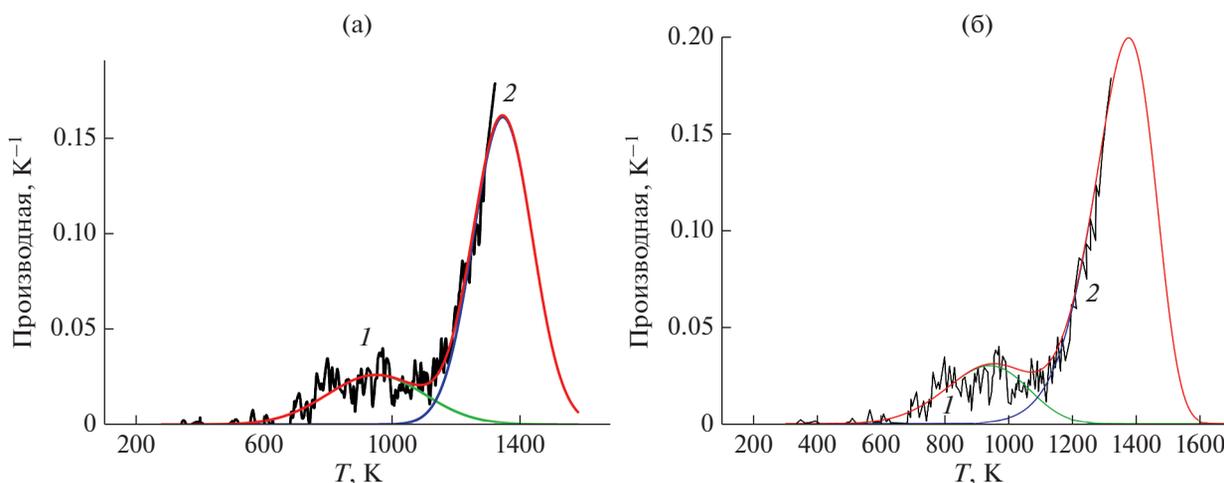


Рис. 2. Температурная производная убыли массы [2] активированного образца графитовых нановолокон со структурой типа “елочка”, подвергнутого обработке (24 ч при 300 К) газообразным H_2 при исходном давлении 110 бар и последующему нагреву ($\beta = 0.17$ К/с) в чистом He: а – аппроксимация двумя гауссианами; б – компьютерное моделирование спектра двумя пиками (не гауссианами) в приближении реакций первого порядка.

рактические характеристики основного термодесорбционного пика 1 (~ 6.8 масс. % H_2), (рис. 1, табл. 1), а также близкие характеристики термогравиметрического пика 1 (~ 7 масс. % H_2), (рис. 2, табл. 1). Оба пика, очевидно, отвечают одному и тому же процессу десорбции “необратимого” водорода.

Результаты такой обработки можно рассматривать как неоспоримое доказательство, полученное двумя независимыми методами, реальной возможности “суперхранения” ~ 7 масс. % “необратимого” водорода в активированных графитовых нановолокнах [2, 3]. Наличие десорбционного пика 1 является характерным признаком специаль-

ным образом активированных графитовых нановолокон [2, 3]. Такой пик отсутствует в термодесорбционных спектрах, полученных в [10–13] и других работах, в которых безуспешно пытались воспроизвести экстраординарные результаты [2–8].

Полученные характеристики (табл. 1) основного процесса десорбции “необратимого” водорода из образцов специальным образом активированных графитовых нановолокон [2, 3] можно интерпретировать в рамках модели процесса первого порядка, лимитируемого диффузией молекул водорода через газовую фазу в ячейке (камере) с образцом графитовых нановолокон, сопровождаю-

Таблица 1. Результаты обработки при помощи методик [25, 26] (в приближении процессов первого порядка) термомодесорбционных и термогравиметрических спектров [2] “необратимого” водорода в графитовых нановолокнах со структурой типа “елочка”

Пик (рис.)	T_{max} , К	Q , кДж/моль	K_0 , с ⁻¹	$K(T_{max})$, 10 ⁻⁴ с ⁻¹	Q^* , кДж/моль	γ	масс. %	H/C
1 (1a)	923	37.6	1.2×10^{-1}	8.8	37.5	0.80	7.2	0.8
2 (1a)	1049	194	1.7×10^7	35	194	0.02	0.2	0.02
3 (1a)	1165	133	1.8×10^3	20	132	0.18	1.6	0.2
1 (1б)	914	41.0	2.2×10^{-1}			0.716	6.9	0.8
2 (1б)	1050	200	3.2×10^7			0.004	0.1	0.01
3 (1б)	1161	126	8.7×10^2			0.28	2.0	0.2
1 (2a)	950	39.3	1.3×10^{-1}	8.7	39.3	0.21	7.0	0.9
2 (2a)	1345	152	1.3×10^3	17	150	0.79	25	0.0
1 (2б)	940	50	6.8×10^{-1}			0.17	1.6	0.2
2 (2б)	1375	155	1.3×10^3			0.83	27	0.0

Примечание: γ – доля пика в спектре, H/C – среднее (по образцу) атомное соотношение водород/углерод, соответствующее массовой концентрации водорода, суммарное количество “необратимого” водорода (~9 масс. %) взято из [2, 3]. Погрешность в определении величин Q и $\ln K_0$ может достигать ~15%. Результаты обработки в приближении процессов второго порядка не показаны.

шейся обратимым захватом [16, 19] диффузанта (H₂) определенными “центрами” хемосорбции водорода (водородными “ловушками”) в графитовых нановолокнах. В этом случае энергия активации десорбции является эффективной энергией активации такой диффузии, отвечающей энергии связи диффузанта (H₂) с хемосорбционными “центрами” (модели G и/или F в [29, 16]). “Центры”, очевидно, локализованы между базовыми углеродными плоскостями в графитовых нановолок-

нах [2], они почти на 100% заполнены водородом (поскольку (H/C)₁ ≈ 0.9), т.е. базовые углеродные плоскости как бы “разделены” слоями хемосорбированного водорода.

Физический метод (термодинамика) “суперхранения” “обратимого” водорода в специальный образ активированных графитовых нановолокон [2–8] рассмотрена в [16, 19, 24]. Имеется реальная возможность воспроизведения экстраординарных результатов [2–8] по “суперхранению” “об-

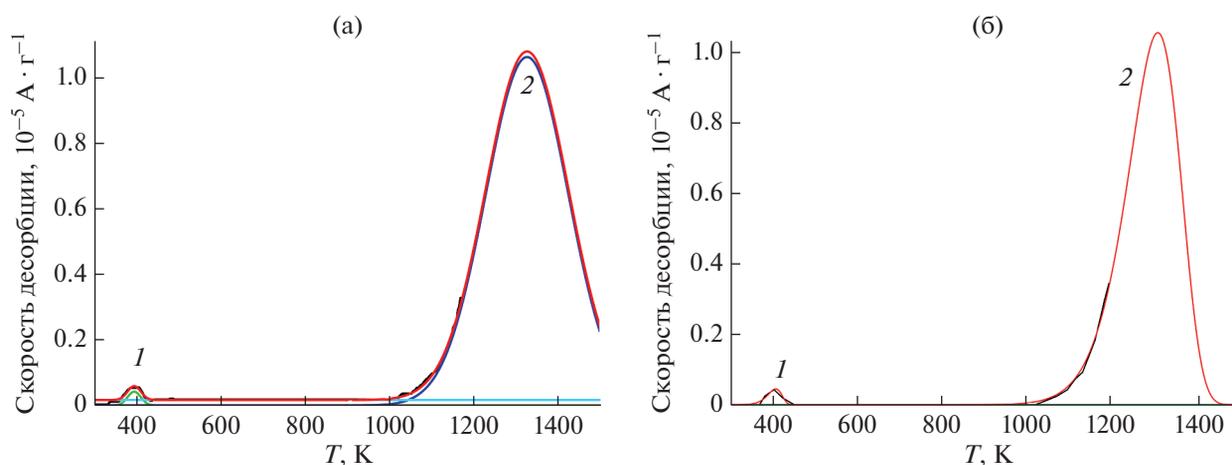


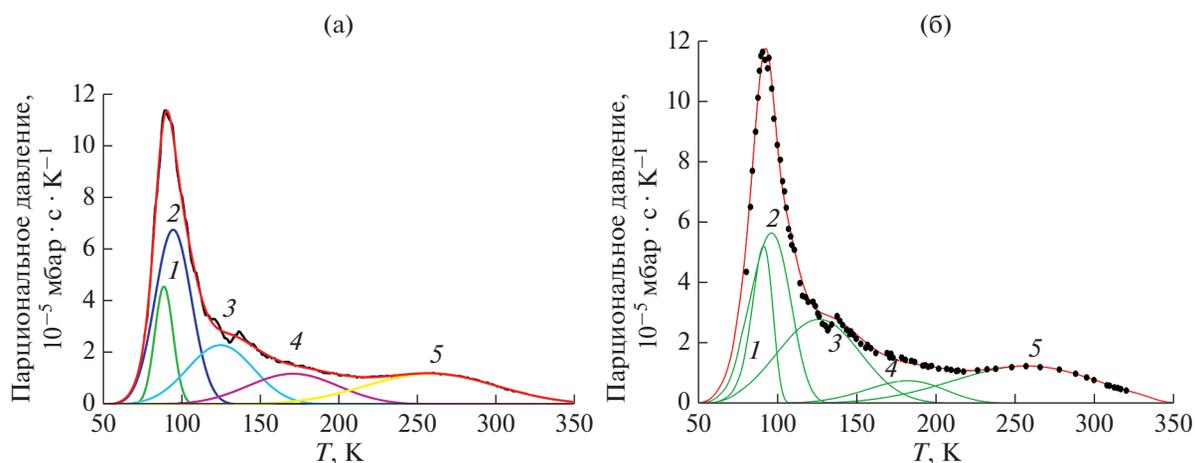
Рис. 3. Термомодесорбционный спектр (кинетические кривые [8]) образца № 3 графитовых нановолокон со структурой типа “елочка” (табл. 3 в [8]), подвергнутого воздействию газообразного молекулярного водорода при давлении 130 бар, последующему нагреву от 293 К ($\beta = 0.10$ К/с) и изотермическому выдерживанию при 1173 К: а – аппроксимация двумя гауссианами; б – компьютерное моделирование спектра двумя пиками (не гауссианами) в приближении реакций первого порядка.

Таблица 2. Результаты обработки при помощи методик [25, 26] (в приближении процессов первого порядка) термодесорбционных спектров [10] водорода в графитовых нановолокнах со структурой типа “елочка”

Пик (рис.)	T_{\max} , К	Q , кДж/моль	K_0 , с ⁻¹	$K(T_{\max})$, 10 ⁻³ с ⁻¹	Q^* , кДж/моль	γ	масс. %	H/C
1 (3а)	397	66	2.4×10^6	5.0	66	0.04	0.02	0.002
2 (3а)	1329	185	2.8×10^4	1.5	219	0.96	0.08	0.010
1 (3б)	407	80	1.1×10^8			0.03	0.02	0.002
2 (3б)	1240	250	6.6×10^7			0.97	0.08	0.010

Таблица 3. Результаты обработки при помощи методик [25, 26] (в приближении процессов первого порядка) термодесорбционных спектров [14] дейтерия в углеродных одностенных нанотрубках

Пик (рис.)	T_{\max} , К	Q , кДж/моль	K_0 , с ⁻¹	$K(T_{\max})$, 10 ⁻³ с ⁻¹	Q^* , Дж/моль	γ	масс. %	D/C
1 (4а)	90	9.2	2.1×10^3	9.1	9.1	0.11	0.13	0.008
2 (4а)	95	5.3	3.5×10^0	4.6	5.2	0.33	0.40	0.024
3 (4а)	126	5.0	3.0×10^{-1}	2.5	5.0	0.20	0.24	0.014
4 (4а)	172	6.8	2.2×10^{-1}	1.9	6.8	0.14	0.17	0.010
5 (4а)	259	10.7	1.8×10^{-1}	1.3	10.7	0.21	0.25	0.015
1 (4б)	91	9.8	4.0×10^3			0.13	0.16	0.009
2 (4б)	96	5.2	3.0×10^0			0.27	0.32	0.019
3 (4б)	126	4.1	1.0×10^{-1}			0.29	0.35	0.021
4 (4б)	182	9.7	1.4×10^0			0.08	0.10	0.006
5 (4б)	257	10.1	1.4×10^{-1}			0.23	0.28	0.017

**Рис. 4.** Спектр термодесорбции дейтерия [14] ($\beta = 0.067$ К/с) образца углеродных одностенных нанотрубок, выдержанного (1 ч при 298 К) в газообразном D_2 при давлении 20 бар (оставшийся газ откачивали при 77 К): а – аппроксимация пятью гауссианами; б – компьютерное моделирование спектра пятью пиками (не гауссианами) в приближении реакций первого порядка.

ратимого” и “необратимого” водорода в активированных графитовых нановолокнах, но только в случае выявления (раскрытия) технологии ноу-хау активационной обработки графитовых нановолокон.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-19149 МК).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chambers A., Park C., Baker R.T.K., Rodriguez N.M.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 4253. <https://doi.org/10.1021/jp9801141>
2. *Park C., Anderson P.E., Chambers A., Tan C.D., Hidalgo R., Rodriguez N.M.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 10572. <https://doi.org/10.1021/jp990500i>
3. Patent 5653951 (US). Storage of Hydrogen in Layered Nanostructures. / Rodriguez N.M., Baker R.T.K. // 1997.
4. Patent 6159538 (US). Method for Introducing Hydrogen into Layered Nanostructures. *Rodriguez N.M., Baker R.T.K.*, 2000.
5. *Baker R.T.K.* Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2005. 932 p.
6. *Gupta B.K., Srivastava O.N.* // J. Hydr. En. 2000. V. 25. Iss. 25. P. 825.
7. *Gupta B.K., Srivastava O.N.* // J. Hydr. En. 2001. V. 26. Iss. 26. P. 857.
8. *Gupta B.K., Tiwari R.S., Srivastava O.N.* // J. Alloys Compd. 2004. V. 381. P. 301. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.094>
9. *Gupta B.K., Srivastava O.N.* // Int. Sci. J. Alternative Energy Ecology. 2006. V. 5. P. 63.
10. *Rzepka M., Bauer E., Reichenauer G., Schliermann T., Bernhardt B., Bohmhammel K., Henneberg E., Knoll U., Maneck H.E., Braue W.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 14979. <https://doi.org/10.1021/jp051371a>
11. *Reichenauer G., Rzepka M., Bauer E., Schliermann T., Bernhardt B., Bohmhammel K., Henneberg E., Knoll U., Maneck H.E., Braue W.* // Proc. Int. Conf. on Carbon. The Robert Gordon Univ., Aberdeen, Scotland, 2006.
12. *Lueking A.D., Yang R.T., Rodriguez N.M., Baker R.K.* // Langmuir. 2004. V. 20. P. 714. <https://doi.org/10.1021/la0349875>
13. *Hirscher M., Becher M., Haluska M., Quintel A., Skakalova V., Choi Y.-M. et al.* // J. Alloys Compd. 2002. V. 330. P. 654. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01643-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01643-7)
14. *Sudan P., Zuetzel A., Mauron P., Emmenegger C., Wenger P., Schla L.* // Carbon. 2003. V. 41. P. 2377.
15. *Maeland A.J.* // Int. Sci. J. Alternative Energy Ecology. 2002. V. 1. P. 19.
16. *Нечаев Ю.С.* // Успехи физических наук. 2006. Т. 176. № 6. С. 581.
17. *Nechaev Yu.S., Yurum A., Tekin A., Yavuz N.K., Yurum Yu., Veziroglu T.N.* // Am. J. Analyt. Chem. 2014. V. 5. P. 1151. <https://doi.org/10.4236/ajac.2014.516122>
18. *Nechaev Yu.S., Makotchenko V.G., Shavelkina M.B., Nechaev M.Yu., Veziroglu A., Veziroglu T.N.* // Open J. Energy Efficiency. 2017. V. 6. P. 73. <https://doi.org/10.4236/ojee.2017.63005>
19. *Nechaev Yu.S., Veziroglu T.N.* // Int. J. Phys. Sci. 2015. V. 10. P. 54. <https://doi.org/10.5897/IJPS2014.4212>
20. *Mohan M., Sharma V.K., Kumar E.A., Gayathri V.* // Energy Storage. 2019. V. 1. Iss. 2. e35. <https://doi.org/10.1002/est2.35>
21. *Rather S.U.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 4653. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.055>
22. *Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A., Cheretaeva A.O., Kostikova E.K., Oechsner A.* // J. Nucl. Mater. 2020. V. 535. 152162. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152162>
23. *Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A., Cheretaeva A.O., Pisarev A.A.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. V. 28. Iss. 2. P. 147. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1680982>
24. *Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A., Cheretaeva A.O.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. V. 28. Iss. 3. P. 233. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1686626>
25. *Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Cheretaeva A.O., Kuznetsov V.L., Öchsner A., Kostikova E.K., Zaika Yu.V.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. Iss. 46. P. 25030. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.242>
26. *Заика Ю.В., Костикова Е.К., Нечаев Ю.С.* // Журн. технической физики. 2021. Т. 91. Вып. 2. С. 232. <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.02.50355.208-20>
27. *Нечаев Ю.С., Александрова Н.М., Шурыгина Н.А., Черетаева А.О., Денисов Е.А., Костикова Е.К.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 7. С. 910.
28. *Нечаев Ю.С.* // Успехи физических наук. 2001. Т. 171. № 11. С. 1251. <https://doi.org/10.3367/UFN.0171.200111e.1251>
29. *Yang F.H., Yang R.T.* // Carbon. 2002. V. 40. Iss. 3. P. 437. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00199-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00199-3)
30. *Nayyar I., Ginovska B., Karkamkar A., Gennett T., Autrey T.* // J. Carbon Res. 2020. V. 6. № 15. P. 1. <https://doi.org/10.3390/c6010015>
31. *Wei F.-G., Enomoto M., Tsuzaki K.* // Comput. Mater. Sci. 2012. V. 51. Iss. 1. P. 322. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.07.009>
32. *Ebihara K.-I., Kaburaki H., Suzudo T., Takai K.* // ISIJ Int. 2009. V. 49. Iss. 12. P. 1907. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.49.1907>
33. *Atsumi H., Kondo Y.* // Fusion Eng. Design. 2018. V. 131. P. 49. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2018.04.039>

34. Zhao X., Outlaw R.A., Wang J.J., Zhu M.Y., Smith G.D., Holloway B.J. // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. Iss. 19. 194704.
<https://doi.org/10.1063/1.2187969>
35. Legrand E., Oudriss A., Savall C., Bouhattate J., Feaugas X. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2015. V. 40. Iss. 6. P. 2871.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.069>

On Hydrogen “Superstorage” in Know-How Activated Graphite Nanofibers

Yu. S. Nechaev^{1, *}, E. A. Denisov², N. M. Alexandrova¹, N. A. Shurygina¹, A. O. Cheretaeva^{3, **},
 E. K. Kostikova⁴, and A. Öchsner⁵

¹*I.P. Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, Scientific Center of Metals Science and Physics, Moscow, 105005 Russia*

²*St. Petersburg State University, St. Petersburg, 198504 Russia*

³*Togliatti State University, Institute of Progressive Technologies, Togliatti, 445020 Russia*

⁴*Institute of Applied Mathematical Research, Karelian Centre of RAS, Petrozavodsk, 185910 Russia*

⁵*Faculty of Mechanical Engineering, Esslingen University of Applied Sciences, Esslingen, 73728 Germany*

**e-mail: yuri1939@inbox.ru*

***e-mail: a.cheretaeva@tltsu.ru*

The extraordinary, unreproduced data of Rodriguez, Baker, Gupta on the “superstorage” of “reversible” and “irreversible” hydrogen in activated graphite nanofibers were studied using an effective methodology for processing, analyzing and interpreting the thermal desorption and thermogravimetric spectra of hydrogen. The processing of data obtained by Rodriguez made it possible for the first time to determine (by two independent methods) the characteristics of the main desorption peak of “irreversible” hydrogen, namely, the temperature of the highest desorption rate $T_{\max} = 914\text{--}950$ K, the desorption activation energy $Q = 39 \pm 3$ kJ/mol, the frequency factor of the rate constant of the desorption process $K_0 \approx 0.15$ s⁻¹, and the amount of evolved hydrogen ~7 wt. % corresponding to the atomic ratio H/C ≈ 0.9 . These results can be considered as irrefutable evidence of “superstorage” of “irreversible” hydrogen in specially activated graphite nanofibers. The peak is absent in the thermal desorption spectra of graphite nanofibers obtained by Rzepka, who unsuccessfully tried to reproduce the extraordinary results of Rodriguez. The presence of a desorption peak is obviously a characteristic feature (attribute) of specially activated graphite nanofibers, which is necessary for multiple (at least 10 repeated desorption–adsorption cycles at room temperature) “superstorage” of “reversible” hydrogen in them (in the amount of ~20–30 wt. %). The physics of “superstorage” and desorption–adsorption of “reversible” and “irreversible” hydrogen in graphite nanofibers is discussed. The analysis showed that there was a real possibility of reproducing the extraordinary results obtained by Rodriguez, but only in the case of identifying (disclosing) the know-how technology of the activation treatment of graphite nanofibers.

Keywords: graphite nanofibers, hydrogen “superstorage”, thermal desorption and thermogravimetric spectra, effective analysis methodology.

УДК 621.35

ГИБРИДНЫЕ ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОЙ ТКАНИ: ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ

© 2022 г. А. В. Храменкова^а, *, А. И. Изварин^а, Е. А. Яценко^а

^аЮжно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,
Новочеркасск, 346428 Россия

*e-mail: anna.vl7@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.04.2021 г.

После доработки 22.07.2021 г.

Принята к публикации 30.07.2021 г.

Показана возможность получения гибридных покрытий на основе оксидов марганца, молибдена, кобальта, железа и вольфрама на поверхности углеродной ткани с использованием метода нестационарного электролиза. Проведено исследование морфологии и структуры поверхности разработанных покрытий с помощью растровой электронной микроскопии. По данным рентгенофлуоресцентного микроанализа основными элементами гибридных оксидных покрытий являются Mn, Mo, Co, Fe, W. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучено зарядовое состояние элементов в поверхностном слое гибридного оксидного покрытия и установлено, что кислорода достаточно для окисления металлов до высших оксидов. Молибден окислен преимущественно до состояния +6, железо до +2 и +3, марганец не ниже +3, а также доказано формирование на поверхности углеродной ткани промежуточного слоя – интермедиата из оксидов вольфрама на стадии подготовки поверхности.

Ключевые слова: гибридные оксидные покрытия, нестационарный электролиз, поверхностные свойства.

DOI: 10.31857/S1028096022020042

ВВЕДЕНИЕ

Большой практический интерес в области современной электрохимической энергетики представляет разработка новых систем преобразования и накопления энергии, одновременно обладающих высокими удельными характеристиками, длительным сроком службы, безопасностью и экологичностью [1–3]. Весьма перспективны с этой точки зрения электрохимические суперконденсаторы, широко используемые в самых различных отраслях – от бытовой электроники до авиакосмической промышленности [4, 5].

Известно, что электрохимические свойства суперконденсаторов напрямую зависят от физико-химических свойств используемых электродных материалов, которые должны обладать высокой удельной поверхностной электропроводностью, низкой стоимостью и длительной электрохимической стабильностью [6]. Весьма перспективны для этих целей оксиды переходных металлов благодаря их высокой удельной поверхности и значительной удельной емкости [4]. Однако одиночные оксиды переходных металлов имеют достаточно

ограниченные электрохимические характеристики [7]. Поэтому для создания суперконденсаторов с высокой плотностью энергии большой интерес представляют многофазные композиционные материалы на основе оксидов *d*-металлов [8, 9]. Особенно перспективны среди них оксидные соединения марганца, молибдена и вольфрама. Так, высокой теоретической емкостью наряду с низкой стоимостью обладает диоксид марганца MnO₂, причем известно, что электрохимические характеристики MnO₂ во многом зависят от его кристаллической структуры и увеличиваются в последовательности β-MnO₂ < λ-MnO₂ < γ-MnO₂ < δ-MnO₂ ≈ α-MnO₂ как для суперконденсаторов, так и для литий-ионных аккумуляторов [10]. Известно, что оксид молибдена(VI) MoO₃ характеризуется высокой псевдоемкостью и циклируемостью, а оксид молибдена(IV) MoO₂ обладает прочной металлической связью Mo–Mo, что придает ему металлоподобную проводимость при комнатной температуре [11, 12]. Оксидные соединения вольфрама также обладают множественными валентными состояниями, что делает воз-

возможным протекание обратимых окислительно-восстановительных реакций, приводящих к быстрому накоплению энергии в суперконденсаторах [4]. Однако плохая электропроводность данных оксидов значительно снижает электрохимические характеристики [13, 14].

В то же время используемые в качестве электродов суперконденсаторов материалы на основе углерода обладают высокой проводимостью, химической стабильностью и большой удельной площадью поверхности. Однако они характеризуются более низкой теоретической емкостью [7, 15, 16]. В связи с этим весьма перспективным видится создание гибридных покрытий на основе оксидов переходных металлов на поверхности углеродной ткани, что обеспечит хороший контакт активного материала и его высокую адгезию с токосъемником, а также благодаря положительному синергетическому эффекту позволит добиться уникальной удельной емкости и циклической стабильности [17–19].

