

# СОДЕРЖАНИЕ

Номер 8, 2022

Структура и свойства нанокompозитов на основе полиимидов разной химической структуры и металлоалкоксисилоксанов <i>У. С. Андропова, О. А. Серенко, Е. С. Афанасьев, Д. А. Сапожников, В. Н. Черник, Л. С. Новиков</i>	3
Оптимизация параметров томографических исследований биоразлагаемых полимеров <i>А. Ю. Григорьев, А. В. Бузмаков</i>	11
Моделирование процессов взаимодействия нанокластеров меди с металлическими мишенями с дефектами типа пор <i>З. А. Шарипов, Б. Батгэрэл, И. В. Пузынин, Т. П. Пузынина, И. Г. Христов, Р. Д. Христова, З. К. Тухлиев</i>	19
Моделирование влияния термополевой электронной эмиссии из катода с тонкой диэлектрической пленкой на его нагрев в тлеющем разряде <i>Г. Г. Бондаренко, В. И. Крестя, Мьо Ти Ха, М. Р. Фишер</i>	25
Зарождение и коалесценция изотропных капель в жидкокристаллической матрице. Роль поверхности <i>П. В. Долганов, А. С. Зверев, Н. А. Спириденко, К. Д. Бакланова, В. К. Долганов</i>	30
Электрическая проводимость тонкого металлического слоя с учетом отклонения от закона Видемана–Франца <i>Э. В. Завитаев, О. В. Русаков, Е. П. Чухлеб</i>	36
Рентгенофазовый анализ наночастиц карбида вольфрама, синтезированных вакуумным дуговым методом <i>И. Х. Худайкулов, Ж. Р. Равшанов, Х. Б. Ашууров, В. Н. Арустамов, Д. Т. Усманов</i>	43
Энергетическая и транспортная длины для описания зоны модификации резиста в ионной литографии <i>Я. Л. Шабельникова, С. И. Зайцев</i>	50
Статистическая модель дискретных процессов многократного рассеяния заряженных частиц в слое вещества <i>Н. Н. Михеев</i>	56
Нанощероховатость технических поверхностей: статистический анализ <i>В. В. Измайлов, М. В. Новоселова</i>	64
Измерение параметров сегментоидного электростатического анализатора низкоэнергетических заряженных частиц <i>В. П. Петухов</i>	73
Анализ смачивания и диффузионных процессов при контактном сплавлении припоев Zn–Cu–Al и Mg–Al со сплавом AMg3 <i>И. В. Шутов, Л. В. Камаева, Е. А. Баталова, М. Н. Королев, М. Д. Кривилев</i>	80
Исследование адсорбированных органических слоев в поровом пространстве карбонатных пород <i>В. А. Кузьмин, Н. А. Скибицкая</i>	87
Экспериментальное исследование тонкой структуры рентгенодифракционных картин, полученных от двухблочных кристаллических систем с недифрагирующей зоной <i>Г. Р. Дрмеян</i>	95
Квантовый размерный эффект для блоховских волновых функций электронов высокой энергии в тонкой монокристаллической пленке <i>С. М. Шкорняков</i>	102
Явление каналирования как 1D- и 2D-модели атома в сопутствующей системе координат <i>Н. П. Калашиников, А. С. Ольчак</i>	108

# Contents

---

---

No. 8, 2022

---

---

Structure and Properties of Nanocomposites Based on Polyimides with Different Chemical Structure and Metalloalcoxysiloxanes <i>U. S. Andropova, O. A. Serenko, E. S. Afanasyev, D. A. Sapozhnikov, V. N. Chernik, L. S. Novikov</i>	3
Optimization of the Parameters of Tomographic Studies of Biodegradable Polymers <i>A. Y. Grigoriev, A. V. Buzmakov</i>	11
Simulation of Processes of Interaction between Copper Nanoclusters and Metal Targets with Pore-Type Defects <i>Z. A. Sharipov, B. Batgerel, I. V. Puzynin, T. P. Puzynina, I. G. Hristov, R. D. Hristova, Z. K. Tukhliev</i>	19
Modeling of Influence of Thermal-Field Electron Emission from the Cathode with a Thin Insulating Film on Its Heating in Glow Discharge <i>G. G. Bondarenko, V. I. Kristya, Myo Thi Ha, M. R. Fisher</i>	25
Nucleation and Coalescence of Isotropic Droplets in the Liquid-Crystalline Matrix. The Role of Surfaces <i>P. V. Dolganov, A. S. Zverev, N. A. Spiridenko, K. D. Baklanova, V. K. Dolganov</i>	30
Electrical Conductivity Thin Metal Layer with Taking into Account Deviations from Widemann–Franz’s Law <i>E. V. Zavitaev, O. V. Rusakov, E. P. Chukhleb</i>	36
X-ray Structural Analysis of Tungsten Carbide Nanoparticles Synthesized by the Vacuum Arc Method <i>I. Kh. Khudaykulov, J. R. Ravshanov, Kh. B. Asurov, V. N. Arustamov, D. T. Usmanov</i>	43
Energy and Transport Lengths for Resist Modification Volume Description in Ion Beam Lithography <i>Ya. L. Shabelnikova, S. I. Zaitsev</i>	50
Statistical Model of Discrete Multiple Scattering of Charged Particles in a Layer of Substance <i>N. N. Mikheev</i>	56
Nano-Roughness of Technical Surfaces: Statistical Analysis <i>V. V. Izmailov, M. V. Novoselova</i>	64
Measurement of the Parameters of the Segmentoid Electrostatic Analyzer of Low-Energy Charged Particles <i>V. P. Petukhov</i>	73
Analysis of Wetting and Diffusion Processes during Contact Fusion of Zn–Cu–Al and Mg–Al Solders With AMg3 Alloy <i>I. V. Shutov, L. V. Kamaeva, E. A. Batalova, M. N. Korolev, M. D. Krivilev</i>	80
Study of Adsorbed Organic Layers in the Pore Space of Carbonate Rocks <i>V. A. Kuzmin, N. A. Skibitskaya</i>	87
Experimental Investigation of Fine Structure of X-Ray Diffraction Patterns Obtained from Double-Blocked Crystal Systems with a None-Diffraction Zone <i>H. R. Drmeyan</i>	95
Quantum Size Effect for the Bloch Wave Functions of High-Energy Electrons in a Thin Single-Crystal Film <i>S. M. Shkorniyakov</i>	102
The Channeling Phenomenon as 1D and 2D Atomic Models in the Accompanying Reference System <i>N. P. Kalashnikov, A. S. Olchak</i>	108

---

---

УДК 533.924:621.039.634:539.534.9:539.211:620.186

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ РАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И МЕТАЛЛОАЛКОКСИСИЛОКСАНОВ

© 2022 г. У. С. Андропова<sup>a, b, \*</sup>, О. А. Серенко<sup>a</sup>, Е. С. Афанасьев<sup>a</sup>,  
Д. А. Сапожников<sup>a</sup>, В. Н. Черник<sup>c</sup>, Л. С. Новиков<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
Москва, 117393 Россия

<sup>c</sup>Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобелыцына  
Московского государственного университета, Москва, 119234 Россия

\*e-mail: andropova@ispm.ru

Поступила в редакцию 12.12.2021 г.

После доработки 17.02.2022 г.

Принята к публикации 17.02.2022 г.

Исследованы морфология и физические свойства нанокomпозитов на основе органорастворимых полиимидов разной химической структуры. В качестве прекурсоров дисперсной фазы были использованы металлоалкоксисилоксаны, различающиеся типом центрального атома металла и заместителем при атоме кремния, а именно, трис-(3-аминопропилдиэтоксисилокси)хром, трис-(метилдиэтоксисилокси)галлий и тетракис-(метилдиэтоксисилокси)титан. Показано, что разница химической структуры матричного полимера при условии использования одного и того же прекурсора дисперсной фазы нанокomпозита проявляется в изменении формы и размеров, образующихся в полимере наночастиц. Наполненные полиимидные пленки характеризуются высокой стойкостью к воздействию атомарного кислорода. Значения коэффициентов эрозии нанокomпозитов на их основе при использовании тетракис-(метилдиэтоксисилокси)титана на 89% меньше по сравнению с ненаполненными полиимидами. Способность наполненных полимерных пленок противостоять эрозионному воздействию набегающей кислородной плазмы обусловлена в большей мере наночастицами дисперсной фазы. Защитная функция наночастиц повышается с ростом количества Si–O–Si-блоков в их структуре, которое, в свою очередь, предопределяется валентностью центрального атома металла прекурсора. Так, полиимиды с частицами на основе тетракис-(метилдиэтоксисилокси)титана менее подвержены эрозии под воздействием атомарного кислорода, чем в случае нанокomпозитов, дисперсная фаза которых сформирована на основе трис-(3-аминопропилдиэтоксисилокси)хрома, трис-(метилдиэтоксисилокси)галлия. Химическая структура матричного полимера мало влияет на значения коэффициентов эрозии наполненных полиимидных пленок.

**Ключевые слова:** органорастворимый полиимид, металлоалкоксисилоксаны, нанокomпозиты, атомарный кислород, эрозия нанокomпозитов, морфология поверхности.

DOI: 10.31857/S1028096022080027

### ВВЕДЕНИЕ

В условиях низких околоземных орбит, где эксплуатируют большую часть летательных космических аппаратов, на материалы воздействуют различные экстремальные факторы, одним из которых является атомарный кислород [1, 2]. Набегающий поток атомарного кислорода вызывает эрозию и окисление поверхности полимеров из-за разрыва химических связей и образования различных летучих соединений, что приводит к быстрой деградации полимерного покрытия и со-

крашению сроков эксплуатации космических аппаратов.

Ароматические полиимиды (ПИ) – полимеры, перспективные для получения внешних защитных покрытий деталей конструкций космических аппаратов [3–5]. На сегодняшний день существует несколько направлений повышения стойкости полиимидов к воздействию атомарного кислорода: введение кремнийорганических фрагментов в состав полимерной цепи (полиэдрические олигомерные силсеквиоксаны [5–7], сверхразветвленные полисилоксаны [8]),

нанесение или формирование на поверхности полимера защитного неорганического слоя [9], введение неорганических наноразмерных частиц [10] и т.д. Защитный механизм кремнийорганических групп, входящих в состав цепи полимера, или частиц  $\text{SiO}_2$  в полиимиде основан на формировании внешнего неорганического слоя под действием атомарного кислорода, который препятствует дальнейшему эрозионному износу полимера и затрудняет проникновение атомарного кислорода во внутренние слои покрытия [8].

Из-за плохой растворимости ароматических полиимидов изготовление защитных покрытий на их основе осуществляют в две стадии [11]. Сначала получают смесь полиамидокислота/наполнитель, а затем проводят имидизацию полиамидокислоты при повышенных температурах. Применение органорастворимых полиимидов значительно упрощает процедуру получения композиционных покрытий на их основе. Один из вариантов улучшения их растворимости – введение в структуру полимеров карбовых группировок совместно с гибкими “мостиковыми” фрагментами, такими как  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-$  и др. Это способствует формированию менее плотной упаковки макромолекул и, как следствие, растворимости полиимидов в органических растворителях, сохраняя при этом их высокую стабильность к воздействию повышенных температур [12].

Ранее было показано, что при использовании разветвленных высокорекреационноспособных металлоалкоксисилоксанов в качестве прекурсоров дисперсной фазы органорастворимого полиимида на основе 4,4'-(9-флуоренилиден)дианилина и 3,3',4,4'-дифенилоксид тетракарбоновой кислоты были получены нанокомпозитные пленки с существенно большей стойкостью к эрозионному износу при воздействии атомарного кислорода по сравнению с исходным полимером [13, 14]. Гибридные наночастицы, содержащие в своей структуре связанные между собой блоки  $(-\text{M}-\text{O}-\text{Si}-)$  и  $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-)$ , формируются в полимере в результате прохождения реакции гидролитической поликонденсации (наполнение *in situ*) [13].

Цель настоящей работы – исследование влияния химической структуры органорастворимых полиимидов на морфологию, свойства и стойкость нанокомпозитов на их основе к воздействию атомарного кислорода.

## ИССЛЕДУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В качестве объектов использовали полиимид на основе 4,4'-(9-флуоренилиден)дианилина и 3,3',4,4'-дифенилоксид тетракарбоновой кислоты (далее ПИ-1) и сополимер на основе 4,4'-(9-флуоренилиден)дианилина, 3,3',4,4'-дифенилоксид тетракарбоновой кислоты и гексаметилендиами-

на (ПИ-2). Синтез полимеров проводили по известной методике [15]. Структурные формулы полимеров приведены на рис. 1а, 1б.

В качестве прекурсоров дисперсной фазы композитов применяли металлоалкоксисилоксаны с различным типом центрального атома и заместителем при атоме кремния, а именно: трис-(3-аминопропилдиэтоксисилокси)хром (Cr-силоксан), трис-(метилдиэтоксисилокси)галлий (Ga-силоксан) и тетраакис-(метилдиэтоксисилокси)титан (Ti-силоксан). Их синтез проводили по методике, описанной в [16]. Структурные формулы прекурсоров приведены на рис. 1в–1д.

Пленки исходных и наполненных полимеров получали по описанной ранее методике [13, 14]. Концентрация прекурсора составляла 14 мас. %.

## МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

Температуру стеклования образцов определяли методом термомеханического анализа, используя прибор TMA Q400 (TA Instruments, Нью-Касл, США), в диапазоне температур от 15 до 700°C. Скорость нагрева составляла 5°C/мин, статическая нагрузка 1 Н.

Морфологию образцов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа LEO912 AB Omega (Karl Zeiss, Германия). Тонкие срезы образца толщиной не более 100 нм получали с помощью ультрамикротомы Rechet Jung с алмазным ножом.

Анализ поверхности пленок осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа JCM-6000PLUS (JEOL, Japan) с предварительным напылением на поверхность электропроводящего покрытия.

### Методика облучения атомарным кислородом

Использовали образцы пленок размером 20 × 20 мм. Предварительно проводили дегазацию образцов, выдерживая их в течение 24 ч при температуре 20°C в вакууме  $10^{-4}$  Па. Испытания проводили по методике [13], используя установку плазменного ускорителя, имитирующего условия низкой околоземной орбиты [17, 18]. Для определения интенсивности воздействия атомарного кислорода применяли метод эффективного флуенса [19]. Эталонном служил полиимид марки Kapton H (DuPont):

$$F = \Delta m_K / S \rho_K E_K. \quad (1)$$

Здесь  $F$  – флуенс (О атом/см<sup>2</sup>),  $\Delta m_K / S$  – удельная потеря массы образца Kapton H (г/см<sup>2</sup>),  $\rho_K$  – плотность образца-эталоны (г/см<sup>3</sup>),  $E_K$  – его коэффициент эрозии, равный  $3 \times 10^{-24}$  см<sup>3</sup>/атом О.

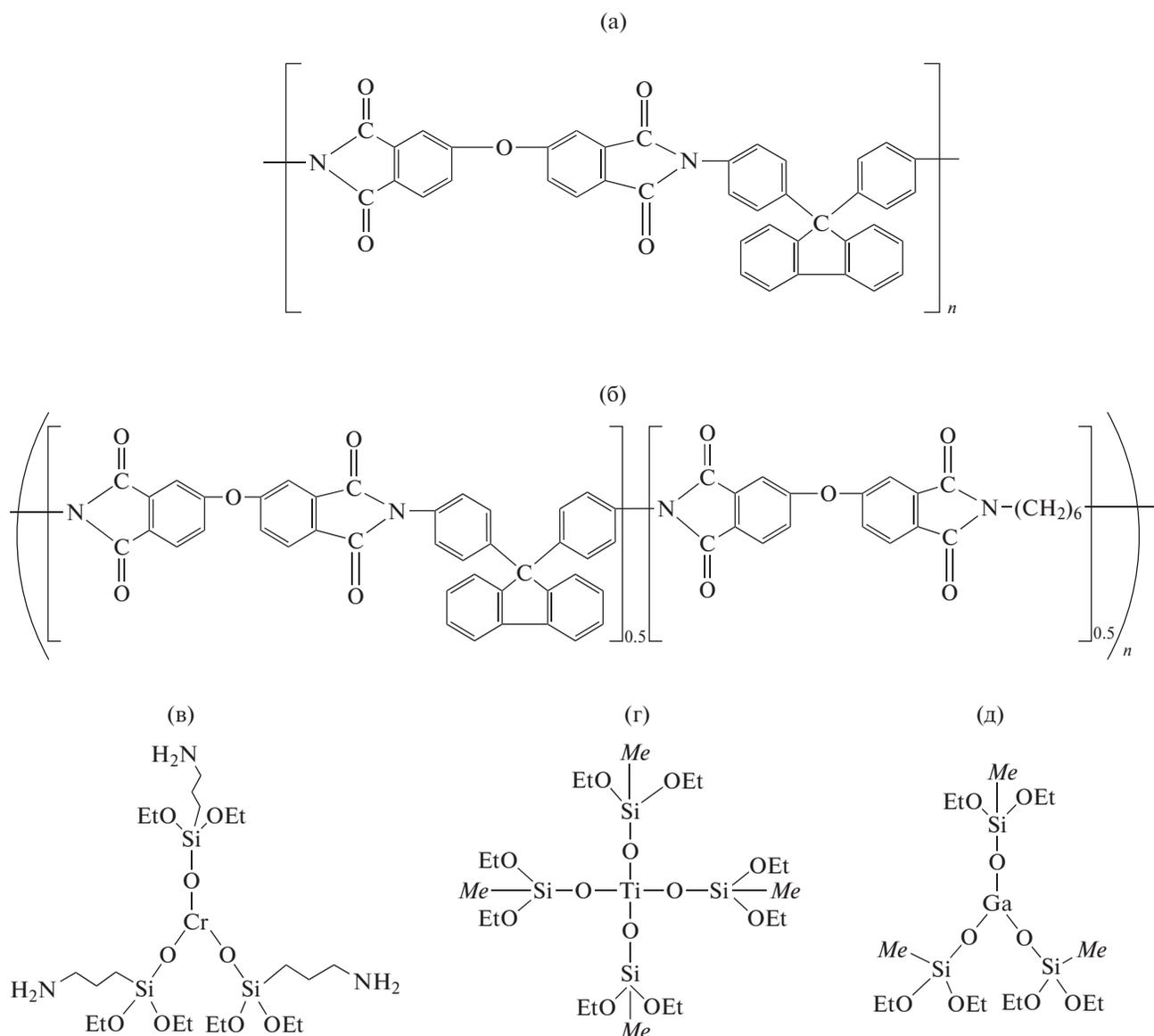


Рис. 1. Структурные формулы ПИ-1 (а), ПИ-2 (б), Cr-силоксана (в), Ga-силоксана (г) и Ti-силоксана (д).

В соответствии с этим коэффициент эрозии исследуемых образцов:

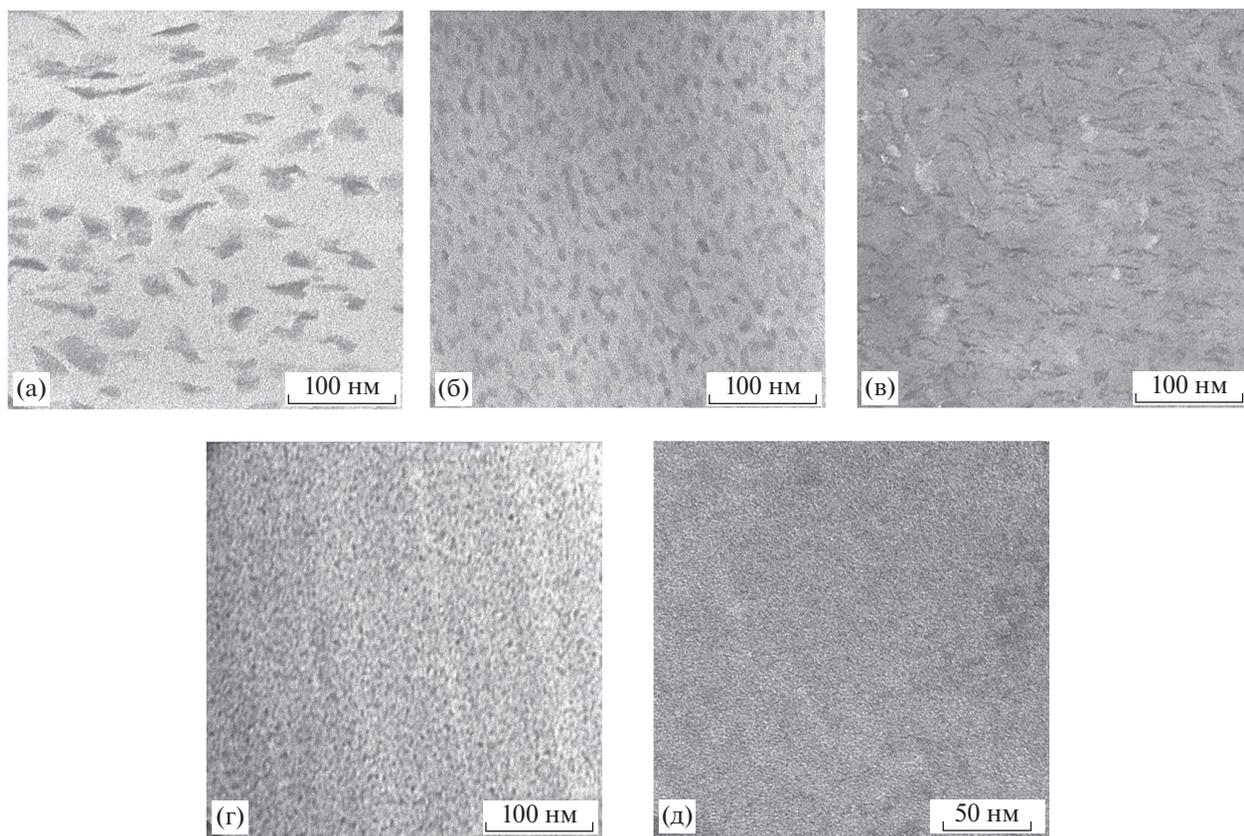
$$E_y = \Delta m / SpF. \quad (2)$$

Измерение массы облученных образцов проводили вне вакуумной камеры на аналитических микровесах HR-202i с точностью до 5 мкг. По изменению массы образцов с учетом облученной площади вычисляли удельные потери массы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные пленки наполненных *in situ* ПИ-1 и ПИ-2 являются наноккомпозитами. Размеры образовавшихся в полимере частиц находятся в нанометровом диапазоне. На рис. 2 приведены

ПЭМ-снимки исследованных образцов. Видно, что размер и форма частиц наполнителя зависят от типа прекурсора и от химической структуры матричного полимера. При использовании Ti-силоксана в ПИ-1 формируются частицы в виде чешуек (флексов), длина которых изменяется от 30 до 50 нм, а ширина – от 10 до 16 нм. Введение этого же прекурсора в ПИ-2 приводит к образованию частиц неправильной формы преимущественно в виде вытянутых капель, длина которых находится в интервале от 10 до 15 нм. Если в пленках наноккомпозита ПИ-1–Ga-силоксан частицы имеют форму коротких изогнутых волокон длиной  $18 \pm 7$  нм, ширина которых не превышает 3 нм, то в случае ПИ-2–Ga-силоксан образуются частицы по форме близкие к сферам с диаметром  $5 \pm 3$  нм.



**Рис. 2.** ПЭМ-снимки образцов на основе ПИ-1 (а, в, д) и ПИ-2 (б, г) с использованием в качестве прекурсора Тi-силоксана (а, б), Ga-силоксана (в, г) и Si-силоксана (д).

На рис. 2 приведен также снимок пленки ПИ-1–Si-силоксан. В этом случае размер частиц меньше по сравнению с другими образцами и изменяется в интервале от 1 до 3 нм. Таким образом, геометрические размеры частиц наполнителя, образованные в матрице ПИ-2, меньше, чем в ПИ-1.

В работе [20] отмечено, что различия в форме наночастиц в наполненных *in situ* полимерных пленках обусловлены несколькими факторами. Один из них – природа центрального атома металла прекурсора, которая оказывает влияние на кинетику его гидролитической поликонденсации и скорость роста частиц дисперсной фазы. Другим фактором является способность матричного полимера препятствовать росту и агрегации наночастиц. Степень влияния второго фактора зависит от уровня совместимости матрицы с поверхностью наноразмерного наполнителя. Очевидно, что ПИ-2, в химическую структуру которого входит алифатическая группа, лучше совместим с поверхностью наночастиц, содержащих в своем составе метильные группы [21]. Возможно, это обстоятельство является причиной формирования частиц меньшего размера в ПИ-2, чем в ПИ-1, при использовании одного типа прекурсора.

В табл. 1 приведены температуры стеклования ( $T_g$ ) исходных полимеров и нанокмозитов на их основе. Повышение температуры стеклования на 5–6°C было отмечено для образцов ПИ-1–Ga-силоксан и ПИ-1–Ti-силоксан. В отличие от них значение  $T_g$  ПИ-1–Si-силоксан меньше на 10°C по сравнению с исходным полимером. Заметим, что в химическую структуру Si-силоксана входит  $-(CH_2)-NH_2$ -группа. Согласно работе [22], при повышенных температурах аминная группа прекурсора вступает в химическую реакцию с имидной группой матричного полимера с раскрытием имидного цикла в части мономерных звеньев полимера. Это приводит к снижению жесткости цепи и, как следствие, к понижению температуры стеклования полиимида. Возможно, наблюдаемое уменьшение температуры стеклования пленки ПИ-1–Si-силоксан обусловлено протеканием именно такой реакции. Следует отметить, что температура стеклования композита ПИ-2–Si-силоксан, в отличие от ПИ-1–Si-силоксан, не изменяется. Максимальное повышение температуры стеклования образцов на основе ПИ-2 обнаружено для ПИ-2–Ga-силоксан и составляет 3°C (табл. 1).

Таблица 1. Свойства нанокмпозитов на основе ПИ-1 и ПИ-2

Образец	Концентрация прекурсора, %	Концентрация наполнителя, %	Температура стеклования, °С
ПИ-1	–	–	381
ПИ-1–Сг-силоксан	14	9.9	371
ПИ-1–Ga-силоксан	14	9.1	386
ПИ-1–Ti-силоксан	14	8.7	387
ПИ-2	–	–	248
ПИ-2–Сг-силоксан	14	9.9	247
ПИ-2–Ga-силоксан	14	9.1	251
ПИ-2–Ti-силоксан	14	8.7	246

Таким образом, влияние химической структуры матричного полимера при условии использования одного и того же прекурсора дисперсной фазы нанокмпозита в большей мере обнаружено в изменении формы и размеров образующихся в полимере наночастиц. В работе [20] было высказано предположение, что причиной повышения температуры стеклования нанокмпозитов ( $\Delta T_c$ ) является иммобилизация части матричного полимера, контактирующего с частицами дисперсной фазы. Как следствие, это приводит к уменьшению сегментальной подвижности макромолекулярных цепей полимера и к повышению температуры стеклования наполненных полимерных пленок. Согласно полученным в настоящей работе результатам, эффект иммобилизации матричного полимера в меньшей степени свойствен образцам на основе полимера с более низкой температурой стеклования.

На рис. 3а приведены зависимости удельной потери массы  $\Delta m/S$  пленок Картон Н (эталонный образец) и исходных органорастворимых полиимидов от флуенса атомарного кислорода  $F$ . Как можно заметить, все зависимости линейны. ПИ-1

характеризуется большей стойкостью к воздействию атомарного кислорода, чем эталонный образец, а ПИ-2, наоборот, меньшей. Полученный результат является довольно предсказуемым. Согласно подходу, предложенному в [1], для сравнительной оценки стойкости разных карбоцепных полимеров можно использовать расчетное значение коэффициента  $\gamma$ , определяемого из соотношения  $\gamma = N_T/(N_C - N_O)$ , где  $N_T$  – общее число атомов в повторяющемся звене полимера,  $N_C$  и  $N_O$  – число атомов углерода (С) и кислорода (О) соответственно. Для ПИ-1  $\gamma = 1.94$ , а для ПИ-2  $\gamma = 2.18$ . Следовательно, можно ожидать, что ПИ-2 будет менее стоек к воздействию атомарного кислорода, чем ПИ-1, что и подтверждено экспериментально.

*In situ* наполнение полимеров приводит к резкому уменьшению эрозии образцов под воздействием атомарного кислорода (рис. 3б). Значения  $\Delta m/S$  для композита ПИ-2–Сг-силоксана при флуенсе атомарного кислорода  $5.6 \times 10^{20}$  атом/см<sup>2</sup> в семь раз меньше, чем для исходного ПИ-2. На рис. 3в приведены зависимости относительных коэффициентов эрозии нанокмпозитов от

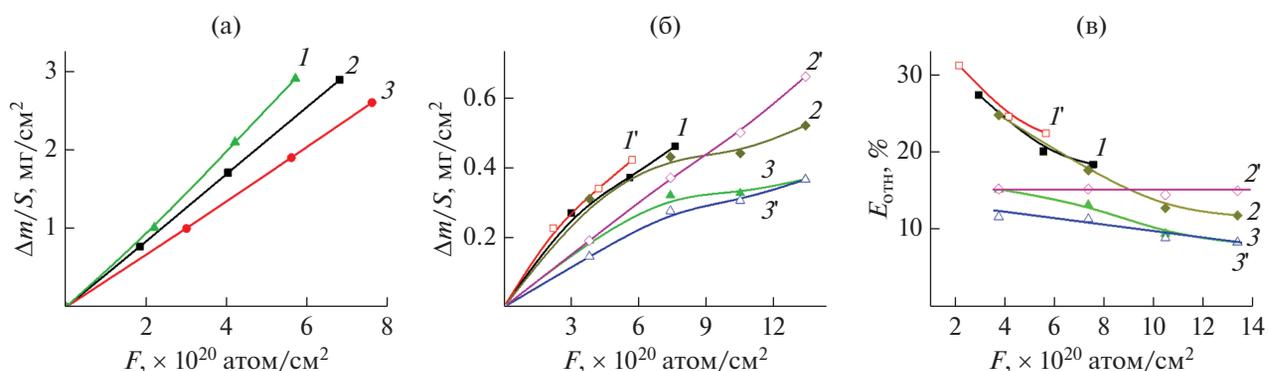
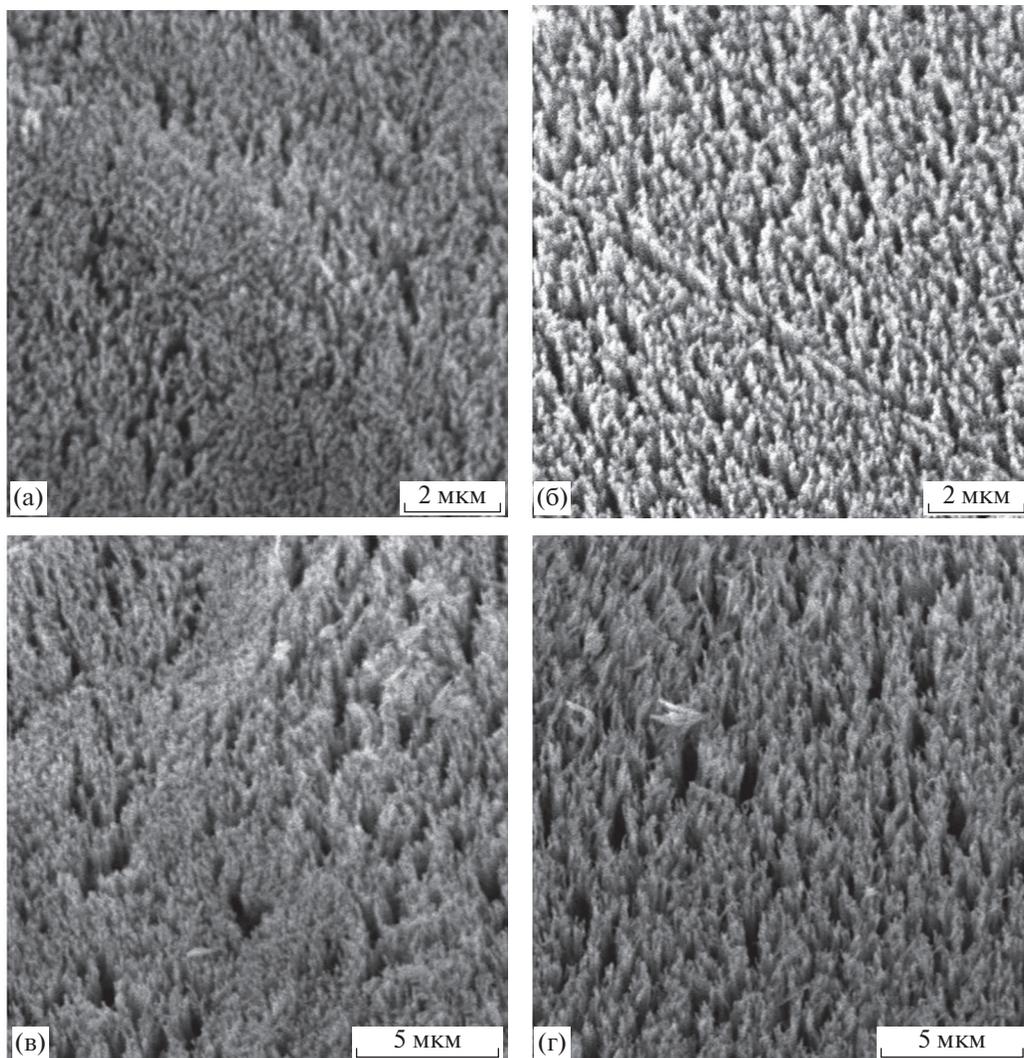


Рис. 3. Зависимость потери массы образцов исходных полимеров (а): ПИ-2 (1), полиимид марки Картон Н (2), ПИ-1 (3); и нанокмпозитов на их основе (б), а также зависимости их относительного коэффициента эрозии (в). Состав композиций: ПИ-1–Сг-силоксан (1), ПИ-2–Сг-силоксан (1'), ПИ-1–Ga-силоксан (2), ПИ-2–Ga-силоксан (2'), ПИ-1–Ti-силоксан (3), ПИ-2–Ti-силоксан (3').



**Рис. 4.** РЭМ-снимки поверхности облученных атомарным кислородом образцов нанокompозитов состава ПИ-1–Тi-силоксан (а), ПИ-2–Тi-силоксан (б), ПИ-1–Ga-силоксан (в), ПИ-2–Ga-силоксан (г). Величина флуенса  $13.4 \times 10^{20}$  атом/см<sup>2</sup>.

флуенса атомарного кислорода, рассчитанных из соотношения  $E_{отн} = E_k/E_{п}$ , где  $E_k$  и  $E_{п}$  – коэффициенты эрозии наполненного и ненаполненного полимера соответственно. Для ненаполненных полимеров значения  $E_{п}$  не изменяются при повышении флуенса атомарного кислорода и равны  $2.4 \times 10^{-24}$  см<sup>3</sup>/атом для ПИ-1 и  $3.6 \times 10^{-24}$  см<sup>3</sup>/атом для ПИ-2. Наполнение полимеров частицами на основе металлоалкоксисилоксанов позволяет уменьшить их коэффициенты эрозии. Так, использование Тi-силоксана для получения нанокompозита на основе ПИ-2 приводит к снижению  $E_{отн}$  на 89%.

Анализ представленных экспериментальных зависимостей показывает, что стойкость к воздействию атомарного кислорода определяется типом использованного прекурсора. Химическая

структура матричного полимера мало влияет на эту характеристику образцов. Так, зависимости  $\Delta m/S$  и  $E_{отн}$  от флуенса для ПИ-1–Cr-силоксан практически совпадают с соответствующими кривыми для ПИ-2–Cr-силоксан. То же наблюдается и в случае зависимостей для композиций ПИ-1–Тi-силоксан и ПИ-2–Тi-силоксан. Исключение составляет ПИ-2–Ga-силоксан. Зависимость удельной потери массы от флуенса для этого образца линейна (рис. 3б), что более свойственно ненаполненным полиимидам (рис. 3а). Как следствие, с ростом  $F$  значение  $E_{отн}$  для него остается постоянным. Сравнивая зависимости  $\Delta m/S$  и  $E_{отн}$  от флуенса атомарного кислорода для ПИ-1–Ga-силоксан и ПИ-2–Ga-силоксан, можно заметить, что при  $F < 9 \times 10^{20}$  атом/см<sup>2</sup> упомянутые зависимости для ПИ-2–Ga-силоксан проходят ни-

же, чем для ПИ-1–Ga-силосан. При дальнейшем повышении флуенса наблюдается обратная ситуация. Для объяснения необычного поведения наполненных пленок на основе ПИ-2 и Ga-силосана при воздействии атомарным кислородом требуются дальнейшие исследования.

Согласно результатам, приведенным на рис. 3б, эрозионная стойкость нанокмпозитов, полученных при использовании Ti-силосана выше, чем при использовании Sr- или Ga-силосанов. В работе [13] было показано, что защитная функция наночастиц зависит от количества Si–O–Si-блоков в их структуре, которое предопределено валентностью центрального атома металла прекурсора, а именно, полиимид с частицами на основе металлоалкоксилосанов с четырехвалентным центральным атомом металла менее подвержен эрозии под воздействием атомарного кислорода, чем на основе трехвалентного. Результаты настоящей работы согласуются с полученными ранее [13].

На рис. 4 приведены типичные РЭМ-снимки исследуемых образцов после воздействия атомарным кислородом. Поверхности облученных пленок приобрели структуру “коврового покрытия”. Их сравнительный анализ показывает, что, не смотря на близкие значения  $E_{\text{отн}}$  (ПИ-1 или ПИ-2–Ti-силосан, ПИ-1 или ПИ-2–Ga-силосан), образованная под воздействием атомарного кислорода поверхность образцов на основе ПИ-2 менее повреждена.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химическая структура полиимида предопределяет форму и размеры дисперсной фазы нанокмпозита на его основе при использовании одного и того же металлоалкоксилосанового прекурсора. Наполнение *in situ* органорастворимого полиимида наночастицами на основе металлоалкоксилосанов позволяет снизить (не более чем на 89%) относительный коэффициент эрозии. Способность полиимидных нанокмпозитов противостоять эрозионному воздействию набегающей кислородной плазмы обусловлена в большей мере наночастицами дисперсной фазы. Вклад химической структуры матрицы как одного из факторов защиты поверхности материала от воздействия атомарного кислорода незначителен. Нанокмпозиты на основе органорастворимых полиимидов и металлоалкоксилосанов являются перспективными веществами для создания покрытий, устойчивых к воздействию атомарного кислорода.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра ис-

следования строения молекул ИНЭОС РАН. Анализ поверхности композитов проведен при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования “Центр исследования полимеров” ИСПМ РАН (FFSM-2021-0004).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tennyson R.C. // Polym. 1999. V. 11. P. 157. <https://doi.org/10.1088/0954-0083/11/1/013>
2. Reddy M.R. // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 281. <https://doi.org/10.1007/BF00354389>
3. Liaw D.-J., Wang K.-L., Huang Y.-C., Lee K.-R., Lai J.-Y., Ha C.-S. // Prog. Pol. Sci. 2012. V. 37. P. 907. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.02.005>
4. Chen J., Ding N., Li Z., Wang W. // Progr. Aerosp. Sci. 2016. V. 83. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2016.02.002>
5. Gouzman I., Grossman E., Verker R., Atar N., Bolker A., Eliaz N. // Appl. Adv. Mater. 2019. 31. № 18. P. 1807738 <https://doi.org/10.1002/adma.201807738>
6. Minton T.K., Wright M.E., Tomczak S.J., Marquez S.A., Shen L.H., Brunsvold A.L., Cooper R., Zhang J.M., Vij V., Guenther A.J., Petteys B.J. // ACS Appl. Mater. Interf. 2012. V. 4. № 2. P. 492 <https://doi.org/10.1021/am201509n>
7. Qian M., Murray V.J., Wei W., Marshall B.C., Minton T.K. // ACS Appl. Mater. Interf. 2016. V. 8. № 49. P. 33982. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10612>
8. Lei X.F., Chen Y., Zhang H.P., Li X.J., Yao P., Zhang Q.Y. // ACS Appl. Mater. Interf. 2013. V. 5. № 20. P. 10207. <https://doi.org/10.1021/am402957s>
9. Wang X., Li Y., Qian Y., Qi H., Li J., Sun J. // Adv. Mater. 2018. V. 30. № 36. P. 1803854. <https://doi.org/10.1002/adma.201803854>
10. Son G., Kim C.G. // J. Compos. Mater. 2015. V. 49. № 19. P. 2297. <https://doi.org/10.1177/0021998314545189>
11. Ragosta G., Musto P. // Express Polym. Lett. 2009. V. 3. P. 413. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.51>
12. Kazama S., Teramoto T., Haraya K. // J. Membr. Sci. 2002. V. 207. № 1. P. 91. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00112-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00112-6)
13. Andropova U.S., Serenko O.A., Tebeneva N.A., Tarasenkova A.N., Buzin M.I., Afanasyev E.S., Sapozhnikov D.A., Bukalov S.S., Leites L.A., Aysin R.R., Polezhaev A.V., Naumkin A.V., Novikov L.S., Chernik V.N., Voronina E.N., Muzafarov A.M. // Polym. Test. 2020. V. 84. P. 106404. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106404>
14. Serenko O.A., Andropova U.S., Tebeneva N.A., Buzin M.I., Afanasyev E.S., Tarasenkova A.N., Bukalov S.S., Leites L.A., Aysin R.R., Novikov L.S., Chernik V.N., Voronina E.N., Muzafarov A.M. // Materials. 2020. V. 13. P. 3204. <https://doi.org/10.3390/ma13143204>
15. Vinogradova S.V., Vasnev V.A., Vygodskii Ya.S. // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. P. 249. <https://doi.org/10.1070/RC1996v065n03ABEH000209>

16. *Tebeneva N.A., Meshkov I.B., Tarasenkov A.N., Polshchikova N.V., Kalinina A.A., Buzin M.I., Serenko O.A., Zubavichus Y.V., Katsoulis D.E., Muzafarov A.M.* // *J. Organomet. Chem.* 2018. V. 868. P. 112. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.04.011>
17. *Iskanderova Z., Kleiman J., Issoufov V.*, Protection of Materials and Structures from Space Environment / Ed. by J. Kleiman et al., *Astrophysics and Space Science Proceedings*, 2013. V. 32. № XVIII. P. 115.
18. *Chernik V.N.*, Atomic oxygen simulation by plasmadynamic accelerator with charge exchange // *Proceedings of the 7th International Symposium on Materials in the Space Environment*. 1997. P. 237.
19. ASTM E. 2089-00 Standard Practices for Ground Laboratory Atomic Oxygen Interaction Evaluation of Materials for Space Applications // *Annual Book of ASTM Standards*, 2000.
20. *Andropova U.S., Tebeneva N.A., Serenko O.A., Tarasenkov A.N., Buzin M.I., Shaposhnikova V.V., Muzafarov A.M.* // *Mater. Des.* 2018. V. 160. № 15. P. 1052. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.10.033>
21. *Askadskii A.A.* *Computational Materials Science of Polymers*. Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 2003.
22. *Chen X.Y., Rodrigue D., Kaliaguine S.* // *Sep. Purif. Technol.* 2012. V. 86. P. 221. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.008>

## Structure and Properties of Nanocomposites Based on Polyimides with Different Chemical Structure and Metalloalcoxysiloxanes

U. S. Andropova<sup>1, 2, \*</sup>, O. A. Serenko<sup>1</sup>, E. S. Afanasyev<sup>1</sup>, D. A. Sapozhnikov<sup>1</sup>,  
V. N. Chernik<sup>3</sup>, L. S. Novikov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Organoelement Compounds Russian Academy of Science, Moscow, 119991 Russian*

<sup>2</sup>*Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials Russian Academy of Sciences, Moscow, 117393 Russian*

<sup>3</sup>*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119234 Russian*

\*e-mail: andropova@ispm.ru

The morphology and properties of nanocomposites based on organically soluble polyimides of different chemical structures have been studied. Metalloalcoxysiloxanes, which differ in the type of the central metal atom and the substituent at the silicon atom, were used as precursors of the dispersed phase, namely, tris-(3-aminopropyl-diethoxysiloxy)chromium, tris-(methyldiethoxysiloxy)gallium, and tetrakis-(methyldiethoxysiloxy)titanium. It is shown that the effect of the chemical structure of the matrix polymer, provided that the same precursor of the dispersed phase of the nanocomposite is used, manifests itself in a change in the shape and size of the nanoparticles formed in the polymer. Filled polyimide films are characterized by high resistance to atomic oxygen. The values of the erosion coefficients of nanocomposites based on them when using tetrakis-(methyldiethoxysiloxy)titanium are 89% lower compared to unfilled polyimides. The ability of filled polymer films to withstand the erosive action of an incoming oxygen plasma is due to a greater extent to nanoparticles of the dispersed phase. The protective function of nanoparticles increases with an increase in the number of Si–O–Si blocks in their structure, which, in turn, is determined by the valence of the central atom of the precursor metal, namely, polyimides with particles based on tetrakis-(methyldiethoxysiloxy)titanium are less susceptible to erosion under the influence of atomic oxygen than in the case of nanocomposites, the dispersed phase of which is formed on the basis of tris-(3-aminopropyl-diethoxysiloxy)chromium, tris-(methyldiethoxysiloxy)gallium. The chemical structure of the matrix polymer has little effect on the values of the erosion coefficients of filled polyimide films.