Следует отметить [20], что на электрохимические свойства электродных материалов значительное влияние может оказывать пористость. Также к важным параметрам, влияющим на удельную емкость, следует отнести распределение пор по размерам и площадь удельной поверхности, поэтому исследование данных характеристик является неотъемлемой частью создания новых электродных материалов.

Среди методов направленного синтеза материалов подобного рода особого внимания заслуживает метод нестационарного электролиза, который позволяет проводить синтез в одну стадию, а также регулировать физико-химические свойства получаемых электродных материалов в широком интервале посредством варьирования технологических параметров. Кроме того, гибридные материалы и покрытия, получаемые на токе переменной полярности, отличаются от покрытий, полученных на постоянном токе, микроструктурой, пористостью, чистотой поверхности и улучшенными механическими свойствами [21].

Поэтому наибольший интерес для использования в качестве электродных материалов представляют оксиды молибдена, марганца, вольфрама, совмещенные с углеродным носителем. Однако уникальная особенность получения покрытий на основе соединений молибдена и вольфрама из водных растворов состоит в том, что они не могут быть получены в чистом виде, а их электрохимическое осаждение носит индуцированный характер. Наиболее частыми элементами таких покрытий являются Co, Ni, Fe, оказывающие каталитическое действие на процесс электрохимических реакций молибдат-ионов [22].

Одновременное присутствие нескольких оксидов металлов в одном материале определенно представляет интерес ввиду возможной синергии их свойств. Поскольку, как следует из проведенного литературного обзора, оксиды молибдена, марганца, кобальта и железа перспективны для применения в качестве электродных материалов, ожидаемую величину емкости такого гибридного материала в первом приближении можно будет рассматривать как линейную комбинацию составляющих материал активных компонентов, превышающую аналогичные характеристики индивидуальных компонентов. Поскольку поверхностные свойства также оказывают не менее значительное влияние на электрохимические характеристики таких материалов, важно иметь полную информацию о физико-химии поверхности получаемых покрытий.

Целью настоящей работы было получение гибридных покрытий на основе смешанных оксидов молибдена, марганца, кобальта, железа и вольфрама на поверхности углеродной ткани с использованием метода нестационарного электролиза и исследование их структурных особенностей.

МЕТОДИКА

Электрохимической ячейкой служил стеклянный термостатированный электролизер емкостью 250 мл, в который помещали рабочий электрод, противоэлектрод и магнитную мешалку. В качестве рабочего электрода использовали макроэлектроды из углеродной ткани марки Урал Т-22Р размером 30×20 мм (с обеих сторон), противоэлектрода — из нержавеющей стали. В состав электролита входили следующие компоненты: сульфат железа(II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) — 12.0; сульфат кобальта ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) — 80.0; сульфат марганца ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) — 30.0; гептамолибдат аммония ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) — 30.0; борная кислота (H_3BO_3) — 30.0; лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) — $3.0 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Покрытие формировали в условиях нестационарного электролиза, основанного на поляризации рабочего электрода переменным асимметричным током промышленной частоты (50 Гц), который описывается двумя полусинусоидами разной амплитуды. Средняя плотность тока составляла $0.5\text{--}1.1 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$. Коэффициент асимметрии β (соотношение плотностей средних за период катодного и анодного токов) составил 2.2. Температура $60\text{--}65^\circ\text{C}$, pH 4–5. Время электролиза 40 мин было выбрано на основании предварительных исследований ввиду наибольшей массы осадка ($1.84 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-2}$).

Морфологию и структуру полученных на поверхности углеволокнистого носителя гибридных

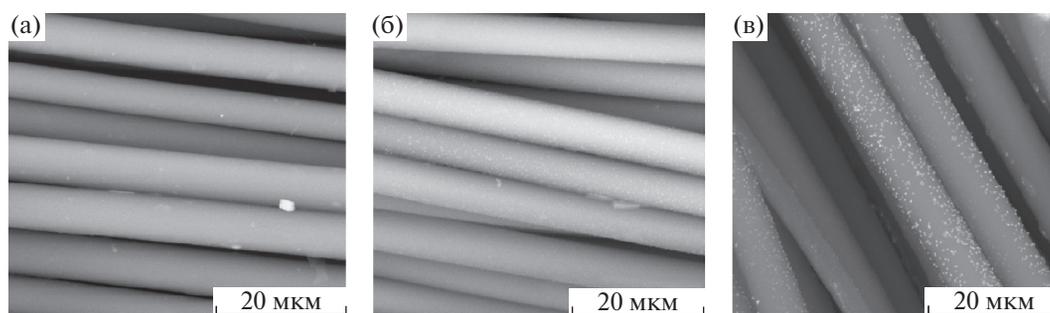


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности: а – исходной углеродной ткани; б – после стадии катодного обезжиривания; в – углеродной ткани, допированной оксидами вольфрама на стадии катодного обезжиривания.

оксидных покрытий исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quanta 200 с системой рентгеновского микроанализа EDAX Genesis XVS 30 при постоянной энергии электронного зонда 30 эВ.

Полученные гибридные оксидные покрытия изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на модернизированном электронном спектрометре ЭС-2401 с возбуждением на длине волны MgK_{α} при постоянной энергии пропускания полусферического анализатора 50 эВ. Обработку экспериментальных данных проводили с использованием программного обеспечения CasaXPS (ЦКП УдмФИЦ УрО РАН).

Исследование пористости и удельной поверхности гибридных оксидных покрытий осуществляли с помощью адсорбционного анализатора удельной поверхности и пористости ASAP 2020MP (ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гибридные оксидные покрытия наносили на предварительно подготовленную поверхность углеродной ткани (рис. 1а). Как видно, углеродные волокна исходной ткани преимущественно имеют круглое сечение и фибриллярное строение. Диаметр каждого моноволокна, так называемого филамента, 5–7 мкм. Известно, что филаменты обычно состоят из фибрилл диаметром 150–250 нм, которые расположены параллельно друг другу.

Перед нанесением гибридного оксидного покрытия углеродную ткань подвергали обработке в щелочном электролите, что не привело к существенному изменению структуры ее поверхности (рис. 1б). В то же время для моделирования электрохимического поведения разрабатываемых гибридных оксидных покрытий задавали сложную структуру поверхности, формируя переходный слой между покрытием и подложкой. Для этого поверхность углеродной ткани предварительно модифицировали путем допирования оксидами воль-

фрама на стадии подготовки, вводя в растворы электролита вольфрамат натрия $Na_2WO_4 \cdot 7H_2O$. Это приводило к структурной модификации поверхности углеродной ткани и образованию промежуточного слоя – интермедиата из оксидов вольфрама. Вероятно, белые вкрапления на поверхности филаментов на РЭМ-изображении соответствуют вольфраму как элементу с наибольшим порядковым номером (рис. 1в).

Как видно из рис. 2, структура полученного на поверхности углеродной ткани гибридного покрытия резко меняется. Однако, несмотря на ярко выраженный трещинообразный характер, она характеризуется достаточной однородностью. Как показал рентгеноспектральный микроанализ с участка поверхности $460 \times 410 \times 2$ мкм гибридного оксидного покрытия (табл. 1), основными элементами гибридного оксидного покрытия являются марганец, молибден, кобальт, железо, углерод и кислород.

Согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа гибридного оксидного покрытия, допированного оксидами вольфрама (табл. 2, рис. 3а), его основными элементами являются марганец, молибден, кобальт, железо, вольфрам. Из анализа РЭМ-изображения гибридного покрытия видно, что на его поверхности присутствуют белые включения, которые носят разупорядоченный характер.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования поверхностного слоя полученных гибридных оксидных покрытий снимали

Таблица 1. Данные рентгеноспектрального микроанализа гибридного оксидного покрытия

Элемент	C	O	Mn	Fe	Co	Mo
Содержание, ат. %	25.9	59.5	2.1	0.8	4.0	7.7
Содержание, масс. %	13.0	39.8	4.8	1.9	9.7	30.8

Таблица 2. Данные рентгеноспектрального микроанализа гибридного оксидного покрытия, допированного оксидами вольфрама

Элемент	C	O	Mn	Fe	Co	Mo	W
Содержание, ат. %	61.8	31.6	1.1	0.5	2.1	2.8	0.1
Содержание, масс. %	42.3	28.9	3.6	1.6	6.9	15.2	1.5

рентгеновские электронные спектры. Как видно из рис. 4, на обзорном рентгеновском электронном спектре гибридного оксидного покрытия в основном присутствуют пики и группы линий углерода, кислорода, молибдена. Признаки железа, вольфрама, марганца в явном виде на обзорном спектре не отслеживаются, однако при многократном накоплении отдельных соответствующих участков спектра данные элементы в малом количестве все же выявляются (табл. 3, 4). Пик, соответствующий $Co2p$ (780–793 эВ), можно выделить на рис. 4 только вблизи 782 эВ, но вторая

обязательная линия в области 793–794 эВ отсутствует. Таким образом, отношение концентрации кислорода к суммарной концентрации обнаруженных металлических компонентов составляет не менее двух. Это позволяет сделать вывод, что кислорода достаточно для окисления металлов до высших оксидов.

Спектр $C1s$ (рис. 5) характерен для мелкодисперсного или разупорядоченного углерода, а также низкоразмерных углеродных волокон. Пик 284.6 эВ – пик, близкий к $C-C$ -связи в графитоподобных структурах (sp^2 -гибридизация). Пик с $E_{св} = 285.7$ эВ также относится к $C-C$ -связи. Уширение $C1s$ -спектров в области 285–286 эВ и компоненты в этой области спектра характерны для аморфного углерода, углерода с сильно разупорядоченной или искаженной структурой. Пики в области 287–288 эВ связаны с наличием вблизи атомов углерода атомов кислорода или его соединений.

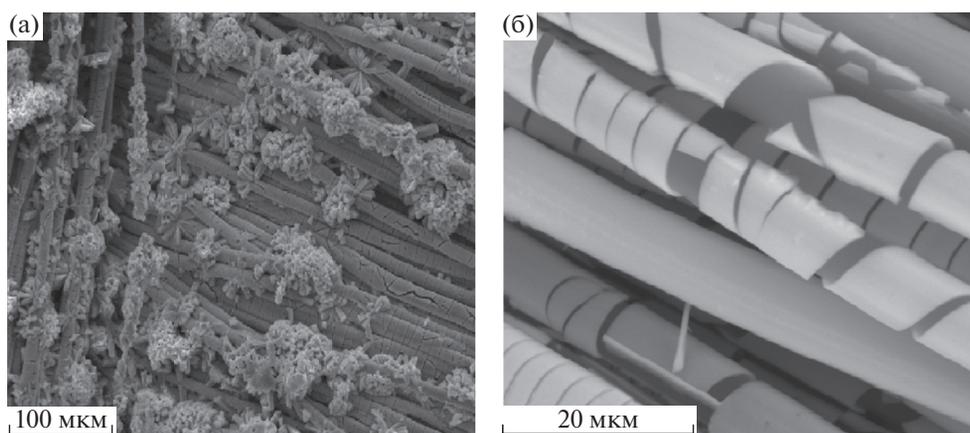


Рис. 2. РЭМ-изображения гибридного оксидного покрытия при разном увеличении: $\times 1000$ (а) и $\times 5000$ (б).

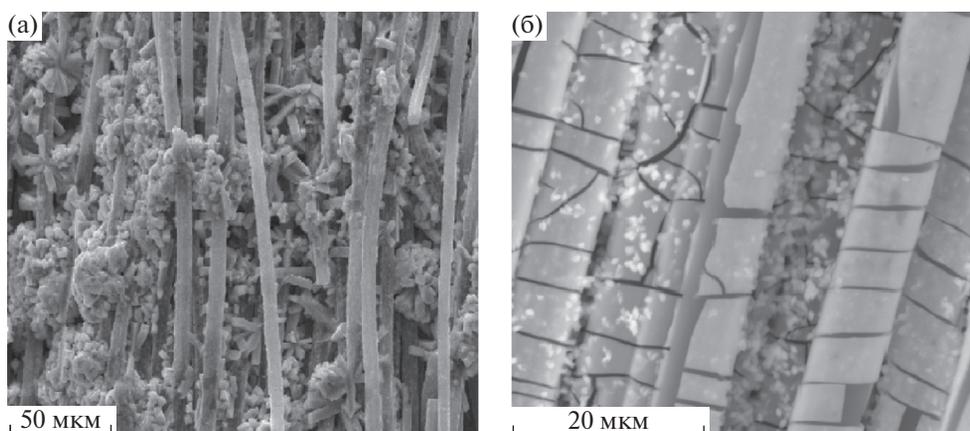


Рис. 3. РЭМ-изображения гибридного оксидного покрытия, допированного вольфрамом, при разном увеличении: $\times 1000$ (а) и $\times 5000$ (б).

Спектр кислорода (рис. 6) также многокомпонентный. Основная наиболее интенсивная компонента в области 530.5 эВ – кислород в химической связи O–Me (Me – металл) (~60% от общего количества). Положение $E_{св}$ пика O1s в случае простых оксидов металлов “плавает” в зависимости от типа металла, а особенно это характерно для оксидов с участием катионов нескольких металлов. В данном случае наиболее вероятно взаимодействие с обнаруженными металлами Fe, Mn, Mo, W. Все вышеперечисленные металлы имеют высокое сродство к кислороду (молибден и вольфрам в меньшей степени). Минимальное сродство к кислороду имеет кобальт. В то же время известно, что при окислении многокомпонентных металлических систем на поверхности наблюдается сегрегация наиболее окисляемых компонентов, а наименее окисляемые (например, кобальт) могут оказаться в глубине вещества. В этом случае даже при наличии в объеме в тонких нанометровых приповерхностных слоях оксидов кобальта может не оказаться. Пик вблизи 531.4 эВ – адсорбированный кислород или кислород в группах –ОН, пик при больших значениях энергии связи (533 эВ) обусловлен взаимодействием кислорода с углеродсодержащими соединениями или непосредственно с углеродом.

Наиболее интенсивные спектры из всех металлических компонентов характерны для молибдена (рис. 7). По положению составляющих компонентов и по их интенсивностям основная доля молибдена окислена до +6 (MoO_3). Меньшая часть молибдена – в формальной степени окисления +4. Металлический молибден не обнаружен. Карбидов молибдена в чистом виде также нет. При многократном сканировании по участку 28–38 эВ был выделен спин-дублет $W4f$ (рис. 8). Концентрация этого металла в исследуемых слоях невелика, поэтому экспериментально наблюдается спектр очень малой интенсивности. Оксидные составляющие если и есть, то попадают в область интенсивного спектра $Mo4p$ и в явном виде выделены быть не могут. Тем не менее особенность в области 35–36 эВ (W^{6+}) имеет место.

На рис. 9 приведены спектры железа ($Fe2p_{3/2}$) и марганца ($Mn2p_{3/2}$). Как и ожидалось, спектры данных элементов полностью соответствуют их окисленному состоянию. Железо окислено до состояний +3 и +2 с высокой долей Fe^{2+} , о чем говорит интенсивный широкий спутник со стороны больших значений энергии связи (716 эВ). В то же время можно утверждать, что параметры спектра $Mn2p_{3/2}$ соответствует марганцу в степени окисления не менее +3.

Поскольку полученные на поверхности углеродной ткани оксидные соединения, согласно

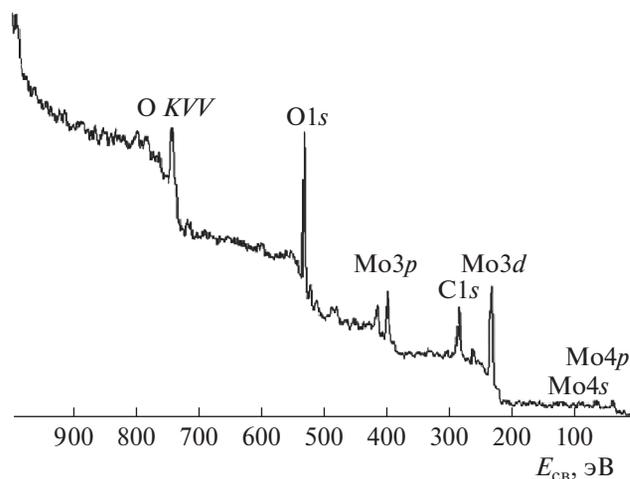


Рис. 4. Обзорный рентгеновский электронный спектр гибридного оксидного покрытия.

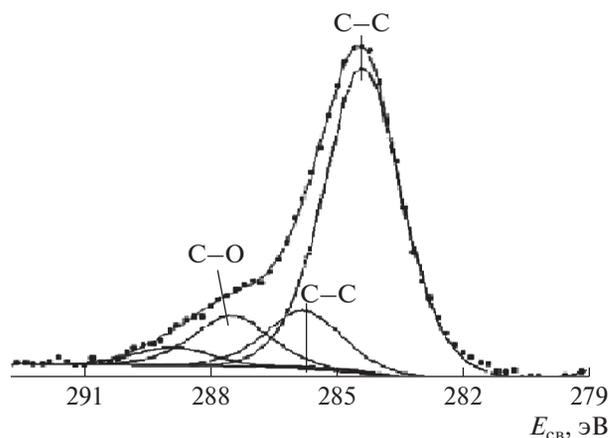


Рис. 5. Рентгеновский электронный C1s-спектр углерода.

Таблица 3. Данные элементного анализа гибридных оксидных покрытий, полученные методом РФЭС

Элемент	C	O	Mn	Fe	Mo	W
Содержание, ат. %	38	50.4	0.3	0.7	10.9	0.03

Таблица 4. Данные элементного анализа гибридных оксидных покрытий, полученные методом РФЭС, без учета углерода

Элемент	O	Mn	Fe	Mo	W
Содержание, ат. %	71.9	0.8	1.7	25.6	0.06

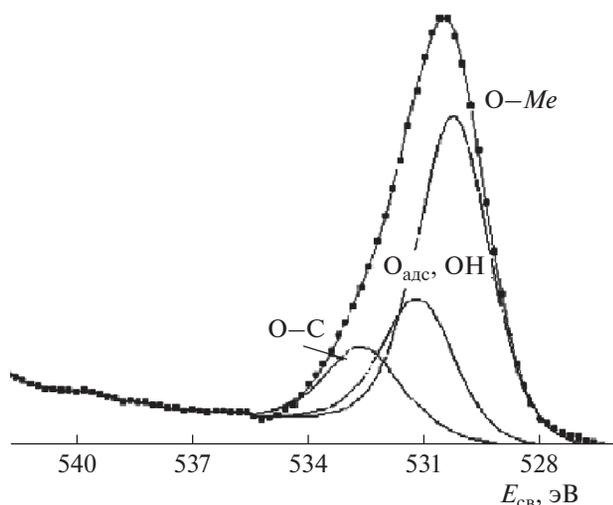


Рис. 6. Рентгеновский электронный O1s-спектр хлора.

литературным данным [20], могут представлять интерес в качестве электродных материалов, было проведено исследование их удельной поверхности и пористости (совместно с углеродистым носителем) как одних из важных характеристик. Удельная поверхность $S_{уд}$, рассчитанная по уравнению Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), составила $1.0547 \pm 0.0024 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

На основании представления данных исследования пористости гибридных оксидных покрытий в виде дифференциального распределения (рис. 10а) можно сделать вывод, что в покрытии преобладают поры, имеющие средний диаметр порядка 50–100 нм, однако более полную картину распределения пор по размерам можно увидеть из анализа данных, представленных в табл. 5.

По полученной изотерме адсорбции (рис. 10б) можно сделать вывод о ее принадлежности к IV типу по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера, что с учетом относительно небольшого увеличения количества сорбированного азота на начальном участке изотермы свидетельствует о преимущественном наличии мезопор. Кроме того, как видно из рис. 10б, петля гистерезиса практически отсутствует, что указывает на весьма низкую пористость гибридных оксидных покрытий; петля гистерезиса соответствует типу НЗ по классификации ИЮПАК, что может указывать на наличие щелевидных пор.

Наиболее важным результатом настоящей работы следует считать факт совместного осаждения покрытия на основе смешанных оксидов молибдена, кобальта, марганца, железа и вольфрама сложного состава на поверхности углеродной

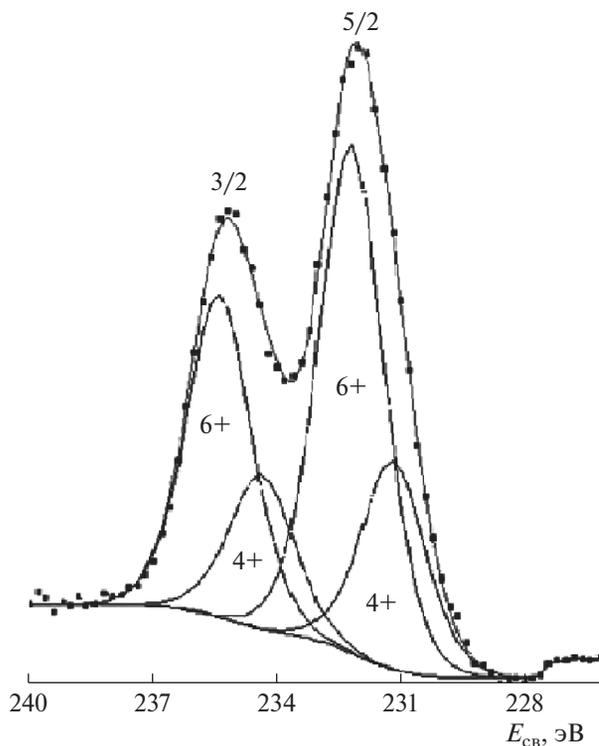


Рис. 7. Рентгеновский электронный спектр Mo3d (спин-дублет)

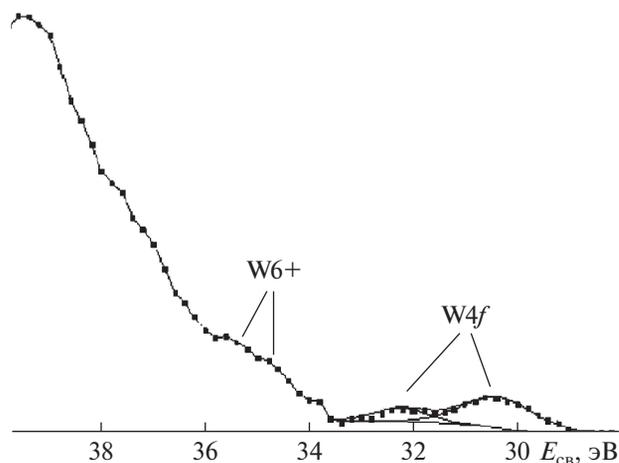


Рис. 8. Рентгеновский электронный участок спектра с захватом области W4f.

ткани марки Урал Т-22Р с использованием метода нестационарного электролиза.

При сравнительном анализе количественного химического состава полученного покрытия по глубине (до 2 мкм) и состава поверхностных слоев (до 4 нм) можно сделать вывод, что молибден преимущественно находится в поверхностном

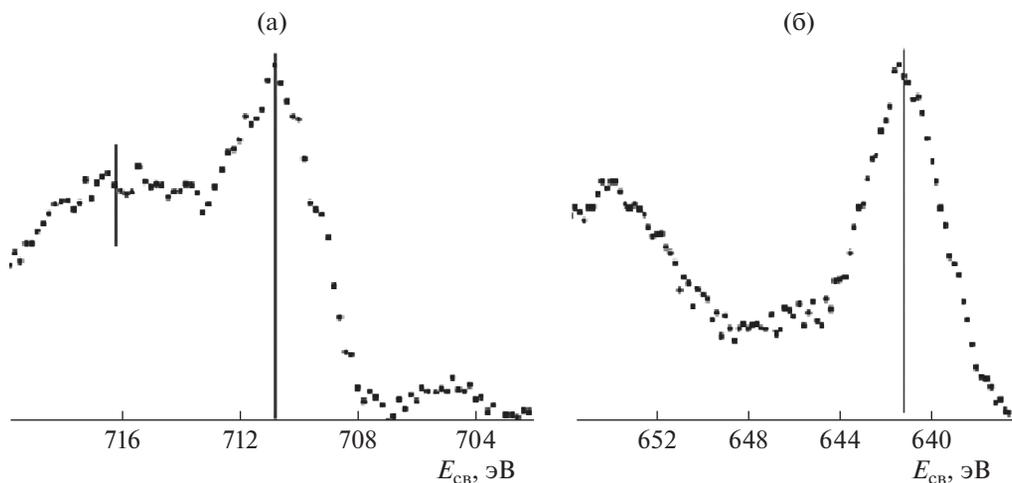


Рис. 9. Рентгеновские электронные спектры Fe $2p_{3/2}$ (а) и Mn $2p_{3/2}$ (б) гибридного оксидного покрытия.

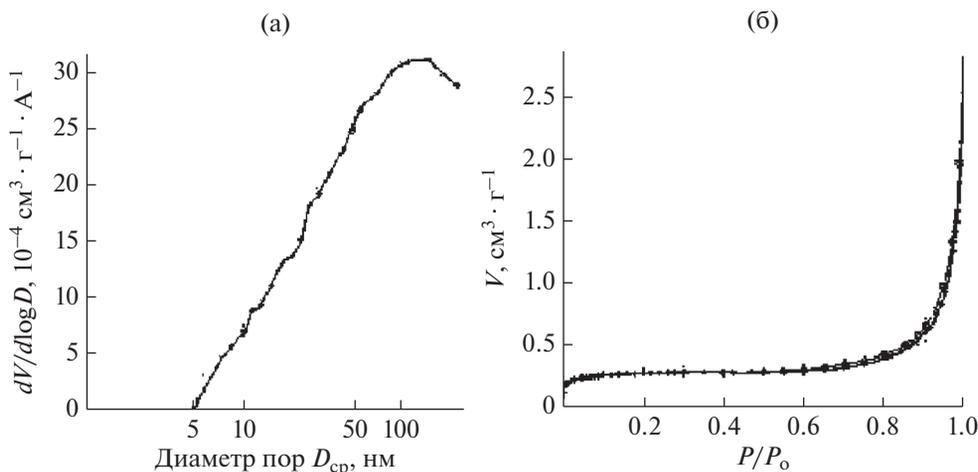


Рис. 10. Плотность распределения пор (а) и изотерма адсорбции (б) гибридного оксидного покрытия.

слое. Причем следует отметить, что возможно и образование оксидных соединений молибдена нестехиометрического состава. Это благоприятный фактор, так как известно, что с ростом количества дефектов структуры и степени отклонения соединения от стехиометрии увеличивается его электрохимическая активность при потенциальном использовании в качестве электродных материалов. Также обнаружено, что на поверхности вольфрам осаждается в очень малых количествах, его концентрация низка и составляет менее десятой доли процента, в то время как по толщине покрытия она увеличивается.

По данным рентгеновского микроанализа в составе покрытия на углеродной ткани обнаружен кобальт. Предполагается, что кобальт как

наименее окисляемый элемент расположен в более глубоких слоях оксидного покрытия и отсутствует в сверхтонком нанометровом поверхностном слое.

Так как известно, что оксиды молибдена, кобальта, марганца, железа и вольфрама характеризуются электрохимической активностью, можно сделать предположение, что разработанные гибридные оксидные покрытия на поверхности углеродной ткани, несмотря на довольно невысокие значения удельной поверхности, могут являться перспективными гибкими электродными материалами для суперконденсаторов без использования каких-либо проводящих добавок и связующего, что требует дальнейшего глубокого исследования.

Таблица 5. Распределение пор по размерам, полученное методом адсорбции Баррета–Джойнера–Халенды

Диаметр пор, нм	Средний диаметр пор d , нм	Удельный объем пор $V_{уд}$, $см^3 \cdot г^{-1}$	Кумулятивный удельный объем пор $V_{уд\Sigma}$, $см^3 \cdot г^{-1}$	Удельная поверхность пор $S_{уд}$, $м^2 \cdot г^{-1}$	Кумулятивная удельная поверхность пор $S_{уд\Sigma}$, $м^2 \cdot г^{-1}$
316.5–191.0	224.23	0.000637	0.000637	0.0114	0.0114
191.0–129.9	149.10	0.000524	0.001161	0.0141	0.0254
129.9–98.3	109.72	0.000377	0.001538	0.0137	0.0392
98.3–79.3	86.73	0.000283	0.001820	0.0130	0.0522
79.3–65.1	70.79	0.000243	0.002063	0.0137	0.0659
65.1–49.3	55.03	0.000324	0.002388	0.0236	0.0895
49.3–39.7	43.44	0.000222	0.002610	0.0204	0.1099
39.7–33.2	35.82	0.000166	0.002776	0.0185	0.1285
33.2–28.4	30.38	0.000132	0.002908	0.0174	0.1459
28.4–24.9	26.41	0.000103	0.003011	0.0156	0.1615
24.9–22.2	23.37	0.000078	0.003089	0.0133	0.1748
22.2–19.9	20.89	0.000066	0.003154	0.0126	0.1874
19.9–16.5	17.89	0.000106	0.003260	0.0236	0.2111
16.5–14.2	15.15	0.000076	0.003336	0.0200	0.2310
14.2–12.3	13.10	0.000057	0.003393	0.0174	0.2485
12.3–10.9	11.53	0.000047	0.003440	0.0162	0.2646
10.9–9.8	10.28	0.000035	0.003474	0.0135	0.2781
9.8–7.7	8.48	0.000060	0.003534	0.0282	0.3063
7.7–6.3	6.84	0.000035	0.003569	0.0205	0.3268
6.3–5.3	5.67	0.000015	0.003584	0.0108	0.3375
5.3–4.5	4.80	0.000000	0.003585	0.0003	0.3379
4.5–1.8	1.88	0.000001	0.003586	0.0022	0.3401

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность формирования на поверхности углеродной ткани гибридных оксидных покрытий на основе оксидов переходных металлов (Mo, Co, Mn, W) с использованием метода нестационарного электролиза.

По данным РФЭС основу слоев гибридных оксидных покрытий на углеродной ткани составляют оксиды молибдена с незначительным содержанием железа, марганца, вольфрама. Молибден окислен преимущественно до состояния +6, железо – до +2 и +3, марганец – не ниже +3.

Установлено, что полученные гибридные оксидные покрытия характеризуются преимущественно мезопорами, а величина удельной поверхности $S_{уд}$, рассчитанная по уравнению БЭТ, составила $1.0547 \pm 0.0024 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (стипендия СП-3068.2021.1).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cakici M., Reddy K.R., Alonso-Marroquin F.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 309. P. 151. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.012>
2. *Mukkabla R., Meduri P., Deepa M., Ghosa P.* // Chem. Eng. J. 2016. V. 303. P. 368. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.146>
3. *Kang L., Sun S.X., Kong L.B. et al.* // Chin. Chem. Lett. 2014. V. 25. № 6. P. 957. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2014.05.032>

4. Peng H., Cui S., Xie X. et al. // *Electrochim. Acta*. 2019. V. 322. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134759>
5. Klimont A.A., Stakhanova S.V., Semushin K.A. et al. // *J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2017. V. 11. № 5. P. 940.
<https://doi.org/10.1134/S1027451017050081>
6. Kim D.-K., Kim S.-J., Lee Y.-W. et al. // *Electrochim. Acta*. 2015. V. 163. P. 132.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.121>
7. Wang G., Zhang L., Zhang J. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. № 2. P. 797.
<https://doi.org/10.1039/C1CS15060J>
8. Bendi R., Kumar V., Bhavanasi V. et al. // *Adv. En. Mater.* 2016. V. 6. № 3. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201501833>
9. Peng H., Wei C., Wang K. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. № 20. P. 17067.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b02776>
10. Lee S., Nam G., Sun J. et al. // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. № 30. P. 8599.
<https://doi.org/10.1002/anie.201602851>
11. Kariper I.A., Meydaneri Tezel F. // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 3478.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.004>
12. Huang L., Yao B., Sun J. et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. № 6. P. 2897.
<https://doi.org/10.1039/c6ta10433a>
13. Wu F., Wang X., Zheng W. et al. // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 245. P. 685.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.165>
14. Chen L., Wang Z., He C. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. V. 5. № 19. P. 9537.
<https://doi.org/10.1021/am402368p>
15. Tang K., White R.J., Mu X. et al. // *ChemSusChem*. 2013. V. 5. № 2. P. 400.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201100609>
16. Wang Z., Zhang X., Zhang Z. et al. // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 460. P. 303.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.08.067>
17. Wang Y.-X., Lim Y.-G., Park M.-S. et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. № 2. P. 529.
<https://doi.org/10.1039/C3TA13592F>
18. Cai Y., Wang Y., Deng S. et al. // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. № 3. P. 4109.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.065>
19. Shiva K., Rajendra H.B., Subrahmanyam K.S. et al. // *Chem. Eur. J.* 2012. V. 18. № 15. P. 4489.
<https://doi.org/10.1002/chem.201200352>
20. Vol'fkovich Yu.M., Rychagov A. Yu., Kiselev M.R. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. № 4. P. 864.
<https://doi.org/10.1134/S0036024420040251>
21. Bepalova Zh.I., Khramenkova A.V. // *Phys. Chem. Math.* 2016. V. 7. № 3. P. 433.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2016-7-3-433-450>
22. Васько А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев: Наукова Думка, 1974. 256 с.

Hybrid Oxide Coatings on the Carbon Textile Surface: Electrodeposition and Structure Investigation

A. V. Khramenkova^{1,*}, A. I. Izvarin¹, and E. A. Yatsenko¹

¹Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, 346428 Russia

*e-mail: anna.vl7@yandex.ru

The possibility of obtaining hybrid coatings based on manganese, molybdenum, cobalt, iron, and tungsten oxides on the surface of a carbon fabric using the transient electrolysis method is shown. The morphology and surface structure of the coatings have been studied using scanning electron microscopy. According to X-ray fluorescence microanalysis, the main elements of hybrid oxide coatings are Mn, Mo, Co, Fe, W. The charge state of elements in the surface layer of a hybrid oxide coating has been investigated by X-ray photoelectron spectroscopy, and oxygen has been established to be sufficient for the oxidation of metals to higher oxides. Molybdenum is oxidized mainly to the state +6, iron to +2 and +3, manganese not lower than +3. The formation of an intermediate layer of tungsten oxides on the carbon fabric surface at the stage of surface preparation has been proven.

Keywords: hybrid oxide coatings, transient electrolysis, surface properties.

УДК 537.63:539.26

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕННОСТИ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕСС ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СОСТАРЕННОМ АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ Al–Si–Cu–Fe

© 2022 г. Ю. В. Осинская^а, *, А. В. Покоев^а, С. Г. Магамедова^а

^аСамарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, 443086 Россия

*e-mail: oju76@mail.ru

Поступила в редакцию 25.06.2021 г.

После доработки 22.07.2021 г.

Принята к публикации 29.07.2021 г.

В работе представлен краткий обзор полученных в последние годы экспериментальных данных по магнитопластическому эффекту, возникающему в алюминиевых сплавах после старения в слабых постоянных магнитных полях. Приведены сведения о составе, режимах термомагнитной обработки и основных экспериментально наблюдаемых закономерностях изменений микротвердости, параметра решетки и фазового состава алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe, отожженного при температуре 175°C в течение 4 ч в постоянном магнитном поле напряженностью от 79.6 до 557.0 кА/м и в его отсутствие. Сформулированы основные наблюдаемые закономерности изменения структуры и свойств материала в процессе отжига.

Ключевые слова: магнитопластический эффект, алюминиевый сплав, магнитное поле, термомагнитная обработка, микротвердость, рентгенофазовый анализ, старение, искусственное старение, отжиг, закалка.

DOI: 10.31857/S1028096022020091

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время установлено, что на процесс упрочнения стареющих закаленных сплавов существенным образом влияют внешние воздействия: пластическая деформация, статическое и динамическое давление, ультразвуковое воздействие, корпускулярное облучение, малые добавки примесей и т.д. В последние годы наблюдается повышенный интерес к изучению влияния слабых магнитных полей на характеристики и физико-механические свойства различных материалов. Слабые магнитные поля могут влиять на микро- и макроскопические свойства различных диамагнитных материалов, данный эффект получил название магнитопластического эффекта (МПЭ). Под действием магнитных полей изменяются микротвердость, внутреннее трение, предел прочности и другие макроскопические свойства [1–3] в ионных кристаллах, полупроводниках, металлах, молекулярных кристаллах, полимерах и т.д.

В работах [4–6] установлено, что при искусственном старении закаленного технического сплава бериллиевой бронзы БрБ-2 в постоянном магнитном поле (ПМП) увеличение микротвердости может достигать ~30%. Поскольку пласти-

ческие свойства сплава при этом уменьшаются, наблюдаемый эффект можно определить как “отрицательный” МПЭ [1–3].

Целью данной работы является экспериментальное исследование влияния напряженности постоянного магнитного поля на параметры магнитопластического эффекта и фазообразование при старении в алюминиевом сплаве Al–Si–Cu–Fe.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В табл. 1 представлены режимы термомагнитной обработки для алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe. Предварительно образцы подвергали закалке, с этой целью образцы выдерживали в печи в атмосфере воздуха при температуре 535°C в течение 2 ч, затем охлаждали быстрым погружением в воду при температуре $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Далее закаленные образцы искусственно старили в динамическом вакууме $\sim 10^{-3}$ Па [7]. Температуру и время старения выбирали используя литературные данные или результаты ранее проведенных предварительных опытов.

Ниже приводятся основные результаты, полученные методами рентгеновского анализа, и из-

мерения микротвердости с их компьютерной обработкой.

Микротвердость по методу Виккерса [8] измеряли с помощью микротвердомера HAUSER при нагрузке 100 г и времени нагружения 7 с ошибкой измерений не более $\sim 2\text{--}3\%$ [9]. Каждое значение микротвердости получали усреднением по 30 измерениям.

Рентгенографический анализ проводили с помощью дифрактометра ДРОН-2 (CoK_α -излучение), оснащенного аппаратно-программным комплексом управления, регистрации и обработки результатов измерений. Режимы рентгеновской съемки: анодный ток составлял 20 мА; напряжение на рентгеновской трубке – 30 кВ; скорость движения счетчика – 0.2 и 0.4°/мин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений влияния напряженности постоянного магнитного поля на микротвердость алюминиевых сплавов представлены на рис. 1.

Как следует из рис. 1, в закаленном состоянии среднее значение микротвердости составляет 774 МПа. Полученное значение микротвердости согласуется с литературными данными [10, 11], что свидетельствует о достоверности результатов настоящей работы. Старение при температуре 175°C и времени 4 ч приводит к увеличению микротвердости исследуемого сплава до значения 1156 МПа. Это объясняется тем, что при старении металлического сплава выделяются фазы (в частности, Mg_2Si), которые тормозят движение дислокаций и тем самым приводят к возрастанию прочностных свойств сплава [12]. Отжиг алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe в постоянном магнитном поле напряженностью от 79.6 до 557.0 кЭ при времени 4 ч приводит к меньшему росту микротвердости исследуемого сплава (до 862 МПа), что на 250–300 МПа меньше, чем для отжига без приложения поля. Наблюдается положительный МПЭ величиной до 25%. Стоит отметить, что с увеличением напряженности постоянного магнитного поля значения микротвердости практически не изменяются.

Большую информацию о структуре исследуемого материала несут сведения о параметрах решетки. Поэтому в данной работе был проведен рентгенографический анализ (РГА) образцов, отожженных в постоянном магнитном поле и без него. В табл. 2 приведены результаты РГА (брегговские углы, индексы отражающих плоскостей, параметры решетки) образцов, прошедших тер-

Таблица 1. Режимы термомагнитной обработки алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe

Температура отжига T , °C	Время отжига t , ч	Напряженность постоянного магнитного поля, кА/м
Закалка 535°C (2 ч) в воду (20°C)		
175	4	0
		79.6
		198.9
		397.9
		557.0

мическую и термомагнитную обработку, а на рис. 2 представлена временная зависимость параметра решетки при температуре отжига 175°C и времени отжига от 2 до 8 ч, построенная по результатам расчета по линии (311). Данные, полученные методом РГА, дают представление о полной картине изменения параметра решетки исследуемого материала. Среднеквадратичная ошибка отдельного измерения параметра решетки составляет 0.001 Å, относительная ошибка отдельного измерения параметра решетки – 0.04%.

Из рис. 2 следует, что после закалки от 535°C (2 ч), параметр решетки сплава больше параметра решетки чистого алюминия и составляет 4.054 Å, это связано с наличием в твердом растворе алюминия атомов кремния и магния, которые явля-

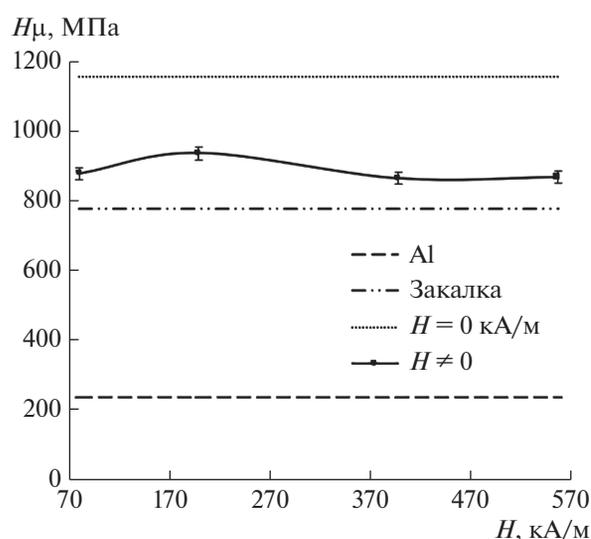


Рис. 1. Зависимость микротвердости алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe от напряженности постоянного магнитного поля.

Таблица 2. Результаты измерений параметров решетки алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe

Чистый алюминий				Закалка 535°C (2 ч) → 20°C			
2θ, град	θ, град	HKL	a, Å	2θ, град	θ, град	HKL	a, Å
94.30	47.15	311	4.050	94.16	47.08	311	4.054
Старение, 4 ч, 0 кА/м				Старение, 4 ч, 79.6 кА/м			
2θ, град	θ, град	HKL	a, Å	2θ, град	θ, град	HKL	a, Å
94.08	47.04	311	4.057	94.20	47.01	311	4.053
–	–	–	–	Старение, 4 ч, 198.9 кА/м			
–	–	–	–	2θ, град	θ, град	HKL	a, Å
–	–	–	–	94.10	47.05	311	4.056
–	–	–	–	Старение, 4 ч, 397.9 кА/м			
–	–	–	–	2θ, град	θ, град	HKL	a, Å
–	–	–	–	94.14	47.07	311	4.055
–	–	–	–	Старение, 4 ч, 557.0 кА/м			
–	–	–	–	2θ, град	θ, град	HKL	a, Å
–	–	–	–	94.21	47.01	311	4.052

ются примесью внедрения и замещения соответственно.

В процессе старения сплава происходит перераспределение атомов кремния между α-твердым раствором на основе алюминия и фазой кремния, в результате чего значения параметра решетки сплава увеличиваются по сравнению с закаленным состоянием, что наглядно видно на рис. 2.

Наложение постоянного магнитного поля практически не приводит к изменению параметра решетки по сравнению с параметром решетки сплава, состаренного без поля, значения лежат в пределах ошибки измерения.

В результате проведенного рентгенофазового анализа (РФА) по дифрактограммам исследуемых образцов получены данные об интенсивностях дифракционных линий, межплоскостных расстояниях и полуширине линий каждого образца. По полученным данным были идентифицированы фазы, выделившиеся в процессе старения в постоянном магнитном поле и без него.

На дифрактограмме закаленного образца наблюдаются линии α-твердого раствора на основе

алюминия, которые смещены в сторону меньших углов до 0.22° относительно линий чистого алюминия. Данное смещение линий обусловлено наличием в твердом растворе алюминия атомов кремния, которые являются примесью внедрения. Атомы кремния располагаются в междоузлиях кристаллической решетки алюминия, что приводит к увеличению параметра решетки сплава и, как следствие, к смещению линий на дифрактограммах. Также обнаруживаются линии, соответствующие фазе Mg₂Si и чистому кремнию. Кроме этого, интенсивность всех линий уменьшается в три раза, а их полуширина увеличивается до 0.15°, что свидетельствует об искаженности кристаллической решетки сплава в связи с наличием примесей (Mn, Zn, Mg, Ni).

Отжиг в течение 4 ч без наложения поля приводит к уменьшению интенсивности всех наблюдаемых линий до 1.6 раз и их уширению до 0.17° по сравнению с закаленным образцом. Данный факт указывает о большей искаженности кристаллической решетки, связанной с процессами старения и перестройки структуры. Кроме этого, наблюда-

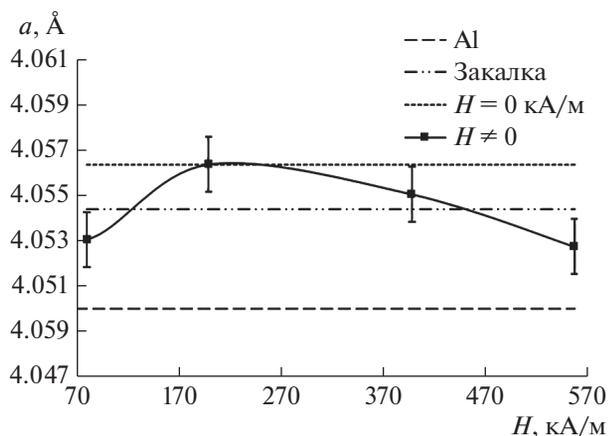


Рис. 2. Зависимость параметра решетки алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe от напряженности постоянного магнитного поля.

ется смещение линий α -твердого раствора на основе алюминия в сторону меньших углов до 0.09° , что обусловлено увеличением параметра решетки сплава по сравнению с закаленным состоянием.

Старение алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe в постоянном магнитном поле напряженностью от 79.6 до 557 кА/м приводит к увеличению интенсивности всех наблюдаемых линий (α -твердого раствора на основе алюминия, фазы Mg_2Si и чистого кремния с элементами эвтектики) до 16 раз по сравнению с отжигом без поля и уменьшению их полуширины до 0.2° , что свидетельствует о формировании более совершенной и однородной структуры сплава. Практически всегда наблюдается смещение линий α -твердого раствора на основе алюминия в сторону больших углов до 0.42° , что обусловлено меньшими значениями параметра решетки сплава по сравнению со старением без наложения поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгеновского анализа, а также посредством измерения микротвердости выполнено комплексное экспериментальное исследование влияния постоянного магнитного поля напряженностью от 79.6 до 557 кА/м, времени старения 4 ч и температуры отжига $175^\circ C$ на параметры решетки фазовый состав и микротвердость составленного алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe.

Установлено, что отжиг алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe в постоянном магнитном поле напряженностью от 79.6 до 557 кА/м приводит к уменьшению микротвердости до 25%, при этом пластические свойства сплава возрастают, что имеет большое практическое значение. Наблюда-

ется положительный магнитоэластический эффект.

Анализ данных, полученных рентгенографическим методом, свидетельствует о том, что отжиг алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe в постоянном магнитном поле не приводит к существенному изменению параметра решетки сплава по сравнению с отжигом без поля: с увеличением напряженности поля значения параметра решетки практически не изменяются.

Методом рентгенофазового анализа обнаружено, что старение в постоянном магнитном поле напряженностью от 79.6 до 557 кА/м приводит к увеличению интенсивности всех наблюдаемых линий (α -твердого раствора на основе алюминия, фазы Mg_2Si и чистого кремния с элементами эвтектики) до 16 раз по сравнению с отжигом без поля и уменьшению их полуширины до 0.2° . Полученный результат свидетельствует о формировании более совершенной и однородной структуры сплава. Практически всегда наблюдается смещение линий α -твердого раствора на основе алюминия в сторону больших углов до 0.42° .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Колдаева М.В. и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. С. 838.
2. Головин Ю.И. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 5. С. 769.
3. Моргунов Р.Б. // УФН. 2004. Т. 174. № 2. С. 131.
4. Осинская Ю.В. Кинетика старения бериллиевой бронзы БрБ-2 в постоянном магнитном поле. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Самара: СамГУ, 2003. 170 с.
5. Осинская Ю.В., Покоев А.В. // Физика и химия обработки материалов. 2003. № 3. С. 12.
6. Post R., Osinskaya J.V., Divinski S.V., Pokoev A.V., Wilde G. // Defect and Diffusion Forum. 2018. V. 383. P. 173.
7. Миронов В.М., Покоев А.В. Камера для отжигов в магнитном поле // Технология получения и исследования порошковых материалов с особыми свойствами: Межвузовский сборник. Куйбышев: Куйбышевский авиационный институт. 1983. С. 98.
8. ISO 6507-1:2005 Metal. mater. Vickers hardness test. Part 1: Test method.
9. Геллер Ю.А. Материаловедение. М.: Металлургия, 1989. 456 с. 10. Белов Н.А., Савченко С.В., Хван А.В. Фазовый состав и структура силуминов: Справочное издание. М.: МИСИС, 2008. 283 с.
10. Белов Н.А., Савченко С.В., Хван А.В. Фазовый состав и структура силуминов: Справочное издание. М.: МИСИС, 2008. 283 с.
11. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. М.: МИСИС, 2005. 369 с.
12. Бунин К.П., Баранов А.А. Металлография. М.: Металлургия, 1970. 254 с.

Influence of the Intensity of a Constant Magnetic Field on the Process of Phase Formation in an Aged Aluminum Alloy Al–Si–Cu–Fe

J. V. Osinskaya¹, *, A. V. Pokoev¹, and S. G. Magamedova¹

¹*Samara National Research University, Samara, 443086 Russia*

**e-mail: oju76@mail.ru*

A brief review of the experimental data on the magnetoplastic effect (arising in aluminum alloys after aging in weak constant magnetic fields) obtained in recent years is presented. Information on the composition, modes of thermomagnetic treatment and the main experimentally observed regularities of changes in microhardness, lattice parameter and phase composition of the aluminum alloy Al–Si–Cu–Fe, annealed at a temperature of 175°C, annealing time of 4 h, in a constant magnetic field with a strength of 79.6 kA/m up to 557.0 kA/m and in its absence. The main observed regularities of changes in the structure and properties of the material during annealing are formulated.