**Keywords:** organic soluble polyimide, metalloalcoxysiloxanes, nanocomposites, atomic oxygen, erosion of nanocomposites, surface morphology.

УДК 54.08

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ТОМОГРАФИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2022 г. А. Ю. Григорьев<sup>а</sup> \*, А. В. Бузмаков<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

\*e-mail: grigartu@gmail.com

Поступила в редакцию 10.12.2021 г.

После доработки 20.01.2022 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

В настоящее время широкое применение в различных областях науки и техники, в частности медицине, нашли биополимеры на основе полилизинных кислот. Такие биоразлагаемые полимеры также используются в пищевой промышленности в качестве упаковочного материала. С увеличением их распространенности возникает необходимость исследования таких полимеров и процессов, происходящих в них, не инвазивными методами, одним из которых является рентгеновская микротомография. В настоящей работе был проведен ряд исследований модельного объекта при различной степени монохроматизации излучения с использованием кристалла монохроматора и алюминиевых фильтров различной толщины для отсекающей низкоэнергетической части полихроматического спектра рентгеновской трубки и при различном времени экспозиции. В результате экспериментов были получены серия томограмм и создано программное обеспечение для расчета морфологических параметров исследуемых объектов. В основе программы обработки данных лежит алгоритм бинаризации Оцу для разделения образца и фона на изображении, метод Хафа для выделения границ образца и метод медианной фильтрации для уменьшения влияния импульсных шумов. Предложены оптимизированные параметры проведения микротомографических измерений для уменьшения времени и повышения качества исследования пористой структуры образцов биоразлагаемых полимеров.

**Ключевые слова:** микротомография, биоразлагаемые полимеры, рентгеновская томография, полихроматическое излучение, оптимизация, обработка изображений, фильтрация рентгеновского излучения, бинаризация Оцу, метод Хафа, медианная фильтрация.

DOI: 10.31857/S1028096022080076

### ВВЕДЕНИЕ

Биоразлагаемые полимеры – полимеры, которые постепенно разлагаются в организме, не нанося урон живому существу. В настоящее время широкое применение нашли биополимеры на основе оксикарбоновых кислот [1–3]. Например, они используются в хирургии в качестве шовного материала, имплантатов, матриц, шурупов, стержней, шин. В фармакологии – как основа обеспечения пролонгированного усвоения медикаментов и контролируемой доставки лекарственного средства. Из биоразлагаемых полимеров делают искусственные органы и ткани, взамен утраченных путем создания гибридных тканеинженерных конструкций [4, 5]. Чтобы выполнять полезные функции, пористые полимерные структуры должны обладать рядом биологических и физико-химических свойств: низкой цитотоксичностью, высокой биосовместимостью и механической прочностью, взаимосвязанными пара-

ми для обеспечения беспрепятственного прорастания живых клеток вглубь матрикса и доставку питательных веществ к ним, а также оптимальной скоростью биodeградации с образованием нетоксичных компонентов [6]. Такие полимеры или схожие с ними по структуре объекты исследуют методом рентгеновской микротомографии с использованием синхротронного излучения [7–9] или на лабораторных установках [10, 11], в том числе в лаборатории рефлектометрии и малоуглового рассеяния в ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН [12]. Однако раньше проведение исследований занимало порядка 120 мин на каждый объект без учета восстановления томограммы и расчетов пористости и размеров объекта. Так как в большинстве случаев полимеры, применяемые в медицине, исследуют в процессе разложения, во время длительного эксперимента могут возникать изменения исследуемого образца. Это может повлиять на качество томограммы и расче-

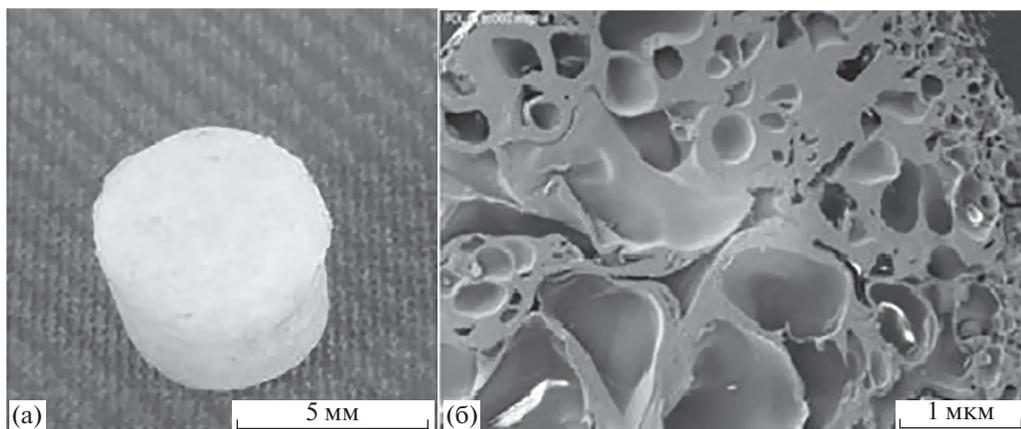


Рис. 1. Пористый матрикс из PDL05 (а) и его РЭМ-изображение (б) [12].

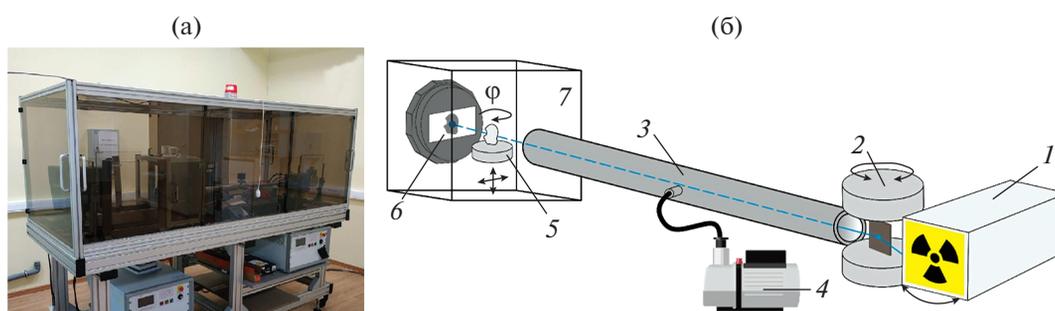


Рис. 2. Рентгеновский микротомограф (а) и его схема (б): 1 – рентгеновская трубка; 2 – кристалл-монохроматор; 3 – вакуумный объем; 4 – форвакуумный насос; 5 – координатный стол с гониометрическим устройством для вращения образца; 6 – рентгеновский детектор XIMEA xiRAY11; 7 – биозащита [12].

тов, например, привести к появлению артефактов движения [13, 14].

## ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДИКА ЕГО ПРОВЕДЕНИЯ

### Объект исследования

На рис. 1 представлено изображение образца, исследуемого пористого полилактидного матрикса, полученное с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). Параметры образующейся пористости можно менять, варьируя режимы сверхкритической флюидной пластификации полимера и давление  $\text{CO}_2$  [12].

### Экспериментальная установка

Исследования проводили на микротомографе (рис. 2), разработанном в лаборатории рефлектометрии и малоуглового рассеяния ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН [15]. Источником излучения служила рентгеновская трубка с молибденовым анодом. Использование ускоряющего напряжения 45 кВ и ток 40 мА позволило

получить рентгеновское излучение не слишком низкой интенсивности, чтобы избежать полного поглощения объектом, и не слишком высокой интенсивности для создания контрастного изображения объекта. Для получения томограммы снимали 400 изображений в угловом диапазоне  $0^\circ$ – $200^\circ$  с шагом  $0.5^\circ$ , использовали рентгеновский детектор XIMEA xiRAY11 с размером пикселя  $9 \times 9$  мкм. Величина переполнения такого детектора – 4000 отсчетов, зарегистрированных одним пикселем. Для отсекающей низкоэнергетической части полихроматического спектра рентгеновской трубки применяли алюминиевые пластины толщиной 500, 700, 1000, 1200, 1380 мкм.

### Выбор параметров зондирующего излучения

Получать изображения методом рентгеновской томографии можно с использованием двух видов излучения: полихроматического и монохроматического. К достоинствам монохроматического излучения относятся возможность получения количественно коэффициента поглощения образца и определение материала, из которого он со-

стоит [15]. Среди недостатков – прежде всего, более низкая интенсивность по сравнению с полихроматическим излучением при тех же параметрах источника. Отсюда следует основное преимущество полихроматического излучения – высокая интенсивность. Полихроматическое излучение содержит весь спектр излучения рентгеновской трубки, а не только малую его часть, хоть и самую яркую, выделяемую монохроматором [16]. Интегральная интенсивность спектра тормозного излучения оказывается существенно выше. Однако полихроматическое излучение тоже обладает недостатками. Первым недостатком является возможность лишь качественной оценки полученных изображений, т.е. только понимание строения объекта без определения его коэффициента поглощения, что не дает информации, из какого материала состоит исследуемый объект. Существуют методы [17], позволяющие устранить этот недостаток, однако они опираются на грубые приближения, что сказывается на их точности. Вторым существенным недостатком полихроматического излучения является возникновение “чашевидного артефакта” [18].

В настоящей работе измерения проведены с использованием полихроматического излучения. Так как задача не сводится к поиску материала полимера, а лишь к определению его пористости, достаточно будет определить его пространственное строение, не узнавая точный коэффициент поглощения.

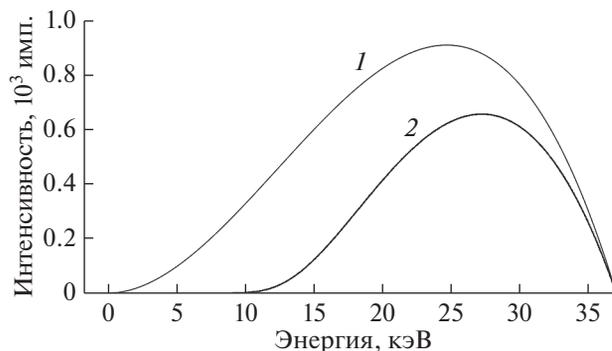
#### *Устранение “чашевидного” артефакта*

Из-за того, что исследуемый полимер обладает пористой структурой, алгоритм анализа изображения может принять часть полимера за пору, т.е. элемент класса “фон”, если его коэффициент поглощения окажется ниже порога бинаризации. Это приведет к завышению расчетной итоговой пористости образца.

Для уменьшения воздействия “чашевидного” артефакта применяли метод физической фильтрации. На пути хода пучка был помещен алюминиевый фильтр, который поглощал низкоэнергетическую часть тормозного спектра рентгеновской трубки (рис. 3). В результате больше излучения проникало внутрь образца и не происходило искусственного увеличения коэффициента поглощения внешней части полимера.

#### *Компьютерная обработка томограмм*

Для расчета пористости образца и оценки качества восстановленных томограмм был написан специальный алгоритм. В первом блоке алгоритма срез был обработан медианным (цифровым) фильтром. На рис. 4 можно заметить, что при такой обработке изображения значительно умень-



**Рис. 3.** Спектр излучения рентгеновской трубки с молибденовым анодом при силе тока 40 мА и напряжении 45 кВ до прохождения через алюминиевый фильтр толщиной 500 мкм (1) и после него (2).

шается уровень шумов, однако само изображение размывается. Если размытие после использования медианной фильтрации с окном  $3 \times 3$  пикселя не столь заметно, то при использовании медианной фильтрации с окном  $5 \times 5$  пикселей детали на границах образец–фон пропадают, в то время как “шумность” изображения практически не изменяется. Поэтому для предобработки изображения была выбрана медианная фильтрация с окном  $3 \times 3$  пикселя.

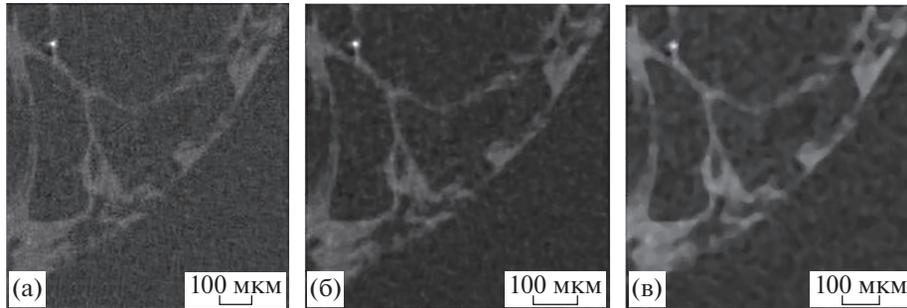
#### *Выделение образца*

Во втором блоке алгоритма проводилась пороговая бинаризация методом Оцу [19]. Изображение слоя разделялось на два класса: “объект” и “фон”. Здесь в класс “объект” входят все пиксели, которые должны принадлежать исследуемому образцу, а в класс “фон” входят все пиксели, которые принадлежат пустому пространству. В дальнейшем такое разделение поможет выделить области, где присутствует исследуемый образец.

Метод Оцу основан на анализе гистограммы яркости пикселей на изображении. На рис. 5 представлена гистограмма, построенная на основе одной из восстановленных томограмм. Вертикальной линией обозначен порог бинаризации, рассчитанный методом Оцу. Все пиксели со значениями ниже данного порогового значения (расположенные на гистограмме слева от вертикальной линии) принимают за фоновые, все пиксели со значениями выше порогового (расположенные справа) принимают в качестве объекта.

#### *Автоматическое определение границ образца*

Так как дальнейшие расчеты проведены только в объеме образца, необходимо локализовать объект исследования на томограмме. В силу того, что полимер имеет цилиндрическую форму, на каждом горизонтальном срезе необходимо выде-



**Рис. 4.** Фрагмент среза: без обработки медианной фильтрацией (а); с обработкой с окном  $3 \times 3$  пикселя (б); с окном  $5 \times 5$  пикселей (в).

лить окружность, внутри которой он будет находиться. На начальных этапах это делали вручную, задавая центр окружности и ее радиус. Затем заданную окружность наносили на изображение среза. Если обнаруживалась неточность локализации, центр окружности и радиус изменяли, и все повторялось до тех пор, пока образец не оказывался полностью в окружности.

Однако результат томографии включает в себя порядка 400–500 срезов, поэтому обрабатывать каждый образец вручную крайне трудоемко по времени. К тому же человеческое зрение не идеально, в связи с этим при такой локализации образца существует риск захватить области, в которых не присутствует исследуемый объект. Это приведет к неточным расчетам параметров образца и к их несоответствию у различных экспериментаторов. Поэтому возникла необходимость автоматизации процесса. После изучения различных способов локализации образца на изображениях был выбран метод Хафа [20].

Основными недостатками этого метода являются его ресурсоемкость и неточность при работе с изображениями с высоким уровнем шума. Пер-

вый недостаток не представляет проблемы из-за высокой вычислительной мощности сервера, на котором проводятся расчеты: обработка одной томограммы занимает порядка 2–3 с. Вторым недостатком более существенный, однако его влияние было уменьшено при помощи медианной фильтрации.

На рис. 6 представлен результат работы метода Хафа и локализация объекта экспериментатором. На обоих изображениях части образца находятся за пределами выделенной зоны, однако видно, что алгоритму удалось автоматически локализовать образец точнее. Большая часть образца, обозначенного белым цветом, находится внутри выделенной области, что повышает точность расчетов пористости.

#### *Расчет пористости*

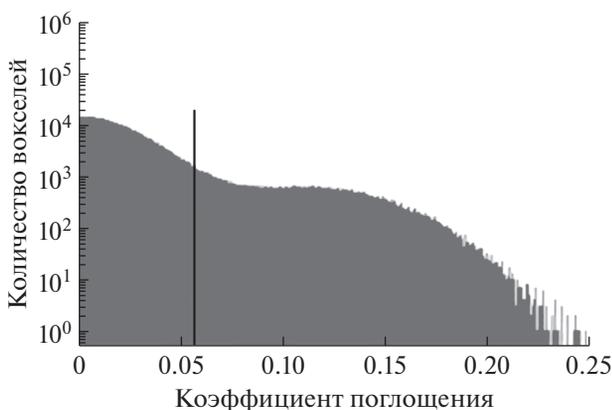
После определения границы образца внутри нее проводили расчет пористости полимера. Отдельно суммировали количество фоновых пикселей и пикселей, которые определены как объект.

На рис. 7 представлен срез, на котором сплошными линиями выделены границы объект–фон. Можно заметить, что весь полимер находится внутри разграничивающих линий, значит алгоритм работает без ошибок и правильно определяет пиксели, относящиеся к фону и к объекту.

После суммирования осуществляют расчет пористости по формуле:

$$P = \frac{N_p}{N_p + N_o}, \quad (1)$$

где  $N_p$  – число пикселей класса “фон”,  $N_o$  – число пикселей класса “объект”. Параметр  $P$  является одним из факторов оценки качества, полученных томограмм.



**Рис. 5.** Гистограмма коэффициентов поглощения томограммы. Вертикальной линией обозначен порог бинаризации, рассчитанный методом Оцу.

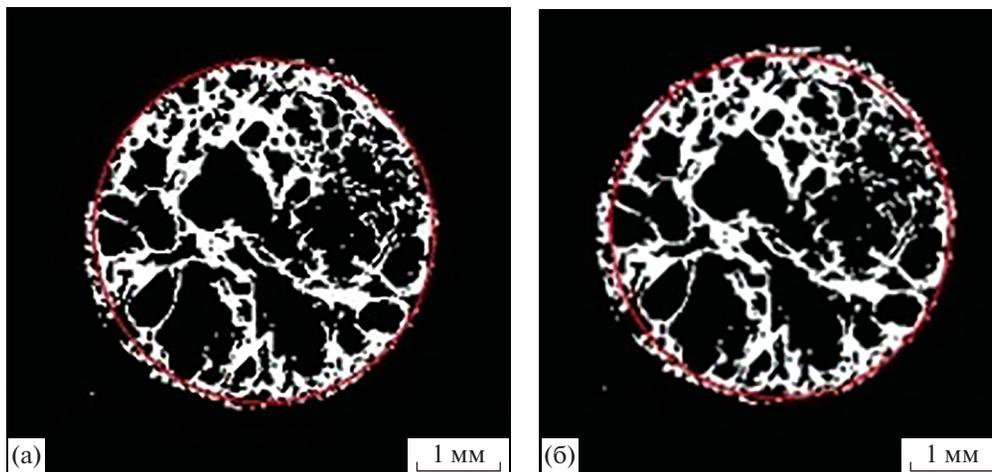


Рис. 6. Окружностью цвета выделены границы образца автоматически с использованием метода Хафа (а) и вручную (б).

#### *Оценка уровня шума на реконструкции изображения*

Вторым критерием оценки качества восстановленного изображения служило среднее квадратичное отклонение уровня шума в объеме пустого пространства над образцом. Так как это пространство заполнено воздухом, его коэффициент поглощения должен быть один и тот же по всему объему. Однако вследствие возникновения импульсных шумов однородность нарушается, и чем больше уровень шума, тем выше отклонение коэффициентов поглощения от среднего значения.

Наиболее близкой к эталонной томограмме, снятой с использованием монохроматического излучения, получилась томограмма при 3000 отсчетах детектора. Однако разработанный алгоритм практически с такой же точностью локализует объект и рассчитывает его параметры при 2000 отсчетах. При падении интенсивности меньше 2000 импульсов из-за возникающих шумов алгоритм совершает ошибки в локализации объекта и, как следствие, некорректно рассчитывает параметры исследуемого объекта.

#### *Методика проведения исследования*

Исследование можно разделить на четыре этапа.

1. Определение минимальной интенсивности излучения прямого рентгеновского пучка (числа квантов), при которой возникающие шумы не будут мешать корректной работе алгоритмов восстановления и обработки изображения, основанных на методах Оцу и Хафа.

2. Подбор толщины алюминиевого фильтра для времени экспозиции от 1.5 до 4 с так, чтобы интенсивность рентгеновского излучения соответствовала минимальному числу квантов.

3. Предварительное исследование объекта, состоящего из одного и того же вещества по всему объему, с различными фильтрами для определения зависимости величины “чашевидного” артефакта от толщины алюминиевого фильтра.

4. Исследование образцов с использованием оптимизированных параметров.

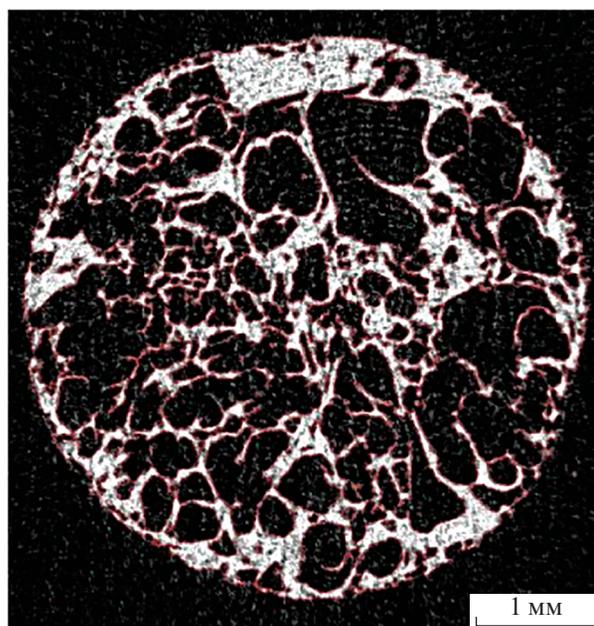
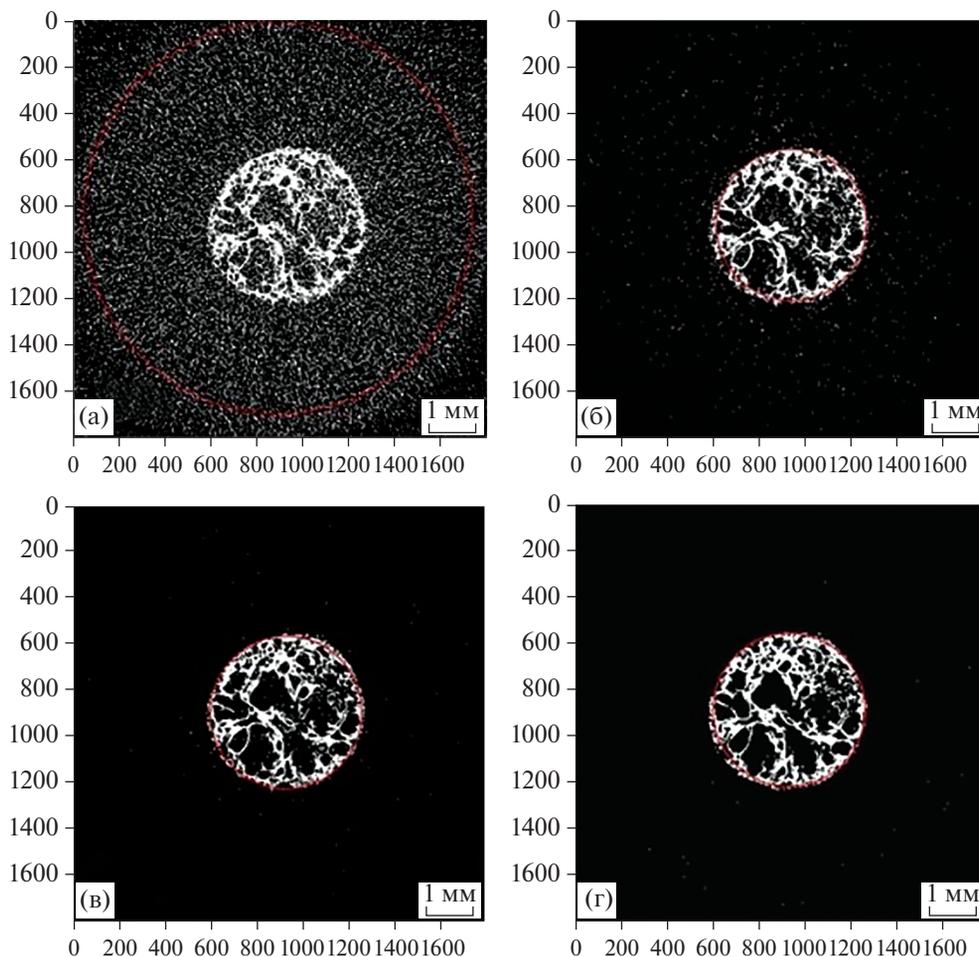


Рис. 7. Срез с разделением объекта (белый цвет) и фона (черный цвет), границы выделены сплошными линиями.



**Рис. 8.** Центральные срезы исследуемого образца, полученные методом томографии с использованием полихроматического излучения при 1600 (а), 2000 (б), 3000 (в) импульсах и при 2000 импульсах (г) с использованием монохроматического излучения и эталонного образца. Сплошными линиями обозначены границы объект–фон по расчетам программы.

#### *Определение минимальной достаточной интенсивности излучения*

Необходимо по возможности уменьшить негативное воздействие рентгеновского излучения на образец. Следовательно, требуется понять, каково минимально возможное число отсчетов детектора, при котором разработанный алгоритм будет работать корректно. Для определения этого параметра была проведена серия экспериментов на одном и том же исследуемом полимере с использованием полихроматического излучения с одинаковой экспозицией 4 с в диапазоне 1000–4000 отсчетов детектора. Средний шаг изменения интенсивности излучения составлял 200 импульсов. 4000 отсчетов – это предел измерения детектора XIMEA xiRAY11, поэтому большее количество импульсов не измеряли, так как в основе детектора лежит аналого-цифровой преобразователь с размерностью 12 бит, и большее количество импульсов переполняло бы канал. В результате

снимок томограммы представлял собой практически однородное засвеченное изображение.

На рис. 8 представлены центральные томограммы, полученные при 1600, 2000 и 3000 отсчетах детектора при использовании полихроматического излучения, и эталонная томограмма, полученная для монохроматического излучения при 2000 отсчетах детектора. На представленных срезах визуально можно определить сходство эталонной томограммы и томограммы при 3000 отсчетах детектора. Срезы при 1600 и 2000 отсчетах детектора изобилуют точками, окрашенными в белый цвет, присущий веществу образца, но им не являются.

Точность восстановленных томограмм оценивали по отклонению рассчитанной пористости полимера в выделенном объеме от плотности в таком же объеме полимера при съемке с использованием монохроматического излучения. Для этого был разработан алгоритм, состоящий из

**Таблица 1.** Результаты серии экспериментов по подбору оптимальной толщины алюминиевого фильтра

Экспозиция, с	Толщина фильтра, мкм	Пористость, %	Среднеквадратичное отклонение
3.6	1380	82.52	0.30
3.0	1200	88.67	0.25
2.3	1000	88.14	0.20
1.8	700	88.15	0.23
1.5	500	88.70	0.017
1.0	210	88.16	0.255
Монохроматическое			
4.0	Отсутствует	88.71	0.03

блоков, который обрабатывал каждый срез отдельно. По результатам оценки точности восстановленных томограмм минимально необходимое число отсчетов детектора составляет 2000.

#### *Определение оптимальной толщины алюминиевого фильтра*

Для определения оптимальной толщины алюминиевого фильтра была поставлена вторая серия экспериментов. В ней толщина фильтра изменялась со средним шагом 200 мкм. Экспозицию подбирали таким образом, чтобы детектор регистрировал необходимые для максимальной точности 2000 импульсов. Толщина фильтра, подобранная экспозиция и рассчитанные значения пористости и шума представлены в табл. 1.

Увеличение толщины фильтра и экспозиции практически на каждом шаге приводило к увеличению уровня шума. В последней строке табл. 1 приведены параметры режима съемки, принятого за эталонный: монохроматическое излучение, экспозиция 4 с, без алюминиевого фильтра. Разница между значениями пористости, полученными в результате проведенной серии экспериментов и в “эталонном режиме”, с увеличением толщины фильтра и экспозиции также увеличивалась. Однако качество съемки при экспозиции 3 с и толщине фильтра 1200 мкм близко к эталонному, но не так точно, как при съемке с экспозицией 1.5 с и толщиной фильтра 500 мкм.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы была оптимизирована методика проведения исследований биорезорбируемых полимеров. После серии экспериментов при различном времени экспозиции и с использованием алюминиевых фильтров различной толщины были определены оптимальные параметры съемки. Для исследования полилактидных биоразлагаемых полимеров с минимальным негативным воздействием на них рентгеновского излучения и сохранением контрастности и точности определе-

ния пространственной структуры наилучшим является использование полихроматического излучения с применением алюминиевого фильтра толщиной 500 мкм. Рассчитанные значения пористости при таком зондировании отличались от измерений с применением эталонного излучения (монохроматического с экспозицией 4 с) на 0.01%, а среднеквадратичное отклонение, используемое в качестве оценки уровня шума на изображении, оказалось меньше эталонного практически в два раза. Это позволяет сделать вывод, что такой способ дает возможность проводить более точные измерения полилактидных полимеров с меньшим воздействием на них. Полученные результаты могут быть использованы для дальнейших исследований пространственной структуры биорезорбируемых полимеров и ее изменения со временем.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части рентгеновских исследований и РФФИ (гранты № 18-29-26028, № 18-29-26019) в части разработки методов микротомографической реконструкции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bogorodski S.E., Krotova L.I., Mironov A.V., Popov V.K.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2013. V. 7. № 8. P. 916. <https://doi.org/10.1134/S1990793113080034>
2. *Smith R.* Biodegradable Polymers for Industrial Applications. Boca Raton—Boston—N.Y.—Washington: Woodhead Publishing Limited, 2005. 531 p.
3. *Léonard A., Calberg C., Kerckhofs G et al.* // J. Porous Mater. 2008. V. 15. P. 397. <https://doi.org/10.1007/s10934-006-9094-y>
4. *Kunduru K.R., Basu A., Domb A.J.* Biodegradable Polymers: Medical Applications. // Encyclopedia of Polymer Science and Technology. John Wiley & Sons, 2016. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst027.pub2>
5. *Севастьянов В.И.* // Вестн. трансплантологии и искусственных органов. 2014. Т. 26. № 3. С. 93.

6. *Karageorgiou V., Kaplan D.* // *Biomaterials*. 2005. V. 26. № 27. P. 5474.  
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.02.002>
7. *Tanaka T., Uesugi K., Takeuchi A. et al.* // *Polymer*. 2007. V. 48. № 20. P. 6145.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.07.063>
8. *Müller B., Beckmann F., Huser M. et al.* // *Biomol. Engin.* 2002. V. 19. № 2–6. P. 73.  
[https://doi.org/10.1016/S1389-0344\(02\)00014-X](https://doi.org/10.1016/S1389-0344(02)00014-X)
9. *Buzmakov A.V., Dunaev A.G., Krivonosov Y.S., Zolotov D.A., Dyachkova I.G., Krotova L.I., Volkov V.V., Bodey A.J., Asadchikov V.E., Popov V.K.* // *Polymers*. 2021. V. 13. № 7. P. 1021.  
<https://doi.org/10.3390/polym13071021>
10. *Mönkäre J., Pajander J., Hakala R.A. et al.* // *Eur. J. Pharm. Sci.* 2012. V. 47. № 1. P. 170.  
<https://doi.org/10.1016/j.ejps.2012.05.013>
11. *Potter K., Sweet D.E., Anderson P. et al.* // *Bone*. 2006. V. 38. № 3. P. 350.  
<https://doi.org/10.1016/j.bone.2005.08.025>
12. *Кривоносов Ю.С., Чукалина М.В., Бuzмаков А.В., Асадчиков В.Е., Русаков А.А., Марьянац А.О., Попов В.К., Занин И.О., Кулик В.Л.* // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2020. Т. 86. № 1. С. 26.
13. *Davis G.R., Elliott J.C.* // *Mater. Sci. Technol.* 2006. V. 22. № 9. P. 1011.  
<https://doi.org/10.1179/174328406X114117>
14. *Barrett J.F., Keat N.* // *Radiographics*. 2004. V. 24. № 6. P. 1679.
15. *Бuzмаков А.В., Асадчиков В.Е., Золотов Д.А. и др.* // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 6. С. 1007.  
<https://doi.org/10.1134/S0023476118060073>
16. *Buzug T.M.* // *Springer Handbook of Medical Technology*. Berlin–Heidelberg: Springer, 2011. P. 311.
17. *Ingacheva A., Chukalina M., Buzmakov A., Nikolaev D.* // *Proc. SPIE*. 2020. V. 11433. P. UNSP 1143331. Twelfth Int. Conf. on Machine Vision (ICMV 2019). Amsterdam, 2019.  
<https://doi.org/10.1117/12.2557167>
18. *Hunter A.K., McDavid W.D.* // *Dentomaxillofacial Radiol.* 2012. V. 41. № 3. P. 217.  
<https://doi.org/10.1259/dmfr/19015946>
19. *Otsu N.* // *IEEE Trans. Systems, Man, Cybernetics*. 1979. V. 9. № 1. P. 62.
20. *Gonzalez R.C., Woods R.E.* *Digital Image Processing*. Pearson–Prentice Hall, 1993. 976 p.

## Optimization of the Parameters of Tomographic Studies of Biodegradable Polymers

A. Y. Grigoriev<sup>1</sup>\*, A. V. Buzmakov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*FSRC “Crystallography and Photonics” Russian Federation, Moscow, 119333 Russia*

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

Currently, biopolymers based on polylysine acids are widely used in various fields of science and technology, in particular medicine. Such biodegradable polymers are also used in the food industry as packaging material. With an increase in their prevalence, there is a need to study such polymers and the processes occurring in them by non-invasive methods, one of which is X-ray microtomography. In this work, a number of studies of the model object were carried out at various degrees of radiation monochromatization using a monochromator crystal and aluminum filters of various thicknesses to cut off the low-energy part of the polychromatic spectrum of an X-ray tube and at various exposure times. As a result of the experiments, a series of tomograms was obtained and software was created for calculating the morphological parameters of the objects under study. The data processing program is based on the Otsu binarization algorithm for separating the sample and the background in the image, the Hough method for highlighting the boundaries of the sample, and the median filtering method to reduce the influence of pulse noise. Optimized parameters for microtomographic measurements are proposed to reduce the time and improve the quality of the study of the porous structure of biodegradable polymer samples.

**Keywords:** microtomography, biodegradable polymers, X-ray tomography, polychromatic radiation, optimization, image processing, X-ray filtration, Otsu’s method, Hough method, median filtration.

УДК 539.534.9:53.072.23

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕДИ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ МИШЕНЯМИ С ДЕФЕКТАМИ ТИПА ПОР

© 2022 г. З. А. Шарипов<sup>а</sup>, \*, Б. Батгэрэл<sup>с</sup>, И. В. Пузынин<sup>а</sup>,  
Т. П. Пузынина<sup>а</sup>, И. Г. Христов<sup>б</sup>, Р. Д. Христова<sup>б</sup>, З. К. Тухлиев<sup>а</sup>

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

<sup>б</sup>Софийский университет “Св. Климент Охридски”, София, 1504 Болгария

<sup>с</sup>Монгольский государственный университет науки и технологии, Улан-Батор, 11000 Монголия

\*e-mail: zarif@jinr.ru

Поступила в редакцию 12.01.2022 г.

После доработки 25.02.2022 г.

Принята к публикации 28.02.2022 г.

Реальные кристаллы содержат в себе различные дефекты – поры, вакансии и дислокации. Тип дефектов во многом определяет важные свойства материалов. Следовательно, изменение дефектов под действием облучения меняет свойства мишени. Моделирование облучения реальных образцов является актуальной задачей, важной для понимания механизма структурных изменений в мишенях. В настоящей работе методом молекулярной динамики исследованы образцы меди, железа и никеля с заданным типом дефектов – порами – под действием облучения нанокластерами атомов меди с энергией 1–100 эВ. Получены результаты численного моделирования: пороговая плотность энергии, приводящая к образованию ударных волн, их воздействие на дефектные структуры облучаемой мишени в зависимости от энергии атомов нанокластера. Исследованы возникающие структурные изменения в глубине мишени в зависимости от энергии атомов и размера мишени. Установлено образование гексагональной плотноупакованной решетки в окрестности пор в мишени из меди в зависимости от энергии атомов нанокластера.

**Ключевые слова:** моделирование, метод молекулярной динамики, нанокластеры, ударная волна, облучение, дефекты, структурные изменения.

**DOI:** 10.31857/S1028096022080131

### ВВЕДЕНИЕ

Результаты моделирования термоупругих процессов при облучении нанокластерами металлических мишеней с кристаллической решеткой, содержащей “природные” дефекты, представляют интерес в материаловедении. Дефекты кристаллической решетки делятся на точечные (вакансии и примеси), линейные (дислокации), плоские (граница зерен и поверхности раздела фаз) и объемные (поры и каналы). Различные типы дефектов во многом определяют важные свойства материалов. При облучении нанокластерами в мишени возникают ударные волны, которые зависят от энергии, размера, типа нанокластера и размера мишени. Подбирая эти параметры, можно генерировать ударные волны различной величины, влияющие на дефекты, а значит и на свойства облучаемой мишени.

Исследованию действия ударных волн на кристаллическую решетку различных мишеней посвящено множество работ [1–4]. Целью настоящей

работы было изучение структурных изменений в порах мишеней из меди, железа или никеля под действием облучения нанокластерами меди. Выбор такого типа дефектов объясняется тем, что в расчетах не удалось полностью определить закономерность изменений вакансий и дислокаций в зависимости от энергии облучения нанокластерами. При исследовании вакансий в мишени было выяснено, что при увеличении температуры вакансии становятся сильно подвижными, сливаются (объединяются) друг с другом, стремятся к поверхности мишени и исчезают. Закономерность изменений в дислокациях под действием ударной волны тоже пока до конца не ясна.

Выбор меди в качестве мишени обусловлен тем, что именно она была использована в предыдущих работах [5, 6]. Железо и никель выбраны из-за их расположения в периодической таблице в начале своих подгрупп. Все рассматриваемые образцы имеют различные физические свойства, сами образцы и их сплавы широко применяются в раз-

**Таблица 1.** Основные физические свойства исследуемых образцов

Элемент	Fe	Ni	Cu
$Z$	26	28	29
Атомная масса, а.е.м.	55.845	58.6934	63.48
Плотность, г/см <sup>3</sup>	7.874	8.902	8.92
Тип решетки	ОЦК	ГЦК	ГЦК
Параметр решетки, Å	2.866	3.524	3.615
Температура плавления, К	1812	1726	1356
Температура кипения, К	3134	3005	2567

личных сферах промышленности. В табл. 1 приведены основные физические свойства образцов, которые важны для моделирования в рамках метода молекулярной динамики и интерпретации полученных результатов [7].

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Методы молекулярной динамики широко применяются в радиационной физике твердого тела [8–11]. В настоящей работе в рамках метода молекулярной динамики был промоделирован процесс облучения металлических мишеней с заданным типом дефектов –порами – нанокластерами атомов меди с энергией 1–100 эВ. Необходимо отметить, что практическое получение нанокластеров и их ускорение является технически трудной задачей, но моделирование облучения нанокластерами может дать важную информацию об изменениях в дефектных структурах мишени под действием облучения. В работе расчеты проведены для мишеней с объемными сферическими порами диаметром 2 нм. Для применения методов молекулярной динамики существуют готовые программные пакеты (LAMMPS, DL\_POLY, NAMD и другие). В настоящей работе для моделирования использован пакет LAMMPS [12], установленный на гетерогенном вычислительном кластере HybriLit [13]. При моделировании в рамках молекулярной динамики важным параметром является выбор потенциала взаимодействия между атомами. Для металлов в основном используется многочастичный потенциал на основе метода “погруженного атома” – EAM-потенциал [14]:

$$E_i = F_\alpha \left( \sum_{i \neq j} \rho_\alpha(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{\alpha\beta}(r_{ij}),$$

где  $r_{ij}$  – расстояние между  $i$ -м и  $j$ -м атомами,  $\phi_{\alpha\beta}$  – функция парного потенциала,  $\rho_\alpha$  – вклад в плотность заряда электронов  $j$ -го атома в месте расположения  $i$ -го атома и  $F_\alpha$  – это функция “погружения”, которая представляет собой энергию, необходимую для помещения  $i$ -го атома типа  $\alpha$  в электрон-

ное облако. В настоящей работе такой потенциал был применен для моделирования взаимодействия атомов мишени между собой.

Для моделирования столкновения атомов при высоких энергиях был использован потенциал взаимодействия Циглера–Бирзака–Литтмарка [15]  $V(r)$ , который корректно описывает взаимодействие атомов на коротких расстояниях (менее 0.5 Å):

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2}{r} \varphi(r),$$

$$\varphi(r) = \sum_{i=1}^4 A_i \exp\left(\frac{-b_i r}{a}\right),$$

$$a = \frac{0.8854}{(Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})},$$

где  $Z_1, Z_2$  – атомные номера элементов,  $r$  – меж-атомное расстояние,  $\varphi(r)$  – функция экранирования и коэффициенты  $A_i$  и  $b_i$  приведены в [16]. Для моделирования столкновений атомов нанокластера с атомами мишени при низких энергиях (менее 1 эВ) подходят многочастичные потенциалы и их модификации для соответствующих комбинаций нанокластер–мишень [17, 18]. Визуализация полученных результатов выполнена с помощью программы OVITO [19], в которой частице соответствует цвет, приписываемый по кинетической энергии частицы (чем величина больше, тем цвет темнее).