Keywords: magnetoplastic effect, aluminum alloy, magnetic field, thermomagnetic treatment, microhardness, X-ray phase analysis, aging, artificial aging, annealing, hardening.

УДК 669:539

КОМПОЗИТ С МАТРИЦЕЙ НА ОСНОВЕ ТИТАНА, АРМИРОВАННОЙ ВОЛОКНАМИ САПФИРА

© 2022 г. В. М. Кийко^а, *, В. П. Коржов^а, В. Н. Курлов^а

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

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

Поступила в редакцию 08.02.2021 г.

После доработки 12.05.2021 г.

Принята к публикации 22.05.2021 г.

Твердофазным методом диффузионной сварки получены слоисто-волоконистые композитные образцы иерархически организованной структуры с матрицей, содержащей титан, интерметаллиды системы титан–алюминий и твердые растворы алюминия в титане, однонаправленно армированной непрерывными монокристаллическими волокнами сапфира. Волокна получены модифицированным методом Степанова, обеспечивающим повышенную прочность и увеличение производительности их изготовления. Механические испытания и структура поверхностей разрушения образцов демонстрируют нехрупкий характер разрушения композита, содержащего хрупкие компоненты.

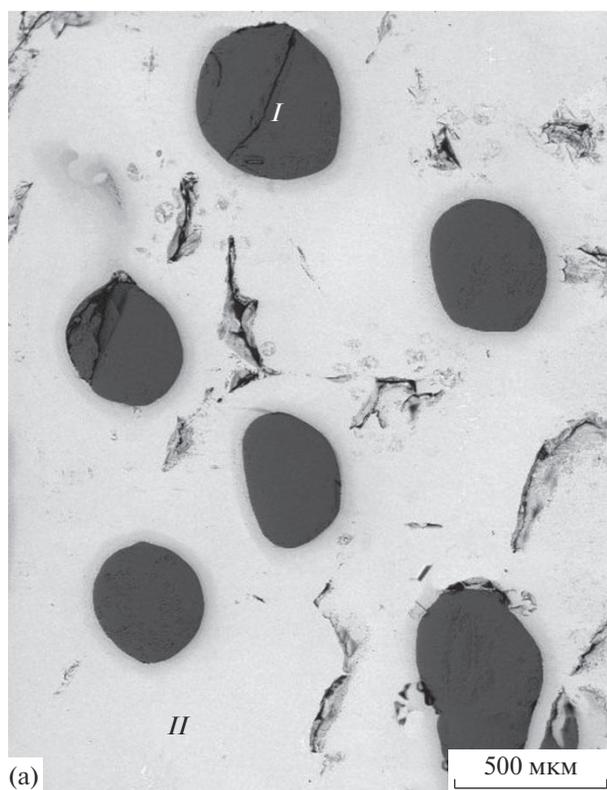
Ключевые слова: композит, матрица, титан, сапфир, волокна, слои, фольга, порошок, диффузионная сварка, структура, интерметаллиды, твердые растворы, нехрупкое разрушение.

DOI: 10.31857/S1028096022020054

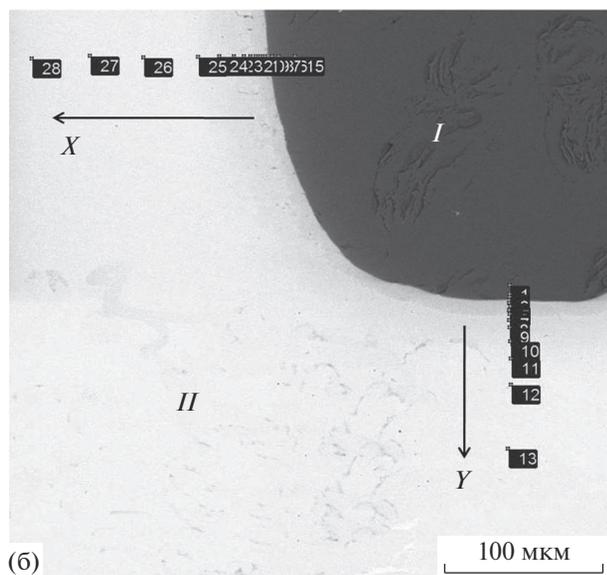
ВВЕДЕНИЕ

Повышение эффективности транспортных средств авиационной и космической техники тесно связано с увеличением удельных характеристик и рабочих температур конструкционных материалов в таких изделиях. Материалы на основе титана остаются весьма привлекательными для использования в элементах конструкций газотурбинных двигателей, например, компрессорных лопаток, а также фюзеляжей и в автомобильной промышленности. Они обладают достоинствами, как-то: низкой плотностью, высокими механическими характеристиками, а также коррозионной стойкостью. Титану и его сплавам традиционно посвящают международные конференции, например [1], и проводят работы по исследованию результатов применения прогрессивных, в том числе аддитивных технологий [2]. Кроме того, титан включают в состав новых высокоэнтропийных сплавов [3]. Однако возможности традиционных титановых сплавов практически исчерпаны [4, 5]. Продвижение в области механических свойств и рабочих температур заключается в разработке новых композитных структур и применении обычно ранее не используемых соединений [6]. Армированные волокнами композиты с матрицей на основе металлических сплавов представляют собой особый и сложный класс материалов, в особенности на основе титана, известного своей химической активностью [4].

В работе представлена пилотная разработка новой композитной слоисто-волоконистой структуры с матрицей на основе титана, содержащей чередующиеся слои интерметаллидов системы титан–алюминий и твердых растворов алюминия в титане, армированной непрерывными монокристаллическими волокнами сапфира, полученными модифицированным методом Степанова (EFG) (EFG – Edge-defined Film-fed Growth) [7]. Такая трехкомпонентная структура потенциально способна существенным образом реализовать синергетический эффект, превосходящий эффект в двухкомпонентных композитах [8]. Волокна отличает высокая прочность, соответствующая мировому уровню, превосходящая прочность волокон, получаемых другими методами, а в нашей стране такие волокна являются уникальными [7, 9–11]. Групповой способ получения волокон приводит к приемлемой для конструктивных применений стоимости их получения, а его модификация, заключающаяся в стабилизации роста волокон, позволяет изготавливать волокна с повышенным качеством поверхности, которая обеспечивает не только рост прочности, но и возрастание их оптических свойств и теплопроводности. Оксид алюминия, имеющий близкий с титаном температурный коэффициент линейного расширения, практически решает проблему остаточных напряжений, обычно возникающих при технологических процедурах. Иерархически орга-



(a)



(б)

Рис. 1. Участок поперечного сечения композита: а – волокна сапфира *I* в матрице *II* на основе титана; б – схема рентгеновского элементного “точечного” микроанализа (флажки) в зоне одного из волокон вдоль осей *X* и *Y*. Направление *X* – направление прессования перпендикулярно плоскостям фольг.

низованная слоисто-волоконистая структура, содержащая разного рода неоднородности, включая границы раздела между компонентами, позволяет также достичь посредством выбора составов, гео-

метрии структуры и технологических режимов необходимой трещиностойкости композита, содержащего хрупкие компоненты.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ, СТРУКТУРА И ИСПЫТАНИЯ КОМПОЗИТОВ

Композит изготавливали твердофазным методом [7] путем горячего прессования заготовки, представляющей собой многослойный пакет чередующихся фольг титана, алюминия и расположенных параллельно друг другу волокон сапфира, промежутки между которыми заполняли порошком гидрида титана. В результате нагрева под нагрузкой происходило компактирование заготовки, дегидрирование титана, диффузия элементов и образование твердых растворов алюминия в титане и интерметаллидов в системе титан–алюминий, а также формирование границ раздела между компонентами структуры. Диффузионную сварку выполняли в вакууме не ниже 10^{-4} мм рт. ст. с остановкой при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$ в течение 1 ч в окончательном режиме: 1250°C , 1 ч, 8.3 МПа. Функция остановки заключалась в обеспечении связывания структуры плавящимся алюминием, образования твердых растворов алюминия в титане и относительно низкотемпературных интерметаллидов Ti–Al. В результате формировалась структура с достаточной плотностью. На рис. 1а показан участок поперечного сечения полученного композита.

Состав и структура композитов изучены с использованием растрового электронного микроскопа CamScan MV230 (VEGA TS 5130MM), оснащенного детекторами вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором. Обнаружено взаимодействие волокон сапфира с титановой матрицей: кольцевые окаймления волокон серого цвета различной ширины, отличных по контрасту, указывают на их различный состав (рис. 1). На диаграмме состояний Ti–Al имеются четыре стабильных интерметаллидных соединения: Ti_3Al , TiAl и TiAl_3 , а также Ti_2Al с отношениями атомов Ti/Al $1/3$ – 3 . Идентификация набора фаз в диффузионных слоях представляет известную трудность. Результаты элементного микроанализа Ti и Al в области одного из волокон приведены на рис. 1б и 2. Приборная погрешность, равная удвоенному среднеквадратическому отклонению величин измерений в каждой из “точек”, не превышает 1.2% для Al и 1.4% для Ti, что соответствует размерам значков (треугольников), показанных на графиках. Соответственно, погрешности отношений Ti/Al, определяющих химические соединения, оценочно не превышают 2.6%. Собственно, величины этих отношений попадают в указанный выше диапазон $1/3$ – 3 . Таким образом, возможно образование всего указанного ряда интерметаллидов,

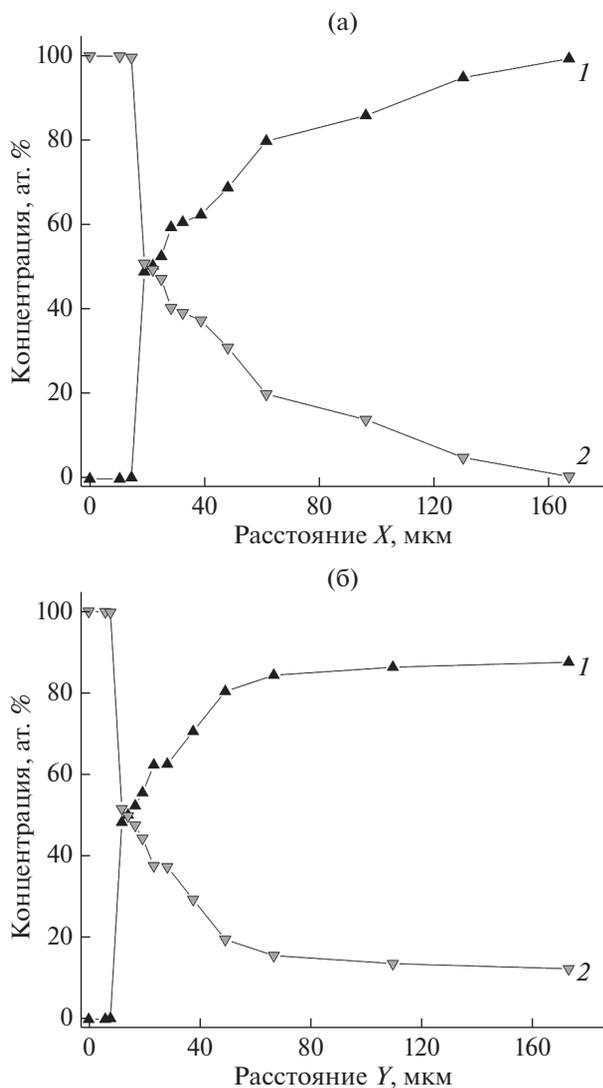


Рис. 2. Концентрационные зависимости Ti (1) и Al (2) в композите вдоль осей X (а) и Y (б) (рис. 1б).

а также твердых растворов алюминия в титане различных концентраций. В настоящей же работе достаточно качественно установить образование этих соединений. Дополнительным подтверждением их существования могут служить данные об образовании таких соединений в сходных с [12] условиях. Вид концентрационных зависимостей (рис. 2) Ti и Al указывает на анизотропию состава матрицы вдоль направлений X и Y, определяемую структурой исходной заготовки композита и направлением приложения нагрузки при диффузионной сварке.

Полученный композитный материал в виде пластины разрезали на образцы в форме стержней прямоугольного сечения, которые были испытаны на изгиб с целью определения характеристик разрушения. На рис. 3 показаны некоторые результаты испытаний, произвольно выбранных

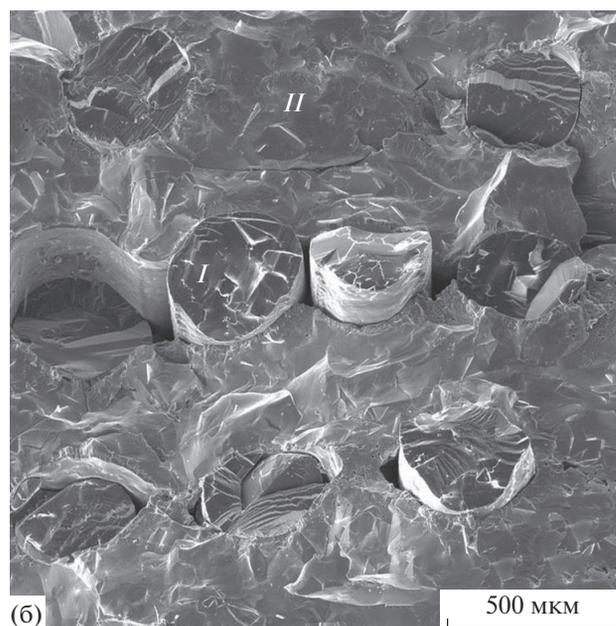
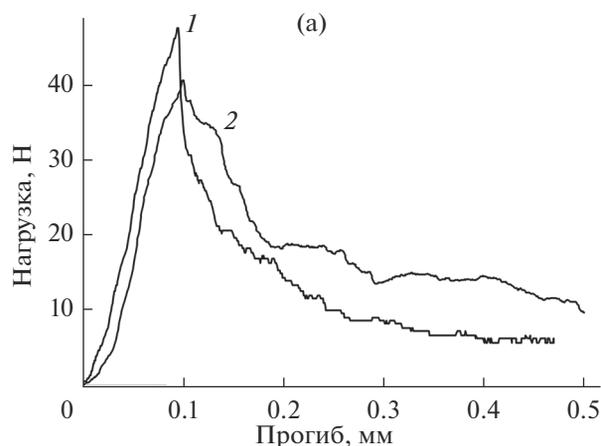


Рис. 3. Зависимости прогибов композитных образцов (1, 2) от нагрузок при испытаниях на изгиб (а). Участок поверхности разрушения материала образца (б): I – волокно, II – матрица.

образцов размером $\sim 4 \times 3 \times 25$ мм с направлением приложения нагрузки перпендикулярно плоскостям исходных фольг (вдоль оси X). Вид деформационных кривых (рис. 3а) указывает на их незначительный разброс и нехрупкий характер разрушения образцов. Морфология поверхности разрушения (рис. 3б), представляющая одну из поверхностей макротрещины, также свидетельствует о нехрупком характере разрушения. Наблюдаются дробление волокон, вытягивание волокон из матрицы, расщепление по границам волокон–матрица, развитая топология поверхностей волокон и матрицы. Указанные множественные микроразрушения вносят существенный вклад в увеличение общей эффективной поверхностной энергии разрушения композита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модифицированным методом Степанова, заключающимся в формообразовании, стабилизации роста волокон и групповом выращивании волокон из расплава оксида алюминия, изготовлены сапфировые монокристаллические армирующие волокна. Метод обеспечивает повышение качества и производительности процесса получения волокон.

Твердофазным методом диффузионной сварки впервые получены образцы однонаправленно армированного непрерывными волокнами монокристаллического сапфира слоисто-волоконного композита иерархической структуры с матрицей на основе титана.

Методами растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа исследована структура композитов. Установлено образование в технологическом процессе интерметаллидов системы Ti–Al и твердых растворов алюминия в титане, а также анизотропия состава матрицы. Механические испытания композитных образцов, содержащих хрупкие компоненты, на макрокопическом уровне по виду деформационных кривых указывают на нехрупкий характер их разрушения, подтверждаемый микроскопическими наблюдениями поверхностей разрушения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Госзадания № 0028-2019-0020 и при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-12-00402) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00296). Авторы выражают благодарность Абашкину С.А., Стрюкову Д.О., Шикуну С.Л.,

Прохорову Д.В. и Некрасову А.Н. за помощь в экспериментальной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Титан*. Металловедение и технологии в 3-х томах / Ред. А.Ф. Белов. М.: ВИЛС, 1977. 1826 с.
2. *Пушилина Н.С., Кудияров В.Н., Сыртанов М.С., Кашкаров Е.Б.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2019. № 5. С. 75
3. *Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П.* // Композиты и наноструктуры. 2011. № 2. С. 5.
4. *Анташев В.Г., Ночовная Н.А., Ширяев А.А., Изотова А.Ю.* // Вестн. МГТУ им. Баумана. Сер. Машиностроение. 2011. № S2. С. 60.
5. *Ночовная Н.А., Алексеев Е.Б., Изотова А.Ю., Новак А.В.* // Титан. 2012. № 4. С. 42.
6. *Гринберг Б.А., Иванов М.А.* Интерметаллиды Ni₃Al и TiAl: микроструктура и деформационное поведение. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 360 с.
7. *Кийко В.М., Коржов В.П., Курлов В.Н.* // Актуальные проблемы прочности. Молодечно: Институт технической акустики НАН Беларуси, 2020. С. 287.
8. *Милейко С.Т.* // Композиты и наноструктуры. 2015. № 4. С. 191.
9. *Изотова А.Ю., Гришина О.И., Шавнев А.А.* // Тр. ВИАМ. 2017. № 5. С. 42.
10. *Гришина О.И., Кочетов В.Н., Шавнев А.А., Серпова В.Н.* // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-тех. журн. 2014. № 10. С. 05.
11. *Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А.* // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-тех. журн. 2013. № 2. С. 5.
12. *Берлин А.А., Штейнберг А.С., Краснов Е.И., Шавнев А.А., Ломов С.Б., Серпова В.М.* // Авиационные материалы и технологии. 2014. № S6. 2014. С. 5. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2014-0-s6-5-10>

Composite with Titanium Based Matrix Reinforced with Sapphire Fibres

V. M. Kiiko¹, *, V. P. Korzhov¹, and V. N. Kurlov¹

¹*Institute of Solid State Physics Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

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

Laminated fiber composite specimens of a hierarchically organized structure with a matrix containing titanium, intermetallic compounds of the titanium–aluminum system, and solid solutions of aluminum in titanium, unidirectionally reinforced with continuous single-crystal sapphire fibers, were obtained by solid-phase diffusion welding. The fibers are obtained by the modified Stepanov method, which ensures increased strength and an increase in the manufacture productivity. Mechanical testing and the structure of the fracture surfaces of the specimens demonstrate the non-brittle nature of the fracture of the composite containing brittle components.

Keywords: composite, matrix, titanium, sapphire, fibers, layers, foil, powder, diffusion welding, structure, intermetallic compounds, solid solutions, non-brittle fracture.

УДК 537.533.35;621.382

ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩИЕ РЭМ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МИКРОСТРУКТУР КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

© 2022 г. Н. А. Скибицкая^а, *, В. А. Кузьмин^а

^аИнститут проблем нефти и газа РАН, Москва, 119333 Россия

*e-mail: skibitchka@mail.ru

Поступила в редакцию 06.02.2020 г.

После доработки 22.04.2021 г.

Принята к публикации 27.04.2021 г.

Методами электронной микроскопии изучены процессы фазовых преобразований в карбонатных породах нижнепермских, верхне- и средне-карбоновых отложений из параметрической скважины 1-ВМС Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения. На примере Оренбургского нефтегазового месторождения показано, что в нефтегазоматеринских карбонатных системах порода постоянно находится в состоянии фазовых преобразований, изменяющих коллекторские свойства породы. Показано, что карбонатное породообразующее вещество находится в отдельных зонах залежи в различных фазовых состояниях: от первичного полимерного кристаллического до коллоидного и далее до вторичного кристаллического. Процессы преобразования органического вещества, приводящие на последующих этапах к формированию и преобразованию пористости на начальных этапах, идут в объеме первичных карбонатно-органических полимерных кристаллов и по мере созревания до керогена приводят к микритизации этих кристаллов. И далее (по мере преобразования керогена до углеводородов нефтяного ряда) инициируют процессы перекристаллизации, приводящие к формированию все более крупнокристаллического крупнопорowego коллектора. Изучен генезис компонентов матричных нефтей и показан механизм их накопления в поровом пространстве. Проведенные исследования являются важным этапом изучения генезиса матричной нефти – трудноизвлекаемой нефти газонасыщенных нефтегазоконденсатных месторождений.

Ключевые слова: высокоразрешающая растровая электронная микроскопия, геобиополимеры, карбонатно-органический полимер, микроструктура, органическое вещество, микростроение, перекристаллизация, карбонатные породы, матричная нефть.

DOI: 10.31857/S1028096022020157

ВВЕДЕНИЕ

Применение высокоразрешающей растровой электронной микроскопии (ВРЭМ) для исследования органического вещества в карбонатных породах открыли новые возможности для детального микроструктурного анализа коллекторов нефти и газа и позволили подтвердить “геобиополимерную” концепцию строения карбонатной породы [1–6]. Согласно этой концепции, карбонатные породы нефтяных и газовых месторождений представляют собой минерально-органический полимер, сформированный в придонных морских илах в анаэробной среде в карбонатно-органические молекулы (соли органических кислот) на основе катион-анионного взаимодействия карбонатных катионов кальция, магния, железа и органических кислот. Физико-химическое и химическое старение во времени сформированной придонной карбонатно-органической коллоидной системы в результате внутримолекулярных и межмолекулярных процессов химического и физико-

химического взаимодействия в ее органической (анионной) составляющей приводит к микроглобуляции органических анионов, полимеризации, поликонденсации, уплотнению последней. В результате сближения катионов (неорганических головок карбонатно-органических молекул), инициирующему катионное взаимодействие и последовательный процесс формирования кристаллоидов, формируются первичные морфоструктуры нефтегазоматеринской карбонатно-органической матрицы.

Сформированная таким образом в седиментогенезе и литогенезе многокомпонентная метастабильная карбонатно-органическая нефтегазоматеринская полимерная система концентрирует в себе не только огромный нефтегазогенерационный, но и литогенетический потенциал. Этот потенциал реализуется в процессе преобразования его органической составляющей в объеме кристалла, формируя на ранней стадии интенсивной газогенерации кероген и далее (в процессе его по-

следовательного преобразования) на стадиях нефтегенерации в компоненты матричной нефти: асфальтены, смолы тяжелые спиртобензольные, смолы легкие бензольные, масла, углеводороды нефтяного ряда [7, 8].

Стадии, следовательно, и степень фазовых преобразований карбонатной матрицы, сопровождающиеся процессами микритизации ее первичных структурных форм и последующей перекристаллизации, закономерно определяют процентное содержание и компонентный состав генерированных матричных нефтей в карбонатных отложениях, а также приуроченность отдельных компонентов матричной нефти к определенным структурным формам емкостных объемов в породах.

В связи с этим вопрос дальнейшего исследования на микроуровне высокомолекулярных компонентов матричной нефти методами электронной микроскопии является чрезвычайно актуальным для понимания генезиса матричных нефтей и закономерностей их преобразования.

В настоящей работе на основе электронно-микроскопических методик детально изучены карбонатные породы на различных стадиях фазовых преобразований и дается анализ их микроструктурных особенностей. Также приведены результаты исследований морфологических особенностей высокомолекулярных компонентов (ВМС) “матричной нефти” в нижнепермских, верхне- и средне-карбонатовых отложениях Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения (ОНГКМ).

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Подготовка образцов пород заключалась в следующем: из керна были приготовлены свежие сколы, поверхность которых исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) при различных увеличениях. Для устранения поверхностного заряда, возникающего под действием электронного зонда, образцы напыляли металлом по стандартной методике [9, 10].

Исследование коллоидных форм органического вещества в породах (коллекторах нефти и газа) с помощью растрового электронного микроскопа требует применения определенных методических приемов [10–12]. В настоящей работе для изучения образцов пород использовался растровый электронный микроскоп Leo Supra 50 V. Для получения информации о топографии микроструктурных элементов в образцах пород применялся классический детектор Эверхарта–Торнли (SE2), который регистрирует вторичные электроны с энергиями <math>< 500 \text{ эВ}</math> при ускоряющем напряжении ~10–15 кВ. Микроскоп был также оснащен высокочувствительным полупроводниковым детектором обратно-отраженных электронов высоких

энергий QBSD, который регистрирует обратно-отраженные электроны высоких энергий (5–20 кэВ). С помощью этого детектора выделялись участки с различным химическим (минеральным) контрастом (ζ -контраст) в изучаемых породах. Опыт работы в этом режиме показал высокую эффективность при изучении различных форм органического вещества, а также при выделении литологического типа пород. Например, кальцит CaCO_3 (в сравнении с кремнеземом SiO_2) отличается более светлым оттенком. А доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ по сравнению с кальцитом имеет более темный оттенок. Микрочастицы органического вещества, содержащего (в сравнении с породой) наиболее легкие элементы, при исследовании в обратно-отраженных электронах имеют наиболее темный оттенок на фоне различных литологических типов породообразующих минералов (рис. 1). Это позволяет предварительно идентифицировать микростроения органического вещества в образце породы при исследовании, а затем детально изучать микростроение частиц органического вещества при больших увеличениях во вторичных электронах [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для изучения генезиса матричных нефтей и особенностей микростроения в процессе преобразования пород были изучены образцы карбонатных пород нижнепермских, верхне- и средне-карбонатовых отложений из параметрической скважины 1-ВМС Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения. Проведенные электронно-микроскопические исследования, а также лабораторные данные изучения карбонатных пород из разных зон месторождения показали, что карбонатное породообразующее вещество находится в отдельных зонах залежи (на микроуровне) и в объеме образца (на макроуровне) в различных фазовых состояниях: от первичного полимерного кристаллического до коллоидного и далее до вторичного кристаллического. Во всех случаях на молекулярном уровне карбонатная матрица имеет для отдельных элементов глобулярные (иногда фибриллярные) надмолекулярные структуры, характерные для органических полимеров и битумов.

Микроструктурные исследования пород из газовой части продуктивных отложений скважины 1-ВМС ОНГКМ показали, что процесс преобразования карбонатной матрицы на первоначальном этапе идет в объеме первичного кристалла с последующим объединением первичных (строющих первичный кристалл) надмолекулярных глобул в более крупные образования надмолекулярных фибриллярных структур. В качестве примера на рис. 1 представлена поверхность скола полимерного карбонатно-органического кристалла с размерами элементов надмолекулярных структур

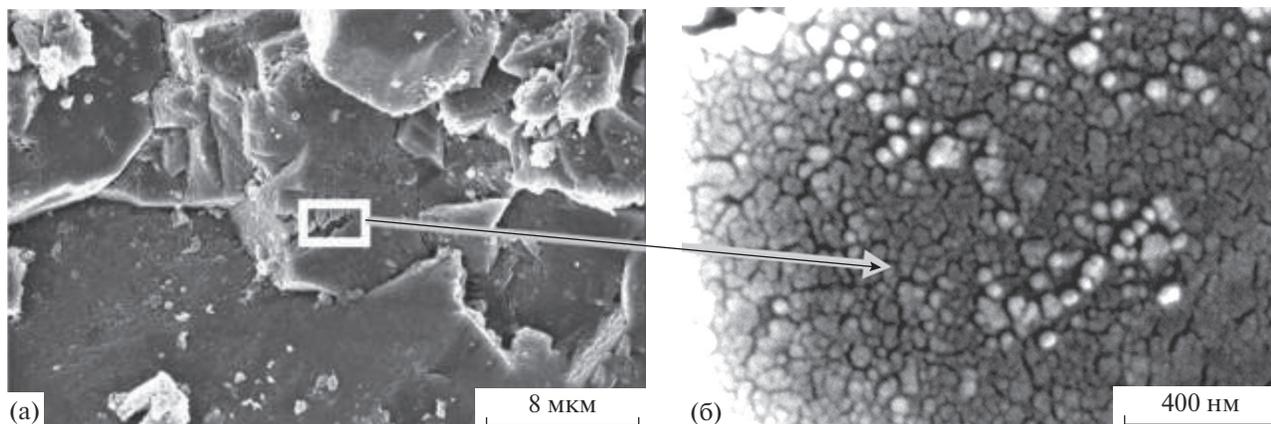


Рис. 1. Образование укрупненных надмолекулярных структур в известняке. Скважина 1-ВМС ОНГКМ, глубина отбора 1653.67 м. Среднекаменноугольные отложения.

от 20–30 до 100 нанометров. Концентрация высокомолекулярных компонентов в породе (битумоидов ХБА) составляет 0.006%.

Первичное кристаллическое состояние карбонатно–органического полимера, который и представляет собой породообразующую матрицу в нефтегазоматеринских карбонатных системах на определенном этапе самоорганизации ее метастабильной органической составляющей, является промежуточным фазовым состоянием системы. В этом состоянии, как показал метод РЭМ, порода представляет собой неколлектор с плотной матрицей и относительно крупными первичными кристаллами. Такая матрица характеризуется наличием небольшой межкристаллической пористости. В преобразованных породах, которые, как правило, находятся на промежуточных этапах процессов фазовых преобразований и перекристаллизации, такое микростроение наблюдается в виде так называемых останцов – еще не перекристаллизованных участков в перекристаллизованной массе. Объемное содержание таких зон в образцах различно и зависит от стадий и степени катагенетических преобразований в очагах и в зонах, к которым они относятся.

На рис. 2 показано одно из начальных состояний плотной крупнокристаллической породообразующей матрицы, формирующей собой породу-неколлектора.

Изученная поверхность скола образца породы проходит в основном по контактным поверхностям малоизмененных, неперекристаллизованных кристаллов с различной ориентировкой и преимущественным размером 50–300 мкм. На кристаллах наблюдается характерная штриховка и ступенчатые сколы, что указывает на наличие спаянности. Как видно на изображении, кристаллы плотно примыкают друг к другу, практически не образуя свободного порового пространства.

Наличие слоистой микроструктуры, характерной для полимерного строения таких кристаллов, изучалось при больших увеличениях. На рис. 3 показано микростроение кристаллов кальцита при больших увеличениях (до $\times 150000$ крат) для образца, который представляет собой известняк серого цвета, мелкозернистый, по шлифам – первично мелкоорганогенно-детритовый, с включениями макрофауны. Концентрация высокомолекулярных соединений $C_{\text{ВМС}}$ составляет 0.041%. На РЭМ-изображениях выглядит как плотный.

При больших увеличениях ($\times 150000$ крат) на многих кристаллах, имеющих сколы, можно наблюдать внутреннюю слоистую текстуру с толщиной “монослоев” 5–10 нанометров и глобулярно-фибрилярным полимерным строением самих монокристаллов. Такое микростроение определенно указывает на полимерную природу первич-

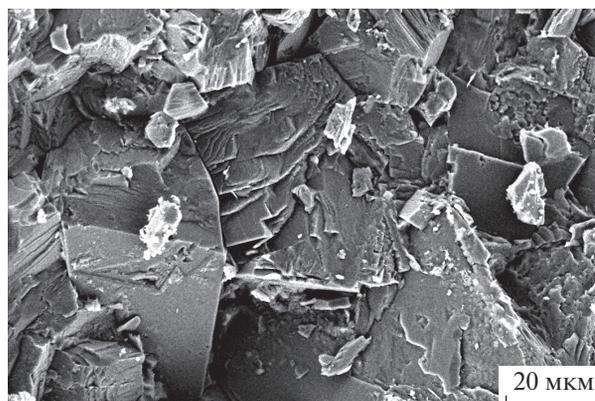


Рис. 2. РЭМ-изображение карбонатной матрицы в виде плотноупакованных первичных полимерных (карбонатно-органических) поликристаллов известняка. Скважина 1-ВМС ОНГКМ, интервал отбора 1653.61–1656.7 м. Московский ярус среднекаменноугольных отложений.

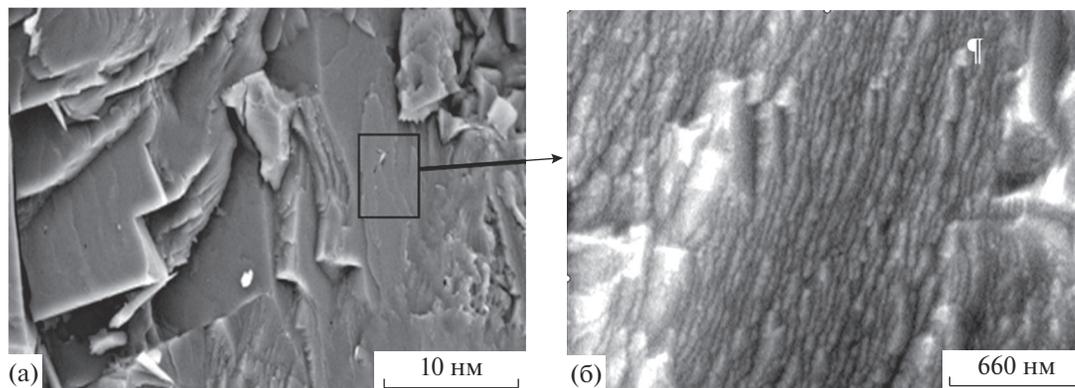


Рис. 3. Глобулярно-фибрилярная слоистая текстура карбонатных минерально-органических кристаллов породообразующей матрицы. Обр. 358-7. Скважина 1-ВМС ОНГКМ, глубина отбора 1656.18 м. Среднекаменноугольные отложения.

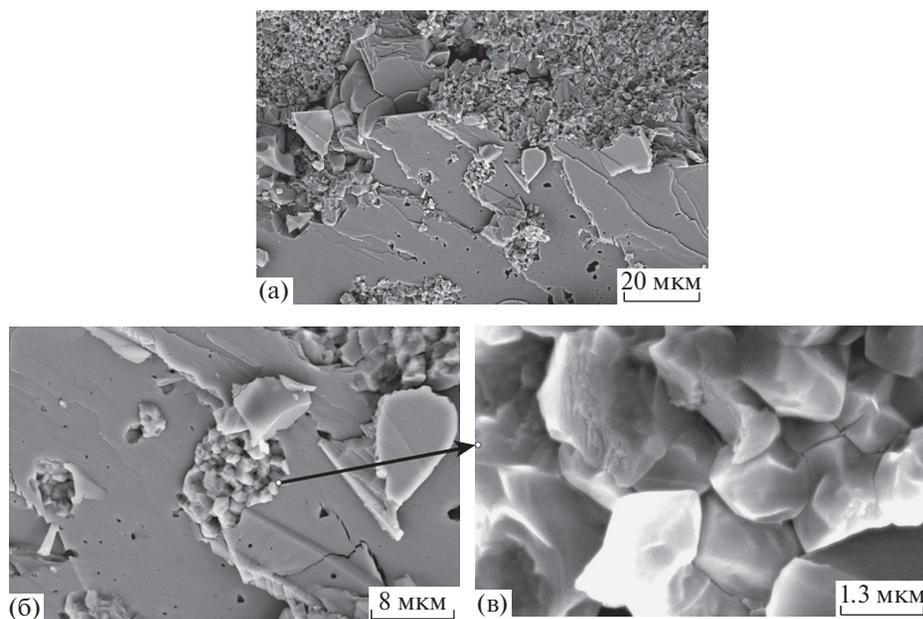


Рис. 4. Возникновение и развитие очагов перекристаллизации в объеме первичного карбонатного кристалла в известняке. Скважина 1-ВМС ОНГКМ, глубина отбора 1663.87 м. Московский ярус среднекаменноугольных отложений.

ных монокристаллов, на основе которых формируются поликристаллы.

Результаты РЭМ-исследований указывают на закономерность развития процессов фазовых преобразований в породах, сопровождающихся процессами перекристаллизации (даже на уровне отдельного кристалла) с образованием более мелких кристаллов и формированием субкапиллярной пористости (рис. 4).

Таким образом, увеличение пористости породообразующей матрицы в диапазоне субкапиллярной пористости связано с начальным этапом процесса перекристаллизации первичных зерен карбонатной породы: их коллоидизацией, деструк-

цией, грануляцией, пелитизацией, микритизацией с последующим формированием неравновесных микрокристаллических образований скаленоэдрической формы. При этом в процессе совершенствования степени кристалличности образующихся микрокристаллов происходит их “очищение” от битумоидных компонентов. Происходит отторжение битумоидных компонентов в образующиеся при этом субкапиллярнопоровые объемы микритизированной матрицы. Необходимо отметить, что инициатором вышеописанного процесса преобразования полимерной матрицы является ее органическая составляющая. Процессы химического “старения”, уплотнения, поликонденсации в органической матрице приводят к

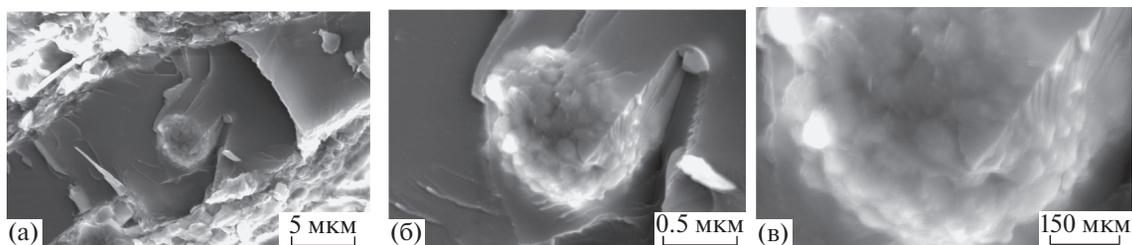


Рис. 5. Известняк доломитизированный. Высокая степень коллоидизации карбонатной матрицы. Скважина 1-ВМ-СОНГКМ, глубина привязки 1656.75 м.

генерации (сбрасыванию) внутри нее низкомолекулярных углеводородных и неуглеводородных компонентов газового и конденсатного (C_5-C_{10}) ряда, которые тут же сорбируются, растворяются и накапливаются как в самом объеме органического полимера, так и в образующихся в полимере битумоидных компонентах: смолах, асфальтенах, твердых парафинах, маслах. При этом (по мере накопления газа и конденсата в объеме органической составляющей карбонатно-органического полимера и одновременного зарождения в ней битумоидных компонентов) породообразующая матрица переходит из состояния твердокристаллического коллоида в набухшее (в ряде случаев, до студнеобразного коллоида) максимально неравновесное состояние. На рис. 5 показан пример такого фазового состояния первичных кристаллов матрицы в доломитизированном известняке из скважины 1-ВМС с пористостью $K_p = 1.48\%$ и концентрацией высокомолекулярных соединений $C_{ВМС(ХБА)} = 0.444\%$.

Такое неравновесное состояние является критическим и приводит к разделению первичных кристаллических элементов матрицы на промежуточные микритизированные кристаллоидные образования, кероген и битуминозные (битумоидные) компоненты в его объеме, набухшие в компонентах газа и конденсата.

На рис. 6а, 6б показана структура известняка доломитизированного с высокой степенью микритизации коллоидизированной карбонатно-органической матрицы с выходом керогена (накопленного высокого нефтегенерационного потенциала) в свободную фазу между микритовыми частицами. Начальные стадии реализации нефтегенерационного потенциала – процессы последовательного преобразования керогена в битумоиды. Концентрация высокомолекулярных компонентов в породе $C_{ВМС(ХБА)} = 2.812$ масс. %, Асф. – 41.42 масс. %, ССБ – 5.97 масс. %, СБ – 19.03 масс. %, М – 33.58 масс. %.

На рис. 7 приведено РЭМ-изображение скола образца карбонатной породы, отвечающей вышеописанному фазовому и химическому состоянию. Показаны области, в которых был опреде-

лен элементный состав с помощью метода рентгеноспектрального микроанализа (использовали энергодисперсионную приставку к растровому электронному микроскопу).

Результаты элементного анализа для образца скважины 1-ВМС ОНГКМ, (РЭМ-изображение на рис. 7) в ат. % приведены в табл. 1.

Результаты анализа показывают, что микроструктурные элементы, морфологически соответствующие керогеновой стадии, содержат до 93.69 ат. % углерода при отсутствии кальция и магния.

Микроструктурные исследования методом РЭМ показали, что на площади или в объеме од-

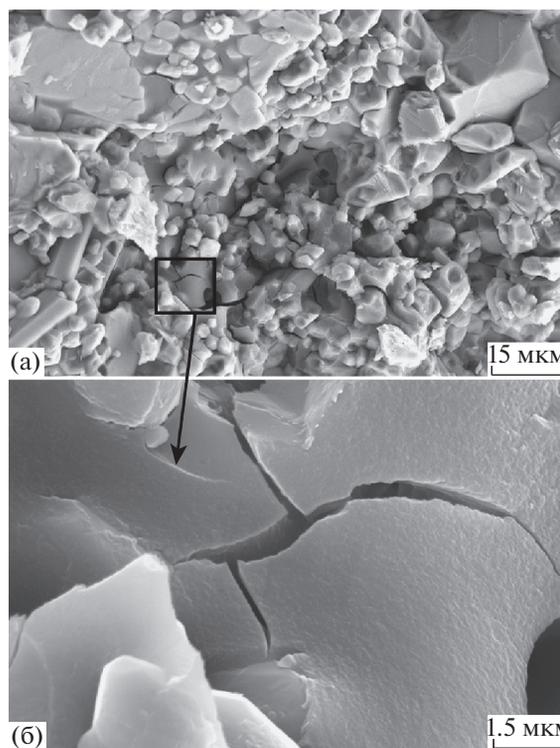


Рис. 6. Известняк доломитизированный. Начальные стадии реализации нефтегенерационного потенциала – процессы последовательного преобразования керогена в битумоиды. Скважина 1-ВМС ОНГКМ.

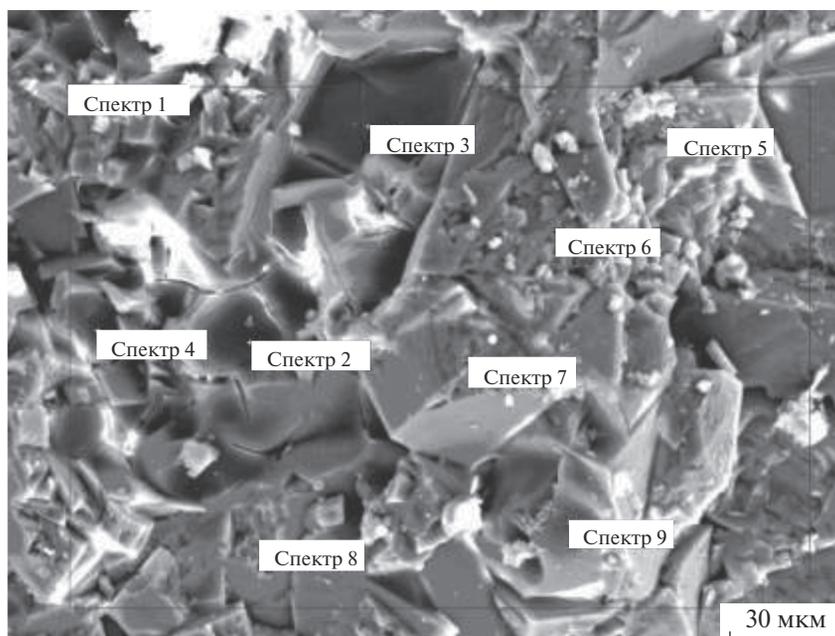


Рис. 7. Известняк. Показаны области, в которых был определен элементный состав с помощью метода рентгеноспектрального микроанализа. Московский ярус среднекаменноугольных отложений. Глубина привязки 1656.75 м, скважина 1-ВМС ОНГКМ.

ного микроучастка в карбонатных породах можно проследить весь процесс: от микритизации первичных кристаллических форм до перекристаллизации в процессе преобразования от керогена до углеводородов нефтяного ряда, вышедшего в свободную фазу органического вещества. Поровое пространство при этом изменяется от субкапиллярнопорового мелкозернистого до крупнопорового крупнокристаллического (рис. 8).

Таблица 1. Результаты элементного анализа (в ат. %) образца 359-2, скважина 1-ВМС ОНГКМ

Спектр	C	O	Mg	S	Ca
Спектр 1	54.45	38.63	2.69	0.51	3.71
Спектр 2	92.01	4.24	0.65	2.04	1.06
Спектр 3	94.38	4.09	—	1.48	0.06
Спектр 4	71.78	15.92	0.79	8.7	2.81
Спектр 5	19.26	61.44	8.22	—	11.08
Спектр 6	20.34	62.34	6.96	—	10.35
Спектр 7	22.27	60.69	8.23	—	8.82
Спектр 8	24.67	63.62	6.4	—	5.31
Спектр 9	93.69	4.68	—	1.54	0.09
Максимальное значение	94.38	63.62	8.23	8.7	11.08
Минимальное значение	19.26	4.09	0	0	0.06

Процесс преобразования первичных крупнокристаллических форм во вторичные крупнокристаллические проходит следующие стадии:

1. Переход в коллоидное состояние первичных кристаллических карбонатно-органических форм (элементов первичной породообразующей матрицы породы-неколлектора) в результате разрыва катионно-анионных связей между карбонатной и органической составляющими в процессе преобразования органического вещества до керогена в составе породообразующего карбонатно-органического полимерной матрицы.

2. Микритизация первичных морфоструктурных карбонатных форм в результате созревания керогена и, как следствие, в результате разрыва химических связей между органической составляющей (органическими анионами) первичного карбонатно-органического полимера и его неорганической составляющей карбонатными катионами, например, кальция, преобладающего по концентрации в системе породообразующих твердых карбонатно-органических полимерных растворов.

3. Образование вторичных крупнокристаллических морфоструктур через процессы перекристаллизации в результате постепенного очищения и слияния микритовых частиц при последовательной реализации нефтегенерационного потенциала, сконцентрированного в керогене и компонентах последовательного преобразования до асфальтенов. Образование тяжелых спиртобензольных смол, далее — легких бен-

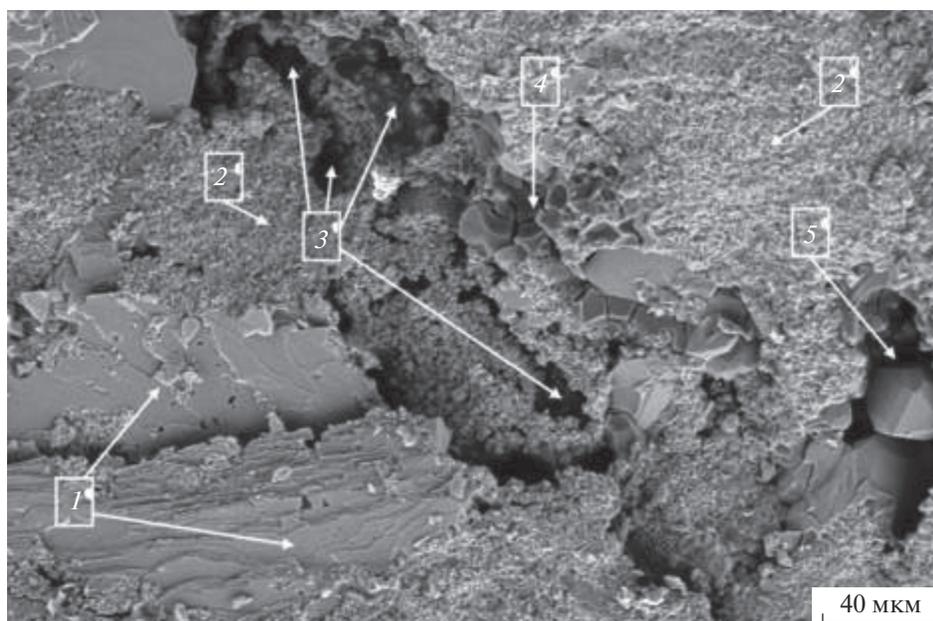


Рис. 8. Стадии процесса перекристаллизации на микроучастке образца (известняк): 1 – начальная стадия, 2 – промежуточная стадия – микритизация, 3 – промежуточная стадия перекристаллизации, 4 – завершающая стадия перекристаллизации, 5 – аутигенный кристалл кальцита.

зольных смол, масел и, наконец, углеводородов нефтяного ряда.

4. Образование вторичных (также вторичных по концентрации в исходной системе твердых карбонатно-органических полимерных растворов) крупнокристаллических морфоструктур, формирующих крупнопоровую крупнокристаллическую высокопроницаемую матрицу высокопористых крупнопоровых пород-коллекторов.

Анализ большого объема исследований методом РЭМ образцов карбонатных пород Оренбургского НГКМ, отобранных по всему продуктивному разрезу из скважины 1-ВМС, из других скважин и зон месторождения, подтверждает тесную связь микростроения карбонатных пород с этапами преобразования в породах органического вещества.

Необходимо остановиться на выявленных свойствах вновь образованной вторичной породообразующей крупнопоровой, крупнокристаллической карбонатно-органической матрицы. Как показывают исследования, образованная в результате вышеописанных процессов вторичная карбонатно-органическая матрица также представляет собой карбонатно-органический полимер, но, по-видимому, с другим составом органического анионного вещества. Его концентрация в системе коллоидных форм карбонатно-органических илов была вторичной по концентрации.

В органической составляющей нового минерально-органического полимера, то есть в органической матрице, на основе которой построен

новый породообразующий кристалл, продолжается (свойственный органическим формам) процесс химических преобразований как во времени (процесс “старения”), так и под влиянием меняющихся условий: давления, температуры, физико-химической обстановки (еН, рН). В результате этих изменений, инициируется подобный первому, новый процесс фазовых преобразований или второй цикл перекристаллизации новой породообразующей матрицы.

Были проведены эксперименты по изучению характера распределения органической составляющей в объеме и на поверхности совершенных кристаллов – конечных продуктов процессов перекристаллизации, в которых глубина преобразования органической составляющей в составе карбонатно-органического полимера еще не привела к стадии коллоидизации самого кристалла. Для этого дополнительно использовался детектор вторичных электронов “In lens”, которым снабжен используемый нами растровый электронный микроскоп. Конструктивной особенностью этого детектора является размещение его таким образом, что он может использовать магнитное поле объективной линзы для фокусировки вторичных электронов, что позволяет получать контраст изображения при изучении органических компонентов в породе.