На первом этапе выполнена подготовка образцов мишени и нанокластера, как в [20]. Моделирование проведено для мишени размерами  $5 \times 5 \times 50$  нм (количество частиц в системе  $\sim 10^5$ ) с периодическими граничными условиями по оси  $x$  и  $y$ , облучаемых нанокластерами диаметром 1.5 нм, состоящими из 141 атома. Использование периодических граничных условий означает, что в процессе облучения в мишени возникают плоские ударные волны, которые затухают медленно и проникают глубоко в мишень. В случае облучения мишени больших размеров, например  $50 \times 50 \times 50$  нм (количество частиц более  $10^7$ ), в мишени возникают сферические волны, которые затухают быстрее по сравнению с плоскими. Механизм затухания плоской волны (диссипации энергии) становится заметным на больших расстояниях в направлении  $z$  (согласно модели облучение происходит именно в этом направлении). Однако размеров мишени, использованной в настоящей работе (50 нм по оси  $z$ ), недостаточно для выявления затухания плоской волны. Чтобы не возникало движения образца под действием облучения, центр масс мишени при моделировании был фиксирован.

Поры размером 1.5 (для железной мишени) или 2 нм (для медной и никелевой мишеней), со-

гласно модели, были расположены на глубинах 12, 25 и 40 нм. Энергия атомов нанокластера меди варьировалась в диапазоне 1–100 эВ с шагом 10 эВ. При облучении структурные изменения происходят в приповерхностном слое толщиной 1–10 нм в зависимости от энергии атомов нанокластера. Воздействие на дефекты в глубине мишени могут оказать ударные волны, возникающие вследствие облучения. При взаимодействии нанокластера с мишенью возникновение ударной волны зависит от энергии, размера нанокластера и площади облучаемой мишени, т.е. в общем случае от плотности энергии, вносимой нанокластером. Следует заметить, что при низких энергиях облучения нанокластером ударная волна в мишени не образуется.

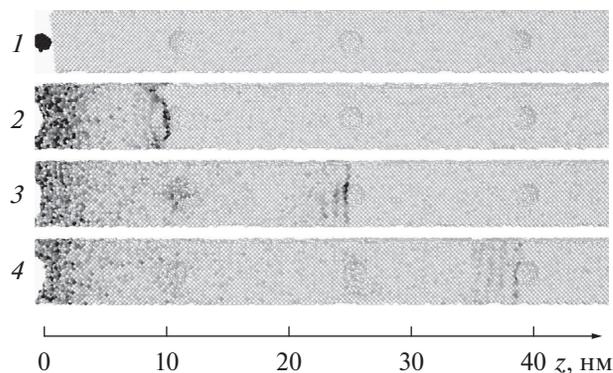
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Облучение медной мишени*

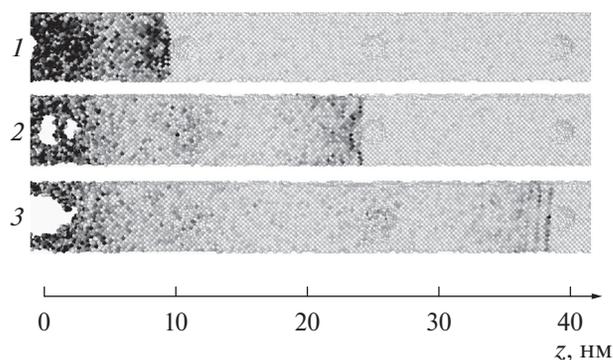
На первом этапе моделирования исследовали формирование ударной волны и скорость ее движения при различной энергии атомов нанокластера. Расчеты показали, что при энергии 5 эВ в мишени образуются ударные волны. При увеличении энергии атомов нанокластера скорость ударной волны пропорционально не растет. При взаимодействии нанокластера с мишенью происходит следующее. Сначала нанокластер проникает в мишень, теряя свою энергию. Вследствие этого возникает высоковозбужденная область (с высокой кинетической энергией атомов в приповерхностном слое), и часть атомов удаляется с поверхности мишени. Остальная часть атомов образует сначала сферическую ударную волну, которая отражается от границ мишени (из-за периодических граничных условий по оси  $x$  и  $y$ ), и постепенно образует плоскую ударную волну. При увеличении энергии атомов нанокластера его проникающая способность растет.

На рис. 1 приведены результаты, полученные при облучении медной мишени нанокластером атомов с энергией 40 эВ. В этом случае сформировавшаяся ударная волна достигала дефектов (пор) при временах 1.9, 5 и 8.1 пс. При заданных условиях начальная скорость нанокластера составляла 11020 м/с, средняя скорость ударной волны, соответственно, ~5200, 4900 и 4790 м/с. При энергии атомов нанокластера 60 эВ и выше под действием ударной волны первая пора исчезала, вторая уменьшалась в размерах в два раза. В случае облучения нанокластером с энергией атомов 100 эВ вторая пора тоже исчезала, а третья деформировалась.

Отдельный интерес представляет облучение нанокластером атомов с энергией 100 эВ в виду высокой плотности энергии облучения. На рис. 2 приведены результаты воздействия ударной волны на поры в медной мишени при облучении таким нанокластером. В этом случае сформировавшаяся удар-



**Рис. 1.** Исходный образец медной мишени в разрезе с заданными дефектами (1) и динамика ударной волны в моменты времени 1.9 (2); 5 (3) и 8.1 пс (4) при облучении нанокластером атомов с энергией 40 эВ.



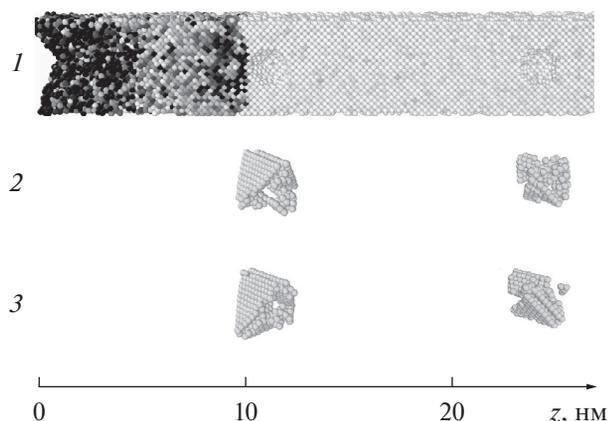
**Рис. 2.** Динамика ударной волны в медной мишени в моменты времени 1.5 (1); 4.4 (2) и 7.4 пс (3) при облучении нанокластером атомов с энергией 100 эВ.

ная волна достигает дефектов при временах 1.5, 4.4 и 7.4 пс. Начальная скорость нанокластера составляла 17424 м/с, средняя скорость ударной волны ~6660, 5570 и 5240 м/с соответственно.

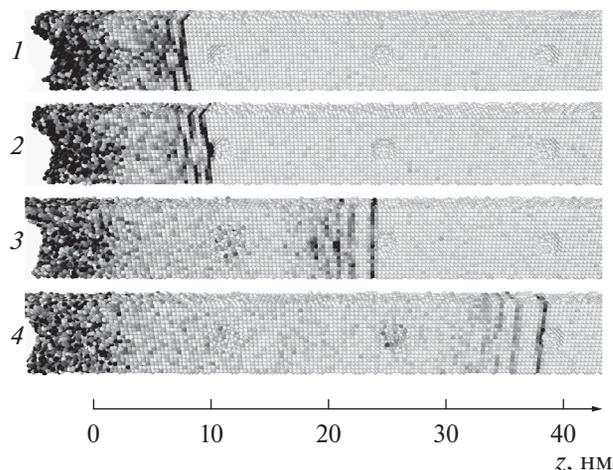
Моделирование показало, что поры заполняются атомами и вокруг пор образуется гексагональная плотноупакованная решетка. Такой результат определен с помощью программы OVITO с использованием функции “общего анализа соседей” (common neighbor analysis). Расчеты в интервале времени 10–500 пс показывают стабильность образовавшейся гексагональной плотноупакованной решетки. Эти результаты приведены на рис. 3.

### *Облучение железной и никелевой мишени*

Ударная волна в железной мишени образуется при облучении нанокластером атомов меди с энергией 7 эВ. В железной мишени размер пор уменьшен до 1.5 нм, так как на поры диаметром 2 нм даже нанокластеры атомов с энергией 100 эВ не оказа-



**Рис. 3.** Динамика ударной волны в медной мишени в момент времени 1.9 пс (1). Гексагональная плотноупакованная решетка, образованная вследствие ударной волны в окрестности пор мишени в моменты времени 10 (2) и 60 пс (3) при облучении нанокластером с энергией атомов 100 эВ.



**Рис. 4.** Динамика ударной волны в железной мишени в моменты времени 1.2 (1); 1.4 (2); 3.1 (3) и 4.9 пс (4) при облучении нанокластером меди с энергией атомов 100 эВ.

ли явного воздействия. На рис. 4 приведены результаты облучения железной мишени.

Как в случае мишени из меди, особый интерес представляет воздействие ударной волны на поры в мишени при облучении нанокластером с энергией атомов 100 эВ. В этом случае плоская ударная волна формируется в момент времени 1.2 пс на глубине 9 нм в мишени и достигает пор при временах 1.4, 3.1 и 4.9 пс. Средняя скорость сформированной ударной волны составляла ~9900, 7250 и 7100 м/с соответственно. Из-за большей твердости железа по сравнению с медью скорость ударной волны в железной мишени больше, а дефекты железной мишени более устойчивы к воздействию ударной волны.

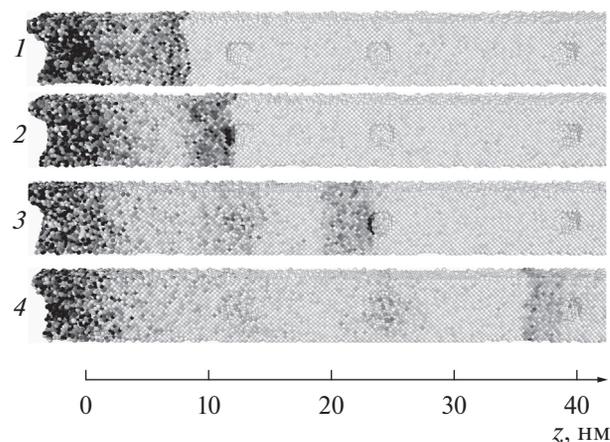
При облучении никелевой мишени ударная волна образуется при энергии атомов нанокластера 6 эВ. При энергии 40 эВ диаметр первой поры уменьшается от 2 до 1 нм, при энергии 60 эВ она исчезает. На рис. 5 приведены результаты облучения никелевой мишени нанокластером атомов с энергией 100 эВ. Скорость ударной волны в никелевой мишени при таком облучении близка к скорости ударной волны в мишени из меди, в этом случае все поры в никелевой мишени исчезают.

#### АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОБЛУЧЕНИЯ НАНОКЛАСТЕРАМИ

Для интерпретации результатов исследований облучения материалов ускоренными ионами эксперименты можно условно разделить на два типа в соответствии с энергией бомбардирующих частиц: облучение тяжелыми ионами высоких энергий (1–1000 МэВ); импульсное облучение пучками ионов низких энергий (1–500 кэВ, частота

1–50 имп./с). В обоих случаях площадь облученной поверхности составляет несколько см<sup>2</sup>.

В первом случае флюенс облучения доходит до  $10^{12}$ – $10^{15}$  см<sup>-2</sup>, энергия несколько сотен МэВ, и мишень облучается в течение одной–двух недель. Такие условия необходимы для набора соответствующего флюенса, или дозы, т.е. время облучения больше на несколько порядков по сравнению с моделированием в рамках молекулярной динамики. При облучении тяжелыми ионами высоких энергий основной механизм потери энергии в мишени – ионизационный (более 90%), т.е. энергия уходит на возбуждение электронной подсистемы с последующей передачей энергии в решетку. Через некоторое время после взаимодействия частиц с



**Рис. 5.** Динамика ударной волны в никелевой мишени в моменты времени 1.5 (1); 2.1 (2); 4.5 (3) и 7.3 пс (4) при облучении нанокластером меди с энергией атомов 100 эВ.

мишенью ( $t > 1$  пс) энергия переходит в тепловые колебания. Упругие потери энергии происходят в области остановки налетающего иона (обычно на глубине несколько мкм). Ударная волна в этом случае образуется в глубине мишени, но требует подробного исследования.

Во втором случае, при низких энергиях ионов и облучении импульсами, преобладают упругие потери энергии, и этого достаточно для образования плоских ударных волн, так как площадь облучения несколько см<sup>2</sup>. При импульсном облучении из-за неравномерного распределения частиц в некоторых областях их плотность может быть в несколько раз больше среднего в импульсе. Тогда можно утверждать, что полученные результаты условно применимы к описанию реального случая облучения объемной мишени импульсными пучками ионов.

Выяснить, насколько свойства ударных волн, описанных в настоящей работе, близки к свойствам макроскопических ударных волн (например, [21]), очень важно, и это требует подробного исследования, так как затрагивает вопрос применимости уравнений для сплошных сред (например, уравнения теплопроводности и волнового уравнения) для исследования дискретных (атомных) систем.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены результаты моделирования облучения металлических мишеней из меди, железа и никеля с заданным типом дефектов – порами – в зависимости от энергии атомов нанокластеров меди. Исследовано влияние ударных волн на поры в мишенях. Вычислены пороговые значения энергии атомов нанокластеров меди, изменяющие структуру мишеней вблизи дефектов.

При облучении меди ударная волна образуется при энергии атомов нанокластера 5 эВ; при энергии 60 эВ первая пора (на глубине 12 нм) исчезает. При облучении с энергией 100 эВ в окрестности пор образуется устойчивая ( $t \sim 10$ –500 пс) гексагональная плотноупакованная решетка.

При облучении железной мишени ударная волна образуется при энергии атомов нанокластера 7 эВ. Результаты облучения железной мишени показали устойчивость дефектов с размерами больше 1.5 нм к воздействию ударных волн при облучении нанокластером меди атомов с энергией 100 эВ, а пора размером 1.5 нм исчезает.

При облучении никелевой мишени ударная волна образуется при энергии атомов нанокластера 6 эВ; при энергии 40 эВ диаметр первой поры уменьшается в два раза, а при энергии 60 эВ она исчезает.

Моделирование показало большую устойчивость пор в железной мишени к воздействию

ударной волны по сравнению с образцами из меди и никеля.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и МОКНСМ (проекты № 20-51-44001, № 19-01-00645) и Полномочного представителя Республики Болгарии в ОИЯИ.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Канель Г.И., Фортвов В.Е., Разоренов С.В. // Успехи физических наук. 2007. Т. 177. № 8. С. 809. <https://doi.org/10.3367/UFN.0177.200708a.0809>
2. Стегайлов В.В., Янилкин А.В. // ЖЭТФ. 2007. Т. 131. № 6. С. 1064.
3. Куксин А.Ю., Стегайлов В.В., Янилкин А.В. // ФТТ. 2008. Т. 50. № 11. С. 1984.
4. Болеста А.В., Фомин В.М. // Прикладная мех. тех. физ. 2014. № 5. С. 86.
5. Batgerel B., Dimova S., Kuperova T., Puzynin I., Puzynina T., Hristov I., Hristova R., Tikhliev Z., Sharipov Z. // EPJ Web Conf. 2018. V. 173. P. 06001. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201817303005>
6. Batgerel B., Dimova S., Puzynin I., Puzynina T., Hristov I., Hristova R., Tikhliev Z., Sharipov Z. // Lecture Notes Comp. Sci. 2019. V. 11189. P. 318. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-10692-8\\_35](https://doi.org/10.1007/978-3-030-10692-8_35)
7. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия. Т. 2. М.: Советская энциклопедия, 1990. 671 с.
8. Лагарьков А.Н., Сергеев В.М. // Успехи физ. наук. 1978. Т. 125. С. 409. <https://doi.org/10.3367/UFN.0125.197807b.0409>
9. Холмуродов Х.Т., Алтайский М.В., Пузынин И.В., Дардин Т. // ЭЧАЯ. 2003. Т. 34. № 2. С. 472.
10. Пузынин И.В., Пузынина Т.П., Христов И.Г., Христова Р.Д., Тухлиев З.К., Шарипов З.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 12. С. 78. <https://doi.org/10.31857/S1028096020120249>
11. Батгэрэл Б., Пузынин И.В., Пузынина Т.П., Тухлиев З.К., Христов И.Г., Христова Р.Д., Шарипов З.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 11. С. 1546.
12. Plimpton S. // J. Comp. Phys. 1995. V. 117. P. 1. <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>
13. Гетерогенный кластер HybriLit URL: <http://hybrilit.jinr.ru/>
14. Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. № 12. P. 7983. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.7983>
15. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U., The Stopping and Range of Ions in Solids. N.Y.: Pergamon Press, 1985.

16. *Satake S., Inoue N., Taniguchi J., Shibahara M.* // J. Phys. Conf. Ser. 2008. V. 106. P. 012013. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/106/1/012013>
17. *Lee B.-J., Wirth B.D., Shim J.-H., Kwon J., Kwon S.C., Hong J.-H.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 184205. <https://doi.org/10.1103/physrevb.71.184205>
18. *Fischer F., Schmitz G., Eich S.M.* // Acta Materialia. 2019. V. 176. P. 220. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.06.027>
19. *Stukowski A.* // Modeling Simul. Mater. Sci. Eng. 2010. V. 18. P. 015012. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/8/085001>
20. *Батгэрэл Б., Дидык А.Ю., Никонов Э.Г., Пузынин И.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. Т. 10. С. 40.
21. *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений: практическое пособие. М.: Физматлит, 2008. 653 с.

## Simulation of Processes of Interaction between Copper Nanoclusters and Metal Targets with Pore-Type Defects

Z. A. Sharipov<sup>1</sup> \*, B. Batgerel<sup>3</sup>, I. V. Puzynin<sup>1</sup>,  
T. P. Puzynina<sup>1</sup>, I. G. Hristov<sup>2</sup>, R. D. Hristova<sup>2</sup>, Z. K. Tukhliev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

<sup>2</sup>Sofia University "St. Kliment Ohridski", Sofia, 1504 Bulgaria

<sup>3</sup>Mongolian State University of Science and Technology, Ulaanbaatar, 11000 Mongolia

\*e-mail: zarif@jinr.ru

Real crystals contain various defects such as pores, vacancies and dislocations. The type of defects largely determines the important properties of materials. Consequently, the change in defects under the action of irradiation changes the properties of the target. Modeling the irradiation of real samples is an important task for understanding the mechanism of structural changes in targets. In this work, the molecular dynamics method is used to study copper, iron, cobalt, and nickel samples with a given type of defects – pores – under the action of irradiation with copper atom nanoclusters with an energy of 1–100 eV. The results of numerical simulation are obtained: the threshold energy density leading to the formation of shock waves, their effect on the defect structures of the irradiated target, depending on the energy of the nanocluster atoms. The resulting structural changes in the depth of the target are studied depending on the energy of the atoms and the size of the target. The formation of a hexagonal close-packed lattice in the vicinity of pores in a copper target has been established depending on the energy of nanocluster atoms.

**Keywords:** simulation, molecular dynamics method, nanoclusters, shock wave, irradiation, defects, structural changes.

УДК 537.525:621.32.032

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОПОЛЕВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ ИЗ КАТОДА С ТОНКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЛЕНКОЙ НА ЕГО НАГРЕВ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

© 2022 г. Г. Г. Бондаренко<sup>а</sup>, \*, В. И. Кристья<sup>б</sup>, \*\*, Мьо Ти Ха<sup>б</sup>, М. Р. Фишер<sup>б</sup>, \*\*\*<sup>а</sup>Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,  
Москва, 101000 Россия<sup>б</sup>Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,  
Калужский филиал, Калуга, 248000 Россия

\*e-mail: gbondarenko@hse.ru

\*\*e-mail: kristya@bmstu.ru

\*\*\*e-mail: fishermr@bmstu.ru

Поступила в редакцию 15.12.2021 г.

После доработки 14.02.2022 г.

Принята к публикации 14.02.2022 г.

Создана и описана модель тлеющего газового разряда при наличии на катоде тонкой диэлектрической пленки, в которой учтена, наряду с ионно-электронной эмиссией с поверхности катода, также термополевая эмиссия электронов из металлической подложки катода в пленку под действием сильного электрического поля, возникающего в диэлектрике при протекании разрядного тока. Напряженность электрического поля в пленке в установившемся режиме разряда может быть найдена из условия равенства плотности разрядного тока и плотности тока термополевой электронной эмиссии из металлической подложки катода в пленку. Рассчитаны зависимости эмиссионной эффективности пленки, эффективного коэффициента ионно-электронной эмиссии катода и характеристик разряда от времени его горения. Показано, что уже при температуре катода, превышающей комнатную на несколько сотен градусов, термополевой механизм электронной эмиссии из металлической подложки в пленку может оказывать заметное влияние на эмиссионные свойства катода, плотность разрядного тока и интенсивность его нагрева в разряде.

**Ключевые слова:** тлеющий газовый разряд, диэлектрическая пленка на поверхности катода, ионно-электронная эмиссия, полевая электронная эмиссия, термополевая электронная эмиссия, температура катода, эмиссионная эффективность пленки, эффективный коэффициент электронной эмиссии катода, плотность разрядного тока, зависимость характеристик разряда от времени.

DOI: 10.31857/S1028096022080039

### ВВЕДЕНИЕ

В приборах дугового разряда, таких как осветительные лампы, после их включения происходит пробой рабочего газа в межэлектродном промежутке и зажигается тлеющий разряд, в котором основным механизмом эмиссии электронов, необходимых для поддержания разряда, является ионно-электронная эмиссия [1–4]. Через некоторое время после начала этого процесса температура катода в результате его нагрева потоком тепла, поступающего из разряда, достигает значений, при которых возможна термическая электронная эмиссия, и разряд становится дуговым.

Так как в состав электродов дуговых ламп для улучшения их эмиссионных характеристик часто включают оксиды металлов, являющихся диэлектриками [5, 6], на поверхности таких электродов

могут формироваться тонкие диэлектрические пленки. При протекании разрядного тока в результате бомбардировки катода ионами на пленке накапливается положительный заряд, что приводит к возникновению в ней сильного электрического поля, обуславливающего возникновение полевой эмиссии электронов из металлической подложки катода в пленку. Эмитированные электроны, ускоряемые электрическим полем, движутся в пленке и испытывают торможение при столкновениях с фонами [7, 8]. Достигая внешней границы пленки, они нейтрализуют поверхностный заряд, обеспечивая стационарный режим разряда. Во время разряда некоторая доля таких электронов, величина которой называется эмиссионной эффективностью пленки [9, 10], может иметь энергии, достаточные для преодоления потенциального барьера на границе пленки,

и выходить из нее в разрядный объем, увеличивая эффективный коэффициент ионно-электронной эмиссии катода [11]. В процессе нагрева катода в разряде полевая электронная эмиссия из подложки в диэлектрическую пленку должна становиться термополевой, а затем в термической [12–15]. Однако до настоящего времени влияние диэлектрической пленки на поверхности катода на его эмиссионные свойства и характеристики разряда исследовано лишь при температурах катода порядка комнатной [16–18]. В настоящей работе предложена модель, позволяющая рассчитать зависимость эмиссионных свойств катода с диэлектрической пленкой заданной толщины от его температуры в достаточно широком интервале ее изменения, и исследовано влияние термополевой электронной эмиссии на динамику нагрева катода в тлеющем разряде и характеристики разряда.

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Пусть на плоском металлическом катоде газоразрядного прибора находится тонкая диэлектрическая пленка толщиной  $H_f$ . В разряде катод бомбардируют ионы, плотность тока которых равна  $j_i$ , и с него происходит эмиссия электронов с плотностью тока  $f_{es}\gamma_i j_i$  [1, 2], где  $\gamma_i$  – коэффициент ионно-электронной эмиссии материала катода,  $f_{es}$  – доля эмитированных с катода электронов, не возвращающихся на его поверхность вследствие рассеяния на атомах рабочего газа. Это приводит к накоплению на внешней поверхности пленки положительного заряда, создающего в пленке электрическое поле с напряженностью  $E_f$ . Когда она достигает величины порядка  $10^8$ – $10^9$  В/м, начинается туннелирование электронов через потенциальный барьер на границе металл–диэлектрик [7–11, 19]. Макроскопическую плотность тока  $j_f$  термополевой электронной эмиссии из подложки электрода в зону проводимости диэлектрика, эмиссионную эффективность пленки  $\delta_f$  и плотность тока  $j_e$  электронов, выходящих из пленки в разряд, определяют выражениями [20]:

$$j_f(H_t) = \frac{4\pi e m^* s_f k_B T}{h^3} [I_1(\epsilon_l) + I_2(\epsilon_l)], \quad (1)$$

$$\delta_f = 1 - \exp\left(-\frac{H_0}{\lambda_e}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_0^n}{n! \lambda_e^n} \frac{B_n(E_f, T)}{A(E_f, T)}, \quad (2)$$

$$j_e = j_e(H_f) = \delta_f j_f(H_t), \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} A(E_f, T) &= I_1(\epsilon_l) + I_2(\epsilon_l), \\ B_n(E_f, T) &= \begin{cases} 0 & \text{при } \epsilon_{0n} < 0, \\ I_1(\epsilon_{0n}) & \text{при } 0 < \epsilon_{0n} < \epsilon_l, \\ I_1(\epsilon_l) + I_2(\epsilon_l) - I_2(\epsilon_{0n}) & \text{при } \epsilon_{0n} > \epsilon_l, \end{cases} \\ I_1(\epsilon_l) &= \int_0^{\epsilon_l} \ln\left(1 + \exp\left(-\frac{\epsilon_z - \epsilon_F}{k_B T}\right)\right) (1 + Q(\epsilon_z, E_f))^{-1} d\epsilon_z, \\ I_2(\epsilon_l) &= \int_{\epsilon_l}^{\infty} \ln\left(1 + \exp\left(-\frac{\epsilon_z - \epsilon_F}{k_B T}\right)\right) d\epsilon_z, \\ Q(\epsilon_z, E_f) &= \exp\left[\frac{8\sqrt{2}\pi}{3h} \left(\frac{k^3 e^5 (m^*)^2}{E_f}\right)^{1/4} \frac{v(y)}{y^{3/2}}\right], \\ \epsilon_l &= \epsilon_F + \phi_m - \chi_d - (ke^3 E_f / 2)^{1/2}, \\ \epsilon_{0n} &= \epsilon_F + \phi_m - (eE_f H_f - n\Delta\epsilon), \\ y &= (ke^3 E_f)^{1/2} / (\epsilon_F + \phi_m - \chi_d - \epsilon_z), \\ k &= 1/4\pi\epsilon_0\epsilon_f, \end{aligned}$$

где  $T$  – температура катода;  $H_0 = H_f - H_t$ ,  $H_t$  – длина туннелирования электронов через барьер на границе подложки с пленкой [14, 15];  $s_f$  – доля поверхности металл–диэлектрик вблизи вершин ее рельефа, с которой, вследствие усиления на них электрического поля, характеризующегося коэффициентом усиления  $\beta$ , происходит эмиссия электронов;  $v(y)$  – функция, выражаемая через эллиптические интегралы;  $\lambda_e$  и  $\Delta\epsilon$  – средняя длина пробега электрона в диэлектрической пленке между его столкновениями с фононами и теряемая при таком столкновении энергия соответственно;  $m^*$  – эффективная масса электрона в диэлектрике;  $\epsilon_F$  и  $\phi_m$  – энергия Ферми и работа выхода материала подложки соответственно;  $\chi_d$  и  $\epsilon_f$  – электронное сродство и высокочастотная диэлектрическая проницаемость материала пленки соответственно;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $h$  – постоянная Планка;  $e$  – величина заряда электрона;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная.

В результате туннелирования возрастает эффективный коэффициент ионно-электронной эмиссии катода, который равен [10]:

$$\gamma_{\text{эфф}} = (\gamma_{ie} + \delta_{fe}) / (1 - \delta_{fe}), \quad (4)$$

где  $\delta_{fe} = f_{es}\delta_f$ ,  $\gamma_{ie} = f_{es}\gamma_i$ .

Напряженность электрического поля  $E_f$  в пленке в установившемся режиме разряда может быть найдена из условия равенства плотности разрядного тока  $j = (1 + \gamma_{\text{эфф}})j_i$  и плотности тока термополевой электронной эмиссии из металлической подложки катода в пленку [17, 18]:

$$j = j_f(H_f). \quad (5)$$

Пусть ось  $z$  направлена перпендикулярно поверхности катода и плоскость  $z = 0$  совпадает с границей металл–диэлектрик. Тогда условие поддержания тлеющего разряда имеет вид [1, 2]:

$$\int_{H_f}^{d_c+H_f} \alpha(z) dz = \ln(1 + 1/\gamma_{\text{eff}}), \quad (6)$$

где  $\alpha(z) = A p \exp(-Bp/E(z))$  – ионизационный коэффициент рабочего газа;  $A$  и  $B$  – постоянные для данного рода газа;  $E(z) = 2U_c(d_c + H_f - z)/d_c^2$  – распределение напряженности электрического поля в катодном слое разряда;  $U_c$  – катодное падение напряжения;  $d_c$  – длина катодного слоя. Плотность тока  $j$  и величина  $U_c$  связаны соотношением [1, 18]:

$$j/p^2 = (1 + \gamma_{\text{eff}}) K U_c^{3/2} / (pd_c)^{5/2}, \quad (7)$$

где  $K = 4\epsilon_0(ep\lambda_c/M)^{1/2}$ ;  $p$  – давление рабочего газа;  $\lambda_c$  – длина перезарядки иона в газе;  $M$  – масса иона.

Для стабилизации горения разряда в его цепь последовательно включено балластное сопротивление  $R$  [1, 2], поэтому разрядный ток определяют из уравнения

$$U_c + E_f H_f + RSj = U_0, \quad (8)$$

где  $U_0$  – межэлектродное напряжение;  $S$  – площадь части поверхности катода, занятой разрядом.

Если размеры катода достаточно малы и разряд заполняет всю его поверхность, а температура  $T$  во всем его объеме  $V$  одинакова, то уравнение теплового баланса катода, определяющее зависимость  $T$  от времени  $t$ , имеет вид [21]:

$$cV\rho \frac{dT}{dt} = j_i S \left[ 2U_c \frac{\lambda_c}{d_c} + U_i - (1 + \gamma_i) \varphi_c \right] - \vartheta \sigma T^4 S \quad (9)$$

при условии  $T(0) = T_0$ ; где  $U_i$  – потенциал ионизации атома газа;  $c$ ,  $\rho$  и  $\vartheta$  – теплоемкость, плотность и излучательная способность материала катода соответственно;  $\sigma$  – постоянная Стефана–Больцмана.

Соотношения (1)–(9) описывают характеристики катодного слоя тлеющего разряда при наличии на поверхности катода тонкой диэлектрической пленки и позволяют оценить влияние термополевой электронной эмиссии на динамику его разогрева в разряде.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

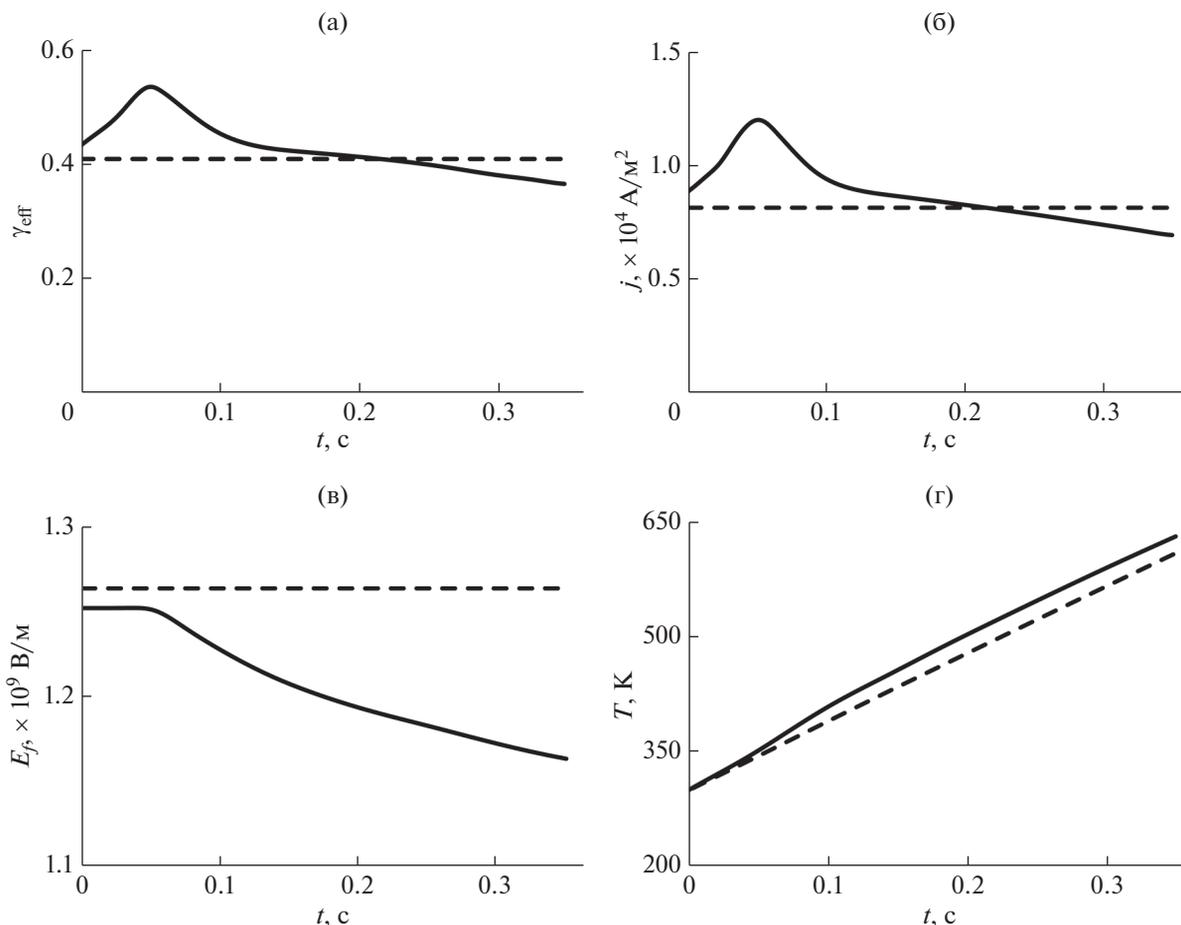
Вычисления проводили для разряда в аргоне при  $p = 2660$  Па,  $T_0 = 300$  К,  $U_0 = 200$  В,  $R = 84$  Ом,  $\gamma_i = 0.1$  с цилиндрическим вольфрамовым катодом

диаметром 2.8 мм и длиной 3.5 мм с диэлектрической пленкой оксида алюминия на поверхности. Такой выбор обусловлен тем, что для оксида алюминия известны значения необходимых для расчетов параметров [9, 11, 18]:  $\varphi_m = 4.5$  эВ,  $\chi_d = 2$  эВ,  $\epsilon_f = 3$ ,  $\lambda_e = \lambda_{e0}(E_{f0}/E_f)^q$ ,  $\lambda_{e0} = 0.3$  нм,  $E_{f0} = 5 \times 10^8$  В/м,  $q = 0.65$ ,  $\Delta\epsilon = 0.125$  эВ,  $m^* = m$ ,  $m$  – масса электрона в вакууме. Использовали значения коэффициентов  $\beta = 3.8$  и  $s_f = 10^{-3}$ , найденные в работах [11, 22], а также аналитические аппроксимации интегралов  $I_1(\epsilon_1)$ ,  $I_2(\epsilon_2)$  и функции  $v(y)$ , предложенные в работах [23, 24]. Толщину  $H_f$  диэлектрической пленки считали равной 5 нм, поскольку, как показано в [25], в разряде не происходит пробой таких тонких пленок, обусловленный образованием в них электронных лавин.

Зависимости эффективного коэффициента ионно-электронной эмиссии катода  $\gamma_{\text{eff}}$ , плотности разрядного тока  $j$ , напряженности электрического поля в пленке  $E_f$  и температуры катода  $T$  от времени горения разряда, найденные с использованием моделей термополевой и полевой электронной эмиссии из подложки катода в пленку [18, 20], приведены на рис. 1 сплошными и штриховыми линиями соответственно.

В модели термополевой эмиссии учтено, что часть электронов в металлической подложке катода имеет энергии, превосходящие уровень Ферми металла, и, следовательно, большую вероятность туннелирования через потенциальный барьер в зону проводимости диэлектрика. Поэтому при ее использовании на этапе разогрева катода до температуры порядка 500 К вследствие увеличения эмиссионной эффективности пленки  $\delta_f$  и эффективного коэффициента ионно-электронной эмиссии катода  $\gamma_{\text{eff}}$  увеличивается плотность разрядного тока  $j$ . В результате, заметно возрастает интенсивность нагрева катода. Однако при дальнейшем повышении температуры катода из-за увеличения роли термополевого механизма электронной эмиссии происходит снижение напряженности электрического поля  $E_f$ , обеспечивающей необходимую плотность эмиссионного тока из подложки в пленку. Следствием этого является уменьшение  $\delta_f$  [16], а также  $\gamma_{\text{eff}}$  и  $j$ , что обуславливает некоторое замедление нагрева катода.

Таким образом, термополевой механизм электронной эмиссии может заметно влиять на динамику процессов, протекающих у поверхности катода с тонкой диэлектрической пленкой в газовом разряде, уже при его температуре, превосходящей комнатную на несколько сотен градусов. Поэтому его необходимо учитывать при моделировании тепловых процессов в разрядах с такими катодами.



**Рис. 1.** Зависимости от времени коэффициента ионно-электронной эмиссии катода (а), плотности разрядного тока (б), напряженности электрического поля в диэлектрической пленке (в) и температуры катода (г), рассчитанные в рамках моделей термополевой (сплошные линии) и полевой (штриховые линии) электронной эмиссии из подложки катода в пленку.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе создана и описана модель тлеющего газового разряда при наличии на катоде тонкой диэлектрической пленки заданной толщины. В ней, наряду с ионно-электронной эмиссией с поверхности катода, принята во внимание термополевая эмиссия электронов из металлической подложки катода в пленку под действием сильного электрического поля, создаваемого в пленке положительными зарядами, накапливающимися на ней при разряде. Рассчитаны зависимости характеристик разряда от времени. Показано, что уже при температуре катода, превышающей комнатную на несколько сотен градусов, термополевой механизм электронной эмиссии из металлической подложки катода в пленку может обуславливать заметное улучшение его эмиссионных свойств, возрастание плотности разрядного тока и увеличение интенсивности нагрева катода в разряде. Поэтому такой механизм необходимо учитывать при моделировании характеристик тлеющего

разряда в случае наличия на катоде диэлектрических пленок.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Научно-исследовательского университета “Высшая школа экономики”.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. Долгопрудный: Интеллект, 2009. 736 с.
2. Кудрявцев А.А., Смирнов А.С., Цендин Л.Д. Физика тлеющего разряда. С.-Пб.: Лань, 2010. 512 с.
3. Schwieger J., Baumann B., Wolff M., Manders F., Suijker J. // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. V. 655. 012045. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/655/1/012045>

4. *Langer R., Garner R., Paul I., Horn S., Tidecks R.* // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2016. V. 76. № 1. 10802. <https://doi.org/10.1051/epjap/2016160277>
5. *Riedel M., Dusterhöft H., Nagel F.* // Vacuum. 2001. V. 61. P. 169. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(01\)00112-9](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(01)00112-9)
6. *Bondarenko G.G., Fisher M.R., Kristya V.I., Prassitski V.V.* // Vacuum. 2004. V. 73. P. 155. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2003.12.004>
7. *Savoie E.D., Anderson D.E.* // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. № 8. P. 3245. <https://doi.org/10.1063/1.1710096>
8. *Kusunoki T., Sagawa M., Suzuki M., Ishizaka A., Tsuji K.* // IEEE Trans. ED. 2002. V. 49. № 6. P. 1059. <https://doi.org/10.1109/TED.2002.1003743>
9. *Suzuki M., Sagawa M., Kusunoki T., Nishimura E., Ikeda M., Tsuji K.* // IEEE Trans. ED. 2012. V. 59. № 8. P. 2256. <https://doi.org/10.1109/TED.2012.2197625>
10. *Bondarenko G.G., Fisher M.R., Kristya V.I.* // Vacuum. 2016. V. 129. P. 188. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.01.008>
11. *Bondarenko G.G., Kristya V.I., Savichkin D.O.* // Vacuum. 2018. V. 149. P. 114. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.12.028>
12. *Murphy E.L., Good R.H.* // Phys. Rev. 1956. V. 102. № 6. P. 1464. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.102.1464>
13. *Modinos A.* Field, Thermionic, and Secondary Electron Emission Spectroscopy. New York: Springer Science, 1984. 376 p.
14. *Jensen K.L.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. № 2. P. 024911. <https://doi.org/10.1063/1.2752122>
15. *Jensen K.L.* // J. Appl. Phys. 2019. V. 126. № 6. P. 065302. <https://doi.org/10.1063/1.5109676>
16. *Бондаренко Г.Г., Фишер М.Р., Мьо Ти Ха, Кристья В.И.* // Изв. вузов. Физика. 2019. Т. 62. № 1. С. 72.
17. *Кристья В.И., Мьо Ти Ха* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 5. С. 63. <https://doi.org/10.31857/S1028096020030103>
18. *Кристья В.И., Мьо Ти Ха, Фишер М.Р.* // Известия РАН. Серия физическая. 2020. Т. 84. № 6. С. 846. <https://doi.org/10.31857/S0367676520060149>
19. *Егоров Н.В., Шешин Е.П.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 3. С. 5. <https://doi.org/10.7868/S0207352817030088>
20. *Бондаренко Г.Г., Кристья В.И., Мьо Ти Ха, Фишер М.Р.* // Радиационная физика твердого тела: Труды XXX международной конференции. Севастополь: ФГБНУ “НИИ ПМТ”, 2020. С. 285.
21. *Кристья В.И., Йе Хаунг Тун* // Известия РАН. Серия физическая. 2014. Т. 78. № 6. С. 752. <https://doi.org/10.7868/S0367676514060179>
22. *Крютченко О.Н., Маннанов А.Ф., Носов А.А., Степанов В.А., Чиркин М.В.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1994. № 6. С. 93.
23. *Benilov M.S., Benilova L.G.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. № 6. P. 063307. <https://doi.org/10.1063/1.4818325>
24. *Forbes R.G.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. № 11. P. 113122. <https://doi.org/10.1063/1.2354582>
25. *Зыкова Е.В., Кучеренко Е.Т., Айвазов В.Я.* // Радиотехника и электроника. 1979. Т. 24. № 7. С. 1464.

## Modeling of Influence of Thermal-Field Electron Emission from the Cathode with a Thin Insulating Film on Its Heating in Glow Discharge

G. G. Bondarenko<sup>1, \*</sup>, V. I. Kristya<sup>2, \*\*, \*\*\*</sup>, Myo Thi Ha<sup>2</sup>, M. R. Fisher<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000 Russia

<sup>2</sup>Bauman Moscow State Technical University, Kaluga Branch, Kaluga, 248000 Russia

\*e-mail: [gbondarenko@hse.ru](mailto:gbondarenko@hse.ru)

\*\*e-mail: [kristya@bmstu-kaluga.ru](mailto:kristya@bmstu-kaluga.ru)

\*\*\*e-mail: [v.kristya@gmail.com](mailto:v.kristya@gmail.com)

A model of glow gas discharge in the presence of a thin insulating film on the cathode is formulated. It takes into account, along with the ion-induced secondary electron emission from the cathode surface, also the thermal-field emission of electrons from the cathode metal substrate into the film under the strong electric field generated in the insulator when the current flows in the discharge. The electric field strength in the film in the steady-state discharge mode is determined from the condition of equality of the discharge current density and the current density of thermal-field electron emission from the cathode metal substrate into the film. Dependences of the film emission efficiency, the cathode effective ion-electron emission yield and the discharge characteristics on its burning time are calculated. It is shown that already at the cathode temperature exceeding the room one by several hundred degrees, the thermal-field mechanism of electron emission from the metal substrate into the film can have a noticeable influence on emission properties of the cathode, the discharge current density and the intensity of its heating in the discharge.