На рис. 9а показано микростроение породы, в которой прослеживаются выделенные этим методом конденсированные темные зоны более концентрированного и менее плотного состава

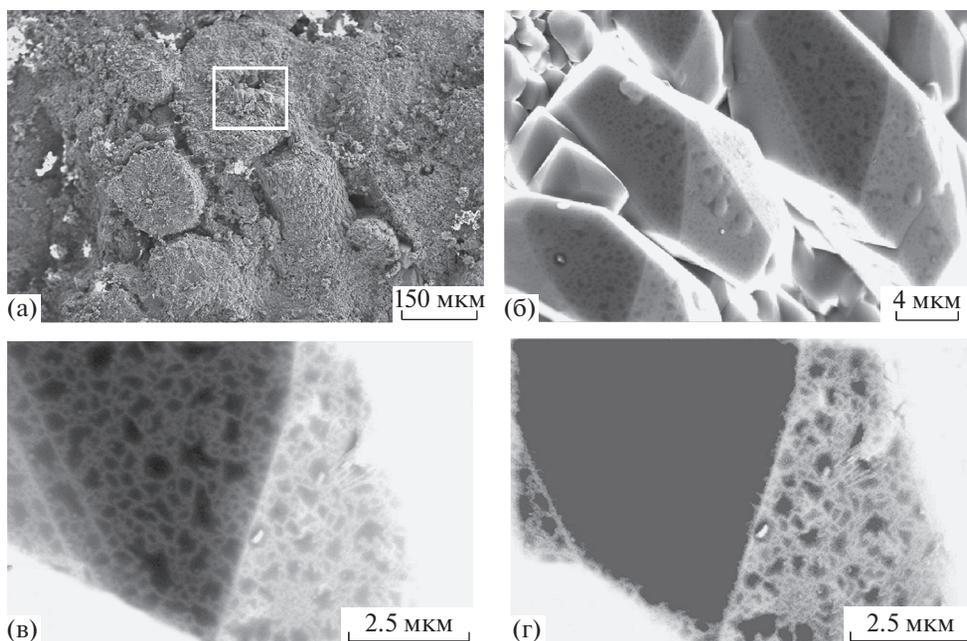


Рис. 9. Распределение карбонатной и органической составляющих в карбонатно-органическом полимерном кристалле известняка с глубины 1612.31 м, скважины 1-ВМС ОНГКМ.

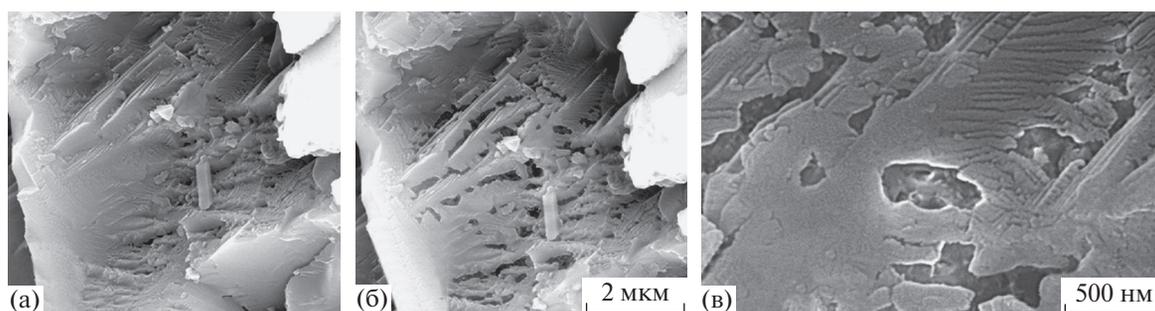


Рис. 10. Эффект удаления из карбонатного кристалла во времени (порядка 1–2 мин) органического вещества в потоке электронов с энергией 20 кэВ (образец известняка, глубина привязки 1387.52 м, скважина 1-ВМС, ОНГКМ).

(рис. 9б–9г), определяющие распределение органической составляющей в объеме скаленоэдрических кристаллов карбонатно-органического полимера, проявившего себя как второй литогенетический тип (образец из скв. 1-ВМС ОНГКМ с глубины 1612.31). Светлые (белые) узорчатые зоны определяют фрактально-кластерное распределение более плотной минеральной составляющей этого карбонатно-органического полимерного кристалла.

Возникновение контраста основано на различии элементного состава. Легкие элементы с более низким коэффициентом вторичной эмиссии (органическое вещество) выглядят более темными зонами при использовании детектора вторичных электронов “In lens”

Подтверждением наличия органической составляющей в темных зонах кристаллов служит эффект удаления из карбонатного кристалла во времени (порядка 1–2 мин) органического вещества при воздействии потоком электронов с ускоряющим напряжением 20 кВ, а также эффект формирования узорчатого распределения более плотного карбонатного материала (рис. 10а, 10б).

Необходимо отметить, что органическое вещество, преобразованное до керогеноподобного органического полимера в растворе электронного микроскопе под действием пучка электронов, не разрушается (рис. 6а, 6б). На основании чего можно сделать вывод, что в объеме карбонатно-органических морфоструктур с достаточно выраженными кристаллическими характеристиками органическая составляющая находится в

менее преобразованном, менее конденсированном состоянии, не дошедшем до фазового состояния керогена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ проведенных микроструктурных исследований карбонатных пород из нефтяного месторождения позволил установить стадийность фазовых процессов преобразований карбонатной матрицы. Из полученных данных следует, что в нефтегазоматеринских карбонатных системах порода постоянно находится в состоянии фазовых преобразований, изменяющих коллекторские свойства породы. Процесс преобразования карбонатной матрицы на первоначальном этапе в диагенезе идет в объеме первичных карбонатно-органических полимерных кристаллов и по мере развития процессов перекристаллизации захватывает все больший объем породы. Формирование коллектора за счет изменения фазового состояния матрицы происходит по следующей схеме:

1. Начальная стадия. Образование непроницаемой матрицы из первичных кристаллов с плотной упаковкой.

2. Промежуточная стадия. Микритизация первичных карбонатных кристаллов. Образование субкапиллярнопоровой непроницаемой и низкопроницаемой микритизированной матрицы. Субкапиллярнопоровые объемы заполнены вышедшим в самостоятельную фазу керогеном, в объеме которого зарождаются и развиваются (охватываемая кероген в полном объеме) очаги последовательного преобразования керогена в асфальтены и тяжелые смолы с физико-химически связанным и растворенным в них пластовым газом.

3. Промежуточная стадия. Начальная стадия перекристаллизации – преобразование тяжелых смол в осмоленные углеводородные компоненты (масла, легкие углеводороды нефтяного ряда), способствующее последовательному очищению от керогена и взаимодействию между собой карбонатных микритовых форм, приводящему к формированию вторичных карбонатных минералов;

4. Завершающая стадия перекристаллизации. Образование крупнопоровой высокопроницаемой крупнокристаллической карбонатной матрицы, насыщенной свободным газом с высоким газоконденсатным фактором и легкой нефтью.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания по темам “Прогноз состояния ресурсной базы нефтегазового комплекса России на основе системных исследований перспектив нефтегазоносности природных резервуаров в карбонатных, терригенных и сланцевых формациях”, № АААА-А19-119030690047-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скибицкая Н.А., Яковлева О.П., Григорьев Г.А., Доманова Е.Г., Ингерова Т.В., Кузьмин В.А. Новые представления о породообразующем карбонатном веществе (геобиополимере) залежей углеводородов // Сб. Фундаментальные проблемы нефти и газа: Тр. Всерос. конф. Москва: Институт проблем нефти и газа, 1996. Т. 4. С. 48.
2. Дмитриевский Н.А., Скибицкая Н.А., Зекель Л.А., Навроцкий О.К., Краснобаева Н.В., Доманова Е.Г. // Химия твердого топлива. 2010. № 3. С. 67.
3. Дмитриевский Н.А., Скибицкая Н.А., Зекель Л.А., Навроцкий О.К., Краснобаева Н.В., Пуго Т.А. // Химия твердого топлива. 2011. № 3. С. 61.
4. Дмитриевский А.Н., Скибицкая Н.А., Политыкина М.А., Карнаухов С.М. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2005. № 6. С. 33.
5. Скибицкая Н.А., Яковлева О.П., Григорьев Г.А., Доманова Е.Г., Ингерова Т.В., Кузьмин В.А. // Геология нефти и газа. 1997. № 12. С. 13.
6. Дмитриевский А.Н., Скибицкая Н.А., Яковлева О.П., Кузьмин В.А., Зекель Л.А., Прибылов А.А. Увеличение ресурсного потенциала газоконденсатных месторождений. Фундаментальные проблемы геологии и геохимии нефти и газа и развития нефтегазового комплекса России. Москва: ГЕОС, 2007. С. 360.
7. Дмитриевский А.Н., Скибицкая Н.А., Яковлева О.П. Матричная нефть – дополнительный сырьевой ресурс нефтегазоконденсатных месторождений // Сб. Фундаментальный базис новых технологий нефтяной и газовой промышленности. Теоретические и прикладные аспекты. Тез. докл. Всероссийской конференции. Москва: ГЕОС, 2007. С. 80.
8. Скибицкая Н.А., Яковлева О.П. Эволюция карбонатного вещества месторождений углеводородов // Сб. Фундаментальный базис новых технологий нефтяной и газовой промышленности. М.: Наука, 2000. С. 142.
9. Практическая растровая электронная микроскопия // Под ред. Гоулдстейна Дж. и Яковица Х. Москва: Мир, 1978. 656 с.
10. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Пер. с англ. / Под ред. Петрова В.И. В 2-х книгах. Т. 1. М.: Мир, 1984. 303 с.
11. Кузьмин В.А., Скибицкая Н.А., Гаршев А.Б. // Изв. РАН. Сер. Физ. 2008. № 11. С. 1567.
12. Скибицкая Н.А., Кузьмин В.А., Судьин В.В. Электронно-микроскопические исследования ОБ в карбонатных породах-коллекторах нефти и газа // Сб. XXVI Российской конференции по электронной микроскопии (30 мая–3 июня 2016 г.). М., Зеленоград: ИПТМ РАН, 2016. Т. 1. С. 636.
13. Скибицкая Н.А., Кузьмин В.А., Судьин В.В. // Сб. XXVII Российской конференции “Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях органических, неорганических наноструктур и нано-биоматериалов”. Черноголовка (28–30 августа 2018 г.): Изд-во “Богородский печатник”, 2018. Т. 2. С. 205

High-Resolution SEM Studies of Organic Microstructures Carbonate Rocks

N. A. Skibitskaya¹. * and V. A. Kuzmin¹

¹*Institute of Oil and Gas Problems RAS, Moscow, 11933 Russia*

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

The processes of phase transformation in carbonate rocks of the Lower Permian, Upper and Middle Carboniferous deposits from the parametric well 1-VMS of the Orenburg oil and gas condensate field have been studied by means of electron microscopy. On the example of the Orenburg oil and gas field, it is shown that in the oil and gas source carbonate systems, the rock is constantly in a state of phase transformations that change the reservoir properties of the rock. It is shown that the carbonate rock-forming substance is in separate zones of the deposit in different phase states: – from primary polymer crystalline to colloidal and further to secondary crystalline. The formation of porosity at the initial stage in diagenesis first occurs in the volume of primary carbonate-organic polymer crystals and as the recrystallization processes develop, it captures an increasing volume of rock, creating a reservoir. The conducted research is an important stage in the study of the genesis of matrix oils – a new unconventional type of hydrocarbon feedstock of oil and gas condensate fields.

Keywords: high-resolution scanning electron microscopy, geobilpolymers, microstructure, organic matter, microstructure, recrystallization, carbonate rocks, matrix oil.

УДК 004.942,538.915

ФОРМИРОВАНИЕ УЧАСТКА ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ПРОВОДИМОСТИ НА ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ РЕЗОНАНСНО-ТУННЕЛЬНЫХ СТРУКТУР

© 2022 г. Е. В. Куимов^а, *, Н. А. Ветрова^а, **

^аМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
Москва, 105005 Россия

*e-mail: ekjmo@mail.ru

**e-mail: vetrova@bmstu.ru

Поступила в редакцию 22.04.2021 г.

После доработки 25.06.2021 г.

Принята к публикации 30.06.2021 г.

Участок отрицательной дифференциальной проводимости (ОДП) на вольт-амперных характеристиках (ВАХ) резонансно-туннельных структур (РТС) представляет интерес как рабочий участок высокочастотных генераторов сигналов. Однако на сегодняшний день оценка плотности тока на этом участке для практических расчетов имеет ряд трудностей. Феноменологический характер широко применяемых моделей не позволяет анализировать и корректировать методики расчета, исходя из физических соображений. Высокие требования к вычислительным ресурсам не позволяют решать возникающие в процессе проектирования задачи синтеза конструкторских параметров для обеспечения необходимого уровня эксплуатационных параметров устройств на РТС. В данной работе представлена компактная модель токопереноса, которая позволяет с высокой точностью прогнозировать не только начальный участок ВАХ РТС, но и участок ОДП, а также в силу своей “простоты” и физической прозрачности получать за приемлемое для инженерных приложений время ВАХ РТС с относительной погрешностью порядка 1%.

Ключевые слова: резонансно-туннельные структуры, отрицательная дифференциальная проводимость, метастабильные состояния, гистерезис, терагерцовый диапазон, осцилляторы.

DOI: 10.31857/S1028096021120086

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день одним из наиболее перспективных объектов нанoeлектроники являются резонансно-туннельные структуры (РТС), интерес к которым обусловлен возможностью проектирования топологии гетероструктуры с заданной вольт-амперной характеристикой (ВАХ). В частности, РТС рассматриваются как нелинейный элемент нового поколения генераторов сигналов терагерцового диапазона [1–8]. Рабочая точка таких устройств расположена на участке отрицательной дифференциальной проводимости (ОДП), что обуславливает интерес к изучению процессов, формирующих участок ОДП, а также моделированию данного участка.

Теоретические и экспериментальные исследования физических процессов на участке ОДП представлены в ряде работ [9–14], где указывается на два проявляющихся на этом участке, связанных друг с другом феномена: “плато” – резкое падение абсолютного значения дифференциальной проводимости, которое проявляется как

“зигзаг” на ВАХ, и гистерезис – зависимость положения пиковых и долинных токов и напряжений от знака изменения напряжения. Так как считается, что эти особенности участка ОДП на ВАХ РТС имеют общую природу, они часто обсуждаются под одним термином “бистабильность”.

Хотя динамика протекания тока на участке ОДП формируется несколькими одновременно протекающими процессами, в конечном итоге формирование бистабильности сводится к особенностям насыщения и истощения зарядом квантовой ямы РТД, обусловленным межэлектронным взаимодействием, и рассеянием электронов из метастабильных состояний в истоке и прилегающем к нему спейсере в метастабильные состояния в квантовой яме [9–12]. Данные процессы естественным образом описываются с помощью такого параметра, как время релаксации, с помощью которого и предлагается строить модель формирования участка ОДП [15, 16].

Модель токопереноса для инженерных приложений должна обладать важным качеством: низ-

кими требованиями к вычислительным ресурсам, т.е. низкой алгоритмической сложностью, так как значительную долю области применения инженерных моделей представляет решение так называемых “обратных” задач, возникающих при проведении конструкторско-технологической оптимизации топологии РТС по критерию надежности устройства на их основе [17–19]. Именно алгоритмическая сложность ab initio-моделей затрудняет их использование в инженерной практике, так как модели такого класса, обеспечивающие расчет с удовлетворительной точностью, включают моделирование одновременного протекания большого числа физических процессов, что увеличивает требования к вычислительным мощностям. Поэтому в инженерной практике в системах автоматического проектирования используются “компактные” модели, которые при должном подходе к их разработке, кроме очевидного преимущества в требованиях к вычислительным ресурсам, обладают преимуществами физической “прозрачности” (возможностью анализа и физической интерпретации получаемых на каждом из этапов расчета ВАХ-параметров модели).

Таким образом, в данной работе для описания формирования участка ОДП на ВАХ РТС предлагается использовать “компактную” модель токопереноса в РТС с включением в качестве параметров времен релаксации процессов насыщения и истощения квантовой ямы и процессов рассеяния электронов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим стационарную модель токопереноса в РТС. Плотность тока в зависимости от напряжения в гетероструктурах описывается с помощью широко известной формулы [20]:

$$J(V) = J_0 \int_{E_s}^{\infty} T(E, V) D(E, V) dE, \quad (1)$$

где $J_0 = 2m^*q_e kT / 4\pi^2 \hbar^3$ – коэффициент пропорциональности, E – поперечная компонента полной энергии электрона, V – внешнее напряжение, E_s – положение дна зоны проводимости в истоке, $T(E, V)$ – коэффициент туннельной прозрачности, $D(E, V) = \ln[(1 + \exp((E_F - E)/kT)) / (1 + \exp((E_F - q_e V - E)/kT))]$ – функция снабжения, E_F – уровень Ферми, q_e – элементарный заряд, kT – тепловая энергия (постоянная Больцмана, умноженная на абсолютную температуру), m^* – эффективная масса электронов в резервуарах.

В РТС коэффициент туннельной прозрачности вследствие интерференции электронов в квантовой яме имеет резонансы в точках, соответствующих энергии метастабильных состояний кванто-

вой ямы, которые описываются кривой Лоренца. Плотность тока в РТС обусловлена током электронов через метастабильные состояния. Учитывая этот факт, формулу (1) для РТС можно свести к следующему выражению [21]:

$$J(V) = J_0 \frac{\pi}{2} \sum_{n=1}^N \Gamma_n D(\varepsilon_n(V), V), \quad (2)$$

где $\varepsilon_n(V)$ – энергия n -ого метастабильного состояния квантовой ямы, Γ_n – полуширина n -ого метастабильного состояния квантовой ямы, N – количество метастабильных состояний в квантовой яме.

Так как энергия метастабильного состояния имеет смысл полной энергии электрона в этом состоянии, она обусловлена кинетической энергией электрона и потенциальной энергией взаимодействий электрона с кристаллической решеткой, внешним полем и межэлектронным взаимодействием, причем первые два слагаемых не зависят от напряжения. Таким образом, энергия метастабильного состояния представляется в виде:

$$\varepsilon_n(V) = \varepsilon_{0n} + U_p(V), \quad (3)$$

где ε_{0n} – энергия метастабильного состояния при нулевом напряжении (без учета энергии взаимодействия электронов), $U_p(V)$ – поправка, обусловленная внешним напряжением и межэлектронным взаимодействием.

Функция $U_p(V)$ определяется численным расчетом концентрации электронов с последующим решением уравнения Пуассона, для чего применяется процедура самосогласования. В этой работе для построения компактной модели токопереноса была введена следующая аппроксимация (рис. 1):

$$U_p(V) \approx U_0 - U_1 \left(\ln \left(1 + e^{\frac{V-V_0}{V_1}} \right) - \ln \left(1 + e^{\frac{V_0}{V_1}} \right) \right) - q_e \frac{V}{\beta}. \quad (4)$$

В формуле (4) первое слагаемое U_0 – энергия межэлектронного взаимодействия при нулевом напряжении. Во втором слагаемом U_1, V_1 – энергия и напряжение насыщения, определяющие энергию межэлектронного взаимодействия при напряжениях значительно, отличающихся от нуля, когда метастабильные состояния квантовой ямы полностью заполнены электронами. V_1 является кусочно-постоянной функцией, которая претерпевает разрыв при пиковом напряжении. При этом пиковое напряжение достигается при условии

$$\varepsilon_1(V) = E_s + \delta E, \quad (5)$$

где E_s – дно зоны проводимости, δE – энергия, необходимая для ухода метастабильного состояния в запрещенную зону.

Последнее слагаемое в формуле (4) описывает потенциальную энергию взаимодействия электрона с внешним полем, коэффициент β равен отношению координаты центра квантовой ямы к длине структуры.

На рис. 1 показаны расчетный коэффициент туннельной прозрачности модельной РТС и энергии резонансных уровней, полученные с помощью аппроксимации (3). Как видно из рисунка, подобная аппроксимация удовлетворительно описывает положение резонансного уровня на заданной области напряжений. Таким образом, в рамках данной модели, плотность тока, а, следовательно, и бистабильность ВАХ определяются влиянием процессов насыщения и истощения заряда в квантовой яме РТС и процессов рассеяния электронов в квантовую яму из спейсерных и истоковых метастабильных состояний в метастабильные состояния в квантовой яме.

Как отмечалось выше, бистабильность ВАХ РТС является проявлением двух процессов: насыщения и истощения заряда в квантовой яме РТС и рассеяния зарядов в квантовую яму из метастабильных состояний в истоковом спейсере, которые формируются в квантовой яме, образованной истоковым барьером и уровнем дна зоны проводимости в спейсере [11]. Совокупное течение этих процессов характеризуется общим временем релаксации τ :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_w} + \frac{1}{\tau_e}, \quad (6)$$

где τ_w – время релаксации насыщения/истощения заряда в квантовой яме, τ_e – время рассеяния электронов из метастабильных состояний в спейсере в квантовую яму.

Наличие конечного времени релаксации τ приводит к отставанию по фазе колебаний концентрации электронов в квантовой яме РТС от колебаний внешнего напряжения. Естественно предположить, что степени заполненности метастабильных состояний в квантовой яме можно однозначно поставить в соответствие значение потенциальной энергии U_p . Следовательно, колебания U_p , также будут отставать по фазе от внешнего поля (что можно трактовать как наличие у РТС реактивного сопротивления), что приводит к различным значениям энергии $E_s + \delta E$ и, соответственно, пикового напряжения при повышающемся и понижающемся напряжениях. Тогда пиковое напряжение при понижающемся и повышающемся напряжениях можно представить в виде:

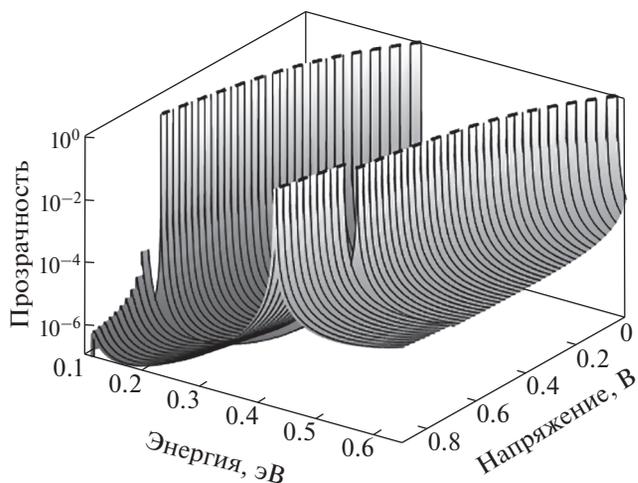


Рис. 1. Коэффициент туннельной прозрачности в зависимости от энергии и напряжения, рассчитанный с учетом межэлектронного взаимодействия. Пунктирными линиями показаны рассчитанные по аппроксимации (3) энергии метастабильных состояний.

$$V_{p\pm} = V_p \pm \tau \frac{d}{dt} V(t_p), \quad (7)$$

где $V_{p\pm}$ – пиковое напряжение при повышающемся (понижающемся) внешнем напряжении, V_p – стационарное пиковое напряжение, $V(t)$ – внешнее напряжение, $V(t_p) = V_p$.

Насыщение и истощение заряда в квантовой яме не происходит мгновенно из-за инертности электронов и характеризуется временем релаксации τ_w , которое обратно пропорционально ширине заселенного метастабильного состояния в яме. Так как концентрация электронов в квантовой яме РТС обусловлена в основном электронами в метастабильном состоянии с минимальной энергией в разрешенной зоне, то время релаксации τ_w оценим как

$$\tau_w = \frac{\hbar}{2\Gamma_1}. \quad (8)$$

Спейсерные метастабильные состояния лежат ниже дна зоны проводимости в истоке, поэтому в отсутствие процессов рассеяния они не заселены электронами. Попасть на эти метастабильные состояния электроны могут либо путем туннелирования из примесных состояний истока, либо рассеянием с высших уровней энергии в истоковом спейсере. Эти процессы вносят свой вклад в τ_e , помимо непосредственно перехода электронов из метастабильных состояний спейсера в метастабильные состояния в квантовой яме, то есть оценка τ_e требует анализа всех представленных процессов, что является довольно трудной зада-

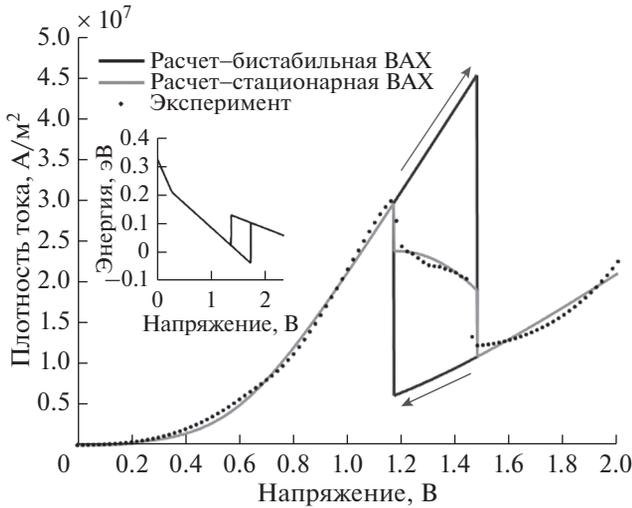


Рис. 2. Результаты расчета в сравнении с экспериментом. На врезке показана энергия низшего метастабильного состояния в зависимости от напряжения.

чей, поэтому τ_e будем определять на основе данных эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения τ_e были проведены расчеты тестового резонансно-туннельного диода с известной ВАХ. Материал барьеров – AlAs, материал спейсеров и ямы – GaAs, ширина ямы составляла 4.9 нм, ширина барьеров – 2.9 нм, ширина спейсеров – 6.3 нм, концентрация донорных примесей в приконтактных областях составляла $4 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}/4 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}/4 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$ (градиентное легирование). Результаты расчетов по представленной модели показаны на рис. 2.

Для представленной структуры время релаксации насыщения/истощения заряда в квантовой яме равно 74 фс, а время релаксации из метастабильных состояний спейсера почти в два раза меньше – 40 фс при частоте осцилляций 1 ТГц, из чего делаем вывод, что определяющим процессом в формировании гистерезиса, а, следовательно, и участка ОДП для представленной структуры является процессы насыщения/истощения заряда в квантовой яме.

Если есть гистерезисная ВАХ, то естественным образом можно сделать предположение о существовании двух состояний, в которых находится РТС, и о некотором связанном с гистерезисом метастабильном состоянии [22], которое проявляется как “зигзаг” на участке ОДП. В таком случае стационарную ВАХ (полученную при замерах на постоянном токе) можно представить как смесь плотностей тока при возрастающих и убывающих напряжениях, а формирование участка ОДП можно представить по следующей формуле:

вающих напряжениях, а формирование участка ОДП можно представить по следующей формуле:

$$J = J_{dV>0} - \alpha(J_{dV>0} - J_{dV<0}), \quad (9)$$

где $J_{dV>0}$ – ВАХ при возрастающем напряжении, $J_{dV<0}$ – ВАХ при убывающем напряжении, α – безразмерный коэффициент, описывающий смещение ВАХ, пропорционален напряжению.

С помощью данного выражения была получена стационарная ВАХ (рис. 2). Из графиков видно, что представленная модель позволяет получать результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными, рассчитанное относительное отклонение на начальном участке и участке ОДП составляет в среднем 1%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлена компактная модель токопереноса в РТС, позволяющая получать хорошо согласующиеся с экспериментом ВАХ как на начальном участке, так и на участке ОДП. Показано, как представленная модель может быть использована для анализа процессов переноса и рассеивания электронов. Проведена оценка времени релаксации процесса рассеивания электронов в квантовую яму РТС из метастабильных состояний спейсера и времени релаксации процессов насыщения и истощения заряда в квантовой яме. Разработанная модель предъявляет низкие требования к вычислительным ресурсам, при этом сохраняет точность моделей на основе интегрально-дифференциальных уравнений токопереноса, что делает ее перспективной для интеграции в системы автоматического проектирования и решения задачи синтеза конструкторских параметров РТС для обеспечения необходимого уровня эксплуатационных параметров устройств на их основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saadiyah H., Jubadi W.M., Ahmad M., Jabbar M.H. // J. Physics: Conf. Series. 2018. V. 1049. P. 012069. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1049/1/012069>
2. Wang J., Al-Khalidi A., Alharbi K., Ofiare A., Zhou H., Wasige E., Figueiredo J. // 46th European Microwave Conference (EuMC). 2016. <https://doi.org/10.1109/eumc.2016.7824348>
3. Maekawa T., Kanaya H., Suzuki S., Asada M. // Appl. Phys. Express. 2016. V. 9. P. 024101. <https://doi.org/10.7567/APEX.9.024101>
4. Baba R., Stevens B.J., Mukai T., Hogg R.A. // IEEE J. Quantum Electronics. 2018. V. 54. № 2. P. 1. <https://doi.org/10.1109/JQE.2018.2797960>
5. Izumi R., Sato T., Suzuki S., Asada M. // AIP Advances. 2019. V. 9. P. 085020. <https://doi.org/10.1063/1.5114963>
6. Ogino K., Suzuki S., Asada M. // 42nd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz

- Waves (IRMMW-THz). 2017. P. 1–2.
<https://doi.org/10.1109/IRMMW-THz.2017.8066879>
7. Ikeda Y., Kitagawa S., Okada K., Suzuki S., Asada M. // IEICE Electronics Express. 2015. V. 12. № 3. P. 1.
<https://doi.org/10.1587/elex.12.20141161>
 8. Feiginov M. // Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. 2019. V. 40. P. 365.
<https://doi.org/10.1007/s10762-019-00573-5>
 9. Rasulova G.K., Pentin I.V., Vakhtomin Y.B., Smirnov K.V., Khabibullin R.A., Klimov E.A., Klochkov A.N., Goltsman G.N. // J. Appl. Phys. 2020. V. 128. P. 224303.
<https://doi.org/10.1063/5.0022052>
 10. Zhao P., Cui H.L., Woolard D.L., Jensen K.L., Buot F.A. // International J. Modern Physics. B. 2000. V. 14. № 4. C. 414.
<https://doi.org/10.1142/S021797920000039X>
 11. Biegel B.A. // Proceedings of SPIE. 1998. V. 3277. P. 159.
<https://doi.org/10.1117/12.306152>
 12. Jensen K.L., Buot F.A. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 8. P. 1078.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.1078>
 13. Andreev M., Choi J.W., Koo J., Kim H., Jung S., Kim K.H., Park J.H. // Nanoscale Horizons. 2020. V. 5. № 10. P. 1378.
<https://doi.org/10.1039/D0NH00163E>
 14. Zhang W.D., Growden T.A., Storm D.F., Meyer D.J., Berger P.R., Brown E.R. // IEEE Transactions on Electron Devices. 2019. V. 67. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1109/TED.2019.2955360>
 15. Asada M., Suzuki S. // J. Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. 2016. V. 37 № 12. P. 1185.
<https://doi.org/10.1007/s10762-016-0321-6>
 16. Kanaya H., Maekawa T., Suzuki S., Asasa M. // JJAP. 2015. V. 54. P. 094103.
<https://doi.org/10.7567/JJAP.54.094103>
 17. Vetrova N.A., Kuimov E.V., Meshkov S.A., Shashurin V.D. // RENSIT. 2019. V. 11. № 2. P. 299.
<https://doi.org/10.17725/rensit.2019.11.299>
 18. Shashurin V.D., Vetrova N.A., Pchelintsev K.P., Kuimov E.V., Meshkov S.A. // AIP Conference Proceedings. 2019. V. 2171 P. 150004.
<https://doi.org/10.1063/1.5133302>
 19. Shashurin V.D., Vetrova N.A., Kuimov E.V. // J. Physics: Conference Series. 2020. V. 1571. P. 012008.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1571/1/012008>
 20. Moskaliuk V.A., Timofeev V.I., Fediai A.V. Ultra-high-speed Electronic Devices. Saarbrücken: LAP Lambert, 2014. 232 p.
 21. Buccafurri E. Analytical Modeling of Silicon Based Resonant Tunneling Diode for RF Oscillator Application. PhD thesis, Institut national des sciences appliquées, Lyon, France. 2010.
 22. Hruby L., Dogra N., Landini M., Donner T., Esslinger T. // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2018. V. 115. № 13. P. 3279.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1720415115>

Forming of a Segment of Negative Differential Conductivity on Current–Voltage Characteristic of Resonant-Tunnel Structures

E. V. Kuimov^{1, *} and N. A. Vetrova^{1, **}

¹Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005 Russia

*e-mail: ekjmo@mail.ru

**e-mail: vetrova@bmstu.ru

The section of negative differential conductivity (NDC) on the current-voltage characteristics (CVC) of resonant tunneling structures (RTS) is of interest as a working section of high-frequency signal generators. However, today the assessment of the current density in this section for practical calculations has a number of difficulties. The phenomenological nature of the widely used models does not allow analyzing and adjusting the calculation methods based on physical considerations. High requirements for computational resources do not allow solving the problems of synthesizing design parameters arising in the design process to ensure the required level of operational parameters of devices on RTS. In this work, a compact model of current transfer is presented, which makes it possible to predict with high accuracy not only the initial section of RTS CVC, but also the region of the NDC, and also, due to its “simplicity” and physical transparency, to obtain the CVC of the RTS with a relative error of 1%.

Keywords: resonant-tunneling structures, negative differential conductivity (NDC), metastable states, hysteresis, terahertz range, oscillators.

УДК 548.47

КВАНТОВЫЙ РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В ТОНКОЙ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКЕ ПРИ СРЕДНЕЙ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ

© 2022 г. С. М. Шкорняков*

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

*e-mail: shkornyaakov@mail.ru

Поступила в редакцию 02.06.2021 г.

После доработки 19.08.2021 г.

Принята к публикации 24.08.2021 г.

Проведен расчет коэффициентов отражения и прохождения электронов средней энергии при их нормальном падении на тонкую монокристаллическую пленку. Определены энергетические интервалы между дифракционными максимумами на кривой отражения электронов. Показано, что при средних значениях энергии частиц проявляется заметный квантовый размерный эффект для блоховских волн, формирующихся в монокристаллической пленке. Его проявления достаточны для экспериментального наблюдения как на кривых отражения, так и на кривых прохождения. Предложены различные схемы эксперимента. Таким образом, указана возможность наблюдения эффекта не только в случае электронов низкой энергии (5–20 эВ), что было известно ранее, но и в случае частиц средней энергии (10–20 кэВ).

Ключевые слова: квантовый размерный эффект, дифракция электронов, тонкие монокристаллические пленки, эпитаксия, поверхность роста.

DOI: 10.31857/S1028096022020121

ВВЕДЕНИЕ

Проявления квантового размерного эффекта в прямоугольной потенциальной яме были известны давно, начиная с зарождения квантовой механики. Вскоре они получили экспериментальное подтверждение – так называемый эффект Рамзауэра. В дальнейшем эффект наблюдался и при исследовании тонких пленок [1]. В работе теоретически исследуется квантовый размерный эффект в тонких монокристаллических пленках при средних значениях энергии падающих частиц, т.е. порядка 10 кэВ.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В качестве электростатического потенциала в монокристаллической пленке выбрана одномерная модель из периодической гребенки δ -функций со скачками потенциала на краях пленки, отражающего учет среднего внутреннего потенциала в кристалле (рис. 1). Гребенка моделирует сечение плоскостей пленки, параллельных ее поверхности.

Аналитически потенциальная энергия электрона в решетке задается следующим уравнением:

$$V(x) = -V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} cU \sum_1^N \delta(x - c(n-1))$$

$$\text{для } \frac{c}{2} \leq x \leq cN - \frac{c}{2}, \quad V(x) = 0$$

$$\text{для } x < -\frac{c}{2}, x > cN - \frac{c}{2}.$$

Здесь c – период одномерной решетки, N – число периодов в ней, $V_0 > 0$ – высота потенциальной ступеньки на границах пленки, $\delta(x)$ – дельта-функция Дирака, $U = 2\pi\mu/c^2$ – “мощность” потенциала, μ – безразмерный параметр модели, \hbar – постоянная Планка, m – масса электрона.

Значение параметра μ варьируется от $-1/2$ до -2 . При этих значениях ширина запрещенной зоны порядка единиц эВ [2]. Решение уравнения Шредингера с приведенным выше потенциалом было проведено в [3]. Из него следует, что коэффициент отражения от пленки T равен:

$$T = tt^* = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{a}{b} - \frac{b}{a} \right)^2 \sin^2 \mu c N} = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{\lambda}{k} \operatorname{tg} \frac{kc}{2} \operatorname{ctg} \frac{\mu c}{2} - \frac{k}{\lambda} \operatorname{ctg} \frac{kc}{2} \operatorname{tg} \frac{\mu c}{2} \right)^2 \sin^2 \mu c N},$$

где модуль блоховского волнового вектора μ определяется из уравнения дисперсии

$$\cos \mu c = \cos kc + \frac{cU}{2k} \sin kc,$$

k – модуль волнового вектора свободного электрона,

$$\lambda = \pi \sqrt{0.0268 E_1}, \quad k = \pi \sqrt{0.0268 (E_1 + V_0)},$$

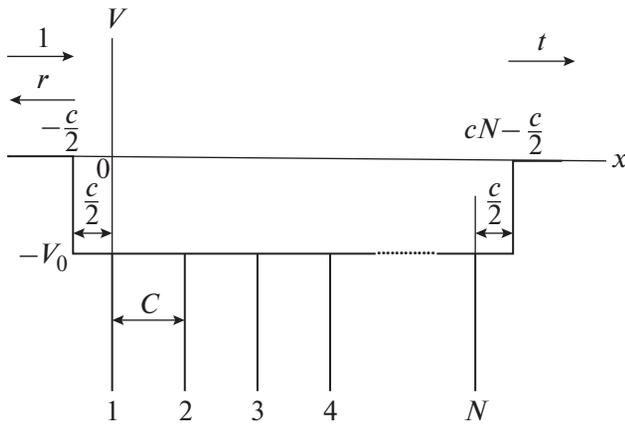


Рис. 1. Потенциальная энергия электрона в пленке.

где $E_1 = \left(\sin^2 \frac{\alpha\pi}{180} \right) E$ – нормальная составляющая энергии электронов E падающего пучка [эВ], V_0 – величина потенциального скачка на границах пленки [эВ], α – угол скольжения [град], λ и k – модули волновых векторов [Å^{-1}]. Коэффициент отражения $R = 1 - T$.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а приведена кривая зависимости коэффициента отражения от энергии падающих электронов в широком энергетическом диапазоне при количестве периодов решетки $N = 60$. Наблюдаются узкие дифракционные пики, разделенные значительными промежутками значений энергии. Как следует из уравнения дисперсии, промежутки между пиками подчиняются закону $\Delta E \sim E^{1/2}$, т.е. с повышением энергии расстояния между пиками медленно увеличивается. При увеличении масштаба по оси ординат видны колебания интенсивности отраженного пучка – проявления квантового размерного эффекта (рис. 2б). Эти осцилляции могут быть зафиксированы экспериментально.

На рис. 3 $N = 80$, т.е. исследуется монокристаллическая пленка толщиной 400 Å. Диапазон значений энергии тот же. Видим, что интенсивность отраженных дифракционных рефлексов увеличивается. Как и в предыдущем случае, проявляется квантовый размерный эффект (рис. 3б).

И, наконец, рассмотрим случай $N = 100$ (рис. 4). Еще больше увеличивается интенсивность дифракционных отражений. На рис. 4б по оси орди-

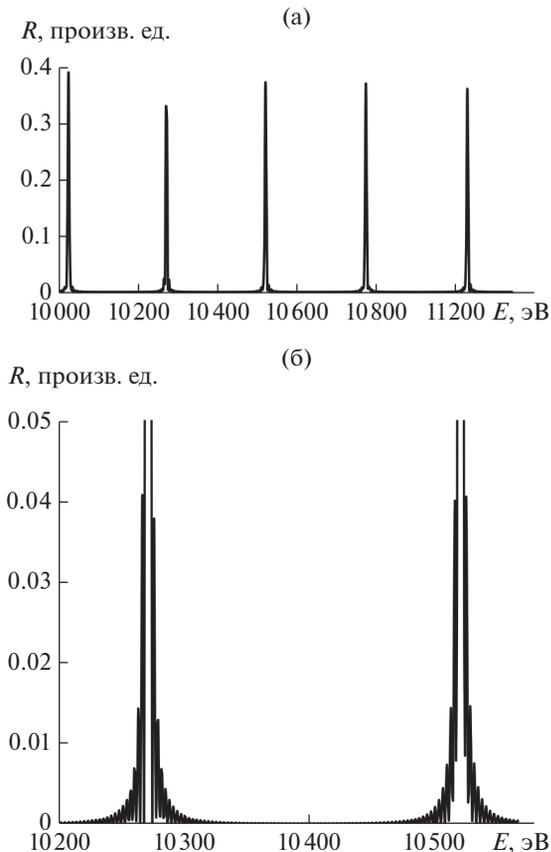


Рис. 2. Коэффициент отражения R для $V_0 = 10$ эВ, $y = -1$, $N = 60$, $\alpha = 90^\circ$: а – $E = 10000-11300$ эВ, $R = 0-0.5$; б – $E = 10200-10600$ эВ, $R = 0-0.03$.

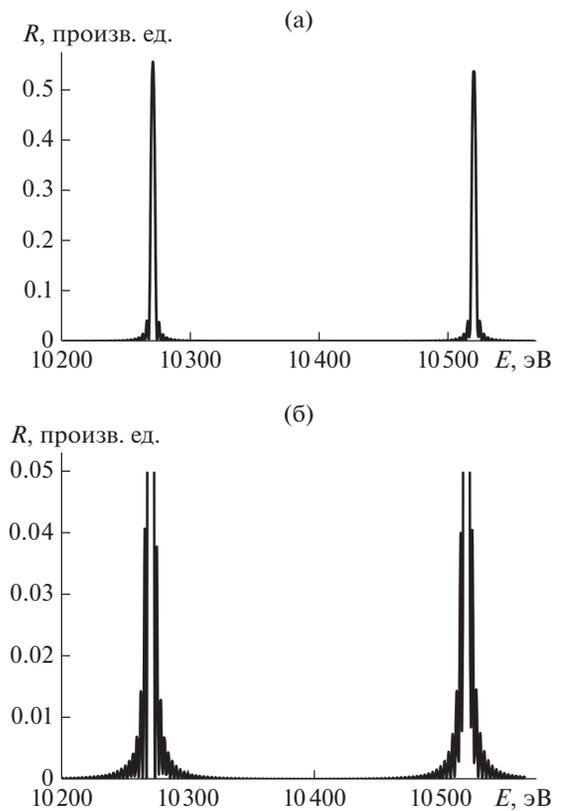


Рис. 3. Коэффициент отражения R для $V_0 = 10$ эВ, $y = -1$, $N = 80$, $\alpha = 90^\circ$, $E = 10200-10600$ эВ: а – $R = 0-0.6$; б – $R = 0-0.05$.

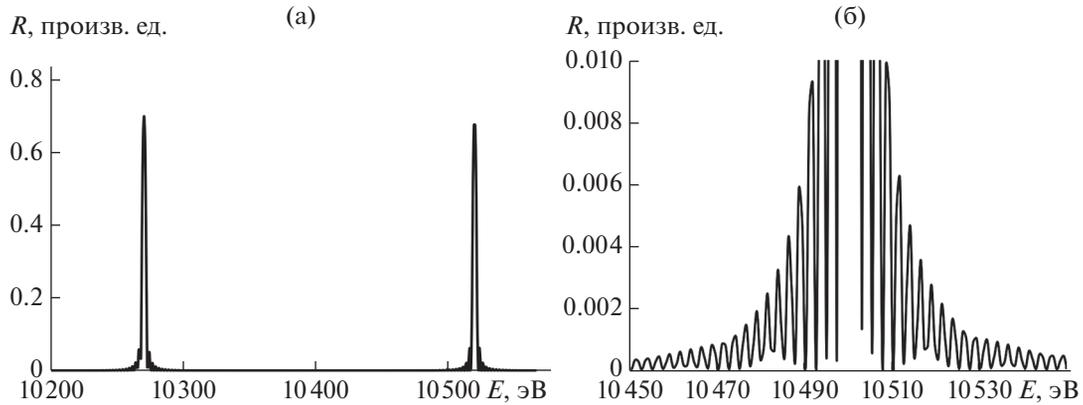


Рис. 4. Коэффициент отражения R для $V_0 = 10$ эВ, $y = -1$, $N = 100$, $\alpha = 90$, $E = 10200\text{--}10600$ эВ: а – $R = 0\text{--}0.8$; б – $R = 0\text{--}0.01$.

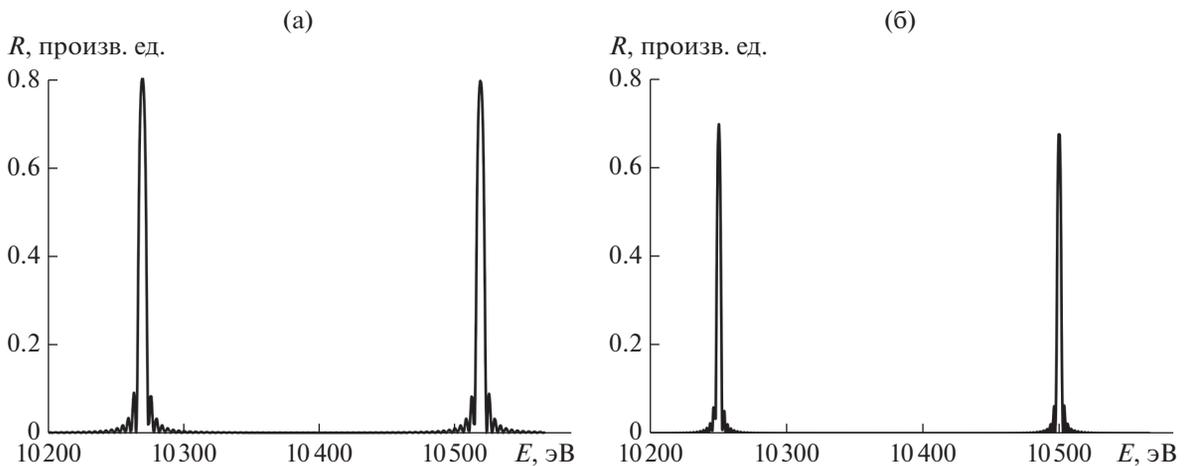


Рис. 5. Коэффициент отражения R для $y = -1$, $N = 100$, $\alpha = 90^\circ$, $E = 10200\text{--}10600$ эВ: а – $V_0 = 10$ эВ, $R = 0\text{--}0.8$; б – $V_0 = 30$ эВ, $R = 0\text{--}0.8$.

нат и по оси абсцисс взят крупный масштаб, чтобы четче выявить квантовый размерный эффект. Число максимумов между любой парой дифракционных рефлексов в этом случае равно 98.

На рис. 5 приведен результат расчета для двух различных значений среднего внутреннего потенциала. Наблюдается небольшой сдвиг положения резонансных пиков. В остальном же картина не меняется.

На рис. 6 проведен расчет для трех различных значений отражательной способности кристаллографических плоскостей решетки, т.е. для трех значений параметра y . Толщина пленки 300 Å, средняя внутренняя энергия кристалла 10 эВ. Видно, что с ростом абсолютного значения y увеличивается отражение от пленки.

На рис. 7 приведены зависимости коэффициентов отражения и прохождения в разных диапазонах значений, рассчитанные в случае: $V_0 = 10$ эВ, $N = 60$, $y = -2$, $E = 10200\text{--}10600$ эВ. Из рисунка следует,

что квантовый размерный эффект заметен и может наблюдаться экспериментально как при измерении R , так и T .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ НАБЛЮДЕНИЯ ЭФФЕКТОВ

Обсудим возможные методы экспериментального наблюдения предсказанных эффектов. Так как потенциал образца обычно находится “на земле”, его можно изолировать и подать на него положительное или отрицательное напряжение. В этих случаях, варьируя его, получим кривые $R(E)$ или $T(E)$, измеряя соответствующую интенсивность пучка. Пленку не обязательно брать свободную, можно исследовать ее прямо на подложке при измерении отражения $R(E)$. Для получения зависимости $T(E)$ это, конечно, невозможно. В этом случае придется отделять пленку от подложки, как это обычно происходит в элек-

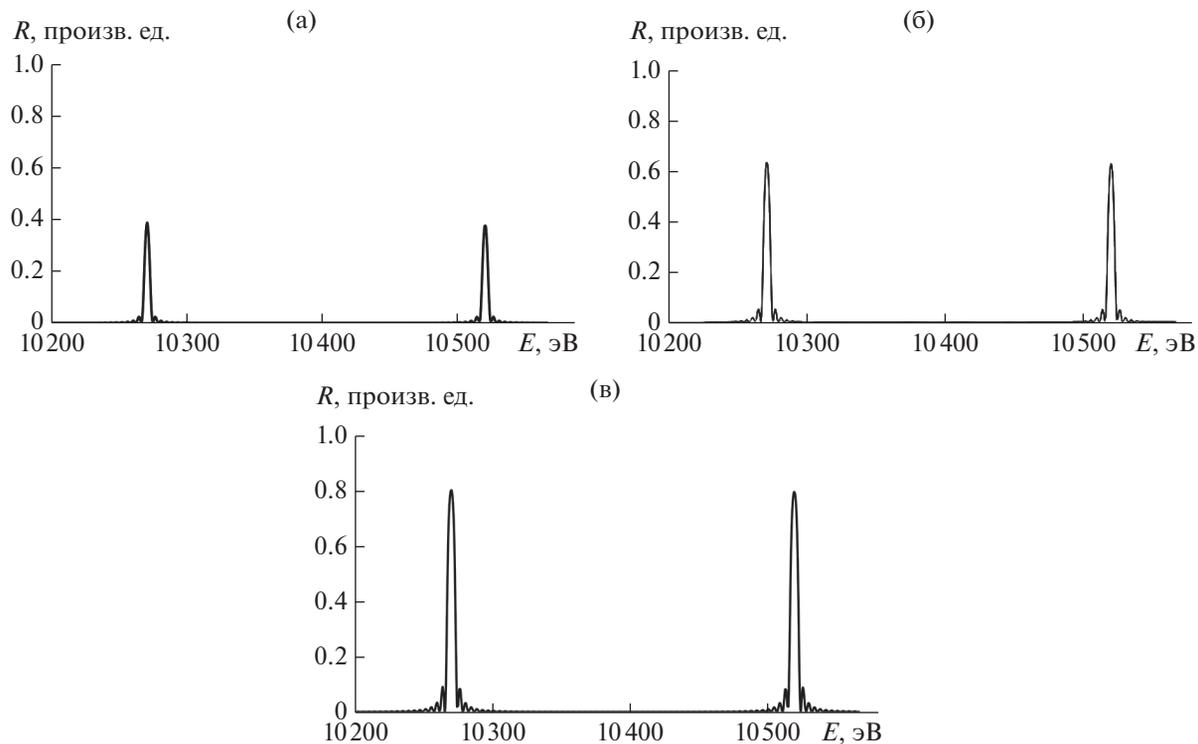


Рис. 6. Коэффициент отражения R для $V_0 = 10$ эВ, $N = 60$, $\alpha = 90^\circ$, $E = 10200-10600$ эВ: а – $y = -1$, $R = 0-0.8$; б – $y = -3/2$, $R = 0-1$; в – $y = -2$, $R = 0-1$.