**Keywords:** glow gas discharge, insulating film on cathode surface, ion-electron emission, field electron emission, thermal-field electron emission, cathode temperature, film emission efficiency, cathode effective electron emission yield, discharge current density, time dependence of discharge characteristics.

УДК 538.91

## ЗАРОЖДЕНИЕ И КОАЛЕСЦЕНЦИЯ ИЗОТРОПНЫХ КАПЕЛЬ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ. РОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ

© 2022 г. П. В. Долганов<sup>а, \*</sup>, А. С. Зверев<sup>а</sup>, Н. А. Спириденко<sup>а</sup>,  
К. Д. Бакланова<sup>а, b</sup>, В. К. Долганов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
Черноголовка, 142432 Россия

<sup>б</sup>Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики,  
Москва, 101000 Россия

\*e-mail: pauldol@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 12.12.2021 г.

После доработки 14.02.2022 г.

Принята к публикации 14.02.2022 г.

Исследуется влияние поверхности на поведение нематической и изотропной фазы в плоских жидкокристаллических ячейках в двухфазной области при переходе нематик–изотропная жидкость. На первом этапе перехода происходит зарождение и рост трехмерных капель. В дальнейшем доминирует квазидвумерная коалесценция. Исследована зависимость числа капель от времени и трансформация распределения капель по размерам в двухфазной области. Изучается динамика коалесценции при определяющем влиянии поверхности ячеек. Из измерений формы капель на конечном этапе коалесценции оценена энергия межфазной границы нематик–изотропная жидкость.

**Ключевые слова:** жидкие кристаллы, поверхностное натяжение, фазовые переходы, коалесценция, ориентационное упорядочение.

**DOI:** 10.31857/S1028096022080052

### ВВЕДЕНИЕ

Жидкие кристаллы по структуре и вязкоупругим характеристикам промежуточны между твердым телом и жидкостью [1, 2]. Оптические исследования жидких кристаллов занимают доминирующее положение среди многообразия методов исследования жидких кристаллов. Типичные текстуры и оптические свойства позволяют отождествлять и характеризовать различные жидкокристаллические фазы. Особое место в исследованиях жидких кристаллов занимают нематические жидкие кристаллы, широко используемые в фундаментальных исследованиях, в различных приложениях, в том числе в электрооптических системах отображения информации. Нематические жидкие кристаллы образованы вытянутыми молекулами, длинные оси которых преимущественно ориентированы в одном направлении, называемом нематическим директором или *n*-директором. Фазовый переход изотропная жидкость – нематик является слабым фазовым переходом первого рода, при котором параметр порядка скачкообразно изменяется от нулевого значения до величины 0.3–0.4.

Характеристики фазового перехода между жидким кристаллом и изотропной жидкостью, кинетика образования и роста доменов активно изучаются оптическими методами [2–8]. Исследования, как правило, проводятся с использованием плоских ячеек, состоящих из двух параллельных стеклянных пластин с поперечными размерами порядка сантиметра и зазором от нескольких до нескольких десятков микрометров. Отличительной чертой сложных органических материалов является наличие двухфазной области при переходе изотропная жидкость – нематик. Двухфазная область часто наблюдается даже у так называемых “чистых” однокомпонентных нематиков [3, 9]. Однако многие нематики, используемые в фундаментальных исследованиях и тем более в приложениях, являются смесью нескольких жидкокристаллических веществ, что позволяет существенно расширить температурную область существования жидкокристаллической фазы и получить необходимые оптические, вязкоупругие, электрооптические характеристики. В таких смесях двухфазная область может достигать нескольких градусов. До настоящего времени совместное влияние ограниченных разме-

ров оптических кювет, поверхности кювет и наличия двухфазной области на образование зародышей новой фазы, кинетику фазовых переходов, коалесценции изучены недостаточно полно. Кинетика зарождения и роста частиц в жидкой среде играет существенную роль в образовании упорядоченных структур из коллоидных частиц [10–12]. Понимание особенностей этих процессов в образцах ограниченных размеров существенно как с фундаментальной точки зрения, так и для приложений. В настоящей работе исследовано влияние ограниченных размеров и поверхностей кювет на фазовый переход нематический жидкий кристалл–изотропная жидкость.

### МЕТОДИКА

Исследования проведены с использованием нематического жидкого кристалла E7 (Synthon Chemicals, Германия), являющегося смесью нескольких индивидуальных жидкокристаллических веществ. Ширина двухфазной области между изотропной жидкостью и нематиком в исследованных образцах составляла около  $2.2^{\circ}\text{C}$  от  $T_1 = 56.6^{\circ}\text{C}$  до  $T_2 = 58.8^{\circ}\text{C}$ . Вещество в изотропной фазе с использованием капиллярных сил вводилось в зазор плоской жидкокристаллической ячейки. Толщина зазора ячейки  $h$  была от 5 мкм до 50 мкм. На внутренние поверхности стеклянных пластин ячейки нанесена полимерная пленка, натертая в одном направлении для получения планарной (параллельной плоскости кювет) ориентации  $\mathbf{n}$ -директора [13]. Ориентация молекул поверхностью существенна при оптических исследованиях как нематических, так и других типов жидких кристаллов, в частности, смектических и холестерических [8, 9, 13–18]. Измерения в проходящем свете проводились с использованием оптического микроскопа Olympus BX51, оборудованного видеокамерой. Частота съемки варьировалась от 400 до 40 кадров в секунду. Для получения интерференционной картины измерения проводились при скрещенных поляризаторе  $P$  и анализаторе  $A$  в белом и монохроматическом ( $\lambda = 545$  нм) свете. Нематический  $\mathbf{n}$ -директор был направлен под углом  $45^{\circ}$  к поляризаторам. Ячейка с жидкокристаллическим веществом помещалась в термостатирующее устройство Linkam LTS120. Измерения проводились с использованием нескольких режимов охлаждения и нагрева образца, в частности, при медленном нагреве с постоянной скоростью от  $0.05^{\circ}/\text{мин}$  до  $0.3^{\circ}/\text{мин}$ , при быстром нагреве (со скоростью  $20^{\circ}/\text{мин}$ ) до фиксированных температур в двухфазной области и последующей выдержке при этих температурах. Характеристики большого числа капель (не-

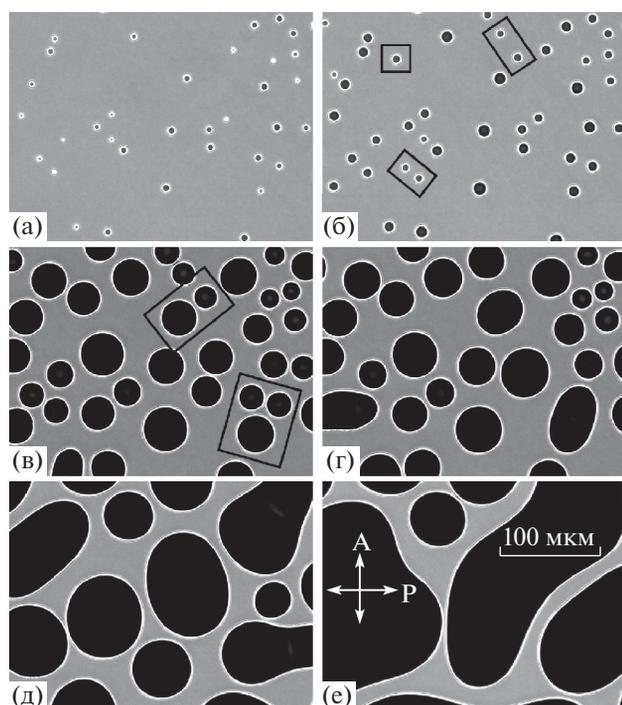
сколько сотен) получались путем анализа изображений с использованием программы ImageJ [19].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана эволюция изотропных капель в нематике при непрерывном нагреве вещества в двухфазной области. Зарождение капель начинается вблизи  $T_1 = 56.6^{\circ}\text{C}$ . В скрещенных поляризаторах изотропные участки выглядят темными. При нагревании происходит изменение количества капель и их размера. На начальном этапе (рис. 1а, 1б) доминирует процесс зарождения капель и их роста, связанный с переходом нематик–изотропная жидкость. Прямоугольниками на рис. 1б отмечены капли, зародившиеся в образце при нагреве от момента, соответствующего рис. 1а. При дальнейшем нагреве зарождение новых капель замедляется. Переход происходит за счет роста существующих капель и их слияния (рис. 1в, 1г). На рис. 1в отмечены группы из двух капель (в центре сверху на рис. 1в) и трех капель (справа внизу на рис. 1в), которые сливаются, образуя одну каплю (рис. 1г). В результате коалесценции число капель уменьшается. На заключительном этапе (рис. 1д, 1е) большие участки изотропной фазы соединяются, образуя связные области. Остаются прослойки и островки нематической фазы, которые при дальнейшем нагреве исчезают. Далее мы подробно рассмотрим эволюцию капель изотропной фазы на различных этапах перехода (рост после зарождения и коалесценция).

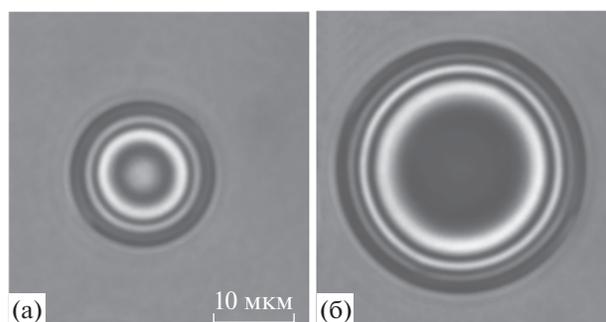
Изображение капель в поляризованном монохроматическом свете (рис. 2) позволяет качественно описать форму капель. Темные и светлые окружности связаны с интерференцией света, проходящего через слой нематической фазы. Переход от светлой к темной полосе соответствует изменению толщины слоя нематика  $\Delta h_N = \lambda/2\Delta n$  [20]. В каплях, поперечный размер которых больше толщины ячейки (рис. 2б), центральная область темная, что соответствует изотропной фазе на всей толщине образца. Интерференционные полосы в каплях больших размеров сгущаются к границе с нематиком. Это значит, что граница капли с нематиком выпуклая и нематик смачивает поверхность ячейки.

Зависимость диаметра капли  $2R$  от времени при постоянном медленном нагреве приведена на рис. 3. Резкий рост размера после зарождения сменяется более медленным ростом на следующем этапе. Обнаружено, что зависимость  $2R(t)$  на различных этапах может быть описана степенными функциями. На начальном этапе, когда диаметр капли меньше толщины ячейки,  $2R(t)$  опи-



**Рис. 1.** Переход жидкокристаллической фазы в изотропную при нагреве с постоянной скоростью. Зарождение и рост капель изотропной жидкости в нематическом окружении (а, б). Прямоугольниками на (б) отмечены новые зародившиеся капли. Рост и коалесценция капель изотропной фазы (в, г). Группы капель, отмеченные прямоугольниками на (в), соединяются. Рост и объединение больших участков изотропной фазы (д, е). Скорость нагрева  $0.3^\circ/\text{мин}$ . Толщина образца  $6\ \mu\text{м}$ .

сывается корневой зависимостью  $\sim(t - t_0)^{1/2}$ , где  $t_0$  — время зарождения капли (кривая на рис. 3а). На вставках на рис. 3а схематически изображена капля в ячейке, когда диаметр капли меньше толщины ячейки (начальный этап роста) и когда поперечный размер капли больше толщины ячейки (следующий этап). На рис. 3б приведены зависимости диаметра от времени на начальном этапе в двойном логарифмическом масштабе для двух капель. Скорость нагрева для капли (2) была выше, чем для капли (1). Наклон прямой линии на рис. 3б соответствует степенной зависимости с показателем  $1/2$ . Можно видеть, что динамика роста на начальном этапе хорошо описывается этой зависимостью. Когда размер капли достигает величины, примерно равной толщине ячейки (горизонтальная пунктирная линия на рис. 3) зависимость диаметра от времени становится приблизительно линейной. Степенная зависимость диаметра от времени с показателем степени  $1/2$  согласуется с теорией [21]. Изменение вида зависимости  $2R(t)$  на более позднем этапе связано с поверхностью, с изменением геометрии капли

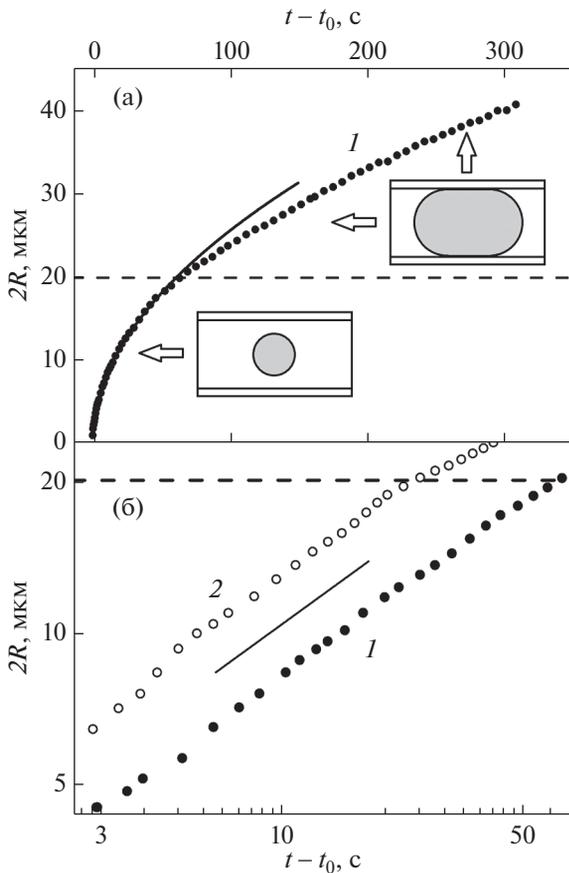


**Рис. 2.** Фотографии капель изотропной жидкости в нематическом окружении. Диаметр капли меньше толщины ячейки (а); диаметр капли больше толщины ячейки (б). Фотографии сделаны в скрещенных поляризаторах в монохроматическом свете ( $\lambda = 545\ \text{нм}$ ). Центральная темная область в центре капли на фото (б) соответствует изотропной фазе на всей толщине ячейки. Толщина образца  $20\ \mu\text{м}$ .

(см. вставки на рис. 3а). Капля малых размеров шарообразная и ее рост происходит как у трехмерного зародыша. После того как размер капли достигает толщины ячейки, рост происходит только в плоскости образца.

Проведены исследования динамики зарождения и эволюции капель при нагреве образца до постоянной температуры внутри двухфазной области. На рис. 4 приведена зависимость числа капель от времени при быстром нагреве до  $T - T_1 = 0.7^\circ\text{C}$  (1) и  $T - T_1 = 1.5^\circ\text{C}$  (2). На начальном этапе происходит резкий рост числа капель. Максимальное число капель при сильном перегреве относительно  $T_1$  существенно больше, чем при меньшем перегреве (рис. 4). В дальнейшем число капель уменьшается за счет их коалесценции. Скорость уменьшения числа капель при  $T - T_1 = 1.5^\circ\text{C}$ , как и скорость роста, существенно больше, чем при  $T - T_1 = 0.7^\circ\text{C}$ . На конечном этапе число и размер капель также отличаются. При  $T - T_1 = 1.5^\circ\text{C}$  подавляющее большинство изотропных капель сливаются друг с другом за время  $< 20\ \text{с}$ . Образец разбивается на несколько больших участков нематической и изотропной фазы. При  $T - T_1 = 0.7^\circ\text{C}$  в образце остается большое число отдельных капель изотропной фазы.

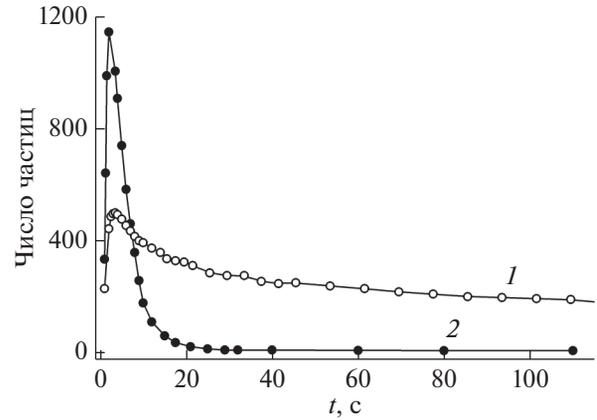
На рис. 5 представлено распределение капель по размерам в различные моменты времени. В момент, соответствующий максимуму числа частиц (рис. 5а) функция распределения узкая с максимумом в области малых радиусов. В дальнейшем коалесценция капель приводит к уменьшению их числа и к увеличению среднего размера (рис. 5б, 5в). Трансформация распределения капель по размерам качественно согласуется с результатами измерений при распаде смеси жидких



**Рис. 3.** Зависимость диаметра капли изотропной жидкости от времени,  $t_0$  — момент зарождения капли (а). Скорость нагрева  $0.1^\circ/\text{мин}$ , толщина образца  $20\ \mu\text{м}$ . Кривая на рис. 3а — степенная зависимость  $2R \sim (t - t_0)^{1/2}$ . На вставках представлено схематическое изображение капли в ячейке, когда размер капли меньше толщины ячейки и когда размер капли в плоскости ячейки больше ее толщины. На рисунке (б) приведены данные на начальном этапе в двойном логарифмическом масштабе; 1 — скорость нагрева  $0.1^\circ/\text{мин}$ , 2 — скорость нагрева  $0.3^\circ/\text{мин}$ . Линия на б — степенная зависимость с показателем степени  $1/2$ .

кристалл—изотропная жидкость на две фракции [22] и при переходе изотропная жидкость—нематик в полимерном жидком кристалле [7]. Трансформация числа частиц и распределения по размерам (рис. 5) отражает общие закономерности поведения сложных систем в двухфазной области.

В отличие от коалесценции в свободно подвешенных пленках [23–26], в тонких ячейках на динамику коалесценции существенное влияние могут оказывать поверхности ячеек. Нами исследована релаксация эллипсоидных в плоскости ячейки капель к круглой форме на финальном этапе коалесценции. Исследования проведены при медленном нагреве ( $\leq 0.1^\circ/\text{мин}$ ) при небольшом числе частиц в образце, чтобы исключить влияние соседних частиц на динамику коалес-

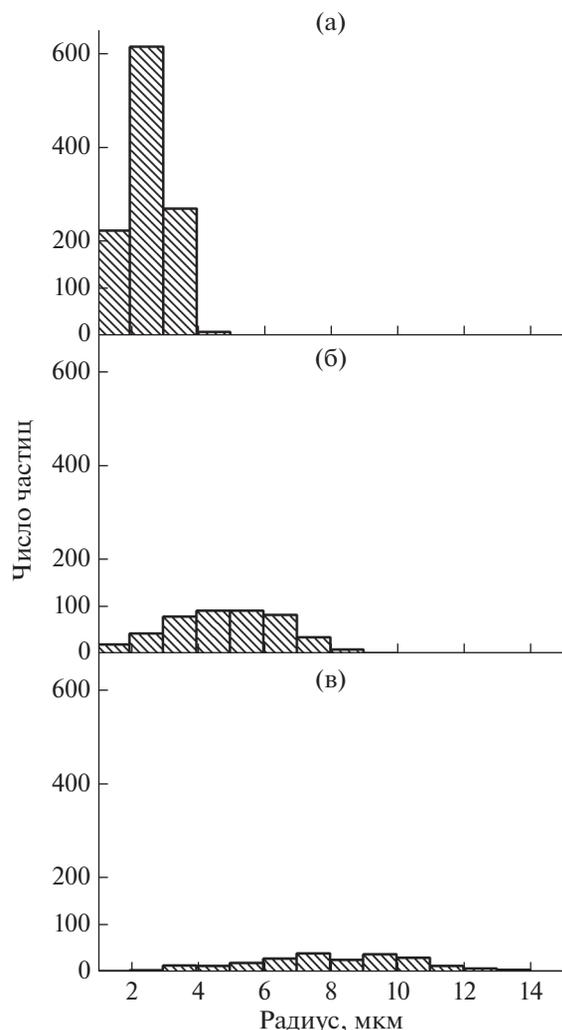


**Рис. 4.** Зависимость от времени числа частиц изотропной фазы после быстрого нагрева образца до температуры  $T$ , лежащей внутри двухфазной области. Полые символы (1):  $T = 57.3^\circ\text{C}$  ( $T - T_1 = 0.7^\circ\text{C}$ ), заполненные символы (2):  $T = 58.1^\circ\text{C}$  ( $T - T_1 = 1.5^\circ\text{C}$ ). Толщина образца  $6\ \mu\text{м}$ .

ценции. Отличие формы капли от круглой может быть описано фактором асимметрии (dissymmetry factor)  $D_f = (L - W)/W$ , где  $L$  и  $W$  — длина и ширина эллипсоидной капли. В численных расчетах [27] показано, что на конечном этапе релаксации  $D_f$  должно уменьшаться экспоненциально:

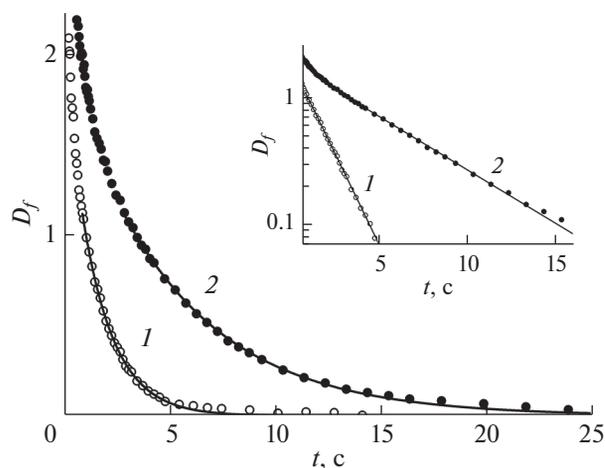
$$D_f = D_0 \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

характерное время релаксации  $\tau = R_f^3 \eta / \alpha \gamma h^2$  [27]. В этом выражении  $R_f$  — конечный радиус капли,  $\eta$  — эффективная динамическая вязкость,  $\eta = \eta_1 + \eta_2$ , где  $\eta_1$  и  $\eta_2$  — вязкости среды внутри и снаружи капли (нематика и изотропной жидкости),  $\gamma$  — энергия границы раздела нематик — изотропная жидкость,  $\alpha$  — численный коэффициент, слабо зависящий от отношения  $R_f/h$ . Для  $R_f/h \approx 4$  величина  $\alpha \approx 0.38$  [9]. Нами были проведены измерения формы капель в процессе релаксации в широком интервале размеров капель. На рис. 6 приведены экспериментальные зависимости  $D_f(t)$  для двух капель различного размера. Кривые — подгонка экспериментальных данных выражением (1). На вставке рис. 6 приведены данные для  $D_f(t)$  в логарифмическом масштабе. Можно видеть, что  $D_f(t)$  хорошо описывается экспоненциальной зависимостью в диапазоне  $1 > D_f(t) > 0.1$ . Экспоненциальный характер релаксации согласуется с наблюдаемым в других системах [28, 29]. Время релаксации  $\tau$  существенно увеличивается с увеличением размера капель. Измерения релаксации, проведенные в ячейках различных толщин, дают качественно согласующиеся результаты для капель, размер которых существенно (в несколько раз) больше толщины ячейки. Возрастание



**Рис. 5.** Распределение числа частиц изотропной фазы по размерам в различные моменты времени после нагрева образца до температуры, лежащей внутри двухфазной области  $T - T_1 = 1.5^\circ\text{C}$ . а – 2 с после начала зарождения капель, б – 7 с, в – 9 с. Толщина образца 6 мкм.

времени релаксации с уменьшением толщины ячейки связано с влиянием поверхностей ячейки. Определенные из зависимости  $D_f(t)$  времена  $\tau$  позволяют оценить величину отношения параметров  $\eta/\gamma \sim 2.2 \times 10^3$  с/м. Принимая значение эффективной вязкости при высокой температуре равным  $\eta \sim 4.5 \times 10^{-2}$  Па · с [30], получим для энергии границы раздела нематик – изотропная жидкость  $\gamma \sim 2 \times 10^{-5}$  Н/м. Это на три порядка меньше типичных значений поверхностной энергии  $\gamma_0$  жидкостей на границе с воздухом (для воды при  $T = 20^\circ\text{C}$   $\gamma_0 = 7.2 \times 10^{-2}$  Н/м, для бензола  $\gamma_0 = 2.9 \times 10^{-2}$  Н/м [31]). Малое значение поверхностной энергии  $\gamma$  согласуется с экспериментальными результатами для однокомпонентных жидких кристаллов [9, 32].



**Рис. 6.** Степень асимметрии  $D_f$  в зависимости от времени для двух капель изотропной фазы в нематике. Кривые – подгонка экспериментальных данных в диапазоне  $D_f < 1$  формулой (1). На вставке представлена зависимость  $D_f(t)$  в логарифмическом масштабе. Конечный радиус капель 20.2 (1) и 33.7 мкм (2). Характерные времена релаксации, определенные из подгонки, 1.51 (1) и 5.14 с (2). Толщина образца 6 мкм.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы особенности фазового перехода нематик–изотропная жидкость в плоских ячейках, поведение образцов в двухфазной области. Изучены явления, происходящие на различных этапах фазового перехода, динамика роста и коалесценции капель изотропной жидкости. Показано, что поверхность существенно влияет на динамику процессов. Проведена оценка энергии границы раздела нематик–изотропная жидкость.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-12-00108).

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de Жен П.-Ж.* Физика жидких кристаллов, пер. с англ., М.: Мир, 1977. 400 с.
2. *Блинов Л.М.* Жидкие кристаллы. Структура и свойства. М.: Либроком, 2013. 480 с.
3. *Diekmann K., Schumacher M., Stegemeyer H.* // *Liq. Cryst.* 1993. V. 25. P. 349. <https://doi.org/10.1080/026782998206146>
4. *Demikhov E., Stegemeyer H., Blümel Th.* // *Phys. Rev. E.* 1994. V. 49. P. R4787. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.49.R4787>
5. *Dierking I.* // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 10642. <https://doi.org/10.1021/jp002337t>

6. Chan H.K., Dierking I. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 13382. <https://doi.org/10.1021/jp074613a>
7. Kostromin S., Bronnikov S., Perju E., Cozan V. // J. Macromol. Sci. Part B: Physics. 2012. V. 51. P. 2105. <https://doi.org/10.1080/00222348.2012.661679>
8. Loudet J.-C. // Liq. Cryst. Today. 2005. V. 14. P. 1–14. <https://doi.org/10.1080/14625180500137803>
9. Oswald P., Poy G. // Phys. Rev. E. 2015. V. 92. P. 062512. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.062512>
10. Pieranski P. // Contemporary Phys. 1983. V. 24. P. 25. <https://doi.org/10.1080/00107518308227471>
11. Masalov V.M., Aldushin K.A., Dolganov P.V., Emel'chenko G.A. // Phys. Low-Dim. Struct. 2001. V. 5/6. P. 45.
12. Smalyukh I.I., Chernyshuk S., Lev B.I., Nych A.B., Ognysta U., Nazarenko V.G., Lavrentovich O.D. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 117807. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.117801>
13. де Жё В. Физические свойства жидкокристаллических веществ, пер. с англ., М.: Мир, 1982. 152 с.
14. Clark N.A., Lagerwall S.T. // Appl. Phys. Lett. 1980. V. 36. P. 899. <https://doi.org/10.1063/1.91359>
15. Demikhov E., Stegemeyer H., Tsukruk V. // Phys. Rev. A. 1992. V. 46. P. 4879. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.46.4879>
16. Dolganov P.V., Ksyonz G.S., Dmitrienko V.E., Dolganov V.K. // Phys. Rev. E. 2013. V. 87. P. 032506. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.87.032506>
17. Dolganov P.V., Phys. Rev. E. 2015. V. 91. P. 042509. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.91.042509>
18. Долганов П.В., Бакланова К.Д., Долганов В.К. // Поверхность. 2021. № 8. С. 57. <https://doi.org/10.31857/S1028096021080033>
19. Schindelin J., Arganda-Carreras I., Frise E. et al. // Nature Methods. 2012. V. 9. P. 676. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2019>
20. Клеман М., Лаврентович О.Д. Основы физики частично упорядоченных сред, пер. с англ., М.: Физматлит, 2007. 680 с.
21. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Физматлит, 2002. 470 с.
22. Patel M., Radhakrishnan A.N.P., Bescher L., Hunter-Sellars E., Schmidt-Hansberg B., Amstad E., Ibsen S., Guldin S. // Soft Matter. 2021. V. 17. P. 947. <https://doi.org/10.1039/D0SM01742F>
23. Shuravin N.S., Dolganov P.V., Dolganov V.K. // Phys. Rev. E. 2019. V. 99. P. 062702. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.99.062702>
24. Dolganov P.V., Shuravin N.S., Dolganov V.K. // Phys. Rev. E. 2020. V. 101. P. 052701. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.101.052701>
25. Klopp C., Trittel T., Stannarius R. // Soft Matter. 2020. V. 16. P. 4607. <https://doi.org/10.1039/D0SM00457J>
26. Klopp C., Eremin A. // Langmuir. 2020. V. 36. P. 10615. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02139>
27. Brun P.-T., Nagel M., Gallaire F. // Phys. Rev. E. 2013. V. 88. P. 043009. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.88.043009>
28. Delabre U., Richard C., Meunier J., Cazabat A.-M. // EPL. 2008. V. 83. P. 66004. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/83/66004>
29. Yu M., Lira R.B., Riske K.A., Dimova R., Lin H. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. P. 128303. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.128303>
30. Wang H., Wu T.X., Gauza S., Wu J.R., Wu S.-T. // Liq. Cryst. 2006. V. 33. P. 91. <https://doi.org/10.1080/02678290500446111>
31. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8. Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой, Л.: Химия, 1983 г. С. 20.
32. Smith G.W., Vaz N.A., Vansteenkiste T.H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 174. P. 49. <https://doi.org/10.1080/00268948908042694>

## Nucleation and Coalescence of Isotropic Droplets in the Liquid-Crystalline Matrix. The Role of Surfaces

P. V. Dolganov<sup>1,\*</sup>, A. S. Zverev<sup>1</sup>, N. A. Spiridenko<sup>1</sup>, K. D. Baklanova<sup>1,2</sup>, V. K. Dolganov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Россия*

<sup>2</sup>*National Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000 Россия*

\*e-mail: pauldol@issp.ac.ru

We investigate the influence of surface on the behavior of nematic and isotropic phases in flat liquid-crystalline cells in the two-phase region at the nematic–isotropic liquid transition. At the first stage of the transition nucleation and growth of three-dimensional droplets occur. Then quasi-two-dimensional coalescence dominates. We investigate the dependence of the number of droplets on time and the transformation of size distribution of the droplets in the two-phase region. Dynamics of coalescence is studied when the influence of the surface of the cells dominates. From measurements of droplet shapes at the late stage of coalescence we estimate the nematic–isotropic liquid interface energy.

**Keywords:** liquid crystals, surface tension, phase transitions, coalescence, orientation ordering.

УДК 539.23:539.216.1:537.311.31

## ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТОНКОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЛОЯ С УЧЕТОМ ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАКОНА ВИДЕМАНА–ФРАНЦА

© 2022 г. Э. В. Завитаев<sup>а</sup>, \*, О. В. Русаков<sup>б</sup>, Е. П. Чухлеб<sup>с</sup><sup>а</sup>Мытищинский филиал Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана, Мытищи, 141005 Россия<sup>б</sup>Государственный гуманитарно-технологический университет, Орехово-Зуево, 142611 Россия<sup>с</sup>Муниципальное учреждение дополнительного образования Центр дополнительного образования “Малая академия наук Импульс”, Черноголовка, 142432 Россия

\*e-mail: eduardzavitaev@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.12.2021 г.

После доработки 22.02.2022 г.

Принята к публикации 28.02.2022 г.

Впервые аналитически решена задача о влиянии отклонения от закона Видемана–Франца на электрическую проводимость тонкого металлического слоя. Допустимые значения толщины слоя ограничены размерами, при которых не проявляются квантовые и скин-эффекты. Однако отношение толщины слоя к длине свободного пробега электронов может быть произвольным. Решено модифицированное кинетическое уравнение с интегралом столкновений, учитывающим отклонение свойств металлов от закона Видемана–Франца при низких температурах. Учтен тот факт, что для чистых металлов при низких температурах оказываются существенными электрон–электронные столкновения, при которых суммарный импульс электронной подсистемы сохраняется и соответствующее рассеяние электронов не носит изотропный характер. В качестве граничных условий задачи приняты условия зеркально-диффузного отражения электронов от поверхностей слоя. Проведен анализ зависимости электрической проводимости слоя от частоты объемных и поверхностных столкновений электронов, коэффициентов зеркальности его поверхностей и параметра, описывающего отклонение от закона Видемана–Франца. Показано соответствие полученных результатов теоретического расчета электрической проводимости тонкого металлического слоя данным, рассчитанным альтернативным методом при отсутствии поправки к уточняемому экспериментальному закону.

**Ключевые слова:** тонкий слой, закон Видемана–Франца, локальная проводимость, интегральная проводимость.

**DOI:** 10.31857/S1028096022080180

### ВВЕДЕНИЕ

Появление и востребованность новых технологий в микроэлектронике делает необходимым теоретическое изучение влияния поверхностного рассеяния носителей заряда на электромагнитные свойства малых проводящих объектов [1]. Отличительной чертой таких объектов является то, что средняя длина свободного пробега носителей заряда в них может быть одного порядка с характерным поперечным размером, который, в свою очередь, значительно превосходит длину волны де-Бройля. Это позволяет исключить из рассмотрения квантовые эффекты, но возникает потребность подробного изучения механизма влияния рассеяния носителей заряда.

Все вышесказанное имеет непосредственное отношение, в частности, к исследованию электрических и магнитных свойств тонкого проводящего слоя. Одной из первых работ, которая посвящена

решению задачи о статической проводимости тонкой металлической пленки в перпендикулярном магнитном поле с учетом диффузных и зеркально-диффузных граничных условий отражения носителей заряда является работа [2]. Позже по этой же тематике было опубликовано большое количество результатов исследований [3–12]. В современных работах [13–15] впервые построена кинетическая теория высокочастотной электропроводности и постоянной Холла тонкой проводящей пленки с учетом различных коэффициентов зеркальности ее поверхностей. Особенность этих работ заключается в том, что расчеты базируются на применении уравнения Больцмана и с помощью введения соответствующих граничных условий позволяют учесть не только объемное, но и поверхностное рассеяние носителей заряда.

Из вышесказанного следует актуальность применения такого теоретического подхода к проблеме

отклонения от закона Видемана–Франца в тонком металлическом слое, когда необходимо ввести в рассмотрение электрон–электронные столкновения. Заметим, что величины отклонения от этого закона при низких температурах могут принимать существенные значения [6, 7]. Поэтому в настоящей работе впервые проведен учет подобного эффекта для тонкого металлического слоя. Следует отметить, что в работе не приняты во внимание квантовые эффекты, учет которых был рассмотрен в [16] в рамках исследования квантовой пленки в диэлектрическом окружении, и не учтено проявление скин–эффекта [17] из предположения, что толщина слоя мала по сравнению с характерной глубиной скин–слоя.

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И РАСЧЕТ

Рассмотрим тонкий металлический слой толщиной  $b$ , к которому приложено переменное напряжение частоты  $\omega$ . Электрическое поле параллельно слою и направлено вдоль координатной оси  $Z$ , ось  $X$  перпендикулярна слою. Напряженность поля  $\mathbf{E}$  может быть выражена в зависимости от времени  $t$ :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t). \quad (1)$$

Исходя из того, что неравновесная функция Ферми–Дирака для электронов  $f(x, \mathbf{v}) = f_0(\varepsilon) + f_1(x, \mathbf{v})$  удовлетворяет уравнению Больцмана [18], имеем:

$$v_x \frac{\partial f_1}{\partial x} + ev_z E \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} - i\omega f_1 = -\frac{f_1}{\tau}, \quad (2)$$

где  $e$  – заряд электронов;  $v_z, v_x$  – соответствующие проекции вектора их скорости на координатные оси;  $\tau$  – время релаксации электронов. Здесь  $f_0(\varepsilon) = -\delta(\varepsilon - \varepsilon_F)$ , где  $\delta$  – дельта-функция Дирака;  $\varepsilon_F$  – энергия Ферми;  $\varepsilon = mv^2/2$  – кинетическая энергия электронов;  $v$  – модуль вектора скорости электронов  $\mathbf{v}$ ;  $m$  – эффективная масса электронов.

Плотность высокочастотного тока  $\mathbf{j}$ , вызванного приложенным напряжением, может быть рассчитана по формуле:

$$\mathbf{j} = en\mathbf{v} = en \left[ \int f_0 d^3 \mathbf{v} \right]^{-1} \int f_1 \mathbf{v} d^3 \mathbf{v}. \quad (3)$$

Здесь  $n$  – концентрация электронов проводимости, определяемая с помощью распределения Ферми–Дирака:

$$n = 2 \left( \frac{m}{h} \right)^3 \int f_0 d^3 \mathbf{v} = 2 \left( \frac{m}{h} \right)^3 \frac{4\pi v_F^3}{3},$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $v_F$  – скорость Ферми.

Если кинетическое уравнение Больцмана имеет вид (2), содержание закона Видемана–Франца соответствует времени релаксации порядка  $\tau$ , когда доминируют объемные и поверхностные столкно-

вения. Такой режим рассеяния электронов реализуется при наличии значительного количества примесей. Когда степень чистоты металла достаточно высока, при низких температурах существенными оказываются электрон–электронные столкновения. Для их учета запишем кинетическое уравнение (2) в следующем виде [19]:

$$\begin{aligned} -i\omega f_1 + v_x \frac{\partial f_1}{\partial x} + ev_z E \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \\ = -\frac{1}{\tau} \left( f_1 - \frac{3g_0 m}{4\pi v_F^3} v_z \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \int v_z f_1 d^3 \mathbf{v} \right), \end{aligned} \quad (4)$$

где  $g_0$  – параметр ( $0 \leq g_0 \leq 1$ ), характеризующий степень отклонения от закона Видемана–Франца [18];  $g_0 = 0$  соответствует точному выполнению этого закона.

Подставив в уравнение (4) функцию

$$f_1(x, \mathbf{v}) = g(x, \mathbf{v}) \delta(\varepsilon - \varepsilon_F) \exp(-i\omega t),$$

получим:

$$vg + v_x \frac{\partial g}{\partial x} - ev_z E_0 = -\frac{3g_0 m}{4\pi v_F^3 \tau} v_z \int v_z g \delta(\varepsilon - \varepsilon_F) d^3 \mathbf{v}, \quad (5)$$

где  $v = 1/\tau - i\omega$ .

Решение уравнения (5) проведем с помощью метода моментов [18]:

$$g = a_1(x) v_z + a_2(x) v_z \text{sign}(v_x). \quad (6)$$

С учетом (6) уравнение (5) принимает вид:

$$\begin{aligned} v(a_1 v_z + a_2 v_z \text{sign}(v_x)) + v_x v_z \frac{\partial a_1}{\partial x} + \\ + v_x v_z \text{sign}(v_x) \frac{\partial a_2}{\partial x} - ev_z E_0 = \\ = -\frac{3g_0 m}{4\pi v_F^3 \tau} v_z \int v_z (a_1 v_z + a_2 v_z \text{sign}(v_x)) \delta(\varepsilon - \varepsilon_F) d^3 \mathbf{v}. \end{aligned} \quad (7)$$

Для вычисления интеграла, стоящего в правой части уравнения (7), удобно перейти к цилиндрической системе координат  $(\mathbf{v}_\perp, \varphi, v_z)$  в пространстве скоростей.

Учитывая свойства дельта-функции Дирака и связи:  $v_x = v_\perp \cos \varphi$ ;  $v_\perp^2 + v_z^2 = v_F^2$ , имеем

$$\begin{aligned} \left( v + \frac{g_0}{\tau} \right) a_1 v_z + va_2 v_z \text{sign}(v_x) + v_x v_z \frac{\partial a_1}{\partial x} + \\ + v_x v_z \text{sign}(v_x) \frac{\partial a_2}{\partial x} - eE_0 v_z = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Последовательно умножая равенство (8) сначала на проекцию скорости электронов  $v_z$ , а затем на  $v_z \text{sign}(v_x)$ , и, интегрируя по всему пространству скоростей, получим два уравнения:

$$\left(v + \frac{g_0}{\tau}\right) a_1 \int v_z^2 d^3 \mathbf{v} + v a_2 \int v_z^2 \text{sign}(v_x) d^3 \mathbf{v} + \frac{\partial a_1}{\partial x} \int v_x v_z^2 d^3 \mathbf{v} + \frac{\partial a_2}{\partial x} \int v_x v_z^2 \text{sign}(v_x) d^3 \mathbf{v} - e E_0 \int v_z^2 d^3 \mathbf{v} = 0,$$

$$\left(v + \frac{g_0}{\tau}\right) a_1 \int v_z^2 \text{sign}(v_x) d^3 \mathbf{v} + v a_2 \int v_z^2 \text{sign}^2(v_x) d^3 \mathbf{v} + \frac{\partial a_1}{\partial x} \int v_x v_z^2 \text{sign}(v_x) d^3 \mathbf{v} + \frac{\partial a_2}{\partial x} \int v_x v_z^2 \text{sign}^2(v_x) d^3 \mathbf{v} - e E_0 \int v_z^2 \text{sign}(v_x) d^3 \mathbf{v} = 0.$$

В результате приходим к системе уравнений:

$$\begin{cases} \frac{4}{5} \left(v + \frac{g_0}{\tau}\right) a_1 + \frac{v_F}{4} \frac{\partial a_2}{\partial x} = \frac{4}{5} e E_0, \\ a_2 = -\frac{5v_F}{16v} \frac{\partial a_1}{\partial x}. \end{cases} \quad (9)$$

Откуда следует, что

$$\frac{\partial^2 a_1}{\partial x^2} - \frac{16^2 v^2}{5^2 v_F^2} \left(1 + \frac{g_0}{v\tau}\right) a_1 = -\frac{16^2 v^2 e E_0}{5^2 v_F^2 v},$$

или

$$\frac{\partial^2 a_1}{\partial x^2} - \lambda^2 a_1 = -\lambda^2 \frac{e E_0}{v\beta^2}, \quad (10)$$

где  $v\tau = 1 - i\omega\tau = 1 - i\tau\Omega v_F/b = 1 - i\Omega/\Delta = \Psi/\Delta$ ,  $\Psi = \Delta - i\Omega$  – безразмерная комплексная частота

рассеяния электронов; тогда  $\beta = \sqrt{1 + g_0/v\tau} = \sqrt{1 + g_0\Delta/\Psi}$ ;  $\lambda = 16v\beta/5v_F$ .