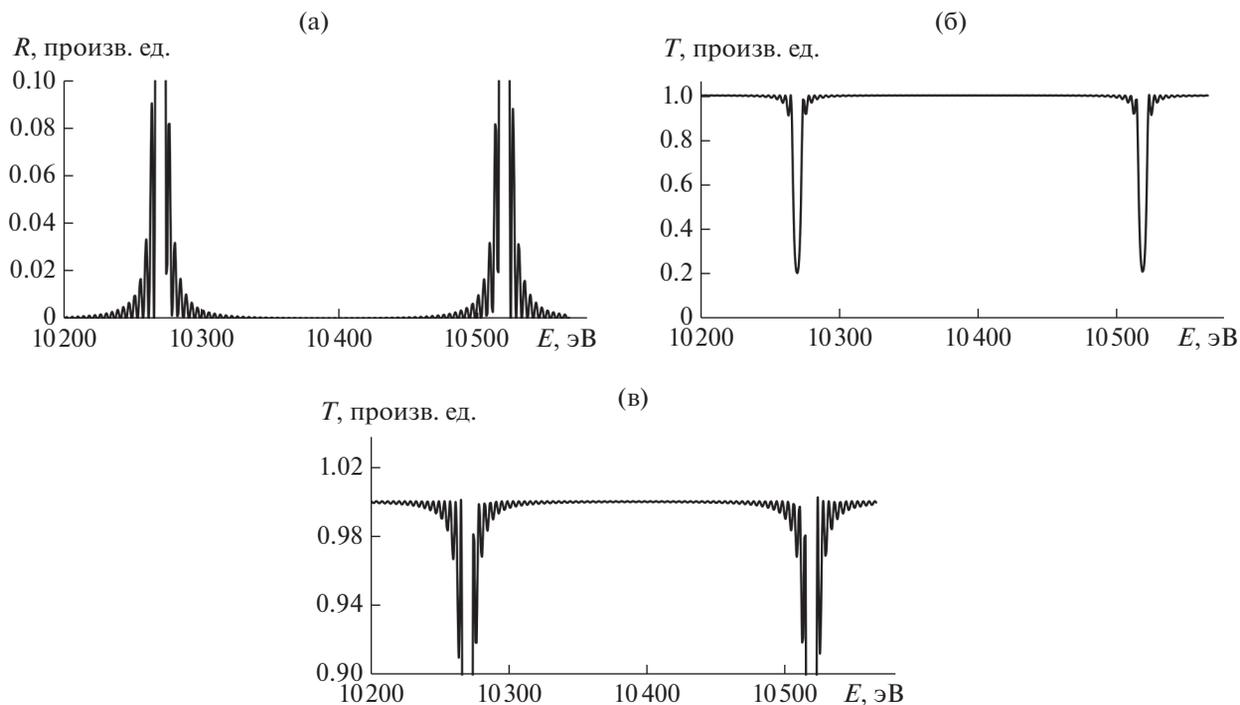


Рис. 7. Коэффициенты отражения R и прохождения T для $V_0 = 10$ эВ, $y = -2$, $N = 60$, $\alpha = 90^\circ$, $E = 10200-10600$ эВ: а – $R = 0-0.1$; б – $T = 0-1.1$; в – $T = 0.9-1.05$.

тронной микроскопии или электронографии, либо прорезать отверстие в подложке.

Методы получения тонких монокристаллических пленок достаточно разработаны, и можно применять последние достижения в этой области [4–8]. Материал пленки может быть любым, но лучше брать полупроводник или металл, которые не заряжаются под пучком.

Для проведения экспериментов особенно удобен разработанный сравнительно недавно метод дифракции обратно рассеянных электронов [9]. Дифракционные картины в режиме обратно рассеянных электронов впервые были зарегистрированы в 1928 г. Нишикавой и Кикучи на том же образце, на котором были получены картины дифракции Кикучи методом просвечивающей электронной микроскопии в режиме детектирования прошедших электронов [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены вычисления коэффициентов отражения и прохождения электронов, падающих нормально на тонкую монокристаллическую пленку. Показано, что в довольно широких интервалах энергии отражение мало. Положение пиков отражения подчиняется закону $\Delta E \sim E^{1/2}$. Ранее были предсказаны и предложены способы экспериментального наблюдения квантового размерного эффекта для электронов средней и высокой энергии, падающих на пленку под малым углом скольжения [3, 11–13]. Благодаря такой геометрии нормальная составляющая энергии частиц была порядка 10 эВ. Из-за этого условия наблюдения квантового размерного эффекта становились благоприятными. В настоящей работе по-

казано, что и при нормальном падении пучка средней энергии, когда условия для наблюдения эффекта не совсем благоприятны, квантовый размерный эффект проявляется, может наблюдаться и быть измерен экспериментально.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Change L.L., Esaki L., Tsu R.* // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 24. P. 593.
2. *Saxon D.S., Hutner R.A.* // Philips Res. Rep. 1949. V. 4. № 2. P. 81.
3. *Шкорняков С.М.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2013. № 2. С. 99. <https://doi.org/10.7868/S020735281211011X>
4. *Латышев А.В., Ацев А.Л.* // УФН. 1998. Т. 168. № 10. С. 1117.
5. *Rogilo D.I., Fedina L.I., Kosolobov S.S., Ranguelov B.S., Latyshev A.V.* // Phys. Rev. 2013. V. 111. P. 036105.
6. *Рогило Д.И., Федина Л.И., Косолюбов С.С., Латышев А.В.* // Вестн. НГУ. Сер. Физика. 2014. Т. 9. Вып. 2. С. 156.
7. *Sitnikov S., Kosolobov S., Latyshev A.* // Surf. Sci. 2015. V. 633. P. L1.
8. *Sitnikov S., Latyshev A., Kosolobov S.* // J. Cryst. Growth. 2017. V. 457. P. 196.
9. *Schwartz A.* Electron Backscatter Diffraction in Materials Science / Ed. Schwartz A. et al. N.Y.: Springer, 2009. 403 p.
10. *Nishikawa S., Kikuchi S.* // Nature. 1928. V. 121. № 3061. P. 1019.
11. *Шкорняков С.М.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2002. № 9. С. 6.
12. *Шкорняков С.М.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2017. № 6. С. 83. <https://doi.org/10.7868/S020735281706018X>
13. *Шкорняков С.М.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2019. № 2. С. 74. <https://doi.org/10.1134/S0207352819020124>

Quantum Size Effect in a Thin Single-Crystal Film at Average Electron Energies

S. M. Shkorniyakov*

Shubnikov Institute of Crystallography, FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 119333 Russia

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

The calculation of the reflection and transmission coefficients of average-energy electrons at their normal incidence on a thin single-crystal film is carried out. The energy intervals between the diffraction maxima on the electron reflection curve are determined. It is shown that, at average particle energies, a noticeable quantum size effect is manifested for Bloch waves formed in a single-crystal film. Its manifestations are sufficient for experimental observation both on the reflection and transmission curves. Various experimental schemes are proposed. Thus, the possibility of observing the effect is indicated not only in the case of low-energy electrons (5–20 eV), which was known earlier, but also in the case of particles of average energy (10–20 keV).

Keywords: quantum size effect, electron diffraction, thin single-crystal films, epitaxy, growth surface.

УДК 539.1.076

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ТЕРМОВ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

© 2022 г. В. П. Кошчев^а, *, Ю. Н. Штанов^б, **

^аНИИУ МАИ, филиал “Стрела”, Жуковский, Московская область, 140180 Россия

^бТюменский индустриальный университет, филиал ТИУ в г. Сургуте, Сургут, 628404 Россия

*e-mail: koshcheev1@yandex.ru

**e-mail: yuran1987@mail.ru

Поступила в редакцию 08.02.2020 г.

После доработки 17.05.2021 г.

Принята к публикации 25.05.2021 г.

В первом порядке теории возмущений вычислена поправка к электронным термам (потенциальной энергии взаимодействия между атомами) в двухатомной молекуле с учетом принципа Паули. Рассмотрено условие применимости поправки в первом порядке теории возмущений к энергии системы в невозмущенном состоянии. Вычислены электронные термы для двухатомной молекулы (димера) HF и HNe в первом порядке теории возмущений. Для двухатомной молекулы HF наблюдается удовлетворительное согласие с результатами эксперимента.

Ключевые слова: потенциальная энергия взаимодействия, принцип Паули, приближение Мольер.

DOI: 10.31857/S1028096022020066

ВВЕДЕНИЕ

Новый подход к вычислению потенциальной энергии взаимодействия двух атомов [1, 2] удовлетворительно описывает результаты эксперимента для атомов благородных газов, если атомный форм-фактор изолированного атома выбран в приближении Мольера.

В настоящей публикации будут построены электронные термы для двухатомной молекулы (димера) HF и в первом порядке теории возмущений.

МОДЕЛЬ

Двухатомную молекулу будем описывать с помощью стационарного уравнения Шредингера:

$$H\psi = E\psi. \quad (1)$$

Гамильтониан уравнения (1) представим в виде

$$H = H^0 + U; \quad (2)$$

$$U = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \sum_{j_1=1}^{Z_1} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{2j_2}|} - \sum_{j_1=1}^{Z_1} \frac{Z_2 e^2}{|\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_2|} - \sum_{j_2=1}^{Z_2} \frac{Z_1 e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{2j_2}|},$$

где U – потенциальная энергия взаимодействия двух атомов; \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 – координаты первого и второго атомного ядра; $\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{1j_1}$ и $\mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_{2j_2}$ – координаты j_1

и j_2 электронов первого и второго атома, соответственно.

Решение уравнения (1) с гамильтонианом (2) будем искать с помощью теории возмущений:

$$\psi = \psi^0 + \psi^1 + \dots, \quad E = E^0 + E^1 + \dots$$

Электронные термы двухатомной молекулы будем искать в первом порядке теории возмущений:

$$E^1(\mathbf{r}) = \langle \psi^0 | U | \psi^0 \rangle, \quad (3)$$

где $\mathbf{r} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$; угловые скобки $\langle \dots \rangle$ были введены Дираком [3].

Гамильтониан представим H^0 как

$$H^0 = H_1^0 + H_2^0,$$

где H_i^0 – гамильтониан i -го атома; $i = 1, 2$.

Решение уравнения Шредингера

$$H^0 \psi^0 = E^0 \psi^0,$$

будем искать с помощью следующих уравнений:

$$\psi^0 = \psi_1^0 \psi_2^0, \quad E^0 = E_1^0 + E_2^0,$$

где уравнение Шредингера для i -го изолированного атома имеет вид:

$$H_i^0 \psi_i^0 = E_i^0 \psi_i^0, \quad (4)$$

здесь $\psi_i^0 = \psi_i^0(\mathbf{r}_{i1}, \mathbf{r}_{i2}, \dots, \mathbf{r}_{iZ_i})$.

Известно [4], что с помощью вариационного принципа из стационарного уравнения Шредингера (4) можно построить уравнение Хартри–Фока, если волновые функции атомных электронов записать в виде детерминанта Слэтера. Водородоподобные волновые функции, которые аппроксимируют решение уравнения Хартри–Фока для изолированного атома, представлены в [5]:

$$\psi_i^0 = \theta_{i1}(\mathbf{r}_{i1})\theta_{i2}(\mathbf{r}_{i2})\dots\theta_{iZ_i}(\mathbf{r}_{iZ_i}), \quad (5)$$

где $\theta_{ij} = \theta_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$ – водородоподобные волновые функции, которые образуют ортонормированную систему.

С помощью формул (2) и (5) вычислим (3) следуя [1]:

$$E^1(r) = \int E^1(k) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}, \quad (6)$$

$$E^1(k) = \frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2}{k^2} \left[1 - \frac{F_1(k)}{Z_1} \right] \left[1 - \frac{F_2(k)}{Z_2} \right].$$

Формула (6) не учитывает действие принципа Паули между электронами первого и второго атомов. В [1] по аналогии с (например, [6]), было предложено учитывать принцип Паули с помощью сомножителя:

$$P(k) = \left[1 - \frac{F_1(k)}{Z_1} \right] \left[1 - \frac{F_2(k)}{Z_2} \right]. \quad (7)$$

Величина $F_i(k)/Z_i$ – является Фурье-компонентой плоскости распределения атомных электронов, которая нормирована на единицу. В результате получим выражение для электронного терма (потенциальной энергии взаимодействия двух атомов $U(r) = E_p^1(r) + \dots$) с учетом принципа Паули в следующем виде:

$$E_p^1(r) = \int E^1(k) P(k) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \quad (8)$$

Условие применимости поправки в первом порядке теории возмущений к энергии системы в невозмущенном состоянии имеет следующий вид:

$$|E_p^1(r)| \ll |E^0|,$$

где $E^0 = E_1^0 + E_2^0$, энергии E_i^0 также представлены в [5] вместе с водородоподобными волновыми функциями, которые аппроксимируют решение уравнения Хартри–Фока для изолированного атома.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было выполнено моделирование потенциальной энергии взаимодействия двух атомов, когда форм-фактор первого атома был выбран в приближении Мольера:

$$U(r) \approx \int \frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2}{k^2} \left[1 - \frac{F_1(k)}{Z_1} \right]^2 \left[1 - \frac{F_2(k)}{Z_2} \right]^2 \times \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}, \quad (9)$$

$$F_1(k) = Z_1 \sum_{i=1}^3 \frac{\alpha_i (\beta_i/a_1)^2}{k^2 + (\beta_i/a_1)^2}, \quad (10)$$

где α_i, β_i – коэффициенты приближения Мольера [7]; $a_1 \approx 0.88534 a_0 Z_1^{-1/3}$; $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$.

Атомный форм-фактор $F_2(k)$ вычислялся с помощью волновой функции атома водорода в 1s-состоянии:

$$F_2(k) = \frac{16}{(4 + a_2^2 k^2)^2}, \quad (11)$$

где $a_2 = a_0/Z_2 \approx 0.529 \text{ \AA}$ – длина экранирования атома водорода.

Выражения (9) вычислим с помощью формул (10) и (11):

$$U(r) \approx \frac{18e^2}{r} \left[\exp\left(-\frac{14.0968r}{a_0}\right) \left(0.0973 - 0.0352 \frac{r}{a_0}\right) + \exp\left(-\frac{2.8194r}{a_0}\right) \left(-0.03236 - 0.0001451 \frac{r}{a_0}\right) + \exp\left(-\frac{0.7048r}{a_0}\right) \left(0.0182 - 0.00199 \frac{r}{a_0}\right) + \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \left(0.416838 - 0.62409 \frac{r}{a_0} + 0.0846 \frac{r^2}{a_0^2} - 0.002121 \frac{r^3}{a_0^3}\right) \right]. \quad (12)$$

Численные расчеты выполнены с использованием программы [8]. На рис. 1 представлены графики потенциальной энергии взаимодействия атомов в молекулах HF и HNe. Так как атомный форм-фактор для атомов фтора и неона был выбран в приближении Мольера, то результаты расчета потенциальной энергии взаимодействия атомов в молекулах HF и HNe незначительно отличаются друг от друга. Видно, что дальний потенциальный минимум (рис. 1в), который соответствует области действия сил Ван-дер-Ваальса, в 10^4 – 10^5 раз менее глубок, чем ближний потенциальный минимум (рис. 1а). На рис. 2 можно ви-

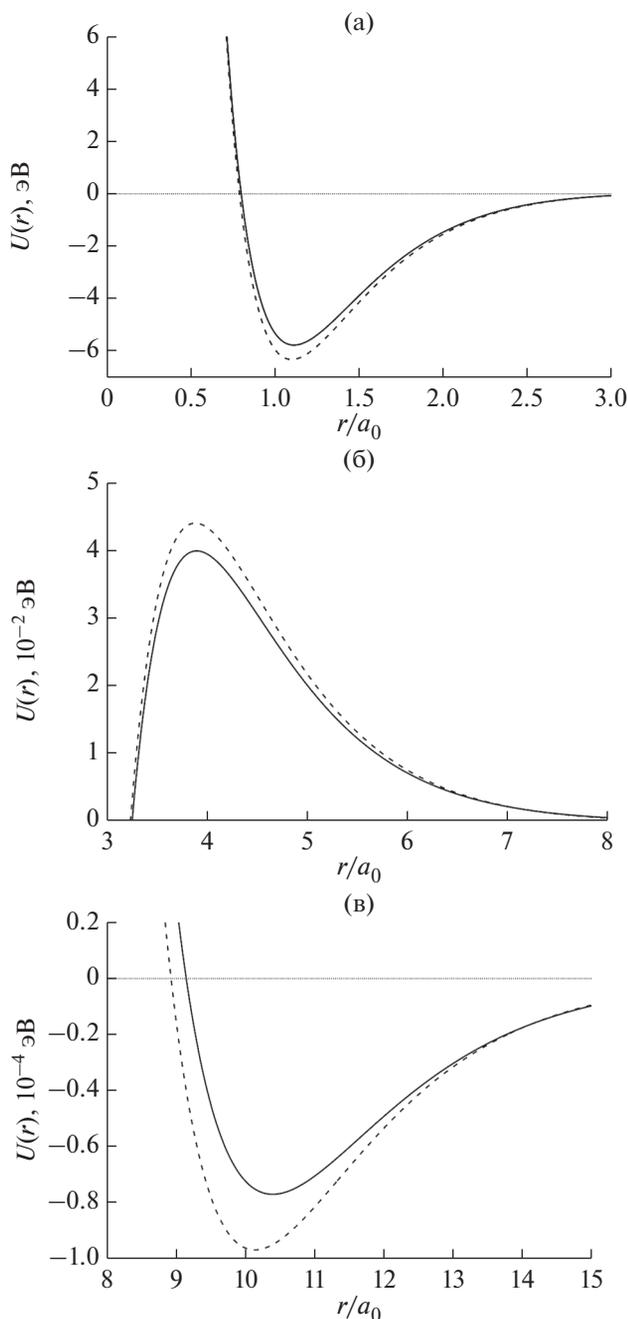


Рис. 1. Потенциальная энергия взаимодействия атомов в молекулах HF (сплошная линия) и HNe (пунктирная линия) в различных масштабах: а – $r/a_0 \in [0; 3]$, б – $r/a_0 \in [3; 8]$, в – $r/a_0 \in [8; 15]$.

деть удовлетворительное согласие графика потенциальной энергии взаимодействия атомов в молекуле HF в сравнении с данными эксперимента, которые представлены в [9]. В работе [2] было продемонстрировано удовлетворительное согласие с экспериментом графика потенциальной энергии взаимодействия двух атомов неона в

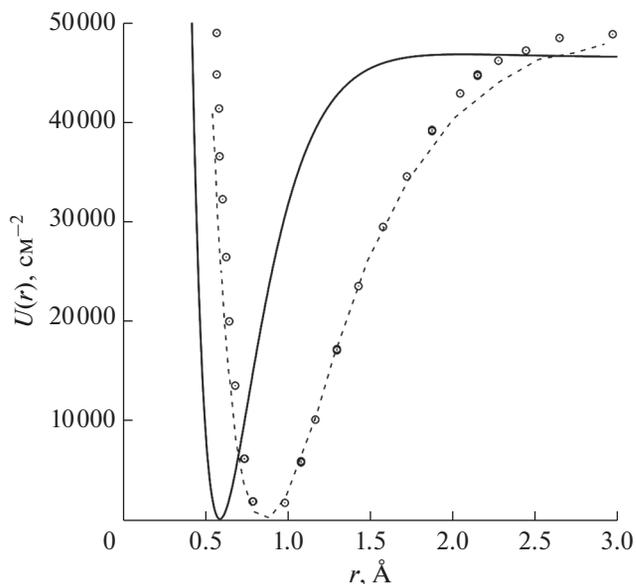


Рис. 2. Потенциальная энергия взаимодействия $U(r)$, которая вычислена по формуле (12) (сплошная линия), в сравнении с результатом эксперимента, представленном в работе [9] (кружки), и потенциалом Морзе [9] (пунктирная линия) для молекулы HF.

области действия сил Ван-дер-Ваальса. Форм-факторы атомов неона в [2] были взяты в приближении Мольер. Согласие результатов расчета с экспериментом можно улучшить, если форм-факторы атомов фтора и неона построить с помощью водородоподобных волновых функций [5], которые аппроксимируют решение уравнения Хартри–Фока для изолированного атома. Видно, что для образования молекулы HNe при сближении атомов водорода и неона требуется преодолеть потенциальный барьер высотой порядка 0.04 электронвольта (как это видно на рис. 1б). При низких температурах возможно образование димеров HF и HNe в области действия сил Ван-дер-Ваальса. Глубина потенциальной ямы составляет 10^{-4} – 10^{-5} электронвольта, а расстояние между атомами порядка 5–6 Å (как это видно на рис. 1в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс взаимодействия атомов на близких и далеких расстояниях подробно обсуждался в [10]. Было отмечено, что на далеких расстояниях между атомами действуют слабые силы ван-дер-ваальсовского притяжения, а на близких расстояниях атомы образуют устойчивые соединения. Тем не менее, в [10] не обсуждался вопрос о наличии потенциального барьера между этими двумя потенциальными ямами, который появляется в нашем подходе. Сравнение результатов расчета для димеров благородных газов в [2] показало

удовлетворительное согласие с экспериментом на больших расстояниях между атомами, а в настоящей работе было продемонстрировано удовлетворительное согласие с экспериментом на близких расстояниях между атомами водорода и фтора. Согласие результатов расчета с экспериментом может быть улучшено как с помощью вычисления следующих членов разложения в ряд теории возмущений, так и с помощью вычисления атомного форм-фактора с водородоподобными волновыми функциями [5], которые аппроксимируют решение уравнения Хартри–Фока для изолированного атома.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-07-00236 а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кошечев В.П., Штанов Ю.Н. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 13. С. 28. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.13.46324.17133>
2. Кошечев В.П., Штанов Ю.Н. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 8. С. 97. <https://doi.org/10.31857/S1028096020080105>
3. Дирак П.А.М. Принципы квантовой механики. М.: Наука, 1979. 479 с.
4. Фок В.А. Начала квантовой механики. М.: ЛКИ, 2007. 374 с.
5. Clementi E., Roetti C. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1974. V. 14. P. 177.
6. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Физматлит, 2007. 536 с.
7. Molière G. // Zeitschrift Naturforsch. T 1. A. 1947. V. 2. P. 133.
8. А.с. 2020617054 (РФ). Программа для моделирования потенциальной энергии взаимодействия атомов с водородоподобными волновыми функциями. / Штанов Ю.Н., Кошечев В.П. // Б.И. 2020. С. 1.
9. Fan Q. et al. // The European Physical Journal D. 2014. V. 68. № 1. P. 5. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2013-40437-2>
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Физматлит, 1974. 752 с.

Simulation Electronic Thermes of Two Atoms Molecules

V. P. Koshcheev^{1, *} and Yu. N. Shtanov²

¹Moscow Aviation Institute (National Research University), Strela Branch, Moscow oblast, Zhukovskii, 140180 Russia

²Tumen Industrial University, Surgut Branch, Surgut, 628404 Russia

*e-mail: koshcheev1@yandex.ru

In the first order of perturbation theory, the correction to electronic terms (potential energy of interaction between atoms) in a diatomic molecule is calculated taking into account the Pauli principle. The condition for the applicability of the correction in the first order of the perturbation theory to the energy of the system in the unperturbed state is considered. The electronic terms for the two-atomic molecule (dimer) HF and HNe are calculated in the first order of the perturbation theory. Satisfactory agreement with the experimental results is observed for a diatomic molecule.

Keywords: potential interaction energy, the Pauli principle, Molière approximation.