Моментный коэффициент  $a_1(x)$  найдем, решая неоднородное дифференциальное уравнение второго порядка (10):

$$a_1(x) = A_0 + C_1 \exp(\lambda x) + C_2 \exp(-\lambda x), \quad (11)$$

где  $A_0 = eE_0/v\beta^2$ ;  $C_1, C_2$  – константы интегрирования.

Тогда из второго уравнения системы (9) следует, что

$$a_2(x) = \beta C_2 \exp(-\lambda x) - \beta C_1 \exp(\lambda x). \quad (12)$$

Подставив (11) и (12) в (6), найдем общий вид решения уравнения (5), т.е.

$$g = (A_0 + C_1 \exp(\lambda x) + C_2 \exp(-\lambda x)) v_z + (\beta C_2 \exp(-\lambda x) - \beta C_1 \exp(\lambda x)) v_z \text{sign}(v_x). \quad (13)$$

Применим граничные условия на верхней и нижней границах слоя для нахождения коэффициентов  $C_1$  и  $C_2$ :

$$\begin{cases} g(v_x, x) = q_1 g(-v_x, x), & v_x < 0, \\ g(v_x, x) = q_2 g(-v_x, x), & v_x > 0, \end{cases}$$

где  $q_1$  и  $q_2$  – коэффициенты зеркальности его поверхностей.

С учетом (13), система граничных условий может быть представлена как

$$\begin{cases} A_0 + C_1 \exp(\lambda b) + C_2 \exp(-\lambda b) + \beta C_1 \exp(\lambda b) - \beta C_2 \exp(-\lambda b) = \\ = q_1 [A_0 + C_1 \exp(\lambda b) + C_2 \exp(-\lambda b) + \beta C_2 \exp(-\lambda b) - \beta C_1 \exp(\lambda b)], \\ A_0 + C_1 + C_2 + \beta C_2 - \beta C_1 = q_2 [A_0 + C_1 + C_2 + \beta C_1 - \beta C_2]. \end{cases}$$

Откуда

$$\begin{cases} D_1 = \frac{(1 - q_1)(q_2 - \beta q_2 - \beta - 1) - \exp(-\lambda b)(1 - q_2)(\beta q_1 + q_1 + \beta - 1)}{\exp(-\lambda b)(\beta q_1 + q_1 + \beta - 1)(1 - \beta - q_2 - \beta q_2) - \exp(\lambda b)(1 + \beta - q_1 + \beta q_1)(q_2 - \beta q_2 - \beta - 1)} \\ D_2 = \frac{(1 - q_1)(1 - \beta - q_2 - \beta q_2) - \exp(\lambda b)(1 - q_2)(1 + \beta - q_1 + \beta q_1)}{\exp(-\lambda b)(\beta q_1 + q_1 + \beta - 1)(1 - \beta - q_2 - \beta q_2) - \exp(\lambda b)(1 + \beta - q_1 + \beta q_1)(q_2 - \beta q_2 - \beta - 1)} \end{cases}$$

где введены новые обозначения  $D_1 = C_1/A_0$ ,  $D_2 = C_2/A_0$ .

Далее запишем выражения (11) и (13) в следующем виде:

$$a_1(x) = A_0 (1 + D_1 \exp(\lambda x) + D_2 \exp(-\lambda x)), \quad (14)$$

$$g = A_0 [(1 + D_1 \exp(\lambda x) + D_2 \exp(-\lambda x)) v_z + (\beta D_2 \exp(-\lambda x) - \beta D_1 \exp(\lambda x)) v_z \text{sign}(v_x)]. \quad (15)$$

Конкретизировав с помощью (15) вид функции  $f_1(x, \mathbf{v})$ , найдем проекцию плотности тока  $\mathbf{j}$  внутри слоя на координатную ось  $Z$ . Применяя формулу (3), имеем

$$j_z = \frac{ne}{m} \exp(-i\omega t) a_1(x). \quad (16)$$

Выражение для локальной электрической проводимости слоя  $\sigma$  получим как следствие закона Ома в дифференциальной форме:

$$\sigma = \frac{ne a_1(x)}{m E_0}.$$

Учитывая (14), имеем:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\Delta}{\beta^2 \Psi} (1 + D_1 \exp(\lambda x) + D_2 \exp(-\lambda x)), \quad (17)$$

где  $\lambda = 16v\beta/5v_F = 16v\tau\beta/5\tau v_F = 16\beta\Psi/5b$ ,  $\sigma_0 = ne^2\tau/m$  – объемная статическая удельная проводимость металла при отсутствии отклонения от закона Видемана–Франца.

Введя безразмерную координату внутри слоя  $\xi = x/b$ , запишем выражения для локальной проводимости (17) и коэффициентов  $D_1, D_2$  в безразмерной форме:

$$\sigma^* = \frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\Delta}{\beta^2\Psi} \times \left( 1 + D_1^* \exp\left(\frac{16\Psi\beta}{5}\xi\right) + D_2^* \exp\left(-\frac{16\Psi\beta}{5}\xi\right) \right), \quad (18)$$

где

$$D_1^* = \frac{(1 - q_1)(q_2 - \beta q_2 - \beta - 1) - \exp\left(-\frac{16\Psi\beta}{5}\right)(1 - q_2)(\beta q_1 + q_1 + \beta - 1)}{\exp\left(-\frac{16\Psi\beta}{5}\right)(\beta q_1 + q_1 + \beta - 1)(1 - \beta - q_2 - \beta q_2) - \exp\left(\frac{16\Psi\beta}{5}\right)(1 + \beta - q_1 + \beta q_1)(q_2 - \beta q_2 - \beta - 1)},$$

$$D_2^* = \frac{(1 - q_1)(1 - \beta - q_2 - \beta q_2) - \exp\left(\frac{16\Psi\beta}{5}\right)(1 - q_2)(1 + \beta - q_1 + \beta q_1)}{\exp\left(-\frac{16\Psi\beta}{5}\right)(\beta q_1 + q_1 + \beta - 1)(1 - \beta - q_2 - \beta q_2) - \exp\left(\frac{16\Psi\beta}{5}\right)(1 + \beta - q_1 + \beta q_1)(q_2 - \beta q_2 - \beta - 1)}.$$

Проинтегрировав выражение (16), определяем полный ток через поперечное сечение слоя:

$$I = \int_0^b j_z dS = \frac{neL}{m} \exp(-i\omega t) \int_0^b a_1(x) dx =$$

$$= \frac{ne^2 L E_0}{mv\beta^2} \exp(-i\omega t) \times$$

$$\times \int_0^b (1 + D_1 \exp(\lambda x) + D_2 \exp(-\lambda x)) dx = \quad (19)$$

$$= \frac{\sigma_0 L b E_0 \Delta}{\Psi \beta^2} \exp(-i\omega t) \times$$

$$\times \left( 1 + \frac{D_1}{\lambda b} (1 - \exp(\lambda b)) + \frac{D_2}{\lambda b} (1 - \exp(-\lambda b)) \right).$$

Формально, из (19) с помощью закона Ома в виде  $I = GU$ , где  $U$  – напряжение на концах слоя,

можно получить формулу для расчета интегральной проводимости слоя  $G$ . Электрическое поле внутри слоя считаем однородным, поэтому  $U = EL$ ,  $L$  – длина слоя.

$$G = \frac{G_0 \Delta}{\Psi \beta^2} \times \left( 1 + \frac{D_1}{\lambda b} (1 - \exp(\lambda b)) + \frac{D_2}{\lambda b} (1 - \exp(-\lambda b)) \right), \quad (20)$$

где  $G_0 = \sigma_0 b$ .

Заметим, что при проведении численных расчетов результаты, полученные после применения формул (17) и (20) в случае отсутствия поправки к закону Видемана–Франца (когда  $g_0 = 0$ ) совпадают с результатами работы [20], в которой использовали другой математический подход к проблеме.

Запишем выражение (20) в безразмерном виде:

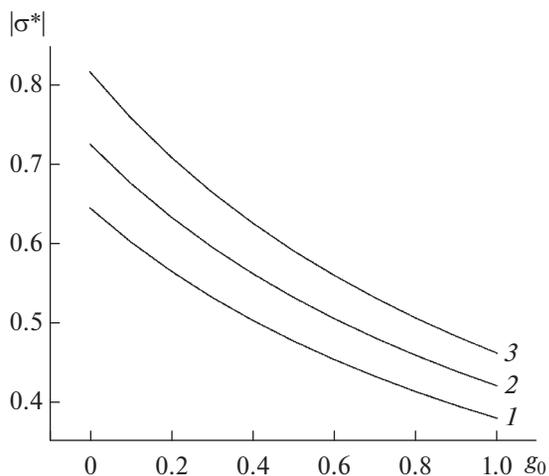
$$G^* = \frac{G}{G_0} = \frac{\Delta}{\Psi \beta^2} \left( 1 + \frac{5D_1^*}{16\Psi\beta} \left( 1 - \exp\left(\frac{16\Psi\beta}{5}\right) \right) + \frac{5D_2^*}{16\Psi\beta} \left( 1 - \exp\left(-\frac{16\Psi\beta}{5}\right) \right) \right). \quad (21)$$

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

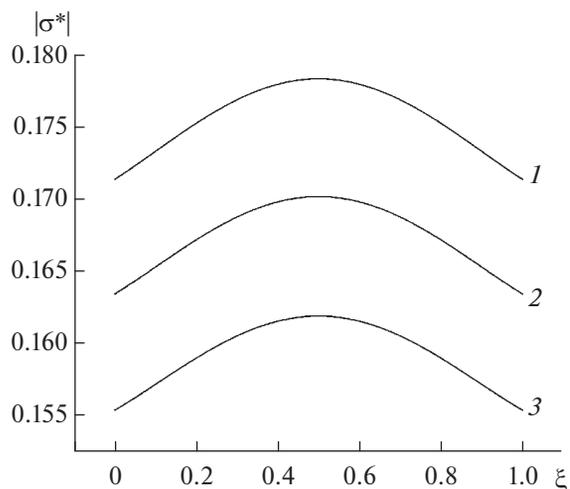
На рис. 1 приведены графики зависимости модуля безразмерной удельной электрической проводимости тонкого металлического слоя  $\sigma^*$  (18) от числового параметра  $g_0$  который характеризует степень отклонения от закона Видемана–Франца. Все кривые построены при одинаковых значениях безразмерной обратной длины свободного пробега электронов  $\Delta$ , безразмерной частоты электрического поля  $\Omega$  и коэффициентов зеркальности  $q_1$  и  $q_2$  и при различных значениях безразмерной ко-

ординаты внутри слоя  $\xi$ . Из рис. 1 видно, что модуль безразмерной удельной электрической проводимости слоя в значительной степени зависит от параметра  $g_0$ .

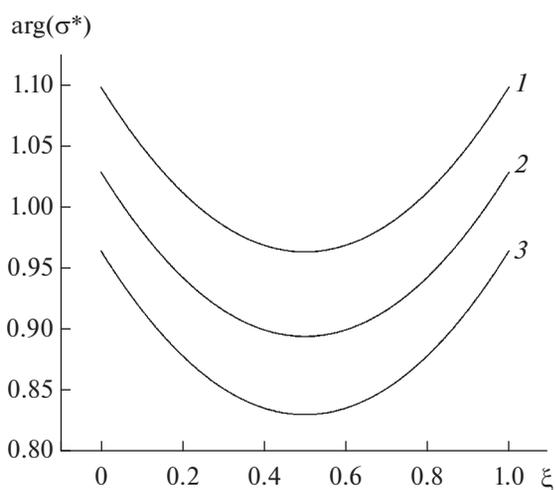
На рис. 2 и 3 построены графики зависимостей модуля и аргумента безразмерной удельной электрической проводимости  $\sigma^*$  от безразмерной координаты внутри слоя  $\xi$ . Числовой параметр  $g_0$  варьируется для каждой кривой в соответствующих физическому смыслу пределах. На рис. 2 видно, что при одинаковых коэффициентах зеркальности по-



**Рис. 1.** Зависимость модуля безразмерной удельной электрической проводимости тонкого металлического слоя от числового параметра  $g_0$  при различных значениях безразмерной координаты внутри слоя  $\xi = 0.1$  (1); 0.2 (2); 0.5 (3). Для всех кривых  $\Delta = 1$ ;  $\Omega = 0.1$ ;  $q_1 = q_2 = 0.1$ .

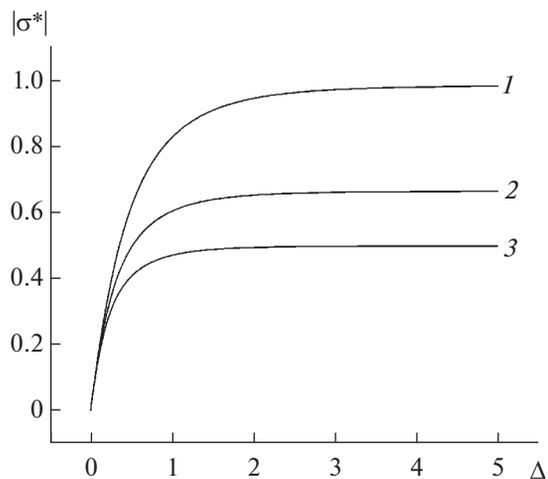


**Рис. 2.** Зависимость модуля безразмерной удельной электрической проводимости тонкого металлического слоя от безразмерной координаты внутри слоя  $\xi$  при различных значениях параметра  $g_0 = 0.01$  (1); 0.5 (2); 1 (3). Для всех кривых  $\Delta = 0.1$ ;  $\Omega = 0.5$ ;  $q_1 = q_2 = 0.5$ .



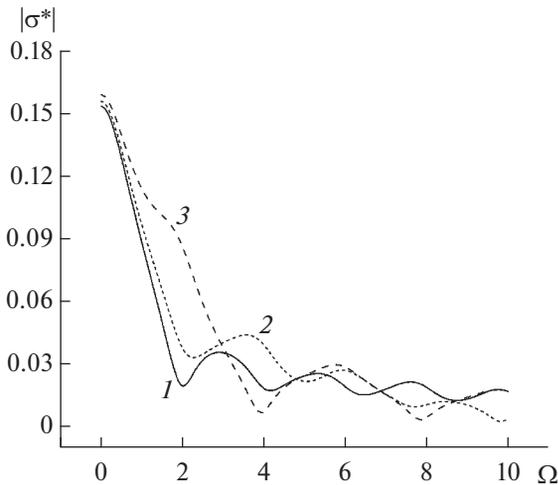
**Рис. 3.** Зависимость аргумента безразмерной удельной электрической проводимости тонкого металлического слоя от безразмерной координаты внутри слоя  $\xi$  при различных значениях параметра  $g_0 = 0.01$  (1); 0.5 (2); 1 (3). Для всех кривых  $\Delta = 0.1$ ;  $\Omega = 0.5$ ;  $q_1 = q_2 = 0.5$ .

верхностей слоя модуль безразмерной удельной электрической проводимости имеет выраженный максимум, величина которого определяется конкретным значением параметра  $g_0$ . Как следует из рис. 3, зависимость аргумента безразмерной удельной электрической проводимости от безразмерной координаты, установленная в аналогичных условиях, имеет обратную тенденцию с выраженным минимумом.

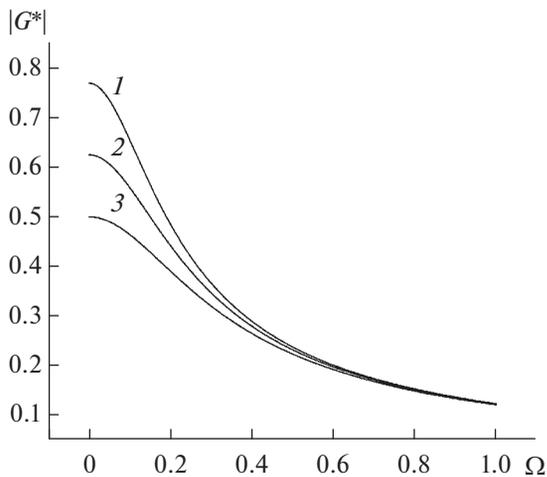


**Рис. 4.** Зависимость модуля безразмерной удельной электрической проводимости тонкого металлического слоя от безразмерной обратной длины свободного пробега электронов  $\Delta$  при различных значениях параметра  $g_0 = 0.01$  (1); 0.5 (2); 1 (3). Для всех кривых  $\xi = 0.5$ ;  $\Omega = 0.5$ ;  $q_1 = q_2 = 0.5$ .

На рис. 4 представлен график зависимости модуля безразмерной удельной электрической проводимости  $\sigma^*$  от безразмерной обратной длины свободного пробега электронов  $\Delta$  при варьировании числового параметра  $g_0$  для каждой кривой. Из анализа зависимостей можно сделать вывод, что выход модуля безразмерной удельной электрической проводимости на свои асимптотические значения определяется величиной параметра  $g_0$ .



**Рис. 5.** Зависимость модуля безразмерной удельной электрической проводимости тонкого металлического слоя от безразмерной частоты электрического поля  $\Omega$  при различных значениях безразмерной координаты внутри слоя  $\xi = 0.1$  (1);  $0.2$  (2);  $0.5$  (3). Для всех кривых  $\Delta = 0.1$ ;  $g_0 = 0.95$ ;  $q_1 = q_2 = 0.15$ .



**Рис. 6.** Зависимость модуля безразмерной интегральной электрической проводимости тонкого металлического слоя от безразмерной частоты электрического поля  $\Omega$  при различных значениях параметра  $g_0 = 0.3$  (1);  $0.6$  (2);  $1$  (3). Для всех кривых  $\Delta = 0.125$ ;  $q_1 = q_2 = 0.25$ .

При построении графиков безразмерной удельной электрической проводимости слоя  $\sigma^*$  особое внимание следует уделить зависимости ее модуля от безразмерной частоты электрического поля  $\Omega$  при различных значениях безразмерной координаты внутри слоя  $\xi$  (рис. 5). Такой нетривиальный характер поведения кривых по мере увеличения безразмерной координаты  $\xi$  связан, по-видимому, с проявлением резонансных эффектов, наблюдаемых при отражении электронов от нижней и верхней поверхностей слоя металла.

На рис. 6 показана зависимость модуля безразмерной интегральной электрической проводимости  $G^*$  (21) от безразмерной частоты электрического поля  $\Omega$  при фиксированных значениях безразмерной обратной длины свободного пробега электронов и коэффициентов зеркальности поверхностей слоя и различных значениях параметра  $g_0$ . Из хода кривых на рисунке видно, что наибольшее отличие величины модулей интегральной проводимости слоя по мере возрастания отклонения от закона Видемана—Франца наблюдается в статическом случае, тогда как дальнейшее увеличение безразмерной частоты электрического поля приводит к слиянию этих зависимостей.

Теоретические результаты вычисления электрической проводимости тонкого металлического слоя показывают существенное влияние отклонения от закона Видемана—Франца на рассматриваемую физическую систему. Для малых проводящих объектов это подтверждается сравнением полученных расчетных значений проводимости с экспериментальными данными [21] и позволяет сделать вывод о целесообразности применения такого теоретического подхода к реальным системам.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе теоретически описано отклонение от закона Видемана—Франца в тонком слое металла без учета квантовых эффектов. Из расчетов следует, что такое отклонение может быть значительным, что подтверждено экспериментальными данными, известными из литературы. Поэтому возникает необходимость применения рассмотренной теории к непосредственному вычислению электрической проводимости тонких слоев из достаточно чистых металлов при низких температурах при практических и технических приложениях, например, при промышленном изготовлении интегральных микросхем.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1984. 360 с.
2. Sondheimer E.H. // Phys. Rev. 1950. V. 80. P. 401.
3. Бульгин В.С. // Физическое образование в ВУЗах. 2004. Т. 10. № 4. С. 75.
4. Нарский А.А., Женировский М.И., Безсуднов И.В. // Термоэлектричество. 2006. № 3. С. 59.
5. Моисеев И.О., Юшканов А.А., Яламов Ю.И. // Оптика и спектроскопия. 2006. Т. 101. № 5. С. 857.
6. Медведь А.И. // Термоэлектричество. 2006. № 4. С. 19.
7. Wakeham N., Bangura A.F., Xu X., Mercure J-F., Greenblatt M., Hussey N.E. // Nature Commun. 2011. V. 19.

- № 2. P. 396.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms1406>
8. *Gurzhi R.N.* // *ЖЭТФ*. 1963. V. 17. № 2. P. 521.
  9. *Гуржи Р.Н.* // *Усп. физ. Наук*. 1968. Т. 94. Вып. 4. С. 689.
  10. *Andreev A.V., Kivelson S., Spivak B.* // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 106. P. 256804.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.256804>
  11. *Alekseev P.S.* // *Phys. Rev. Lett.* 2016. V. 117. P. 166601.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.166601>
  12. *Levitov L., Falkovich G.* // *Nature Phys.* 2016. V. 12. № 7. P. 672.  
<https://doi.org/10.1038/nphys3667>
  13. *Савенко О.В.* // *Вестник МГОУ. Серия: Физика-Математика*. 2016. № 4. С. 43. DOI
  14. *Кузнецова И.А., Романов Д.Н., Савенко О.В., Юшканов А.А.* // *Микроэлектроника*. 2017. Т. 46. № 4. С. 275.  
<https://doi.org/10.7868/S0544126917040032>
  15. *Кузнецова И.А., Савенко О.В., Юшканов А.А.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2017. № 11. С. 52.  
<https://doi.org/10.7868/s0207352817110063>
  16. *Бабич А.В., Погосов В.В.* // *ФТТ*. 2013. Т. 55. Вып. 1. С. 177.
  17. *Русаков О.В., Завитаев Э.В., Юшканов А.А.* // *ФТТ*. 2012. Т. 54. Вып. 6. С. 1041.
  18. *Завитаев Э.В., Русаков О.В., Юшканов А.А.* // *Вестник МГОУ. Серия: Физика-Математика*. 2012. № 2. С. 122.
  19. *De Gennaro S., Rettori A.* // *J. Phys. F: Metal Phys.* 1984. V. 14. P. 237.
  20. *Уткин А.И., Завитаев Э.В., Юшканов А.А.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2016. № 9. С. 89.  
<https://doi.org/10.7868/S0207352816090158>
  21. *Русаков О.В.* Отклонение от закона Видемана-Франца и скин-эффект в тонкой цилиндрической проволоке из металла: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.02. М.: МГОУ, 2013. 103 с.

## Electrical Conductivity Thin Metal Layer with Taking into Account Deviations from Wiedemann–Franz’s Law

E. V. Zavitaev<sup>1, \*</sup>, O. V. Rusakov<sup>2</sup>, E. P. Chukhleb<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Mytischki Branch of Bauman Moscow State Technical University, Mytischki, 141005 Russia*

<sup>2</sup>*State University of Humanities and Technologies, Orekhovo-Zuyevo, 142611 Russia*

<sup>3</sup>*Municipal Institution of Additional Education Center for Additional Education “Small Academy of Sciences Impulse”, Chernogolovka, 142432 Russia*

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

The problem of the effect of deviation from the Wiedemann–Franz law on the electrical conductivity of a thin metal layer was solved for the first time. The admissible values of the layer thickness are limited by the dimensions at which quantum effects and the skin effect do not appear. In this case, the ratio of the layer thickness to the electron mean free path can be arbitrary. A modified kinetic equation is solved with a collision integral that takes into account the deviation of metal properties from the Wiedemann–Franz law at low temperatures. This solution contains the fact that for pure metals at low temperatures, electron–electron collisions are significant, in which the total momentum of the electron subsystem is preserved, and the corresponding electron scattering is not isotropic. The conditions of specular–diffuse reflection of electrons from the layer surfaces are taken as the boundary conditions of the problem. An analysis is made of the dependence of the electrical conductivity of the layer on the frequency of volumetric and surface collisions of electrons, the specular coefficients of its surfaces, and the parameter describing the deviation from the Wiedemann–Franz law. The correspondence of the obtained theoretical results of calculating the electrical conductivity of a thin metal layer to an alternative method of calculation in the absence of a correction to the refined experimental law is shown.

**Keywords:** thin layer, Wiedemann–Franz law, local conductivity, integral conductivity.

УДК 539.26:537.525:621.762

## РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ НАНОЧАСТИЦ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ВАКУУМНЫМ ДУГОВЫМ МЕТОДОМ

© 2022 г. И. Х. Худайкулов<sup>a</sup>, Ж. Р. Равшанов<sup>a, b</sup>, Х. Б. Ашуров<sup>a</sup>,  
В. Н. Арустамов<sup>a</sup>, Д. Т. Усманов<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup>Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова,  
Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 100125 Республика Узбекистан

<sup>b</sup>Навоийский государственный горный институт, Навои, 210100 Республика Узбекистан

\*e-mail: usmanov@iplt.uz

Поступила в редакцию 27.11.2021 г.

После доработки 14.02.2022 г.

Принята к публикации 14.02.2022 г.

Исследованы наночастицы карбида вольфрама, синтезированные из оксида вольфрама с различным прекурсорами в низкотемпературной плазме методом вакуумного дугового разряда. Фазовый состав, структурные особенности и размеры наночастиц карбида вольфрама были исследованы методами порошковой дифрактометрии, рамановской спектроскопии и с использованием лазерного анализатора. Рентгенограмма нанопорошков показывает, что в основном формируется фаза монокарбида вольфрама WC наряду с фазами графита C, вольфрама W и оксида вольфрама WO<sub>3</sub>. Полукарбид вольфрама W<sub>2</sub>C и кубический карбид вольфрама WC<sub>1-x</sub> не были обнаружены, что объясняются параметрами электродугового разряда и распределением прекурсоров. Для получения нанопорошков карбида вольфрама были использованы технический углерод и глюкоза как восстановители и карбидизаторы. Анализ результатов показывает, что использование глюкозы при синтезе нанопорошков карбида вольфрама в несколько раз увеличивает производительность получаемых нанопорошков чем использование только графита.

**Ключевые слова:** наночастицы карбида вольфрама, нанопорошки оксида вольфрама, глюкоза, технический углерод, вакуумный электродуговой разряд, рентгенофазовый анализ, рамановская спектроскопия.

**DOI:** 10.31857/S102809602208009X

### ВВЕДЕНИЕ

Карбид вольфрама на протяжении десятилетий широко используется в различных областях благодаря своим уникальным физико-механическим характеристикам. К настоящему времени накоплен значительный опыт получения, анализа свойств (особенно физико-механических) и применения материалов на основе карбидов вольфрама [1–5]. Тем не менее определяющим фактором использования наноразмерных материалов является их химический и фазовый состав. Твердость карбида вольфрама достаточно стабильна и относительно мало снижается, по сравнению с другими карбидами, при повышении температуры. Кроме того, карбид вольфрама имеет в 1.5–2 раза более высокий модуль упругости и в 1.5–2 раза меньший коэффициент теплового расширения в сравнении с карбидами других переходных металлов. Несмотря на это, резкое повышение физико-механических характеристик материалов ожидается только при использовании

кристаллических порошков с зёрнами размером менее 100 нм [6].

Один из развивающихся подходов к получению металлических и неметаллических карбидов, в частности карбидов вольфрама, является электродуговой синтез в плазме дугового разряда постоянного тока [7–10]. Обычно процесс осуществляют в вакууме или в инертном газе для предотвращения окисления продуктов синтеза атмосферным кислородом. В зависимости от градиента температурного поля, скорости изменения температуры и отношения начальных прекурсоров, в результате электродугового процесса получают продукты, содержащие различные кристаллические фазы карбида вольфрама: WC (гексагональная), W<sub>2</sub>C (ромбическая и гексагональная), WC<sub>1-x</sub> (кубическая) [9]. Более того, в конечном продукте часто встречаются одновременно несколько фаз карбида вольфрама из-за большого температурного градиента в зоне реакции и неравномерного распределения исходных прекур-

соров в объеме зоны реакции. Как правило, для получаемых частиц характерно широкое распределение по размерам (от нм до мкм), и они часто бывают встроенными в углеродную матрицу или находятся в углеродных оболочках. Это связано с избытком углерода, присутствующего как в материале электродов, так и в прекурсоре.

Развитие методов на основе дугового разряда очень важно, поскольку они позволяют не только получать наноразмерные частицы карбида вольфрама, но также являются актуальными при масштабировании самого процесса синтеза и его эффективном управлении. В работе [11] сообщают о применимости метода вакуумного электродугового разряда для синтеза карбидов металлов ZrC, TiC, WC при распылении в ацетилене, разбавленном аргоном или водородом. Найдено, что наиболее эффективным углеводородным реагентом является ацетилен, так как он имеет чрезвычайно высокую запасенную химическую энергию (226.8 кДж/моль), зависящую от формирования тройной связи, за счет которой усиливается экзотермический эффект при создании карбидов в реакции ацетилена и металла. В работе [12] был получен карбид вольфрама  $WC_{1-x}$  с кубической структурой в сверхзвуковой струе углерод-вольфрамовой электроразрядной плазмы, сгенерированной коаксиальным магнитоплазменным ускорителем с графитовыми электродами. Определено что, кристаллическая фаза  $WC_{1-x}$  с массовым содержанием в конечном продукте до 90% формируется в виде нанодисперсных частиц средних размеров до ~20 нм. Установлены наиболее оптимальные диапазоны давления и тип газообразной среды камеры-реактора, а также показана возможность управления фазовым и гранулометрическим составом продукта плазмодинамического синтеза в системе W–C. В другой работе [13] были приведены результаты эксперименты по синтезу  $WC_{1-x}$  с использованием взрыва вольфрамовых проволок разного диаметра в жидко-парафиновой среде пропусканием через них сильнооточных электрических импульсов. Синтезированные таким образом нанопорошки были проанализированы с помощью рентгеновской дифракции, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа. Было обнаружено, что независимо от условий эксперимента фаза  $WC_{1-x}$  содержала примерно 42.5 ат. % углерода. Выявлено что, если энергия была недостаточна для полного испарения вольфрама, крупные частицы, состоящие из фаз WC,  $W_2C$  и W, образовывались по механизму диффузии в жидком состоянии.

В настоящей статье представлены результаты исследования структуры нанопорошков карбида вольфрама, полученных методом в плазме электродугового разряда низкого давления из оксида

вольфрама  $WO_3$  с использованием различных прекурсоров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез нанопорошков карбида вольфрама был осуществлен в специальной разработанной экспериментальной установке низкотемпературной плазмы вакуумного электродугового разряда. Для реализации процесса синтеза была разработана электродная система коаксиального типа. Схема камеры вакуумного дугового разряда представлена на рис. 1. В этой системе зажигание электрической дуги с током разряда 80–200 А и напряжением разряда 20–30 В, происходит между графитовым (катод) и составным (анод) электродами. Генерация электродугового разряда с поверхности составного катода осуществляется во внутреннем пространстве цилиндрического водоохлаждаемого экрана. Составной электрод представляет собой графитовый стержень с просверленной продольной полостью по центру, наполненной кислородсодержащим соединением вольфрама, выбранным из групп с  $WO_3$ ,  $W(CO)_6$  в составе. Массовое содержание графита и соединений вольфрама было выбрано в соотношении от 2 : 1 до 1 : 2. Поддержание условий постоянства электрической дуги осуществляют варьированием межэлектродного распыления композитного электрода. Образованные в процессе такого взаимодействия частицы осаждаются на охлаждаемую внутреннюю поверхность специального цилиндрического электрода 1, в котором коаксиально размещена электродная система, состоящая из катода 2 и составного анода 3 [14]. Относительное давление в камере поддерживали в пределах  $10^{-3}$  Торр. Продолжительность эксперимента составляла 2–4 мин. Температура плазмы электродугового разряда была около 3400°C.

На основе технического углерода и глюкозы были изготовлены два типа таблеток, содержащих порошок  $WO_3$ . Первый тип таблеток был сделан из технического углерода и оксида вольфрама в соотношении 1 : 3 соответственно. Второй тип таблеток состоял из технического углерода (5%), глюкозы (5%) и оксида вольфрама (90%). Таблетки были сделаны методом прямого прессования под давлением 150–200 кг/см<sup>2</sup>. Выяснено что, таблетки, содержащие глюкозу, показали более высокие механические характеристики.

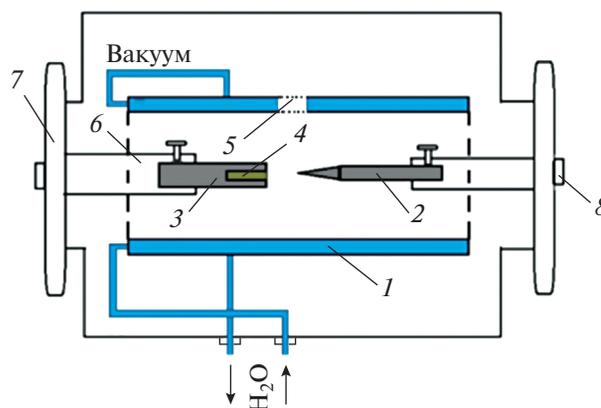
Рентгенофазовый анализ синтезированных нанопорошков был проведен с применением порошкового рентгеновского дифрактометра XRD-6100 (Shimadzu, Japan). Для получения дифрактограмм было использовано излучение  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.540600 \text{ \AA}$ ) с постоянной скоростью вращения детектора 4 град./мин в интервале углов  $2\theta$  от 10 до 80 град. с шагом 0.05 град. Программа Match!

была использована для интерпретации полученных рентгенограмм нанопорошков карбида вольфрама методом Ритвельда [15].

Спектр комбинационного рассеяния света нанопорошков карбида вольфрама был получен с помощью спектрометра InVia Raman (Renishaw, Great Britain). Источником возбуждения служил лазер Cobolt CW DPSS с длиной волны излучения  $\lambda = 532$  нм. Для точного определения размеров частиц синтезированных нанопорошков карбида вольфрама и их распределения по размерам была использована методика, основанная на создании водной наносuspension с последующим ее просвечиванием лазерным анализатором Nano-SightLM10 (Malvern Panalytical, Great Britain). Поскольку высокодисперсным частицам свойственно слипаться друг с другом и образовывать агломераты, перед анализом нанопорошки карбида вольфрама, полученных из таблеток, содержащих глюкозу, были погружены в деионизированную воду и перемешаны магнитной мешалкой. Потом растворы были оставлены до полного оседания. В первом коллоиде были образованы три фазы: поверхностная фаза (пленка), суспензионная часть и осадок. Во втором коллоиде, где была использована глюкоза, были образованы в основном осадок и незначительная поверхностная фаза, суспензионная часть полностью отсутствовала. Полученные поверхностная фаза технического углерода и осадки были проанализированы методами порошковой дифрактометрии, рамановской спектроскопии и с помощью лазерного анализатора.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные методом электродугового разряда низкого давления нанопорошки карбида вольфрама из оксида вольфрама  $WO_3$ , с использованием различных прекурсоров были исследованы на порошковом рентгеновском дифрактометре. Сначала была исследована поверхностная фаза нанопорошков, синтезированных из таблетки, содержащей только технический углерод. На рис. 2 приведена рентгенограмма этого образца. Видно, что исследуемый объект состоит из нескольких фаз, каждой из которой соответствовала своя собственная дифракционная картина. Интенсивность рефлексов зависела от количества каждой фазы в исследуемом образце и степени кристаллизации. Наблюдаемые дифракционные рефлексы соответствуют монокарбиду вольфрама WC, вольфраму W, графиту и оксиду вольфрама  $WO_3$ . Максимальный по интенсивности рефлекс на рентгенограмме (при  $2\theta = 26.6^\circ$ ) соответствовал графиту [16]. Другие интенсивные рефлексы на рентгенограмме соответствовали  $WO_3$  [17]. Методом Ритвельда определены межплоскостные расстояния  $d_{hkl}$  и соответствующие индексы Миллера  $hkl$  для WC и C, а также параметры элементарной

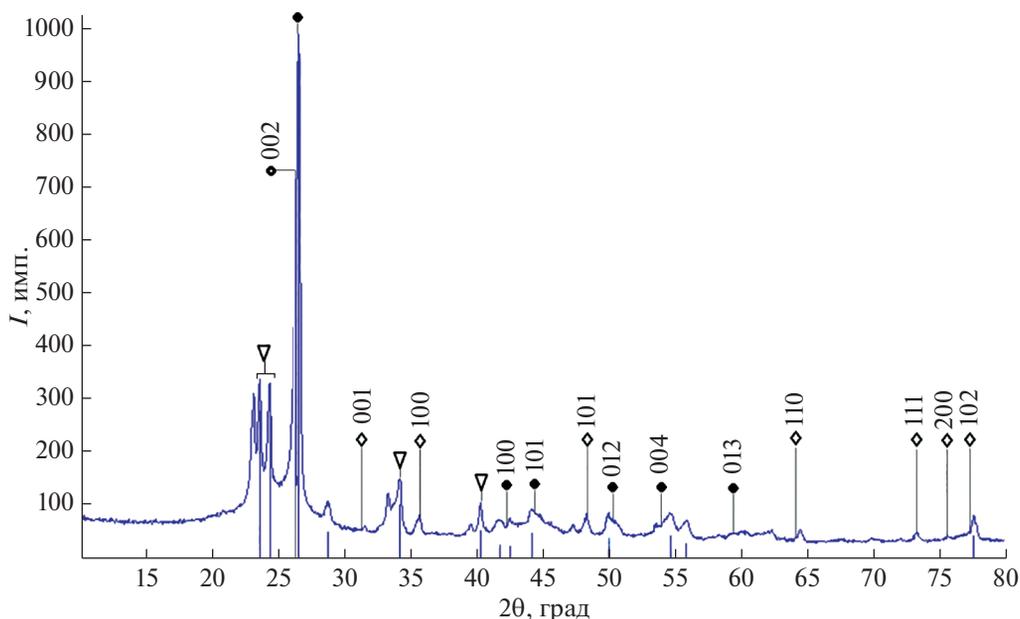


**Рис. 1.** Электродная система отработки процесса получения нанопорошков вакуумно-электродуговым методом [14]: 1 – охлаждаемый экран; 2 – составной электрод-анод; 3 – графитовый катод; 4 – образец; 5 – технологическое отверстие для инициирования вакуумной дуги; 6 – держатель; 7 – фланец; 8 – ввод.

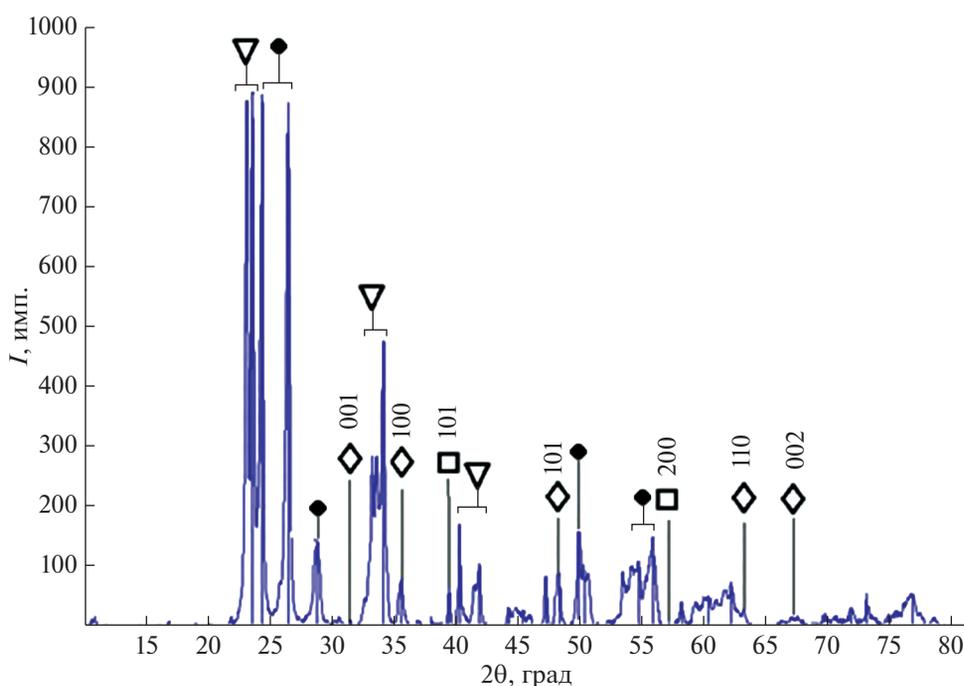
ячейки монокарбида вольфрама WC. Кристаллическая решетка наночастиц монокарбида вольфрама WC являлась гексагональной, и кристаллографическая группа соответствует  $P-6m2$ , что вполне соответствует литературным данным [9]. Анализ рентгенограммы показывает, что аморфная часть порошка составляет 68.63%, (соответственно, кристалличность – 31.37%), что можно определить по отношению объема дифракционных рефлексов к фоновому сигналу от образца.

На рис. 3 приведена рентгенограмма нанопорошков карбида вольфрама, полученных из таблетки, сделанной с использованием только технического углерода, и выпавших в виде осадка после создания коллоидного раствора. Видно, что исследуемый образец также состоит из нескольких фаз. Наблюдаемые дифракционные рефлексы также соответствуют монокарбиду вольфрама WC, вольфраму W, графиту и оксиду вольфрама  $WO_3$ . Однако, выходы монокарбида вольфрама WC, вольфрама W, и оксида вольфрама  $WO_3$  были увеличены в несколько раз в осадочной части нанопорошков. Были определены межплоскостное расстояние  $d_{hkl}$  и соответствующие индексы Миллера  $hkl$ . Элементный состав кристаллической части нанопорошка был следующим: W – 95.16 мас. %, C – 4.84 мас. %. На рентгенограмме не обнаружены значительные фоновые сигналы аморфной фазы, что свидетельствует о том, что нанопорошок в основном состоит из кристаллической фазы.

На рис. 4 показана рентгенограмма нанопорошков карбида вольфрама, полученных из таблеток с использованием глюкозы, и выпавших в виде осадка после создания коллоидного раствора. Идентифицированные пики на рентгенограмме указывают также на присутствие только одной



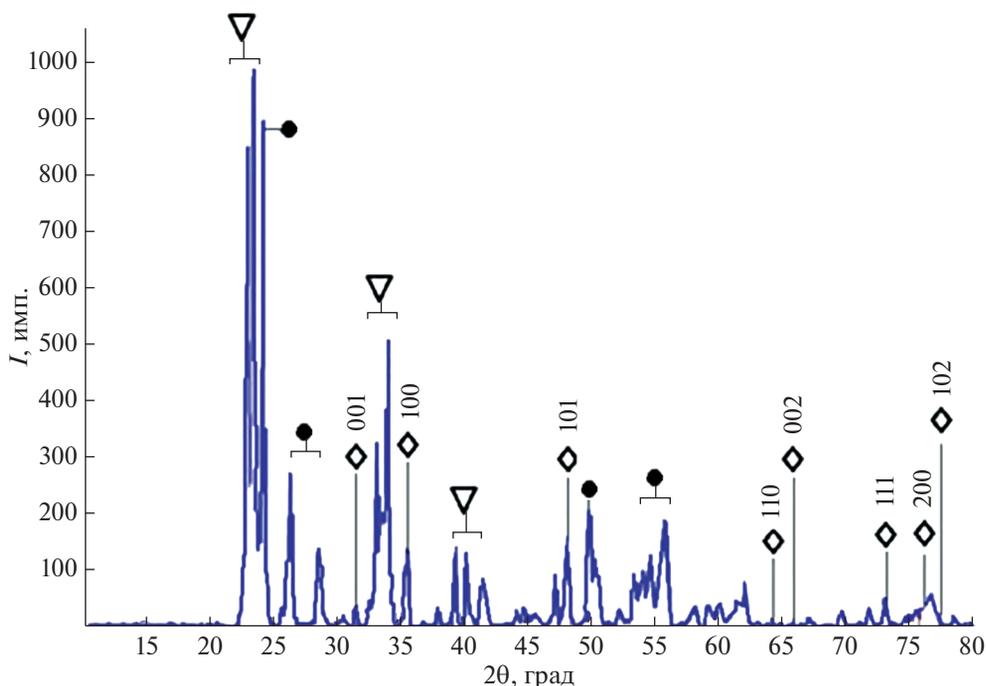
**Рис. 2.** Рентгенограмма поверхностной фазы нанопорошков карбида вольфрама, полученного с использованием технического углерода:  $\diamond$  – WC,  $\square$  – W,  $\nabla$  –  $\text{WO}_3$  и  $\bullet$  – C.



**Рис. 3.** Рентгенограмма осадка нанопорошков карбида вольфрама, полученного с использованием технического углерода:  $\diamond$  – WC,  $\square$  – W,  $\nabla$  –  $\text{WO}_3$  и  $\bullet$  – C.

фазы карбида вольфрама – WC. Согласно нашим результатам, наночастицы монокарбида вольфрама имеют гексагональную структуру с параметрами решетки,  $a = 2.8960 \text{ \AA}$  и  $c = 2.8389 \text{ \AA}$ . Атомы углерода находятся в центральном положении

в тригонально-призматических пустотах подсистемы атомов вольфрама [18]. Отсутствие фоновых сигналов образца в рентгенограмме тоже свидетельствует о том, что нанопорошок состоит только из кристаллической фазы. При использо-



**Рис. 4.** Рентгенограмма осадка нанопорошков карбида вольфрама, полученного с использованием глюкозы: ◇ – WC, □ – W, ▽ – WO<sub>3</sub> и ● – C.

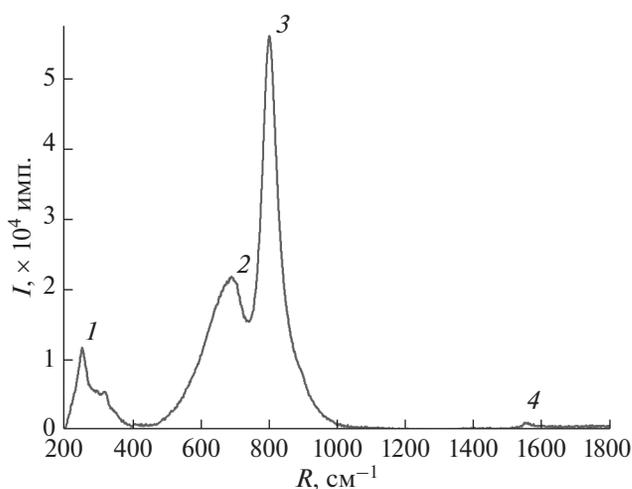
вании глюкозы в качестве прекурсора выход монокарбида вольфрама WC несколько раз увеличился.

Присутствие C и WO<sub>3</sub> во всех рентгенограммах исследованных нанопорошков показывает, что некоторые части образцов не успевают вступать в реакцию формирования нанопорошков карбида вольфрама в процессе синтеза. Причиной этого, вероятно, является неравномерное распределение низкотемпературной плазмы электродугового разряда. Ни на одной рентгенограмме образцов нет фаз W<sub>2</sub>C и WC<sub>1-x</sub>, что указывает на невысокие температурные градиенты электродугового разряда.

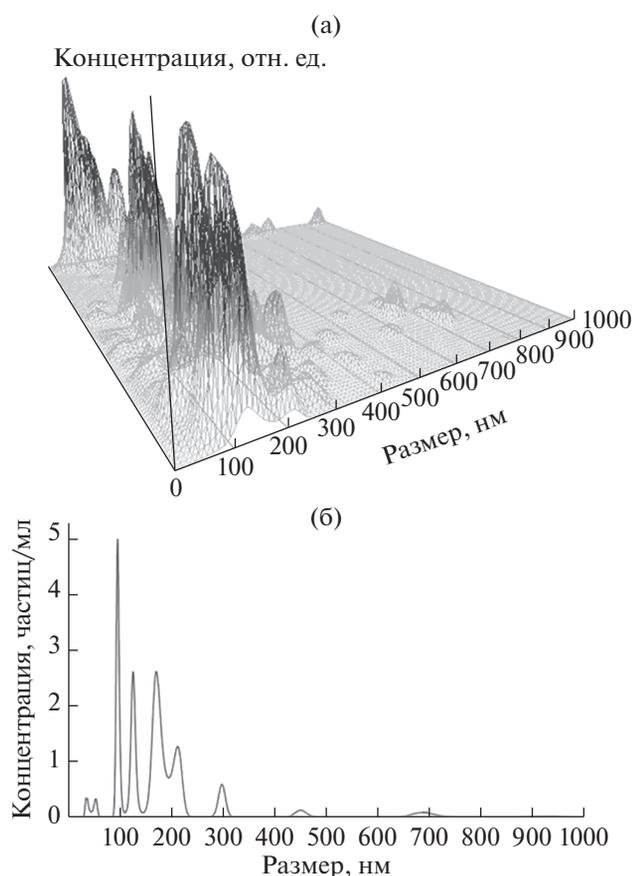
Для выяснения структурных особенностей, синтезированных нанопорошков был применен метод спектроскопии комбинационного рассеяния света. На рис. 5 приведен такой спектр, полученный для продукта одного синтеза с использованием глюкозы. Как известно по литературным данным [19], чистый карбид вольфрама не дает сигнала при комбинационном рассеянии света из-за жесткой структуры кристаллической решетки. В полученном же спектре присутствуют широкие линии (при значениях волнового числа 694, 805 и 254 см<sup>-1</sup>), вызванные колебаниями длин связей O–W–O. Сигнал низкой интенсивности при  $k = 1561$  см<sup>-1</sup> относят к углероду. В литературе известно, что величина этого пика при рассеянии на поликристаллических образцах может быть больше, чем от монокристалла, из-за на-

личия множества дефектов на границах кристаллитов [20]. Отсутствие пиков, соответствующих карбиду вольфрама хорошо согласуются с металлическим характером этого вещества.

На рис. 6а приведено трехмерное распределение по размерам частиц нанопорошка карбида вольфрама, полученного с использованием глюкозы. Диапазон размеров синтезированных ча-



**Рис. 5.** Спектр комбинационного рассеяния нанопорошка карбида вольфрама, полученного из таблетки с глюкозой. Цифрами отмечены значимые пики с волновым числом 254 (1); 694 (2); 805 (3) и 1561 см<sup>-1</sup> (4).



**Рис. 6.** Трехмерное распределение частиц нанопорошка карбида вольфрама, полученного из таблетки с глюкозой, по размерам (а) и спектр средних размеров частиц (б).

стиц довольно широкий. Кривая распределения (рис. 6б) демонстрирует довольно резкий подъем и спад, наибольшая наблюдаемая концентрация получена для частиц размерами в диапазоне 100–200 нм, основная масса частиц имеет размеры 37–299 нм.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования качества нанопорошков карбида вольфрама, полученных из прекурсоров, содержащих технический углерод и глюкозу, показали, что их можно синтезировать из оксида вольфрама методом вакуумного электродугового разряда. Рентгенофазовый анализ показал, что в синтезированных таким методом образцах образуется только монокарбид вольфрама WC с гексагональной кристаллической решеткой, хотя его доля в мас. % в итоговой смеси кристаллитов не очень высока. Ожидаемые фазы  $W_2C$  и  $WC_{1-x}$  не были обнаружены, что можно объяснить недостаточно высоким температурным градиентом и равномерным распределением прекурсоров в объеме

зоны реакции в процессе электродугового разряда при низком вакууме. Таблетки, содержащие глюкозу, показали наилучший результат в сравнении с содержащими только технический углерод: выход монокарбида вольфрама WC при синтезе увеличился примерно в два раза. Средний размер частиц нанопорошка карбида вольфрама находился в диапазоне 100–200 нм. Уширенные линии комбинационного рассеяния на образцах также указывают на наноразмерные характеристики синтезированных порошков.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках проекта № ФЗ-201907092 Министерства Инновационного Развития Республики Узбекистан.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ma J., Zhu S.G. // Intern. J. Refr. Metals Hard Mater. 2010. V. 28. № 5. P. 623. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.06.004>
2. Yan Z., Cai M., Shen P.K. // Sci. Rep. 2013. V. 3. № 1646. P. 1. <https://doi.org/10.1038/srep01646>
3. Burakov V.S., Butsen A.V., Bruser V., Harnisch F., Misakov P.Y., Nevar E.A., Rosenbaum M., Savastenko N.A., Tarasenko N.V. // J. Nanopart. Res. 2008. V. 10. № 5. P. 881. <https://doi.org/10.1007/s11051-007-9314-7>
4. Samokhin A.V., Alekseev N.V., Kornev S.A., Sinaiskii M.A., Blagoveschenskiy Yu.V., Kolesnikov A.V. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2013. V. 33. № 3. P. 605. <https://doi.org/10.1007/s11090-013-9445-9>
5. Федоров Л.Ю., Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А., Шайхадиев А.А. // Вестник СибГАУ. 2015. Т. 16. № 2. С. 491. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2013-3-7-14>
6. Исаева Н.В., Благовещенский Ю.В., Благовещенская Н.В., Мельник Ю.И., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Астахов А.Г. // Извещ. ВУЗов. ПМиФП. 2013. № 3. С. 7. <https://doi.org/10.1142/S0217984913410030>
7. Карпов И.В., Ушаков А.В., Федоров Л.Ю., Лепешев А.А. // ЖТФ. 2014. Т. 84. № 4. С. 93. <https://doi.org/10.1142/S0217984913410030>
8. Zhao S.Q., Jin S.W., Wang Y.X. // Mod. Phys. Lett. B. 2013. V. 27. № 19. P. 1341003. <https://doi.org/10.1142/S0217984913410030>
9. Saito Y., Matsumoto T., Nishikubo K. // J. Cryst. Growth. 1997. V. 172. №1–2. P. 163. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(96\)00709-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)00709-9)
10. Pak A.Ya., Shanenkov I.I., Mamontov G.Y., Kokorina A.I. // Intern. J. Refr. Metals Hard Mater. 2020. V. 93. № 12. P. 105343. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105343>
11. Лепешев А.А., Ушаков А.В., Карпов И.В. Плазмохимический синтез порошков и полимерных наноконструкций. Красноярск: Сиб. фед. ун-т, 2012. 328 с.
12. Сивков А.А., Шаненков И.И., Шаненкова Ю.Л., Никитин Д.С., Рахматуллин И.А., Циммерман А.И.,

- Шаненкова Н.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 4. С. 59. <https://doi.org/10.31857/S1028096021040142>
13. Tanaka Sh. Bataev I. Oda H. Hokamoto K. // Adv. Powd. Techn. 2018. V. 29. № 10. P. 2447. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.06.025>
14. Ашууров Х.Б., Арустамов В.Н., Худайкулов И.Х., Равшанов Ж.Р., Усманов Д.Т. // Узб. физ. журн. 2021. Т. 23. № 3. С. 1.
15. Rietveld H.M. // Z. Kristallogr. 2010. V. 225. P. 545. <https://doi.org/10.1524/zkri.2010.1356>
16. Кютт Р.Н., Данишевский А.М., Сморгонская Э.А., Гордеев С.К. // Физ. техн. полупров. 2003. Т. 37. № 7. С. 811. <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/5313>
17. Шадрин В.С., Попова Т.А., Дедова Е.С. Изучение фазовых переходов при синтезе вольфрамата циркония гидротермальным методом // XIX Международная научно-практическая конференция “Современные техника и технологии” Секция 12: Наноматериалы, нанотехнологии и новая энергетика. Томск, 2013. С. 465.
18. Курлов А.С., Гусев А.И. // Усп. хим. 2006. Т. 75. № 7. С. 687. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n07ABEH003606>
19. Kromka A., Janik J., Satka A., Pavlov J. // Acta Physica Slovaca. 2001. V. 51. № 6. P. 359.
20. Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 20. P. 14095. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>

## X-ray Structural Analysis of Tungsten Carbide Nanoparticles Synthesized by the Vacuum Arc Method

I. Kh. Khudaykulov<sup>1</sup>, J. R. Ravshanov<sup>1, 2</sup>, Kh. B. Asurov<sup>1</sup>, V. N. Arustamov<sup>1</sup>, D. T. Usmanov<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Uzbekistan Academy of Sciences, Durmon Yoli street, 33, Tashkent, 100125 Uzbekistan*

<sup>2</sup>*Navoi State Mining Institute, Tarobiy street, 72, Navoi, 210100 Uzbekistan*

*\*e-mail: usmanov@iplt.uz*

Tungsten carbide nanoparticles synthesized from tungsten oxide in low-temperature plasma by the method of vacuum arc discharge have been investigated. The phase composition, structural properties, and sizes of tungsten carbide nanoparticles were investigated by powder diffractometry, Raman spectroscopy, and with a laser analyzer. The X-ray diffraction pattern of the studied nanopowders shows that the phase of tungsten monocarbide WC is mainly formed along with the phases of graphite C, tungsten W, and tungsten oxide WO<sub>3</sub>. Tungsten semicarbide W<sub>2</sub>C and cubic tungsten carbide WC<sub>1-x</sub> was not detected in the X-ray diffraction patterns of the samples, which is explained by the parameters of the electric arc discharge and the distribution of precursors. To obtain tungsten carbide nanopowders, carbon black and glucose were used as reducing agents and carbidizers. Analysis of the results shows that the use of glucose in the synthesis of tungsten carbide nanopowders increases the productivity of nanopowders several times as compared to the use of graphite.

**Keywords:** tungsten carbide nanoparticles, tungsten oxide nanopowders, glucose, carbon black, vacuum electric arc discharge, X-ray spectral analysis, Raman spectroscopy.

УДК 538.971

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ И ТРАНСПОРТНАЯ ДЛИНЫ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЗОНЫ МОДИФИКАЦИИ РЕЗИСТА В ИОННОЙ ЛИТОГРАФИИ

© 2022 г. Я. Л. Шабельникова<sup>а</sup> \*, С. И. Зайцев<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка, 142432 Россия

\*e-mail: janeshabeln@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.12.2021 г.

После доработки 22.02.2022 г.

Принята к публикации 28.02.2022 г.

Одним из способов использования фокусированного ионного пучка в литографических процессах для создания наноструктур является экспонирование специальных чувствительных материалов – резистов. В результате экспонирования растворимость такого материала увеличивается (“позитивный” резист) или, наоборот, уменьшается (“негативный” резист), что позволяет путем селективно-го облучения и последующего проявления сформировать на подложке заранее заданный рисунок. Настоящая работа направлена на развитие теоретических основ этого метода ионной литографии. Рассматривается практически важный случай торможения тяжелых ионов в органическом резисте, где средняя атомная масса много меньше, чем у налетающего иона. Получены выражения для энергетической и транспортной длин пробега ионов. Расчеты проведены в предположении степенного потенциала взаимодействия. Энергетическая длина характеризует глубину проникновения ионов в материал, а транспортная связана с расширением пучка ионов из-за рассеяния, поэтому эти длины являются основными характеристиками зоны, в которой поглощается энергия пучка ионов. Полученные выражения, предположительно, лягут в основу аналитического описания распределения поглощенной энергии, использование которого позволит до проведения эксперимента оценивать размеры зоны трансформации резиста пучком ионов.

**Ключевые слова:** ионная литография, резист, полиметилметакрилат, энергетическая длина, транспортная длина, степенной потенциал, сечение рассеяния, тормозная способность.

**DOI:** 10.31857/S102809602208012X

### ВВЕДЕНИЕ

Ионная литография, основанная на облучении чувствительного резиста пучком частиц [1–6], имеет ряд преимуществ перед широко используемым методом электронной литографии [7–9]. Это и более высокая эффективность, поскольку большая часть энергии пучка поглощается резистом и тратится на его трансформацию, и лучшее предельное пространственное разрешение, так как траектории ионов более короткие и прямые, чем у электронов, и отсутствие паразитной засветки резиста вторичными частицами, так называемого “эффекта близости” [10, 11]. Однако несмотря на преимущества, применяется этот метод достаточно редко, хотя в последнее время можно отметить некоторое возрастание интереса к нему [12–17]. В основном для облучения резиста используют легкие ионы He [12, 14] или Ne [13].

Помочь повысить интерес к методу ионной литографии и осветить преимущества использования более тяжелых ионов (например, из ряда инертных газов) и резистов большей плотности может понимание влияния характеристик пучка ионов и рези-

ста на конкретные размеры области модификации облучаемого материала. Для этого в предположении, что мерой модификации является плотность поглощенной энергии, нужно получить описание пространственного распределения энергии, куда в качестве параметров будут входить величины, характеризующие процессы торможения и рассеяния ионов. Кроме того, информация о размерах области резиста, поглотившей энергию, важна для планирования эксперимента по ионной литографии, возможности оценивать размер зоны модификации до проведения экспериментов, разрешение и время экспозиции. Эта информация может быть не только результатом численного моделирования, но и, что более удобно, представлена в виде аналитических выражений.

Ранее [18] на основе данных моделирования методом Монте-Карло было показано, что распределение поглощенной энергии по глубине резиста зависит от энергетической длины ионов (средней длины пробега ионов в резисте). Распределение же в плоскости резиста, согласно [19], связано со средним углом рассеяния и транспортной длиной про-

бега ионов. Это верно, по крайней мере, для случаев, когда энергия, переносимая каскадами смещенных атомов, составляет не более 10% всей энергии ионного пучка, и влиянием каскадов можно пренебречь. Проведенные авторами [20] оценки показали, что тяжелые ионы до 90% своей энергии могут передавать атому резиста, смещая их, и тогда каскады приводят к существенному перераспределению энергии и увеличению как глубины, так и ширины зоны взаимодействия на десятки процентов. Однако получить описание распределения поглощенной энергии без учета каскадов смещенных атомов важно по двум причинам. Во-первых, оно может применяться в случае легких ионов ( $Z < 10$ ), когда влиянием каскадов можно пренебречь. Во-вторых, на его основе в дальнейшем можно будет вывести учитывающее каскады распределение энергии как свертку функции распределения без учета каскадов и функции каскадного размытия энергии. Поэтому для полностью аналитического описания распределения поглощенной энергии важно получить выражения для энергетической и транспортной длин.

### ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ДЛИНА ИОНОВ

Среднюю длину пробега ионов в резисте  $R$  можно вычислить, опираясь на величину энергии, поглощенной слоем резиста толщиной  $dx$  за счет упругих взаимодействий [21–23]:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = -nS_n(E). \quad (1)$$

Здесь  $n$  – концентрация атомов мишени,  $S_n(E)$  – ядерное тормозное сечение:

$$S_n(E) = \int_0^{\Lambda E} T \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega, \quad (2)$$

$$\Lambda = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} = \frac{4\gamma}{(1+\gamma)^2}, \quad (3)$$

$T = \Lambda E \sin^2(\alpha/2)$  – энергия, переданная при рассеянии иона массой  $M_1$  с энергией  $E$  на атоме массой  $M_2$ ,  $\alpha$  – угол рассеяния в системе центра масс иона пучка и атома мишени [24],  $\gamma = M_1/M_2$  и  $d\sigma/d\Omega$  – дифференциальное сечение рассеяния. Энергетическая длина, т.е. расстояние, при прохождении которого ион, первоначально имевший энергию  $E_0$ , потеряет ее всю, будет равна:

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{dE}{dE/dx} = \int_0^{E_0} \frac{dE}{nS_n(E)}. \quad (4)$$

Строго говоря, при торможении ион теряет энергию в ходе как упругих соударений (или ядерных, при которых происходит взаимодействие с атомом мишени как с целым), так и неупругих

(или электронных, сопровождающихся выбиванием электронов из атомных оболочек). Однако с помощью моделирования распределения поглощенной энергии [18] было показано, что для тяжелых ионов с атомными номерами  $Z > 20$  и энергией порядка нескольких десятков кэВ электронные потери составляют не более ~10%, и, следовательно, не играют ключевой роли.

Дифференциальное сечение рассеяния  $d\sigma/d\Omega$  определяется потенциалом взаимодействия сталкивающихся частиц  $V(r)$  через прицельный параметр и интеграл столкновения [24]. Для быстрых ионов, у которых приведенная энергия

$$\varepsilon = \frac{E}{Z_1Z_2e^2(1+\gamma)}, \quad (5)$$

много больше единицы (здесь  $Z_1$  и  $Z_2$  – атомные номера налетающего иона и атома мишени соответственно,  $a = 0.885a_0(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2}$  – радиус Томаса–Ферми,  $a_0 = 0.0529$  нм – радиус Бора), хорошо работает [22, 23, 25, 26] кулоновский потенциал взаимодействия

$$V(r) = \frac{Z_1Z_2e^2}{r}, \quad (6)$$

которому соответствует сечение Резерфорда

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1Z_2e^2(1+\gamma)}{4E}\right)^2 \frac{1}{\sin^2\alpha/2}. \quad (7)$$

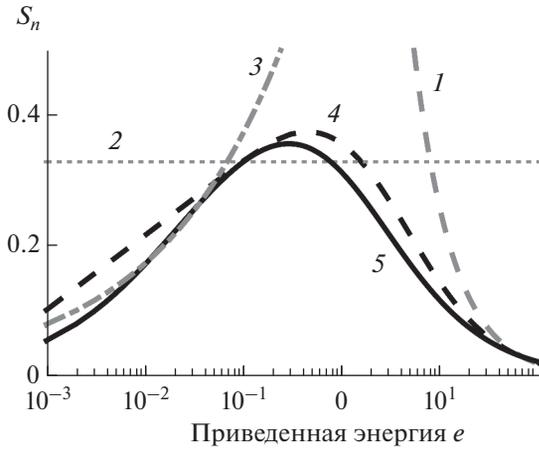
В случае медленных частиц ( $\varepsilon < 1$ ) экранирование кулоновского потенциала электронами становится существенным. Для учета экранирования в литературе были предложены различные потенциалы, большинство из них в виде [22, 27]:

$$V(r) = \frac{Z_1Z_2e^2}{r} \left[ \sum_{i=0}^n c_i \exp\left(-d_i \frac{r}{a}\right) \right]. \quad (8)$$

С потенциалами такого вида весьма сложно проводить аналитические вычисления. Поэтому резонно заменить реальный потенциал потенциалом, имеющим простое аналитическое выражение, но справедливым в некоторой ограниченной области значений энергии. Этому критерию удовлетворяет степенной потенциал [23, 25, 26]:

$$V_s(r) = \frac{Z_1Z_2e^2 k_s a^{s-1}}{r^s s}, \quad (9)$$

где  $s = 1, 2, 3$ ;  $k_s = \text{const}$ . Высоким энергиям ( $\varepsilon \gg 1$ ), как уже было отмечено, соответствует потенциал Кулона и  $s = 1$ . Для столкновений атомов не очень больших энергий хорошие результаты получаются со степенным потенциалом с  $s = 2$ , которому соответствует сечение [23]:



**Рис. 1.** Ядерная тормозная способность для степенного потенциала при  $s = 1$  (1), 2 (2), 3 (3), а также потенциалов Томаса–Ферми–Фирсова (4) и “Кг–С” (5).

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4.1aZ_1Z_2e^2(1+\gamma)}{32\pi E} \frac{1}{\sin^3\alpha/2}. \quad (10)$$

А для рассеяния медленных ионов ( $\epsilon \ll 1$ ) –  $s = 3$  и сечение

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 0.179 \left( \frac{Z_1Z_2e^2a^2(1+\gamma)}{E} \right)^{2/3} \frac{1}{\sin^{8/3}\alpha/2}. \quad (11)$$

Для вычисления энергетической длины удобно перейти к приведенной ядерной тормозной способности  $s_n(\epsilon)$ , которая связана с  $S_n(E)$  как:

$$s_n(\epsilon) = \frac{\epsilon/E}{\pi a^2 \Lambda} S_n(E). \quad (12)$$

Тогда выражение (4) для “энергетической длины” преобразуется в

$$R = \frac{L_0(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})}{\Lambda} \left[ \Theta(\epsilon_0 - \epsilon_{12}) \left( \frac{\text{li}(A\epsilon_{12}) - \text{li}(A\epsilon_0)}{0.25A^2} + \frac{\epsilon_{12} - \epsilon_0}{0.327} \right) + \left( \Theta(\epsilon_0 - \epsilon_{23}) - \Theta(\epsilon_0 - \epsilon_{12}) \right) \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{12}}{0.327} + \frac{1.4 \min(\epsilon_0^{2/3}, \epsilon_{23}^{2/3})}{K} \right], \quad (15)$$

где  $\text{li}(A\epsilon)$  – интегральный логарифм, а также

$$A = \frac{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}{8pZ_1Z_2(1+\gamma)0.885}, \quad (16)$$

$p = 1836M_1$  – отношение массы иона к массе электрона и  $\Theta(\epsilon)$  – функция Хевисайда.

Энергетическая длина (15) была рассчитана для органического резиста – полиметилметакрилата, часто используемого в литографии, и широкого диапазона атомных масс налетающих ионов. Результат показан на рис. 2, там же для сравнения

$$R = \frac{L_0(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})}{\Lambda} \int_0^{\epsilon_0} \frac{d\epsilon}{s_n(\epsilon)}, \quad (13)$$

где  $L_0 = 1/(\pi(0.885a_0)^2n)$ . Расчет приведенной ядерной тормозной способности согласно (12) и (2), (3), (5) с сечениями (7), (10), (11) для степенного потенциала приводит к

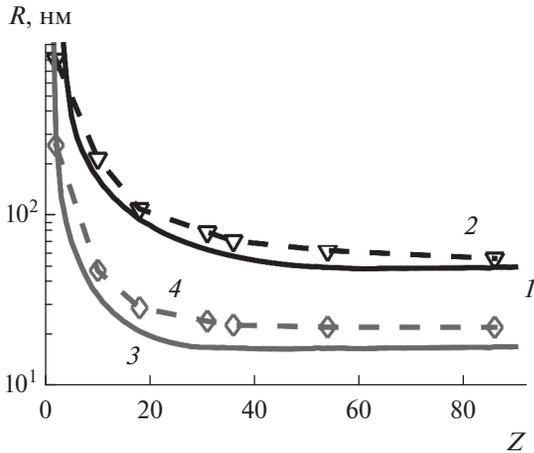
$$s_n(\epsilon) = \begin{cases} \frac{L}{2\epsilon}, & s = 1; \\ 0.327, & s = 2; \\ 1.07K\epsilon^{1/3}, & s = 3. \end{cases} \quad (14)$$

Здесь  $L$  – кулоновский логарифм и  $K = 0.75$  – поправочный коэффициент.

Приведенная ядерная тормозная способность для разных степеней потенциала, вычисленная согласно (14), показана на рис. 1. Там же приведена  $s_n(\epsilon)$  для потенциала Томаса–Ферми–Фирсова [28] и для приближения Мольера (потенциала для ионов с диапазонами атомных масс Кг–С) [29]. Последнее, как было отмечено, в том числе в [27], позволяет получить более точные количественные данные, чем использование статистической модели Томаса–Ферми. Поэтому, чтобы  $s_n(\epsilon)$  при  $s = 3$  была наиболее близка к данным для Кг–С-потенциала, был введен поправочный коэффициент  $K$ .

Графическим способом по данным рис. 1 были определены значения приведенной энергии  $\epsilon_{12} \approx 8$  и  $\epsilon_{23} \approx 0.07$ , при которых кривые  $s_n(\epsilon)$ , рассчитанные для разных степеней потенциала, пересекаются. В предположении, что при  $\epsilon_{23} \leq \epsilon \leq \epsilon_{12}$  действует  $s_n(\epsilon)$  для  $s = 2$ , при больших значениях приведенной энергии – для  $s = 1$ , а при меньших – для  $s = 3$ , кусочно-непрерывная функция (14) была проинтегрирована согласно (13). В результате для энергетической длины было получено выражение:

приведены значения, полученные по данным моделирования методом Монте-Карло с помощью программы SRIM [30]. Можно отметить хорошее совпадение представленных кривых. Оценочные расчеты показали, что для энергии 10–50 кэВ пучка ионов тяжелее Ne относительное среднеквадратичное отклонение рассчитанной по программе SRIM и вычисленной по формулам для степенного потенциала кривых находится в пределах 2–12%. В случае более легких ионов выражение (15) плохо описывает энергетическую длину. Но это не результат использования степенного потенциала, а след-



**Рис. 2.** Энергетическая длина ионов в зависимости от атомного номера для степенного потенциала (1, 3) и рассчитанная по данным SRIM (2, 4). Расчетные величины для энергии пучка ионов и 50 (1, 2) и 10 (3, 4) кэВ.

ствии рассмотрения только упругих (ядерных) потерь при торможении в материале. Для ионов с  $Z < 10$  и энергией 10–50 кэВ  $\epsilon \geq 1$ . В этом случае основной механизм потерь энергии – это ионизация или неупругое взаимодействие с электронами. А значит выражение (1) уже нельзя использовать для получения оценок энергетической длины.

### ТРАНСПОРТНАЯ ДЛИНА ИОНОВ

Отвечающая за радиальный размер зоны поглощенной энергии транспортная длина ионов

$$L_{tr} = \frac{1}{n\sigma_{tr}} \quad (17)$$

определяется транспортным сечением

$$\sigma_{tr} = \int (1 - \cos\theta) \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (18)$$

и имеет физический смысл отрезка траектории, который необходимо пройти иону, чтобы рассеяться на значительный угол – порядка  $\pi$  рад [19]. В выражении (18)  $\theta$  – угол рассеяния;  $d\sigma/d\Omega$  – дифференциальное сечение рассеяния;  $d\Omega$  – элемент телесного угла в лабораторной системе отсчета. Выражения (7), (10) и (11) задают сечения рассеяния в системе центра масс. Разницей между лабораторной системой и системой центра масс можно пренебречь, когда легкая частица налетает на тяжелую, но не в рассматриваемом случае рассеяния тяжелых ионов в легких резистах. В данном случае следует перейти от системы центра масс (CMS) к лабораторной системе (LS), используя соотношения [19]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{CMS} d\Omega_{CMS} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{LS} d\Omega_{LS}, \quad (19)$$

$$\text{tg}\theta = \frac{\sin\alpha}{\cos\alpha + \gamma}. \quad (20)$$

Можно отметить, что при расчете энергетической длины вычисление сечения в лабораторной системе не требовалось, поскольку в (2), (3) входит правая часть (19) и  $\alpha$  (угол рассеяния в системе центра масс). Для транспортной длины тоже можно, учитывая (19), избежать вычисления  $(d\sigma/d\Omega)_{LS}$ , но угол  $\theta$  в таком случае необходимо выразить через  $\alpha$  с помощью (20). Выражение (18) для транспортного сечения примет следующий вид:

$$\sigma_{tr} = 2\pi \int_0^\pi \left(1 - \frac{\cos\alpha + \gamma}{\sqrt{1 + 2\gamma\cos\alpha + \gamma^2}}\right) \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{CMS} \sin\alpha d\alpha. \quad (21)$$

В результате вычисления транспортного сечения согласно (21) с дифференциальными сечениями (7), (10), (11) для степенного потенциала получаем:

$$\sigma_{tr} = \begin{cases} \frac{\pi a^2}{2\epsilon^2(1+\gamma)^2} \left[ \ln\left(\frac{(1+\gamma)^2}{\epsilon A}\right) - \min(\gamma^2, 1) \right], & s = 1; \\ \frac{4 \cdot 1 a^2}{4\epsilon} \left[ \frac{\arcsin\Lambda^{1/2}}{\gamma^{1/2}} - \frac{2\min(\gamma, 1)}{(1+\gamma)} \right], & s = 2; \\ \frac{4\pi \times 1.79 a^2}{\epsilon^{2/3}} \left[ \frac{(1+2\gamma)}{2\gamma} \Lambda^{1/3} B_\Lambda\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right) - \frac{6\min(\gamma, 1)}{(1+\gamma)} \right], & s = 3. \end{cases} \quad (22)$$

Здесь  $B_\Lambda\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right) = \int_0^\Lambda t^{-1/3} (1-t)^{-1/2} dt$  – неполная бета-функция.

В рассматриваемом случае тяжелых ионов пучка ( $\gamma \gg 1$ ) в (22) для  $s = 1$  вторым слагаемым в квадрат-

ных скобках можно пренебречь, а также, учитывая, что  $\Lambda \ll 1$ , воспользоваться приближениями  $\arcsin\Lambda^{1/2} \approx \Lambda^{1/2} + (\Lambda^{1/2})^3/6$  и для подынтегрального выражения бета-функции  $(1-t)^{-1/2} \approx 1 + t/2$ . Это позволяет получить окончательное выражение для транспортной длины в виде:

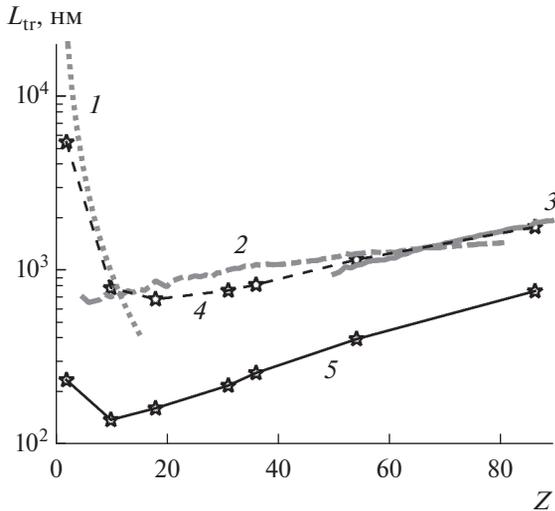


Рис. 3. Зависимость транспортной длины ионов от атомного номера для разных степеней потенциала при  $s = 1$  (1), 2 (2), 3 (3), а также расчет  $L_{tr}$  по данным программы SRIM с учетом только однократного (4) и многократного (5) рассеяния вдоль траектории;  $E_0 = 30$  кэВ.

$$L_{tr} = \begin{cases} \frac{2L_0\epsilon^2(1+\gamma)^2(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})}{\ln[(1+\gamma)^2/(\epsilon A)]}, & s = 1; \\ \frac{3\pi L_0\epsilon(1+\gamma)^3(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})}{4,1\gamma}, & s = 2; \\ \frac{5L_0\epsilon^{2/3}\gamma^3(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})}{6.45}, & s = 3. \end{cases} \quad (23)$$

Транспортная длина (23) для разных степеней потенциала показана на рис. 3, там же приведены результаты расчета по данным программы SRIM. Расчет в приближении степенного потенциала практически совпадает (среднеквадратичное отклонение не более 1%) с результатами моделирования, когда транспортная длина рассчитывается с учетом только однократного рассеяния иона. В случае моделирования методом Монте-Карло с рассмотрением многократного рассеяния вдоль траектории соответствие между кривыми хуже, значения транспортной длины сильно занижены, поскольку в процессе торможения с потерей энергии растет и угол рассеяния. Однако ни (23), ни само определение транспортной длины этот факт не учитывают.

Можно отметить, что кривые на рис. 3 для разных степеней потенциала пересекаются при  $Z \approx 10$  и 60, что соответствует значениям приведенной энергии 2.5 и 0.05. Это в целом свидетельствует о приемлемости выбора значений  $\epsilon_{12} \approx 8$  и  $\epsilon_{23} \approx 0.07$  в качестве границ диапазонов приведенной энергии, в которых действует определенная степень потенциала  $s$ . Также можно отметить, что в случае тяжелых

ионов транспортная длина медленно (не быстрее чем  $\sim M_1^{19/9}$  согласно оценке, полученной из (23)) возрастает с ростом атомной массы ионов. Здесь реализуется случай рассеяния тяжелых частиц на мишени из легких атомов (для полиметилметакрилата среднее значение  $M_2 \sim 3.6$ ), т.е.  $\gamma \gg 1$ , и угол рассеяния ограничен величиной  $M_2/M_1$ . По-видимому, из-за этого, несмотря на увеличение сечения (11), транспортное сечение (которое при малых углах рассеяния равно половине среднего квадрата угла рассеяния) убывает, что и обуславливает рост транспортной длины. На качественном уровне возрастание транспортной длины означает, что траектории ионов становятся все более прямыми, рассеяние пучка в резисте уменьшается, как и радиальный размер зоны поглощенной энергии. Это, вероятно, свидетельствует о возможности создания структур с высоким отношением размеров при использовании в литографическом процессе тяжелых ионов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выведены выражения для энергетической и транспортной длин в приближении степенного потенциала взаимодействия бомбардирующих ионов с атомами резиста. Указаны диапазоны значений приведенной энергии, в которых следует применять формулы для той или иной степени потенциала. Рассмотрены предпосылки вхождения энергетической и транспортной длин в качестве параметров в распределение плотности поглощенной энергии. Полученные выражения позволяют определить, с какой скоростью изменяются размеры области резиста, поглощающей энергию, в зависимости от массы и энергии используемых ионов. Вывод эмпирического выражения для описания плотности поглощенной энергии находится в планах дальнейшей работы авторов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Госзадание № 075-00355-21-00).

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Komuro M., Atoda N., Kawakatsu H. // J. Electrochem. Soc.: Solid State Sci. Technol. 1979. V. 126. № 3. P. 483. <https://doi.org/10.1149/1.2129067>
2. Kubena R.L., Ward J.W., Stratton F.P., Joyce R.J., Atkinson G.M. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1991. V. 9. № 6. P. 3079. <https://doi.org/10.1116/1.585373>
3. Mladenov G.M., Braun M., Emmoth B., Biersack J.P. // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. P. 2534. <https://doi.org/10.1063/1.335932>

4. *Winston D., Ferrera J., Battistella L., Vladár A.E., Berggren K.K.* // Scanning. 2012. V. 34. № 2. P. 121. <https://doi.org/10.1002/sca.20290>
5. *Melngailis J.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 1998. V. 5. № 2. P. 469. <https://doi.org/10.1116/1.583937>
6. *Notte J., Ward B., Economou N., Hill R., Percival R., Farkas L., McVey S.* // AIP Conf. Proc. 2007. V. 931. P. 489. <https://doi.org/10.1063/1.2799423>
7. *Broers A.N., Molzen W.W., Cuomo J.J., Wittels N.D.* // Appl. Phys. Lett. 1976. V. 29. № 9. P. 596. <https://doi.org/10.1063/1.89155>
8. *Haller I., Hatzakis M., Srinivasan R.* // IBM J. Res. Development. 1968. V. 12. № 3. P. 251. <https://doi.org/10.1147/RD.123.0251>
9. *Tseng A.A., Chen K., Chen C.D., Ma K.J.* // IEEE Trans. Electron. Pack. Manuf. 2003. V. 26. № 2. P. 144. <https://doi.org/10.1109/TEPM.2003.817714>
10. *Chang T.P.H.* // J. Vac. Sci. Technol. 1975. V. 12. P. 1271. <https://doi.org/10.1116/1.568515>
11. *Owen G., Rissman P.* // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. № 6. P. 3537. <https://doi.org/10.1063/1.332426>
12. *Sidorkin V., Van Veldhoven E., Van Der Drift E., Alkemade P., Salemink H., Maas D.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2009. V. 27. № 4. P. 53. <https://doi.org/10.1116/1.3182742>
13. *Winston D., Manfrinato V.R., Nicaise S.M., Cheong L.L., Duan H., Ferranti D., Marshman J., McVey S., Stern L., Notte J., Berggren K.K.* // Nano Lett. 2011. V. 11. № 10. P. 4343. <https://doi.org/10.1021/nl202447n>
14. *van Veldhoven E., Sidorkin V., Chen P., Alkemade P., van der Drift E., Salemink H., Zandbergen H., Maas D.* // Microsc. Microanal. 2010. V. 16. № S2. P. 202. <https://doi.org/10.1017/s1431927610063270>
15. *Mladenov G.M., Vutova K.J., Koleva E.G.* // Phys. Chem. Solid State. 2009. V. 10. № 3. P. 707.
16. *Cai J., Zhu Z., Alkemade P.F.A., van Veldhoven E., Wang Q., Ge H., Rodrigues S.P., Cai W., Li W.D.* // Adv. Mater. Interfaces. 2018. V. 5. № 12. P. 1800203. <https://doi.org/10.1002/admi.201800203>
17. *Kalhor N., Mulckhuysse W., Alkemade P., Maas D.* // Proc. SPIE. 2015. V. 9425. P. 942513. <https://doi.org/10.1117/12.2085791>
18. *Shabelnikova Ya.L., Zaitsev S.I.* Ion Beam Lithography with Resist Exposure: Simulation and Fitting of the Deposited Energy Distribution // Proc. 26th Int. Symp. Phys. Technol. Minsk, 2018. P. 161.
19. *Рязанов М.И., Тилинин И.О.* Исследование поверхности по обратному рассеянию частиц. М.: Энергоатомиздат, 1985. 155 с.
20. *Шабельникова Я.Л., Зайцев С.И.* // Наноиндустрия. 2020. № S96-2. С. 753. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2020.13.3s.753.755>
21. *Lindhard Y.J., Scharff M., Schiøt H.E., København T.* // Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 1963. V. 33. № 14. P. 44.
22. *Gnaser H.* Low-Energy Ion Irradiation of Solid Surfaces. Berlin: Springer, 1999. 293 p.
23. *Гомт Ю.В., Явлинский Ю.Н.* Взаимодействие медленных частиц с веществом и диагностика плазмы. М.: Атомиздат, 1973. 129 с.
24. *Ландау Л.Д., Lifshits E.M.* Механика. Изд. 4-е. М.: Наука, 1988. 216 с.
25. *Sigmund P.* // Rev. Roum. Phys. 1972. V. 17. P. 1079.
26. *Lindhard J., Nielsen V., Scharff M., Dan. Vidensk K.* // Selsk. Mat. Fys. Medd. 1968. V. 36. P. 10.
27. *Борисов А.М., Машикова Е.С.* Физические основы ионно-лучевых технологий. I. Ионно-электронная эмиссия. М.: Университетская книга, 2011. 141 с.
28. *Фирсов О.Б.* // ЖЭТФ. 1957. Т. 33. № 3. С. 696.
29. *Wilson W.D., Haggmark L.G., Biersack J.P.* // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. P. 2458.
30. *J. Ziegler.* SRIM – the Stopping and Range of Ions in Matter. <http://www.srim.org/>

## Energy and Transport Lengths for Resist Modification Volume Description in Ion Beam Lithography

Ya. L. Shabelnikova<sup>1,\*</sup>, S. I. Zaitsev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Microelectronic Technology Problem and High Purity Material RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

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

One of the ways to employ a focused ion beam in lithographic processes to create nanostructures is to expose special sensitive materials called resists. After the exposure, the solubility of such a material increases (“positive” resist) or, conversely, decreases (“negative” resist). The selective resist irradiation and subsequent manifestation make it possible to create a predetermined pattern on the substrate. This work is aimed at developing the theoretical foundations of this ion lithography method. The practically important case of heavy ions stopping in an organic resist, in which the average atomic mass is much less than that of incident ion is considered. Expressions for the energy length (or Range) and transport lengths of ions are obtained. The calculations are carried out under the assumption of a power-law interaction potential. The energy length characterizes the depth of ion penetration into the material, and the transport length is associated with the expansion of the beam due to scattering. Therefore, these lengths are the main characteristics of the zone in which the energy of the ion beam is absorbed. The obtained expressions, presumably, will form the basis for an analytical description of the absorbed energy distribution, the use of which will make it possible to estimate the size of the resist modification volume before carrying out the experiment.

**Keywords:** ion lithography, resist, polymethyl methacrylate, energy length, transport length, power potential, scattering cross-section, stopping power.

УДК 537.533.35:53.072

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИСКРЕТНЫХ ПРОЦЕССОВ МНОГОКРАТНОГО РАССЕЯНИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В СЛОЕ ВЕЩЕСТВА

© 2022 г. Н. Н. Михеев\*

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,  
Москва, 119333 Россия**\*e-mail: kmikran@spark-mail.ru*

Поступила в редакцию 26.07.2021 г.

После доработки 29.09.2021 г.

Принята к публикации 07.10.2021 г.

Представлены результаты использования принципиально нового подхода для описания дискретных процессов многократного рассеяния направленного пучка протонов в слое вещества. В качестве базового параметра используется среднее число взаимодействий, которые частицы испытали в пленке известной толщины. Это позволяет эффективно рассчитывать энергетические и угловые распределения прошедших пленку быстрых частиц в форме, соответствующей экспериментальным спектрам.

**Ключевые слова:** однократное и многократное рассеяние, решение транспортного уравнения, транспортное сечение, транспортная длина заряженных частиц в веществе, наиболее вероятная потеря энергии, наиболее вероятный угол отклонения частиц.

**DOI:** 10.31857/S1028096022060127

### ВВЕДЕНИЕ

Для нанотехнологий и большого числа количественных локальных методов исследования, которые используют направленные электронные и ионные пучки, распределения заряженных частиц по энергии и углу являются важнейшими характеристиками. Именно они определяют возможности как проведения контролируемого технологического воздействия на материал, так и эффективность экспериментальной диагностики свойств материала с высоким пространственным разрешением. В рамках традиционно используемой исследователями базовой концепции непрерывного торможения пучка частиц в веществе [1–4] удовлетворительной теории, позволяющей выполнять расчеты таких распределений, соответствующих экспериментально измеряемым спектрам, не создано. Как правило, используется громоздкий массив табулированных данных, основанный на аппроксимации усредненных, так называемых “наиболее достоверных”, экспериментальных измерений [5–7].

В [8–10] впервые были сформулированы базовые положения новой статистической модели дискретного процесса многократного неупругого рассеяния направленного пучка электронов в веществе. И в дальнейшем они успешно использовались при проведении расчетов информативных

сигналов для рентгеноспектрального микроанализа [11–13] и для количественных методов роторной электронной микроскопии [14–16].

В настоящей работе представлены результаты практического применения этой новой модели дискретных процессов многократного рассеяния для решения задач аналитического описания энергетических и угловых спектральных распределений пучков быстрых протонов и альфа-частиц, прошедших пленочную мишень заданной толщины. В двухпотоковом приближении получена формула для расчета наиболее вероятной энергии пучка частиц после прохождения пленки известной толщины, получены формулы для расчета глубины проникновения частиц в вещество при нормальном падении пучка на образец и для расчета транспортной длины в канале неупругого рассеяния. Проведена их проверка на соответствие имеющимся в научных публикациях экспериментальным данным.

### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ТРАНСПОРТА БЫСТРЫХ ПРОТОНОВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ ВЕЩЕСТВЕ ПРИ МНОГОКРАТНОМ РАССЕЯНИИ

Кратко отметим основные положения модели, чтобы учесть те характерные для положительно

заряженных и более тяжелых протонов и альфа-частиц особенности, которые существенно отличаются их поведение от электронов при транспорте в пленочной мишени.

Неупругое рассеяние – вероятностный процесс. Для протонов и альфа-частиц с кинетической энергией более 1 кэВ на единицу атомной массы доминирующим каналом потерь энергии является неупругое рассеяние на электронах [5]. В статистике многократного рассеяния из числа всех возможных потерь энергии учитывают лишь однократные вероятностные потери энергии  $\epsilon_i$ . Они малы, и величина  $\epsilon_i$  много меньше первичной энергии пучка  $E_0$ . Для них характерны и наиболее вероятная потеря энергии  $\epsilon_p$ , и максимальная однократная потеря  $\epsilon_{\max}$ . Ее величина заметно отличается от возможной максимальной потери энергии. Например, быстрый электрон может потерять всю кинетическую энергию в результате однократного акта – торможения в поле ядра атома (тормозное излучение), он может потерять значительную часть своей энергии на ионизацию электронов. Но вероятная однократная потеря энергии, как показано в [10], не превышает всего  $0.0625E_0$  на всех этапах движения частицы в образце. Для протонов при скорости  $V_0$  величина однократной потери энергии ограничена сверху значением  $2m_eV_0^2$ , что соответствует лобовому столкновению с электроном. Понятно, что это событие возможное, но крайне маловероятное, и поэтому максимальную однократную потерю энергии протонов полагаем далее равной  $m_eV_0^2$ .

Всякому многократному рассеянию заряженных частиц в веществе предшествует однократное рассеяние каждой частицы и далее кратное рассеяние. Возможность использования статистической модели для такого рода процессов вытекает из простого соотношения для однократного взаимодействия, которое для быстрого протона принимает следующий вид:

$$\frac{m_e}{M_p} [E_0^2 - E_p^2(1)] = J^2, \quad (1)$$

где  $M_p$  и  $m_e$  – масса покоя протона и электрона, параметр  $J$  – усредненное определенным образом значение потенциальной энергии электронов мишени [10],  $E_p = (E_0 - \epsilon_p(1))$ . То есть результат рассеяния – переход от  $E_0$  к  $E_p$  – не зависит от энергии частицы. Это и служит основой эффективно применения к множеству вероятных потерь энергии  $\epsilon_i$  законов дискретной статистики. При среднем числе  $n$  взаимодействий частицы в тонкой пленке необходимо лишь учесть статистическую вероятность такого состояния, которая равна логарифму числа перестановок из  $n$  независимых элементов:

$$\frac{m_e}{M_p} [E_0^2 - E_p^2(n)] = J^2 \ln(n!). \quad (2)$$

Применив к логарифму формулу Стирлинга

$$\ln(n!) \approx \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln n - n + \ln \sqrt{2\pi}, \quad (3)$$

получаем интегральную форму аналитического выражения для наиболее вероятной энергии пучка быстрых протонов, прошедших тонкую пленочную мишень и испытавших в ней  $n$  неупругих взаимодействий:

$$\frac{m_e}{M_p} [E_0^2 - E_p^2] = nJ^2 \ln\left(\frac{n}{e}\right), \quad (4)$$

где  $e$  – основание натурального логарифма.

Такой подход впервые позволяет однозначно и точно определить среднее число  $n$  неупругих взаимодействий, после которых процесс кратного рассеяния для потока заряженных частиц заканчивается. Процесс неупругого рассеяния становится процессом многократного рассеяния, когда составляющая статистической вероятности в виде логарифмического члена формулы (4) становится больше единицы, и это отражает тот факт, что данное состояние (суммарная, наиболее вероятная потеря энергии  $\Delta E_p$ ) может быть реализовано несколькими путями, и поэтому его вероятность ненамного, но возросла. По формуле Стирлинга в (4) это число легко определяется, и оно равно шести.

С увеличением толщины пленки и ростом числа  $n = \epsilon_{\max}/\epsilon_p$  наступает момент, когда составляющая статистической вероятности, которая отражена логарифмическим членом в (4), достигает своего максимума при  $\epsilon_{\max} = m_eV_0^2$ . Дальнейший рост толщины пленки, числа взаимодействий и суммарных потерь энергии протонами будет связан только с возрастанием члена  $nJ^2$  в (4). Поэтому эту формулу можно записать в виде:

$$\frac{m_e}{M_p} [E_0^2 - E_p^2] = nJ^2 \ln\left(\frac{k}{e^{k/n}}\right), \quad (5)$$

где  $k = n$  при  $n\epsilon_p(1) < m_eV_0^2$  и  $k = m_eV_0^2/\epsilon_p(1)$  при  $n\epsilon_p(1) \geq m_eV_0^2$ .

Формулы (1)–(5) получены в предположении, что в неупругом рассеянии равновероятно принимают участие все  $Z$  электронов вещества мишени. В действительности же необходимо учитывать реальность пространственного распределения электронов внутри атома. Известно, что большая часть электронов атома с номером  $Z$  находится на расстояниях от ядра порядка  $a_B Z^{-1/3}$  ( $a_B = 0.529 \text{ \AA}$  – боровский радиус). Численный расчет показывает, что половина полного электрического заряда атома находится внутри сферы

радиуса  $r_{0,5} = 1.33a_B Z^{-1/3}$  [17]. Поэтому в тонких слоях, толщина  $x$  которых много меньше транспортного пробега  $L_{tr}$ , неупругое взаимодействие быстрой заряженной частицы с большей вероятностью будет происходить с той половиной полного заряда атома, которая находится вне области радиуса  $r_{0,5}$ . Это приводит к формированию двух групп первичных частиц: испытавших неупругое рассеяние только на  $Z/2$  внешних электронах (первая группа), и потока частиц, теряющих энергию с участием всех  $Z$  электронов (вторая группа). Возможности такого подхода для описания энергетических спектров пучка быстрых электронов при их транспорте в веществе были показаны в [18]. Но в отличие от электронов, когда обе группы сразу регистрируются в энергетических спектрах самых тонких слоев вещества, для положительно заряженных протонов и альфа-частиц вклад второй группы становится заметным лишь в энергетических спектрах слоев, толщина которых превышает 60% максимального пробега частиц в веществе. В свете сказанного для протонов и альфа-частиц первой группы формулы (1), (2) и (4), (5) примут вид:

$$\frac{m_e}{M_p} [E_0^2 - E_p^2(1)] = \frac{1}{4} J^2, \quad (6)$$

$$\frac{m_e}{M_p} [E_0^2 - E_p^2(n)] = \frac{1}{4} J^2 \ln(n!), \quad (7)$$

$$\frac{m_e}{M_p} [E_0^2 - E_p^2] = \frac{1}{4} n J^2 \ln\left(\frac{k}{e^{k/n}}\right). \quad (8)$$

Величина  $n$  в двухпоточковом приближении определена для частиц первой группы в [10] как

$$n_1 = \frac{8\pi q^4 N_0 Z z^2 x}{J^2 \sqrt{1 - \beta^2}}, \quad (9)$$

а для частиц второй группы как

$$n_2 = \frac{4\pi q^4 N_0 Z z^2 x}{J^2 \sqrt{1 - \beta^2}}. \quad (10)$$

Здесь  $q$  – заряд электрона,  $N_0$  – плотность атомов мишени,  $Z$  – атомный номер,  $J$  – усредненное определенным образом значение потенциальной энергии электронов мишени,  $z$  – заряд частицы потока,  $x$  – толщина мишени.

Приведенные выше формулы позволяют надежно проводить расчеты необходимых параметров для энергетического спектра быстрых протонов, которые прошли тонкую пленку вещества. Функция распределения по энергии  $F(E_0, E_p)$  пучка заряженных частиц, прошедших тонкую пленочную мишень, была получена в [9] как решение одномерного транспортного уравнения. Впервые была учтена зависимость дифференциального сечения многократного неупругого рассеяния от

числа испытанных частицей взаимодействий путем простого добавления в классическую формулу кратного рассеяния [17] множителя, равного  $[\ln(\Delta E/\Delta E_p) + 2]$ . В результате удалось, во-первых, устранить извечный расчетный дефицит потерь энергии в толстых пленках [19, 20], и, во-вторых, установить истинную причину неустраняемой асимметрии экспериментальных спектров, даже когда среднее число взаимодействий  $n$  достигает  $\approx 10^6$ . В общем виде функция распределения  $F(E_0, E_p)$  в статистике многократного рассеяния представима как:

$$F(\Delta E_p, u) = \exp\left[-\frac{\Delta E_p}{2\Delta E_{\min}} \exp\left(-\int_{u_{\min}}^u \frac{ds}{\frac{1}{2} \ln s + 1 - s}\right)\right]. \quad (11)$$

В отличие от функции распределения Ландау [21] для потерь энергии функция (8) имеет два первых приближенных решения, которые представимы через элементарные функции. Действительно, после разложения  $\ln s$  в ряд Грегори и последующего учета вклада только первого члена разложения получаем функцию  $F(\Delta E_p, \Delta E)$  первого приближения общего решения (8) в достаточно простом аналитическом виде:

$$F(\Delta E_p, u) = \exp\left[-\frac{(\Delta E - \Delta E_p)^2}{2\Delta E_{\min} \Delta E}\right]. \quad (12)$$

Здесь  $\Delta E_p$  – наиболее вероятная суммарная потеря энергии ( $E_0 - E_p$ ),  $u = \Delta E/\Delta E_p$ ,  $\Delta E_{\min} = \epsilon_{\max}$ .

Из-за наличия в знаменателе показателя экспоненты переменной  $\Delta E$  асимметрия распределения является ее характерной особенностью при любом среднем числе  $n$  взаимодействий частиц в образце. В случае быстрых протонов и альфа-частиц эта асимметрия менее выражена, чем в случае электронов, из-за относительной малости величины  $\epsilon_{\max}$  (в сравнении с величиной  $E$ ). Важнейший параметр такого распределения – полная ширина  $\Gamma$  на половине высоты:

$$\Gamma = 2.35482 (\epsilon_{\max} \Delta E_p)^{1/2}.$$

При известном значении  $\Gamma_{\text{exp}}$  экспериментально-энергетического спектра и  $\Gamma_0$  пика нулевых потерь первичного пучка частиц естественная величина  $\Gamma$  определяется соотношением:  $\Gamma = (\Gamma_{\text{exp}}^2 - \Gamma_0^2)^{1/2}$ .

**ТРАНСПОРТНАЯ ДЛИНА И ГЛУБИНА  
ПРОНИКНОВЕНИЯ ПУЧКА БЫСТРЫХ  
ПРОТОНОВ И АЛЬФА-ЧАСТИЦ В МИШЕНЬ  
ПРИ НОРМАЛЬНОМ ПАДЕНИИ ЧАСТИЦ  
НА ПОВЕРХНОСТЬ ОБРАЗЦА**

Во многих практических приложениях теории рассеяния заряженных частиц в веществе исключительное значение имеет интеграл:

$$\sigma_{tr} = \int (1 - \cos \theta) d\theta, \quad (13)$$

который называется транспортным сечением и который представляет собой усредненное по всем возможным угловым отклонениям сечение взаимодействия первичных частиц с веществом. Он определяет величину транспортного пробега  $L_{tr}$  направленного потока частиц в веществе, по достижении которого все направления их движения в мишени становятся равновероятными:

$$L_{tr} = 1/(\sigma_{tr} N_0).$$

Практическая значимость транспортного пробега  $L_{tr}$  для исследователей связана прежде всего с тем, что глубина проникновения пучка частиц в мишень, на которой наблюдается максимум распределения энергетических потерь частицами, практически равна величине  $L_{tr}$  [14]. И дополнительно, как показано в [22], при известном значении  $L_{tr}$  можно легко рассчитать угол наиболее вероятного рассеяния  $\theta_p$  частиц, прошедших слой вещества толщиной  $x$ , по следующей формуле:

$$\theta_p = \frac{\pi}{4L_{tr}^{inel}} x.$$

Использование при операции усреднения в интеграле (8) наиболее вероятного сечения многократного неупругого рассеяния [9] позволяет определить величину транспортного сечения для протонов в канале неупругого рассеяния  $\sigma_{tr}^{inel}$  в виде:

$$\sigma_{tr}^{inel} = \frac{4\pi q^4 Zz^2}{m_e E_0^2} \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \ln \left( \frac{2m_e V_0^2}{J^4 \sqrt{1-\beta^2}} \right)$$

и, соответственно, транспортную длину в канале неупругого рассеяния для пучка протонов как:

$$L_{tr}^{inel} = \frac{\frac{m_e E_0^2}{M_p}}{4\pi q^4 N_0 Zz^2 \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \ln \left( \frac{2m_e V_0^2}{J^4 \sqrt{1-\beta^2}} \right)}. \quad (14)$$

Это соотношение, обозначенное в [22] как  $R_p$ , было успешно использовано при расчете наиболее вероятного угла рассеяния протонов, прошедших тонкую монокристаллическую пленку кремния в режиме “random”. Более детальная апроба-

ция этой формулы будет проведена ниже в разделе, посвященном описанию углового распределения пучка частиц после прохождения ими монокристаллического слоя вещества в режиме каналирования.

Другим параметром, имеющим также большое значение в практических приложениях, является глубина  $R_x$  максимального проникновения частиц в бомбардируемый образец. Она определяется толщиной слоя вещества, после прохождения которого средняя кинетическая энергия частиц  $E_m$  становится равной их тепловой энергии, т.е. практически  $E_m \rightarrow 0$ . Для пучка быстрых протонов, прошедших слой вещества, наиболее вероятная энергия  $E_p$  из-за малой асимметрии распределений практически равна  $E_m$ . Как пример, для протонов с начальной энергией 19.68 МэВ, прошедших слой алюминия толщиной 0.0987 см, измеренная величина  $E_p = 13.60$  МэВ [23]. Усреднение по всему энергетическому спектру дает величину  $E_m = 13.5925$  МэВ. Поэтому в выражении (4) с полным правом можно заменить  $E_p$  на  $E_m$ . Тогда для протонов второй группы (двухпоточкового приближения) в очень тонком слое у поверхности средняя энергия определяется из выражения:

$$\frac{m_e}{M_p} [E_0^2 - E_m^2(n_2)] = n_2 J^2 \ln \left( \frac{n_2}{e} \right).$$

Логарифмический член представляет собой статистическую вероятность процесса рассеяния. Она зависит от текущей скорости протонов, и при  $x \rightarrow R_x$ , когда многократное рассеяние переходит в кратное, логарифм становится равным единице. Поэтому для  $E_m$  в этом случае можно записать:

$$\frac{m_e}{M_p} (E_0^2 - E_m^2) = n_2 J^2.$$

Если провести возможное усреднение этой вероятности как  $1/2\{\ln(n_2/e) + 1\} = 1/2\ln(n_2) = 1/2\ln(\epsilon_{max}/\epsilon_{min}) = \ln\{((m_e V_0^2)/J)\}$  и для средней энергии протонов второй группы записать соотношение

$$\frac{m_e}{M_p} (E_0^2 - E_m^2) = n_2 J^2 \ln \left( \frac{m_e V_0^2}{J^4 \sqrt{1-\beta^2}} \right), \quad (15)$$

то из него легко определить толщину  $R_x$  мишени, при которой средняя энергия  $E_m$  обращается в ноль:

$$R_x = \frac{\frac{m_e E_0^2}{M_p}}{4\pi q^4 N_0 Zz^2 \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \ln \left( \frac{m_e V_0^2}{J^4 \sqrt{1-\beta^2}} \right)}. \quad (16)$$

Использование этой формулы для пучка протонов с энергией 19.68 МэВ и пучка альфа-частиц с энергией 79.8 МэВ в алюминии дает  $R_x = 0.2076$  см для протонов и  $R_x = 0.2099$  см для ионов гелия. Экспериментально измеренные  $R_x$  в [23] равны:  $0.2066 \pm 0.0035$  и  $0.2103 \pm 0.0035$  см соответственно. Для пучка протонов с энергией 49.1 МэВ в золоте расчет по формуле (13) дает  $R_x = 0.2466$  см. Экспериментальное значение  $R_x$  из той же работы равно  $0.2461 \pm 0.0025$  см. Видно, что, несмотря на некоторую эвристичность подхода при выводе формулы (13), она дает не оценочные, а достаточно точные результаты.

### ФОРМУЛА ДЛЯ РАСЧЕТА НАИБОЛЕЕ ВЕРОЯТНОЙ ЭНЕРГИИ ПУЧКА БЫСТРЫХ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ, ПРОШЕДШИХ СЛОЙ ВЕЩЕСТВА ЗАДАННОЙ ТОЛЩИНЫ

Из-за отмеченной выше близости средней энергии  $E_m$  наиболее вероятной  $E_p$  можно, подставив в формулу (12) выражение для  $n_2$  формулы (7), получить формулу, которая описывает зависимость  $E_{p2}$  протонов второй группы от толщины пленки  $x$ , когда  $x \rightarrow R_x$ , как

$$\frac{m_e}{M_p} (E_0^2 - E_{p2}^2) = \frac{4\pi q^4 N_0 Z z^2 x}{\sqrt{1 - \beta^2}} \ln \left( \frac{m_e V_0^2}{J^4 \sqrt{1 - \beta^2}} \right).$$

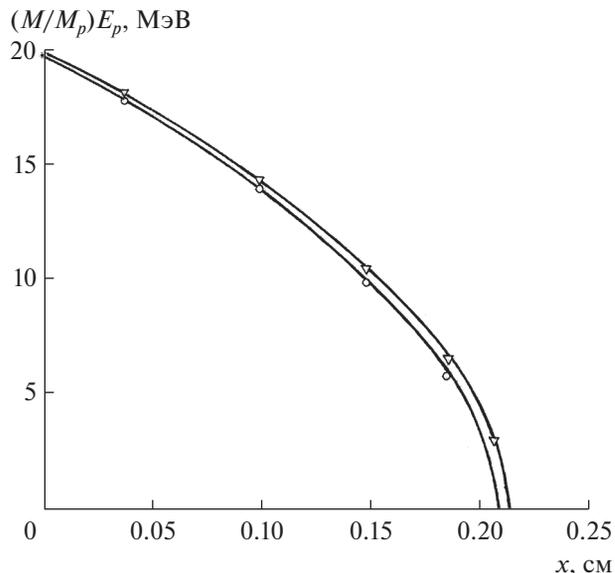
Однако формула (8) для протонов первой группы (двухпоточкового приближения), описывающая зависимость  $E_{p1}$  протонов от толщины мишени, в тонких пленках принимает следующий вид:

$$\frac{m_e}{M_p} (E_0^2 - E_{p1}^2) = \frac{4\pi q^4 N_0 Z z^2 x}{\sqrt{1 - \beta^2}} \ln \left( \frac{2m_e V_0^2}{J^4 \sqrt{1 - \beta^2}} \right).$$

Разница между этими двумя выражениями состоит лишь в множителе, равном примерно двум, в логарифмическом члене. Очевидно, что они могут быть объединены в одну формулу, описывающую зависимость  $E_p$  всего пучка протонов от толщины пленки во всем диапазоне толщин, если ввести в логарифмический член множитель  $2 - x/R_x$ , величина которого линейно меняется с толщиной мишени. При этом в логарифмическом члене сохраняется начальная скорость  $V_0$  частиц, а не текущая средняя  $V$ . Получаем:

$$\frac{m_e}{M_p} (E_0^2 - E_p^2) = \frac{4\pi q^4 N_0 Z z^2 x}{\sqrt{1 - \beta^2}} \ln \left[ \frac{\left(2 - \frac{x}{R_x}\right) m_e V_0^2}{J^4 \sqrt{1 - \beta^2}} \right]. \quad (17)$$

Результаты проверки соответствия расчетов  $E_p$  по полученной формуле (17), экспериментальным данным измерений  $E_p$  для пучка протонов ( $E_0 =$



**Рис. 1.** Зависимость наиболее вероятной энергии  $E_p$  пучка протонов с  $E_0 = 19.68$  МэВ (кружки) и ионов гелия с  $E_0 = 79.8$  МэВ (треугольники) от толщины алюминиевой мишени: сплошные кривые – расчет по формуле (14) ( $M = M_p, M_\alpha$  для протонов и ионов гелия); символы – экспериментальные результаты [23].

$= 19.68$  МэВ) и для пучка альфа-частиц ( $E_0 = 79.8$  МэВ), прошедших алюминиевые пленки различной толщины, представлены на рис. 1. Видно, что наблюдается достаточно хорошее соответствие расчетов и экспериментальных результатов во всем диапазоне толщин пленок.

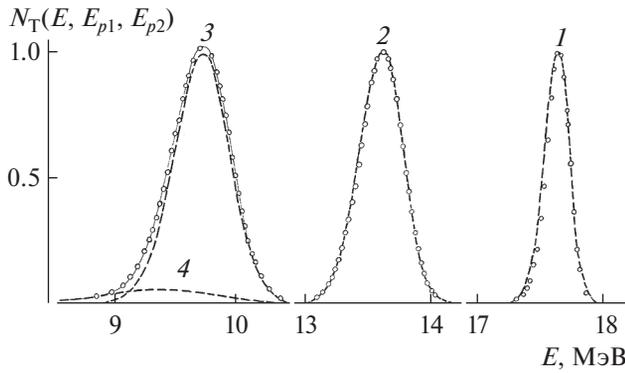
### ДУХПОТОКОВАЯ МОДЕЛЬ ТРАНСПОРТА БЫСТРЫХ ПРОТОНОВ В ВЕЩЕСТВЕ

Для протонов и альфа-частиц совершенно так же, как и для пучка электронов, общий энергетический спектр прошедших пленку частиц представляет собой сумму спектров двух групп частиц:

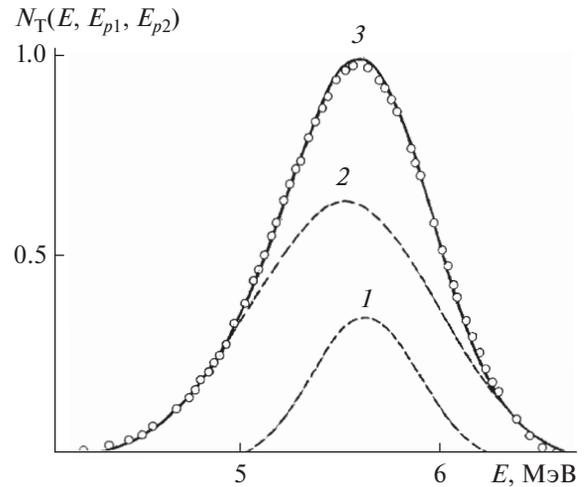
$$N_T(E, E_{p1}, E_{p2}) = A_1 \exp \left[ -\frac{(E_{p1} - E)^2}{0.5m_e V_0^2 (E_0 - E)} \right] + A_2 \exp \left[ -\frac{(E_{p2} - E)^2}{2m_e V_0^2 (E_0 - E)} \right], \quad (18)$$

где  $A_1, A_2$  – коэффициенты, учитывающие вклад каждого из двух потоков частиц в общий спектр.

Но если для отрицательно заряженных электронов после прохождения ими любой тонкой пленки характерно надежно регистрируемое присутствие сразу двух потоков частиц в общем энергетическом спектре [24], то для положительно заряженных протонов вторая группа частиц становится заметной только после прохождения пленок толщиной более  $0.5R_x$ . Пример исполь-



**Рис. 2.** Энергетическое распределение пучка протонов с начальной энергией  $E_0 = 19.68$  МэВ после пролета алюминиевых пленок различной толщины  $x$ : 1 – 0.0367 ( $n = 6 \times 10^3$ ); 2 – 0.0990 ( $n = 1.6 \times 10^6$ ); 3, 4 – 0.1474 см ( $n = 2.4 \times 10^6$ ),  $n$  – среднее число неупругих взаимодействий в мишени. Пунктирные линии – рассчитанные по формуле (18) вклады в спектры первой (1–3) и второй (4) групп частиц, сплошная линия 3 – суммарное энергетическое распределение протонов двух групп, символы – экспериментальные спектры [23].



**Рис. 3.** Энергетический спектр пучка протонов с начальной энергией  $E_0 = 19.68$  МэВ после прохождения алюминиевой пленки толщиной  $x = 0.1841$  см: пунктирные линии – рассчитанные вклады в спектр первой (1) и второй (2) групп протонов; сплошная линия 3 – их суммарное энергетическое распределение; символы – экспериментальный спектр [23].

зования этой формулы для модельных расчетов, связанных с описанием экспериментальных спектров пучка протонов с  $E_0 = 19.68$  МэВ, прошедших алюминиевые пленки различной толщины [23], представлен на рис. 2, 3. Видно, что полученные в рамках статистики многократного рассеяния заряженных частиц формулы для расчета величин  $\epsilon_p$ ,  $n$ ,  $E_p$  и  $\Gamma$  совместно с функцией распределения частиц по энергии  $F(\Delta E_p, \Delta E)$  позволяют достаточно детально и аналитически описать энергетические распределения пучка частиц, соответствующие экспериментально регистрируемым спектрам. Также следует обратить внимание на реальное среднее число неупругих взаимодействий, которые частицы испытывают во время своего движения в пленочной мишени. Оно огромно, и имитировать процесс транспорта частиц современными методами математического моделирования вряд ли имеет смысл, располагая возможностью аналитически описать эти процессы проверенными методами дискретной статистики многократного рассеяния.

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО УГЛУ НАПРАВЛЕННОГО ПУЧКА ЧАСТИЦ, ПРОШЕДШИХ СЛОЙ ВЕЩЕСТВА, В РЕЖИМАХ “RANDOM” И КАНАЛИРОВАНИЯ**

Ранее в [22] функция (9) как решение одномерного транспортного уравнения была успешно использована для описания распределения пучка заряженных частиц по полярному углу  $\theta$  после их прохождения пленочной мишени известной тол-

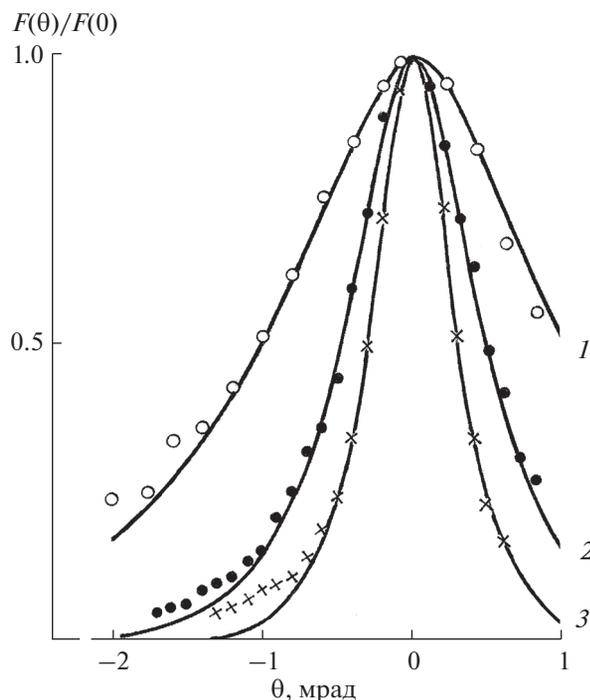
щины  $x$  при нормальном падении пучка на поверхность образца:

$$F(\theta, \theta_p) = \frac{dN}{d\Omega} = \frac{dN}{2\pi\theta d\theta} = A \exp\left[-\frac{\theta^2}{0.75\theta_p(\theta + \theta_p)}\right]. \tag{19}$$

Здесь  $\theta_p$  – угол наиболее вероятного отклонения заряженных частиц при малоугловом рассеянии и в то же время максимальный угол однократного отклонения в процессе многократного рассеяния. Этот параметр связан с транспортной длиной частиц и толщиной мишени следующим соотношением:

$$\theta_p = \frac{\pi}{4L_{tr}^{inel}} x.$$

Результат использования такого подхода при описании спектра угловых отклонений для пучка протонов, прошедших монокристаллическую пленку кремния в режиме “random”, представлен на рис. 4 (кривая 1). В рамках разработанной статистики многократного неупругого рассеяния частиц имеется возможность использовать функцию (16) для аналитического описания спектров угловых отклонений пучка протонов и после их каналирования в монокристаллической мишени. Достаточно установить связь транспортной длины  $L_{tr}$  в условиях каналирования с величиной критического угла каналирования  $\theta_c$  [25, 26]. А она легко прослеживается в выражении (11) для  $L_{tr}$ , поскольку значение логарифма как значение статистической вероятности определяется отно-



**Рис. 4.** Спектры угловых отклонений (символы) направленного пучка протонов с начальной энергией  $E_0 = 10.3$  МэВ, прошедших тонкую монокристаллическую пленку кремния толщиной  $x = 0.91$  мкм [27] в режимах: “random” (1); аксиального каналирования вдоль оси  $\langle 111 \rangle$  (2); плоскостного каналирования на  $\{100\}$  (3); сплошные кривые – соответствующие этим режимам модельные расчеты.

шением максимальной однократной потери энергии частиц к наиболее вероятной, т.е.  $k = \epsilon_{\max}/\epsilon_p$ . В условиях каналирования  $\epsilon_{\max} = E_0\theta_c^2$ , а  $\epsilon_p = E_0\theta_{\min}^2$ . Поэтому (11) можно записать как:

$$L_{\text{tr}}^{\text{inel}} = \frac{\frac{m_e}{M_p} E_0^2}{2\pi q^4 N_0 Z z^2 \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \ln\left(\frac{\theta_c^2}{\theta_{\min}^2 \sqrt{1-\beta^2}}\right)}. \quad (20)$$

Точность проводимых по формуле (20) расчетов  $L_{\text{tr}}$  определяется точностью расчета угла  $\theta_c$ . Проведенные по формулам [25, 26] расчеты критических углов  $\theta_c$  для аксиального  $\langle 111 \rangle$  и плоскостного  $\{110\}$  каналирования протонов с энергией  $E_0 = 10.3$  МэВ в кремнии дают значения  $\theta_c$   $1.78 \times 10^{-3}$  и  $0.805 \times 10^{-3}$  рад соответственно. Тогда транспортная длина в кремнии при аксиальном каналировании составляет 1701.7 мкм, а при плоскостном каналировании 2599.1 мкм. Результаты сравнения рассчитанных распределений с экспериментальными спектрами [27] представлены на рис. 4 (кривые 2, 3). Видно, что наблюдает-

ся хорошее соответствие расчетов и экспериментальных спектров угловых отклонений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований решена задача аналитического описания энергетических и угловых спектральных распределений пучков быстрых протонов и альфа-частиц, прошедших пленочную мишень заданной толщины. В двухпоточковом приближении получена формула для расчета значений наиболее вероятной энергии пучка частиц после прохождения пленки известной толщины, получены формулы для расчета глубины проникновения частиц в вещество при нормальном падении пучка на образец и транспортной длины в канале неупругого рассеяния. Проведена их проверка на соответствие имеющимся в научных публикациях экспериментальным данным.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bethe H.A.* // Ann. Phys. (Leipzig) 1930. В. 5. С. 325.
2. *Bloch F.* // Z. Phys. 1933. В. 81. С. 363.
3. *Moliere G.* // Z. Naturf. 1947. В. 2a. С. 133.
4. *Штернхеймер Р.* Принципы и методы регистрации элементарных частиц / Ред. Арцимович Л.А. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 344 с.
5. *ICRU Report 49.* Stopping Powers and Ranges for Protons and Alpha Particles. International Commission on Radiation Units and Measurements. 1993.
6. *Andersen H.H., Ziegler J.F.* Hydrogen Stopping Powers and Ranges in All Elements. N.Y.: Pergamon Press, 1977.
7. *ICRU Report 37.* Stopping Powers for Electrons and Positrons. International Commission on Radiation Units and Measurements. 1984.
8. *Михеев Н.Н.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2000. Т. 64. № 11. С. 2137.
9. *Михеев Н.Н., Степович М.А., Юдина С.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2009. № 3. С. 53.
10. *Михеев Н.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 4. С. 25.
11. *Михеев Н.Н., Степович М.А., Широкова Е.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 7. С. 1049.
12. *Михеев Н.Н., Степович М.А., Широкова Е.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 9. С. 1112.
13. *Михеев Н.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 9. С. 66. <https://doi.org/10.7868/S0207352814090133>
14. *Михеев Н.Н., Колесник А.С.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 12. С. 88. <https://doi.org/10.7868/S0207352817120083>

15. *Михеев Н.Н., Никифорова Н.А., Степович М.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 1. С. 98.  
<https://doi.org/10.1134/S0207352810010141>
16. *Михеев Н.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 12. С. 70.  
<https://doi.org/10.31857/S1028096020120120201>
17. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Физматгиз, 1963. 704 с.
18. *Mikheev N.N., Stepovich M.A.* // Mater. Sci. Eng. B. 1995. V. 32. № 1–2. P. 11.
19. *Williams E.J.* // Proc. Roy. Soc. 1929. V. 125. S. 420.
20. *Brown D.B., Wittry D.D., Kuzer D.F.* // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. № 4. P. 1627.
21. *Ландау Л.Д.* // Собрание трудов. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 482.
22. *Михеев Н.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 3. С. 77.  
<https://doi.org/10.31857/S1028096020030127>
23. *Tschalär C., Maccabee H.D.* // Phys. Rev. B. 1970. 1. P. 2863.
24. *Михеев Н.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 8. С. 56.  
<https://doi.org/10.1134/S0207352819080109>
25. *Линдхард Й.* // УФН. 1969. Т. 99. Вып. 2. С. 249.
26. *Оцуки Ё.-Х.* Взаимодействие заряженных частиц с твердыми телами. М.: Мир, 1985. 280 с.
27. *Ведьманов Г.Д., Лазарев Ю.Г., Николайчук Л.И., Радченко В.И., Хижняк Н.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1995. Т. 59. № 10. С. 141.

## Statistical Model of Discrete Multiple Scattering of Charged Particles in a Layer of Substance

N. N. Mikheev\*

*Shubnikov Institute of Crystallography FSRC “Crystallography and Photonics” RAS, Moscow, 119333 Russia*

*\*e-mail: kmikran@spark-mail.ru*

The results of using a fundamentally new approach to describe discrete processes of multiple scattering of a directed proton beam in a layer of matter are presented. The basic parameter is the average number of interactions experienced by the particles in a film of known thickness. This makes it possible to efficiently calculate the energy and angular distributions of fast particles passing through the film, corresponding to the experimental spectra.

**Keywords:** single and multiple scattering, solution of the transport equation, transport cross section, transport length of charged particles in matter, most probable energy loss, most probable angle of deflection of particles.

УДК 620.179.118.2:539.211

## НАНОШЕРОХОВАТОСТЬ ТЕХНИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ: СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

© 2022 г. В. В. Измайлов<sup>а</sup>, \*, М. В. Новоселова<sup>а</sup><sup>а</sup>Тверской государственный технический университет, Тверь, 170026 Россия

\*e-mail: iz2v2@mail.ru

Поступила в редакцию 20.06.2021 г.

После доработки 25.08.2021 г.

Принята к публикации 29.08.2021 г.

Обосновывается применимость модели стационарного случайного процесса к профилю субшероховатости (наношероховатости) технических поверхностей. Проведена проверка нормальности распределения ординат профиля наношероховатости с помощью критериев согласия Пирсона и Лиллиефорса. Рассчитаны автокорреляционные функции и спектральные плотности исследуемых процессов, а также интервал корреляции и эффективная ширина спектра. На примерах показана возможность расчета параметров профиля наношероховатости поверхности на основании автокорреляционной функции. Расчетные значения параметров совпадают с экспериментальными в пределах погрешности.

**Ключевые слова:** наношероховатость, профиль наношероховатости, случайный процесс, автокорреляционная функция, спектральная плотность, интервал корреляции.

**DOI:** 10.31857/S1028096022050119

### ВВЕДЕНИЕ

В отличие от математической поверхности, которая представляет собой абстрактное понятие и считается абсолютно гладкой, физическая поверхность (поверхность твердого тела) обладает рельефом. Традиционно составляющими рельефа физической поверхности считаются шероховатость и волнистость (ГОСТ Р ИСО 25178-2-2014). Однако в настоящее время в числе составляющих рельефа поверхности дополнительно выделяют так называемую субшероховатость – совокупность неровностей наномасштабного размера [1–3]. Хотя нормативные документы (например, вышеупомянутый стандарт) не делают различия между шероховатостью и субшероховатостью, к ее выделению в качестве равноправной составляющей рельефа поверхности имеются все основания. Во-первых, субшероховатость (наношероховатость) и традиционная шероховатость (микрошероховатость) отличаются по своей природе. Микрошероховатость является результатом воздействия на поверхность детали обрабатывающего инструмента (резца, абразивного зерна, электрической искры). Наношероховатость в основном обусловлена особенностями строения твердого тела: формой и размерами кристаллитов, островковыми пленками [1]. Во-вторых, для измерения и контроля субшероховатости и микрошероховатости используют разные технические средства. Наибо-

лее распространенными средствами измерения микрошероховатости являются оптические и стилусные электромеханические устройства (профилографы и профилометры). Разрешающая способность оптических средств по амплитуде – порядка 10 нм, стилусных электромеханических – несколько десятков нанометров [1, 2, 4]. Для измерения субшероховатости используют сканирующую туннельную микроскопию и атомную силовую микроскопию с разрешающей способностью на порядок выше.

Следуя [1, 2], будем считать субшероховатостью элементы рельефа поверхности высотой от 1–2 до 25–30 нм. Верхний предел соответствует минимальным размерам неровностей поверхностей, на которые распространяются стандарты на параметры шероховатости [1, 2, 5]. В масштабах менее 1 нм начинает проявляться дискретность строения твердого тела (для сравнения: постоянная кристаллической решетки металлов – десятые доли нанометра), поэтому многие постулаты и модели механики сплошных сред утрачивают силу.

Одним из плодотворных и перспективных подходов к описанию микрошероховатости является статистический, согласно которому поверхность детали рассматривается как случайное поле, а профиль поверхности – как реализация ста-

**Таблица 1.** Некоторые параметры субшероховатости исследованных поверхностей

Параметр	Материал образца	
	Сталь	Цирконий
Среднее арифметическое отклонение профиля $R_a$ , нм	2.2	1.7
Среднеквадратичное отклонение профиля $R_q$ , нм	2.9	2.1
Средний шаг неровностей профиля $S_m$ , мкм	0.18	0.28

ционарного нормального случайного процесса [6–8].

Цель настоящей работы – обосновать применимость статистической модели профиля технической поверхности как случайного процесса к гораздо менее изученной субшероховатости и на примерах проиллюстрировать возможности этой модели для оценки параметров субшероховатости.

### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны поверхности плоских металлических образцов, изготовленных из циркония и легированной хромистой стали. При выборе материалов учитывали их высокую коррозионную стойкость. Так, на поверхности циркония образуется оксидная пленка толщиной несколько нанометров, которая надежно защищает поверхность от дальнейшего взаимодействия с атмосферой. На поверхности коррозионностойкой хромистой стали аналогичную функцию выполняет тонкая пленка оксида хрома. Вследствие малой толщины такие поверхностные пленки минимально искажают исходную топографию поверхности.

Непосредственным объектом исследования являлись профилограммы исследуемых поверхностей, полученные с помощью атомного силового микроскопа фирмы NT-MDT. Профилограмму рассматривают как реализацию случайного процесса  $z(x)$ , где  $z$  – ордината профиля, отчитанная от его средней линии;  $x$  – координата, направленная вдоль средней линии профиля. Некоторые точечные параметры субшероховатости по ГОСТ 25 142-82 (в редакции 2017 г.) приведены в табл. 1.

При цифровой обработке профилограмм непрерывную функцию  $z(x)$  представляют конечным набором  $N$  дискретных значений ординаты профиля, соответствующих значениям аргумента  $x = 0, \Delta x, 2\Delta x, \dots, N\Delta x$ , где  $\Delta x$  – шаг дискретизации. Чтобы при дискретизации непрерывной функции  $z(x)$  не терять информацию о ее спектральном составе, спектры исходной функции и ее дискретного представления должны содержать одинаковый набор частот. Для этого шаг дискретизации должен соответствовать условию:

$$\Delta x \leq \frac{1}{2f_{\max}}, \tag{1}$$

где  $f_{\max}$  – максимальная частота в спектре [9]. Согласно [1, 4] нижняя граница шагов (длин волн) наношероховатости – порядка 0.1 мкм, что соответствует максимальной пространственной частоте  $10 \text{ мкм}^{-1}$ . При  $f_{\max} = 10 \text{ мкм}^{-1}$  шаг дискретизации  $\Delta x$  согласно уравнению (1) не должен превышать 0.05 мкм. При обработке профилограмм наношероховатости в настоящей работе использовали шаг дискретизации  $\Delta x = 0.035 \text{ мкм}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось выше, модель профиля шероховатой поверхности в виде реализации случайного процесса основана на определенных предположениях. В первую очередь это стационарность и нормальность процесса. Во многих случаях полезным является такое свойство случайного процесса, как эргодичность. Приводимые ниже результаты подтверждают справедливость указанных предпосылок для профилограмм субшероховатости поверхностей.

#### *Стационарность процесса*

Любой реальный процесс, строго говоря, не стационарен из-за своей конечной длительности. Поэтому говорить о стационарности такого процесса можно только приближенно. Фактически стационарность процесса (в данном случае профиля поверхности на наномасштабном уровне) на некотором его ограниченном участке принимается как постулат, базирующийся на информации о физической природе поверхности и условиях ее формирования [9, 10]. Успешный опыт применения корреляционно-спектрального анализа к самым разным по физической природе случайным процессам, в том числе к микрогеометрии поверхностей, дает основания распространить этот постулат и на профиль субшероховатости.

Для стационарных процессов в широком смысле [9, 11] математическое ожидание и дисперсия постоянны (точнее, не зависят от момента начала отсчета времени или координаты  $x$  в случае профилограммы поверхности). Постоянство

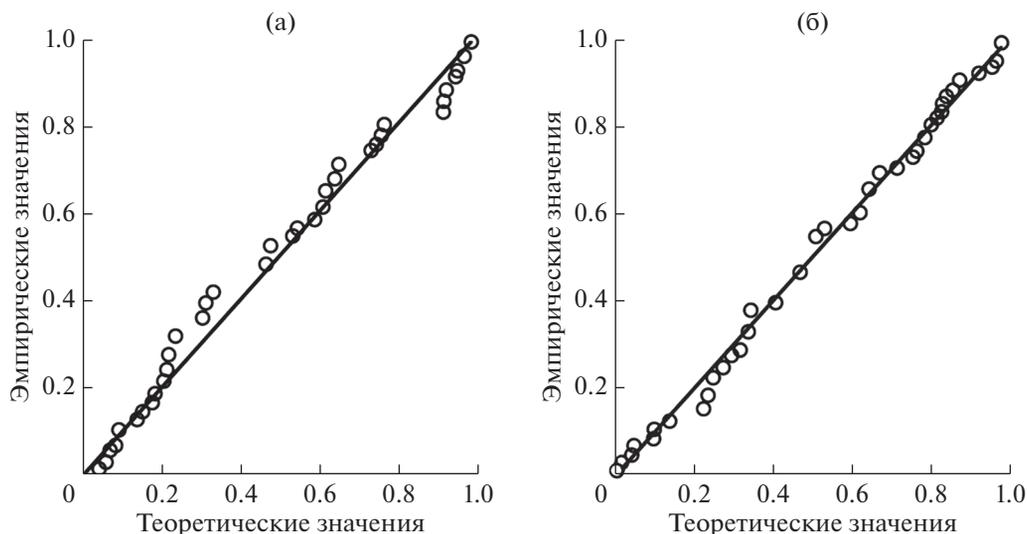


Рис. 1. Эмпирическая и теоретическая функции распределения ординат профиля поверхности образцов: циркония (а); стали (б).

математического ожидания профиля субшероховатости обеспечивается автоматически, поскольку профиль является центрированным случайным процессом (математическое ожидание равно нулю). Проверка дисперсии исследованных профилограмм на наличие тренда [9] показала отсутствие его статистически значимых значений. Еще одно требование, которому должен удовлетворять стационарный случайный процесс, касается его автокорреляционной функции.

#### Проверка нормальности процесса

Проверка состоит в оценке достоверности гипотезы о нормальном распределении ординат профиля  $z_i$ . Быстрая и наглядная проверка осуществляется с помощью графического сравнения теоретической и эмпирической функций распределения (рис. 1). Процедура построения графиков, следующая [12]. Сначала все элементы выборки  $z_j$  ранжируются. Для каждого  $j$ -го ранга вычисляются значения

$$z_j = \sigma F^{-1} \left( \frac{3j-1}{3N+1} \right),$$

где  $\sigma \equiv R_q$  – среднеквадратичное отклонение ординат профиля,  $F^{-1}$  – обратная функция стандартного нормального распределения,  $N$  – общее число элементов выборки. Ранжированные наблюдаемые (эмпирические) значения  $z_i$  отложены по оси ординат, соответствующие расчетные (теоретические) значения  $z_j$  – по оси абсцисс. Точки на графике достаточно хорошо ложатся на прямую линию с незначительными отклонениями, носящими случайный характер. Это дает ос-

нование считать распределение ординат профиля близким к нормальному.

Еще один наглядный способ проверки соответствия теоретического и эмпирического распределения ординат профиля состоит в сравнении полигонов частот случайной величины  $z_i$  с графиком плотности нормального распределения при математическом ожидании, равном нулю и соответствующем среднеквадратичном отклонении (табл. 1). Такое сравнение приведено на рис. 2.

Более строгая проверка соответствия распределения случайной величины  $z_i$  нормальному закону выполнена с помощью критериев согласия. В работе использовали критерий  $\chi^2$  Пирсона и критерий Лиллиефорса [13]. Критерий Лиллиефорса – это не что иное, как скорректированный критерий Колмогорова–Смирнова. Оба критерия используют одну и ту же статистику

$$D = \sup_{-\infty < x < \infty} |\hat{F}_n(x) - F(x)|,$$

где  $\hat{F}_n(x)$  и  $F(x)$  – эмпирическая и теоретическая функции распределения. Различие состоит в том, что Лиллиефорс скорректировал критические значения критерия Колмогорова–Смирнова в сторону ужесточения. Это связано с тем, что критерий Колмогорова–Смирнова применим только в том случае, когда параметры распределения случайной величины известны заранее. На практике чаще всего параметры распределения случайной величины, принадлежащей некоторой выборке, определяются на основе этой же выборки, что увеличивает вероятность ошибки второго рода (принятие неверной нулевой гипотезы). Ужесточение критических значений критерия

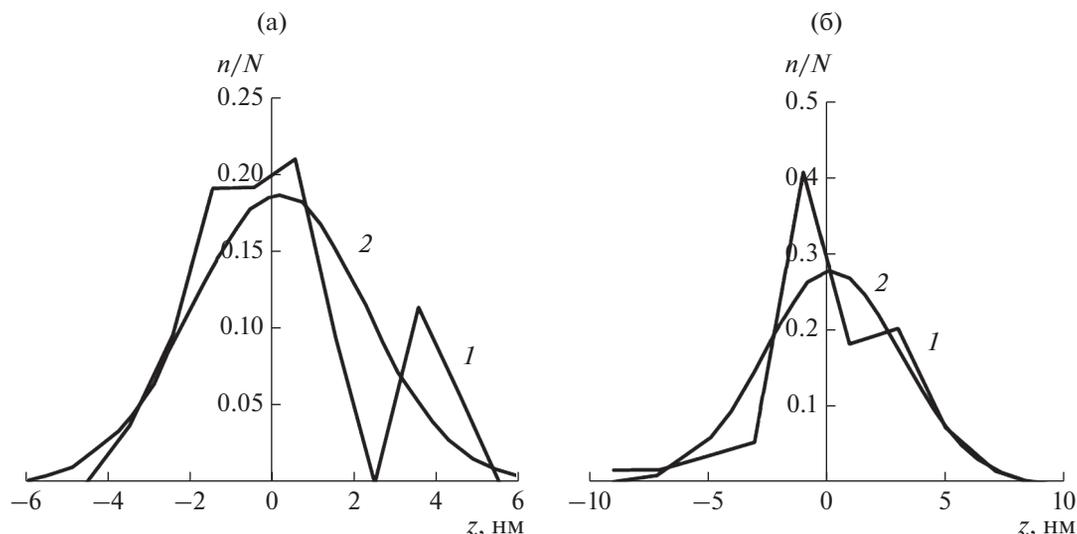


Рис. 2. Полигоны частот (1) и теоретические функции плотности нормального распределения (2) для образцов: циркония (а); стали (б).  $n/N$  – частность.

компенсирует это увеличение. По этой же причине происходит аналогичное ужесточение критических значений критерия Пирсона за счет уменьшения числа степеней свободы на величину, равную количеству вычисляемых параметров распределения [11].

Значения статистик критериев Пирсона и Лиллиефорса для исследованных профилограмм приведены в табл. 2. Там же приведены критические значения критериев  $\chi^2_{0.1}$  и  $D_{0.1}$  для уровня значимости  $p = 0.1$  [13, 14]. Нулевая гипотеза (о нормальном распределении ординат профиля субшероховатости) отклоняется, если значения соответствующих статистик превышают их критические значения. Как видно из табл. 2, на уровне значимости  $p = 0.1$  можно считать, что нулевая гипотеза не противоречит экспериментальным данным, и нет оснований отклонить ее.

*Автокорреляционные функции*

Автокорреляционные функции исследуемых профилограмм, представленных после процеду-

ры дискретизации массивом дискретных значений ординат профиля  $z_i$ , вычисляли по формуле:

$$K_z(i\Delta x) = \frac{1}{N-i} \sum_{k=1}^{N-i} z_k z_{k+i}, \quad i = 0, 1, \dots, m, \quad (2)$$

где  $N$  – общее число ординат,  $i$  – номер шага,  $m$  – число шагов [9] ( $m < N$ ). Очевидно, что  $K_x(0)$  есть не что иное, как дисперсия случайного процесса. Более наглядно и удобно для анализа представление автокорреляционной функции в безразмерной (нормированной) форме. Нормированную функцию вычисляли по формуле:

$$\rho_z(i\Delta x) = \frac{K_z(i\Delta x)}{K_z(0)}. \quad (3)$$

Как видно из уравнений (2) и (3), автокорреляционная функция профилограмм зависит не от значения координаты  $x$ , а от лага (интервала)  $\Delta x = x_{i+1} - x_i$ . Это обстоятельство является одним из условий стационарности случайного процесса наряду с требованием постоянства математического ожидания. Применяя это уравнение, мы фактически постулируем стационарность профиля субшероховатости как случайного процесса.

Для компенсации погрешности, вносимой в оценку автокорреляционной функции конечной длительностью случайного процесса, используют сглаживание с помощью так называемых оконных функций (или просто окон) [15]. Была использована одна из версий окна Блэкмана–Хэриса – так называемое окно Наттолла [15, 16]:

Таблица 2. Критерии согласия

Материал образца	Значения статистик			
	Пирсона		Лиллиефорса	
	$\chi^2$	$\chi^2_{0.1}$	$D$	$D_{0.1}$
Цирконий	2.69	6.25	0.109	0.112
Сталь	1.30	4.60	0.096	0.109

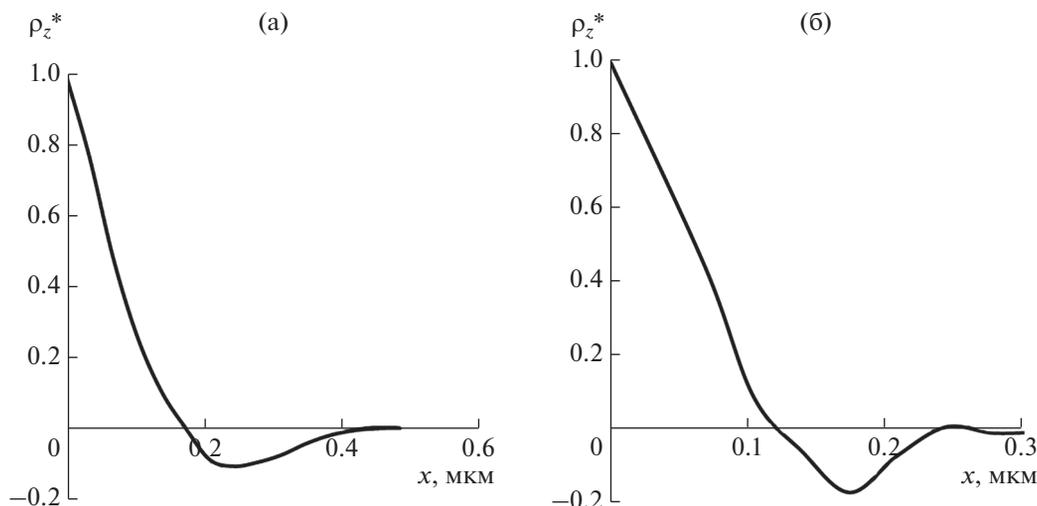


Рис. 3. Автокорреляционная функция профилограмм субшероховатости поверхности образцов: циркония (а); стали (б).

$$w(i) = a_0 + a_1 \cos\left(2\pi \frac{i}{m}\right) + a_2 \cos\left(4\pi \frac{i}{m}\right) + a_3 \cos\left(6\pi \frac{i}{m}\right), \quad (4)$$

где  $a_0, a_1, a_2, a_3$  – коэффициенты,  $i = 0 \dots m/2$ . В работе брали следующие значения коэффициентов [15]:  $a_0 = 0.3635819$ ,  $a_1 = 0.4891775$ ,  $a_2 = 0.1365995$  и  $a_3 = 0.0106411$ . С учетом формул (2)–(4) расчетная формула для автокорреляционной функции приобретает вид:

$$\rho_z^*(i\Delta x) = \rho_z(i\Delta x)w(i). \quad (5)$$

Графики сглаженных автокорреляционных функций профилограмм исследованных поверхностей представлены на рис. 3. Характер графиков функций профилограмм субшероховатости подобен характеру аналогичных графиков для микрошероховатости технических поверхностей [5–7]. Согласно [7] такая автокорреляционная функция может быть аппроксимирована функциями вида

$$\rho_{\text{теор}} = \frac{\cos(\omega_0 x)}{1 + \alpha x^2}, \quad (6)$$

где  $\omega_0$  – пространственная циклическая частота,  $\alpha$  – коэффициент, характеризующий затухание автокорреляционной функции [7]. Из уравнения (6) видно, что при  $\alpha \rightarrow 0$  функция имеет вид синусоиды. Это означает, что профиль поверхности также является периодической функцией координаты  $x$ . При  $\alpha \rightarrow \infty$  автокорреляционная функция вырождается в  $\delta$ -функцию: она отлична от нуля только при  $x = 0$  и равна нулю для всех  $x > 0$ , ординаты профиля некоррелированы, т.е. профиль поверхности фактически представляет собой белый шум.

Для нахождения параметров аппроксимации  $\omega_0$  и  $\alpha$  можно использовать так называемые особые точки профиля: нули (пересечения со средней линией) и максимумы. Важным параметром случайного процесса является величина

$$\lambda = \frac{n_0}{m_S},$$

где  $n_0$  и  $m_S$  – соответственно, среднее число нулей и среднее число максимумов на единице длины профилограммы [7]. Этот параметр характеризует степень случайности процесса. Значение  $\lambda = 0$  соответствует хаотическому, сильно “изрезанному” профилю, для которого при конечном значении  $n_0$  величина  $m_S \rightarrow \infty$  (множество максимумов между соседними нулями), значение  $\lambda = 2$  (один максимум между соседними нулями) – гладкому периодическому профилю типа синусоиды. Для исследованных профилограмм в основном значения  $\lambda$  лежат в интервале  $0.9 \leq \lambda \leq 1.1$ , соответственно,  $128 \leq \alpha \leq 206$  и  $9.6 \leq \omega_0 \leq 15.7$ . Более точно параметры  $\alpha$  и  $\omega_0$  определяли методом наименьших квадратов. Например, для циркониевых образцов  $\alpha = 126 \text{ мкм}^{-2}$ ,  $\omega_0 = 9.5 \text{ мкм}^{-1}$ . Для сравнения экспериментальная сглаженная и аппроксимированная автокорреляционные функции приведены на рис. 4.

#### Интервал корреляции

С помощью автокорреляционной функции можно найти важный параметр, характеризующий случайный процесс, – так называемый интервал корреляции  $x_c$ . Физический смысл этой величины в том, что при  $x \geq x_c$  ординаты профиля можно считать некоррелированными. К сожалению, не существует единого общепринятого

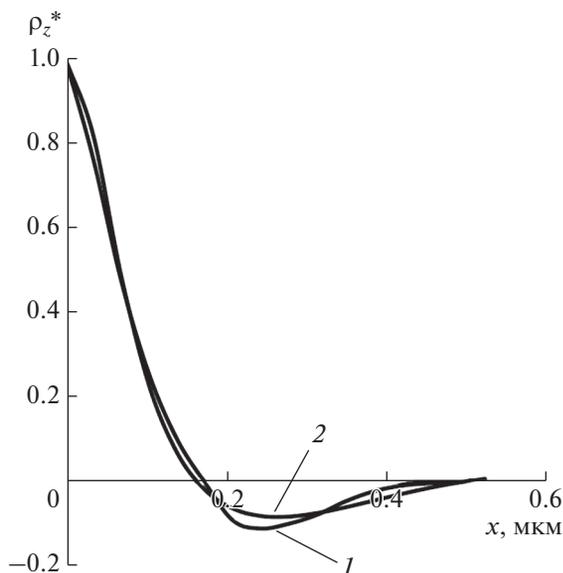


Рис. 4. Экспериментальная сглаженная автокорреляционная функция (1) и ее аппроксимация (2).

определения интервала корреляции. Соответственно, значения этого параметра могут заметно отличаться в зависимости от способа его определения. Рассмотрим наиболее часто используемые способы определения интервала корреляции [7, 17].

Способ 1. Величина  $x_c$  определяется через нормированную автокорреляционную функцию из условия:

$$x_c = \int_0^{\infty} \rho_z(x) dx. \tag{7}$$

Подставляя в формулу (7) автокорреляционную функцию в виде аппроксимирующей формулы (6) и выполняя интегрирование, получаем для циркониевого образца при  $\alpha = 126 \text{ мкм}^{-2}$  и  $\omega_0 = 9.5 \text{ мкм}^{-1}$  величину  $x_c = 0.06 \text{ мкм}$ .

Способ 2 аналогичен первому с небольшим изменением условия определения  $x_c$ :

$$x_c = \int_0^{\infty} |\rho_z(x)| dx. \tag{8}$$

В этом случае для того же образца  $x_c = 0.1$ .

Способ 3. Величина  $x_c$  определяется из условия  $|\rho(x)| \leq \epsilon$  для всех  $x \geq x_c$ . Здесь  $\epsilon$  – некоторая сколь угодно малая положительная величина. Например, при  $\epsilon = 0.05$  для циркониевого образца  $x_c = 0.37 \text{ мкм}$ . Недостаток этого способа в достаточно произвольном выборе критерия  $\epsilon$ , от которого величина  $x_c$  зависит существенно.

Способ 4. Интервал корреляции  $x_c$  принимают равным расстоянию, на котором нормированная

автокорреляционная функция уменьшается в  $e$  раз [1]:

$$\rho(x_c) = \frac{\rho(0)}{e}.$$

Рассчитанная этим способом величина  $x_c \approx 0.08 \text{ мкм}$ . В данном случае она аналогична по смыслу широко применяемой характеристике затухания самых различных физических процессов, известной под названиями “время релаксации”, “постоянная времени”.

#### Эргодичность профиля субшероховатости

Многие стационарные случайные процессы обладают свойством эргодичности. Математическое ожидание и автокорреляционную функцию эргодического процесса можно определять по одной достаточно длинной реализации вместо их усреднения по множеству реализаций. Достаточным условием эргодичности случайного процесса по отношению к математическому ожиданию является следующее [6, 9]:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \rho(x) = 0.$$

Как видно из рис. 3 и уравнения (6), для исследованных поверхностей это условие выполняется.

Очевидно, что для надежного определения характеристик процесса по одной реализации ее длина  $L$  должна быть во много раз больше интервала корреляции  $x_c$ . Например, для параметра  $R_a$  требуемую длину реализации  $L$  можно оценить по формуле, полученной на основании обобщения результатов [6, 7, 9, 10]:

$$L \geq \frac{x_c}{2\epsilon_r^2},$$

где  $x_c$  – интервал корреляции, рассчитанный способом 1,  $\epsilon_r$  – относительная среднеквадратичная погрешность. В качестве примера оценим требуемую длину реализации  $L$  для субшероховатости поверхности циркониевого образца. Принимая  $\epsilon_r = 0.1$  и  $x_c \approx 0.06 \text{ мкм}$ , получаем  $L \geq 50x_c \approx 3 \text{ мкм}$ . Следует отметить, что применительно к профилограмме поверхности величина  $L$  может быть ограничена возможностями измерительной аппаратуры (профилографа или атомно-силового микроскопа).

#### Спектральная плотность

Наряду с автокорреляционной функцией спектральная плотность является важным параметром случайного процесса, характеризующим его спектральный состав. Автокорреляционная функция и спектральная плотность однозначно связаны преобразованиями Фурье [9].

Выражение нормированной автокорреляционной функции через аналитическую зависимость (6) позволяет представить нормированную спектральную плотность в виде аналитического выражения [7]:

$$s(\omega) = \frac{1}{2\sqrt{\alpha}} \left[ \exp\left(-\frac{\omega + \omega_0}{\sqrt{\alpha}}\right) + \exp\left(-\frac{|\omega - \omega_0|}{\sqrt{\alpha}}\right) \right]. \quad (8)$$

Очевидно, при  $\alpha \rightarrow 0$  (автокорреляционная функция – периодическая функция с частотой  $\omega_0$ ) спектральная плотность вырождается в  $\delta$ -функцию при  $\omega = \omega_0$ . При  $\alpha \rightarrow \infty$  (автокорреляционная функция представляет собой  $\delta$ -функцию)  $s(\omega) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{\alpha}}$ , т.е. спектральная плотность становится постоянной, что характерно для белого шума.

Нормированная спектральная плотность профиля нанощероховатости поверхности циркониевого образца представлена на рис. 5 для приведенных выше значений  $\alpha$  и  $\omega_0$ . Для спектральной плотности существует параметр, связанный с интервалом корреляции для автокорреляционной функции. Это так называемая эффективная ширина спектра. Она определяется следующим выражением [9, 17]:

$$\Delta\omega_{\text{эф}} = \frac{1}{s(0)} \int_0^{\infty} s(\omega) d\omega. \quad (9)$$

Поскольку для нормированной спектральной плотности интеграл в правой части уравнения (9) равен единице (это площадь под кривой  $s(\omega)$ ), получаем:

$$\Delta\omega_{\text{эф}} = 1/s(0).$$

При  $s(0) = 0.038$  (рис. 5) имеем  $\Delta\omega_{\text{эф}} = 26.3 \text{ мкм}^{-1}$ .

Связь интервала корреляции  $x_c$ , определенно по формуле (7), и эффективной ширины спектра  $\Delta\omega_{\text{эф}}$  состоит в том, что они подчиняются своеобразному соотношению неопределенностей:  $x_c \Delta\omega_{\text{эф}} = \pi/2$  [17]. Таким образом, чем больше эффективная ширина спектра (большой набор частот присутствует в спектральном составе случайного процесса), тем раньше (при меньших значениях  $x$ ) ординаты профиля становятся некоррелированными. При  $x_c = 0.06 \text{ мкм}$  и  $\Delta\omega_{\text{эф}} = 26.3 \text{ мкм}^{-1}$  произведение  $x_c \Delta\omega_{\text{эф}} = 1.578 \approx \pi/2$ .

#### *Некоторые статистические соотношения для нанощероховатости поверхности*

Представление профилограммы нанощероховатости поверхности в виде нормального стационарного случайного процесса позволяет рассчитывать параметры нанощероховатости, определение которых иными способами достаточно трудоемко. Приведем некоторые примеры.

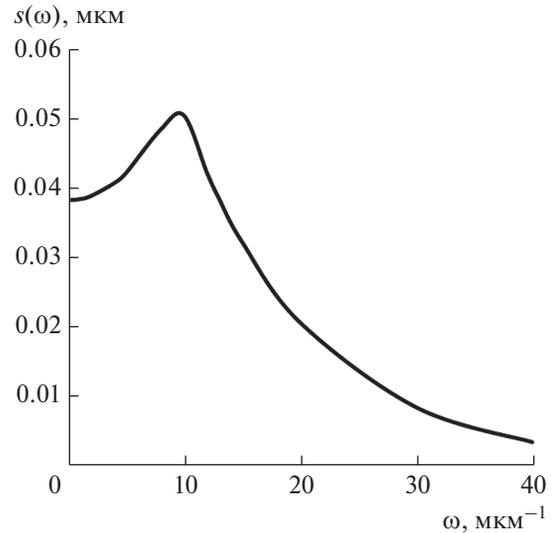


Рис. 5. Нормированная спектральная плотность профиля поверхности циркониевого образца.

#### **Радиус кривизны вершин неровностей профиля.**

Моделирование неровностей микро- и нанощероховатости сферическими сегментами достаточно распространено в механике контактного взаимодействия и трибологии [2, 18, 19]. Очевидно, что одним из ключевых параметров шероховатости в этом случае становится радиус кривизны вершин неровностей. Определение этого параметра непосредственно с помощью профилограмм по методике [19, 20] трудоемко. На основании рассматриваемого статистического подхода средний радиус кривизны вершин неровностей профиля можно легко рассчитать по формуле [7]:

$$r = \frac{\lambda \sqrt{2\pi}}{4\pi^2 R_q n_0^2}. \quad (10)$$

Все параметры, входящие в формулу (10), определены выше. При  $\lambda \approx 1$ ,  $n_0 = 2/Sm \approx 7 \text{ мкм}^{-1}$  и  $R_q = 2.1 \text{ нм}$  для нанощероховатости поверхности циркониевого образца получаем  $r \approx 620 \text{ нм}$ . Экспериментально по традиционной методике [19, 20] получено значение  $r = 590 \pm 180 \text{ нм}$ . Как видим, в пределах погрешности расчетное и экспериментальное значения среднего радиуса кривизны неровностей нанощероховатости совпадают.

#### **Средний угол наклона боковых сторон выступов.**

Среднее значение тангенса угла наклона боковых сторон выступов можно оценить по формуле [7]:

$$\text{tg}\theta \approx \frac{4}{3} \sqrt{2\pi} R_q n_0. \quad (11)$$

Для нанощероховатости поверхности циркониевого образца при  $R_q = 2.1 \text{ нм}$  и  $n_0 = 7 \text{ мкм}^{-1}$  расчет по формуле (11) дает величину  $\text{tg}\theta = 0.05$ , что соответствует значению  $\theta = 3^\circ$ . Экспериментальное

значение  $\text{tg}\theta = 0.054 \pm 0.008$ . Как видим, в пределах погрешности экспериментальная и теоретическая величины  $\text{tg}\theta$  совпадают.

**Максимальная высота пика профиля  $R_p$ .** Из-за экстремального характера этого параметра точность его определения традиционными методами по профилограммам невысока. На основании статистической модели профиля поверхности как случайного процесса этот параметр можно рассчитать по формуле [7]:

$$R_p \approx R_q \sqrt{2 \ln \frac{l_n n_0}{2}} \left( 1 + \frac{0.289}{\ln \frac{l_n n_0}{2}} \right), \quad (12)$$

где  $l_n$  — длина оценки (длина трассы измерения наносероховатости). Для наносероховатости поверхности циркониевого образца при  $l_n = 2$  мкм и  $n_0 = 7$  мкм<sup>-1</sup> расчет по формуле (12) дает величину  $R_p = 2.26 R_q = 4.76$  нм. Экспериментальное значение, полученное усреднением по пяти профилограммам,  $R_p = 4.1 \pm 0.8$  нм. В пределах погрешности экспериментальная и теоретическая величины  $R_p$  совпадают.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере двух технических поверхностей показана применимость модели стационарного случайного процесса к профилю субшероховатости (наносероховатости) этих поверхностей. С помощью критериев согласия показано, что ординаты профиля подчиняются нормальному закону распределения. Полная информация о стационарном нормальном процессе содержится в его автокорреляционной функции и математическом ожидании. Поскольку профиль поверхности является случайным центрированным процессом (математическое ожидание равно нулю), все основные параметры профиля можно рассчитать на основании автокорреляционной функции. Приведены примеры расчета радиуса кривизны вершин неровностей профиля, среднего наклона боковых сторон выступов и максимальной высоты пика профиля. Расчетные значения сопоставлены с экспериментальными, выполненными по традиционным методикам, более трудоемким. В пределах погрешности экспериментальные значения совпадают с расчетными.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев А.Я. Физика и микрогеометрия технических поверхностей. Минск: Беларуская навука, 2016. 247 с.
2. Мышкин Н.К., Петроковец М.И. Трение, смазка, износ. Физические основы и технические приложения трибологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 368 с.
3. Измайлов В.В., Новоселова М.В. // Физико-химические основы изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2018. Вып. 10. С. 313. <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2018.10.313>
4. Лич Р. Инженерные основы измерений нанометровой точности. Долгопрудный: Издательский Дом “Интеллект”, 2012. 400 с.
5. Уайтхауз Д. Метрология поверхностей. Принципы, промышленные методы и приборы. Долгопрудный: Издательский Дом “Интеллект”, 2009. 472 с.
6. Хусу А.П., Витенберг Ю.Р., Пальмов В.А. Шероховатость поверхностей (теоретико-вероятностный подход). М.: Наука, 1975. 344 с.
7. Рудзит Я.А. Микрогеометрия и контактное взаимодействие поверхностей. Рига: Зинатне, 1975. 210 с.
8. Thomas T.R. Rough Surfaces. London: Imperial College Press, 1999. 278 p.
9. Бендат Дж., Пирсол А. Прикладной анализ случайных данных. М.: Мир, 1989. 540 с.
10. Дунин-Барковский И.В., Карташова А.Н. Измерения и анализ шероховатости, волнистости и некруглости поверхности. М.: Машиностроение, 1978. 232 с.
11. Вентцель Е.С. Теория вероятностей. М.: Высшая школа, 2006. 575 с.
12. Боровиков В. STATISTICA: искусство анализа данных на компьютере. СПб.: ПИТЕР, 2001. 656 с.
13. Lilliefors H.W. // J. Am. Stat. Association. 1967. V. 62. Iss. 318. P. 399.
14. Gibbons J.D., Chakraborti S. Nonparametric Statistical Inference. Marcel Dekker, 2003. 646 p.
15. Дворкович В.П., Дворкович А.В. Оконные функции для гармонического анализа сигналов. М.: Техносфера, 2019. 208 с.
16. Хэррис Ф.Дж. // ТИИЭР. 1978. Т. 66. № 1. С. 60.
17. Романенко А.Ф., Сергеев Г.А. Вопросы прикладного анализа случайных процессов. М.: Советское радио, 1968. 256 с.
18. Попов В.Л. Механика контактного взаимодействия и физика трения. От нанотрибологии до динамики землетрясений. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. 352 с.
19. Измайлов В.В., Новоселова М.В. Контакт твердых тел и его проводимость: монография. Тверь: ТГТУ, 2010. 112 с.
20. Измайлов В.В., Новоселова М.В. // Физико-химические основы изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2020. Вып. 12. С. 609. <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2020.12.609>

## Nano-Roughness of Technical Surfaces: Statistical Analysis

V. V. Izmailov<sup>1, \*</sup>, M. V. Novoselova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Tver State Technical University, Tver, 170026 Russia*

*\*e-mail: iz2v2@mail.ru*

The applicability of the model of a stationary random process to the sub-roughness (nano-roughness) profile of technical surfaces is substantiated. The normal distribution of ordinates of the nano-roughness profile was checked using the Pearson and Lilliefors goodness-of-fit tests. The autocorrelation functions and spectral densities of the processes under study, as well as the correlation interval and the effective spectrum width, are calculated. The examples show the possibility of the calculation of the parameters of the surface nano-roughness profile based on the autocorrelation function. The calculated values of the parameters coincide with the experimental ones within the error limits.

**Keywords:** nano-roughness, nano-roughness profile, random process, autocorrelation function, spectral density, correlation interval.

УДК 537.291

## ИЗМЕРЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СЕГМЕНТОИДНОГО ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО АНАЛИЗАТОРА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

© 2022 г. В. П. Петухов<sup>а</sup>, \*<sup>а</sup>Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: petukhov.v.p@mail.ru

Поступила в редакцию 14.07.2021 г.

После доработки 19.01.2022 г.

Принята к публикации 19.01.2022 г.

Электростатический сегментоидный анализатор предназначен для регистрации низкоэнергетических заряженных частиц магнитосферной плазмы. Представлены результаты измерения основных характеристик спектрометрического модуля – энергогеометрического коэффициента, функций пропускания от входных углов и константы анализатора. Расчетные значения функции пропускания от входных углов хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Разработана и описана методика градуировки спектрометрических модулей, предназначенных для исследования параметров магнитосферной плазмы. Использование разработанной методики также позволяет не только измерять эффективность вторичных электронных умножителей при регистрации электронов в широком диапазоне значений энергии (0.01–20 кэВ), но и провести паспортизацию тритиевых источников электронов, используемых для градуировки спектрометрической аппаратуры.

**Ключевые слова:** сегментоидный анализатор, энергогеометрический коэффициент, функция пропускания, атом трития, вторичный электронный умножитель, дифференциальный спектр, магнитосферная плазма, эффективность детектора, спектрометрический модуль, детектор частиц.

DOI: 10.31857/S1028096022080118

### ВВЕДЕНИЕ

Тщательная и точная калибровка приборов является основой для анализа и правильной интерпретации результатов измерений в космических условиях. Сегодня большая часть знаний и опыта в области калибровки космической измерительной аппаратуры передается в рамках отчетов отдельных исследовательских групп, которые не публикуются. В [1–3] описаны основные принципы этой калибровки. В монографии [1] дан обстоятельный обзор методов калибровки детекторов заряженных и нейтральных частиц с энергией менее 100 кэВ, применяемых для исследований в области космической физики. Авторы описывают разные классы инструментов, методы и процессы калибровки приборов на Земле перед полетом и после старта в полете. Даны несколько полезных советов, как калибровка может быть улучшена в будущем.

Для регистрации низкоэнергетических заряженных частиц Марьин Б.В. и Полантов А.Г. [4] разработали электростатический сегментоидный анализатор и провели теоретический анализ его выходных характеристик. Эти анализаторы в настоящее время успешно используются в космофизических

исследованиях. Целью работы было измерение основных характеристик анализаторов этого типа и разработка методики их градуировки.

### СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МОДУЛЬ

Конструкция спектрометрического модуля, состоящего из двух электростатических сегментоидных анализаторов и вторичного электронного умножителя (ВЭУ), регистрирующего электроны на выходе модуля, показана на рис. 1. Частицы, прошедшие первый сегментоидный анализатор, пройдя небольшой зазор, попадают в поле второго такого же анализатора, а затем на входное окно детектора ВЭУ-7. Использование двух сегментоидов в одном модуле обеспечивает существенное ослабление ультрафиолетового излучения.

#### *Основные характеристики спектрометрического модуля*

Энергогеометрический коэффициент анализатора (ЭГК [ $\text{см}^2 \cdot \text{ср} \cdot \text{кэВ}$ ]) определяется как отношение наблюдаемой на выходе скорости счета про-

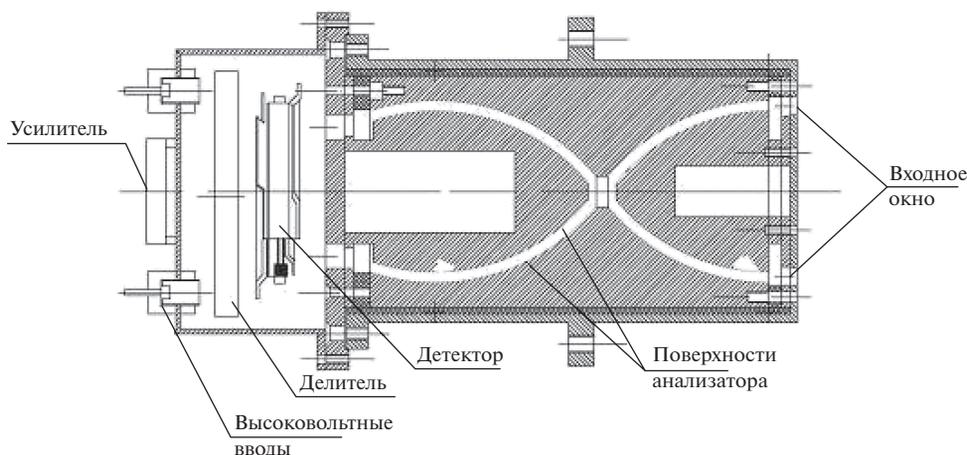


Рис. 1. Конструкция спектрометрического модуля.

шедших анализатор частиц к интенсивности входного изотропного пучка с плоским энергетическим спектром  $S(E)$  [(с · см<sup>2</sup> · ср · кэВ)<sup>-1</sup>] в пределах полосы пропускания анализатора.

Дифференциальный спектр потока заряженных частиц исследуемого источника  $S(E)$ , измеряемый спектрометрическим модулем, рассчитывается по формуле:

$$S(E) = \frac{N(E)}{\text{ЭГК}(E) \cdot K \xi(E)} = N(E) \cdot K(E),$$

где  $N(E)$  [имп./с] — скорость счета импульсов ВЭУ-7 на выходе анализатора в зависимости от энергии частицы, т.е. его счетная характеристика,  $\xi(E)$  [имп./част.] — эффективность детектора ВЭУ при регистрации заряженных частиц. Для получения исследуемого спектра из результатов измерений скорости счета импульсов, выполненных в космосе, для каждого спектрометрического модуля необходимо измерить коэффициент пропускания

$$K(E) = \frac{1}{\text{ЭГК}(E) \cdot \xi(E)} \text{ [(имп. · см}^2 \cdot \text{ср. кэВ)}^{-1}].$$

Константа анализатора — отношение разности потенциалов на его пластинах  $U_{\text{пл}}$  к регистрируемой энергии заряженной частицы  $E$ :  $k = U_{\text{пл}}/E$  [В/эВ]. Энергетическое разрешение анализатора  $R = \Delta E/E$ . Здесь  $\Delta E$  — энергетическая ширина кривой пропускания на половине ее высоты.

Следует отметить, что энергогеометрический коэффициент ЭГК, константа анализатора  $k$  и энергетическое разрешение  $R$  определяются только конструкцией спектрометрического модуля и анализаторов. Поэтому для конкретной конструкции достаточно один раз провести измерение этих характеристик на нескольких спектрометрических модулях и определить их средние значения, которые и используются при последующих измерениях и обработке результатов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментального определения основных характеристик составных сегментоидных анализаторов создан стенд на базе экспериментальной вакуумной камеры UNIVEX-350 (LEYBOLD VACUUM GMBH, Germany). Рабочее давление в камере  $(2-5) \times 10^{-6}$  Торр. Основные элементы стенда: электронная пушка — диаметр пучка 0.5–2 мм, угловая расходимость пучка определяется коллиматором и составляет  $\sim 0.5^\circ$ , энергетический разброс  $\Delta E/E = 3\%$ , ток пучка 5–300 фА; плоский тритиевый излучатель — пластинка с размерами  $30 \times 10 \times 0.5$  мм; гониометр; спектрометрический модуль с детектором электронов ВЭУ-7; цилиндр Фарадея для измерения тока пучка фемтоамперметром B2983A (Keysight Technologies, USA). Фемтоамперметр соединен с цилиндром Фарадея через триаксиальный вакуумный ввод KF40-TRIAХ/ВНК.

Ток пучков измеряли в следующем порядке. Перед началом измерений включенный прибор выдерживали 2–3 ч. Затем включали режим обнуления, и через несколько минут считывали фоновый ток. После этого включали источник электронов и с интервалом в несколько минут между измерениями регистрировали результаты. В процессе измерения иногда проводили обнуление для стекания накопленного заряда. Измерения тока пучка электронной пушки, выполненные с интервалом в несколько месяцев, совпадают с точностью до 10%.

Авторы [4] выполнили расчет основных выходных характеристик составного спектрометрического модуля. На рис. 2 представлены результаты этого расчета в виде поверхности в координатах  $X, Y, Z$ . Каждая координата  $Z$  поверхности — это энергогеометрический коэффициент для заданного тангенциального угла в полосе  $\pm 0.5^\circ$  и заданной энергии в полосе  $\pm 0.01$  кэВ. Полный объем фигуры — это суммарный ЭГК модуля. Как видно, пропускание модуля зависит не только от энергии

заряженных частиц, но и от углов входа частиц в анализатор.

Используя электронную пушку, установленную на гониометре на расстоянии 30 мм от входа в один из секторов анализатора, измеряли функции пропускания спектрометрического модуля, т.е. зависимости скорости счета импульсов ВЭУ-7 от угла (азимутального и тангенциального) входа электронов в анализатор. Шаг гониометра 0.1°. При измерениях в этом диапазоне углов электронный пучок направляли к центру входного сектора и сканировали по углам: тангенциальному углу  $\sigma$  в плоскости  $XOZ$  и азимутальному углу  $\beta$  в плоскости  $YOZ$ , как показано на рис. 3. Углы отсчитываются от нормали  $Z$  к входной поверхности анализатора. Измерения проведены при энергии электронов  $E = 0.2$  кэВ. На рис. 4 показаны расчетная и экспериментальная зависимости пропускания от входного тангенциального угла. Видим, что расчетное значение хорошо согласуется с результатами измерений. Средняя полоса пропускания для тангенциального угла равна 9.5°. Расчетная и экспериментальная зависимости пропускания от входного азимутального угла представлены на рис. 5. Средняя полоса пропускания для азимутального угла равна 4.5°. Заметное расхождение расчетных и экспериментальных значений, скорее всего, обусловлено неточностью установки электронной пушки в ходе измерения при нулевом тангенциальном угле. По результатам этих измерений можно сказать, что программа расчета функций пропускания [4] хорошо описывает входные характеристики анализатора.

Функции пропускания спектрометрического модуля существенно зависят не только от энергии заряженной частицы, но и от входных углов. Поток электронов и протонов магнитосферной плазмы изотропны [5]. Поэтому для измерений ЭГК и коэффициента пропускания  $K(E)$  спектрометрических модулей, используемых для регистрации электронов, оптимальным является эталонный плоский тритиевый излучатель, испускающий изотропный поток электронов с непрерывным спектром в диапазоне от 0 до 18 кэВ [6–8]. На рис. 6 приведен результат измерения зависимости потока электронов, излучаемых плоским тритиевым источником, от угла между нормалью к плоскости источника и направлением наблюдения. Поток электронов этого источника можно считать изотропным в пределах полосы пропускания от  $-10^\circ$  до  $+10^\circ$ .

### МЕТОДИКА ГРАДУИРОВКИ

Вначале измеряют константу спектрометрического модуля  $k = U_{pl}/E$  и энергетическое разрешение  $R = \Delta E/E$ . Для этого на входе спектрометрического модуля на расстоянии 20 мм монтируют электронную пушку малой интенсивности с вы-

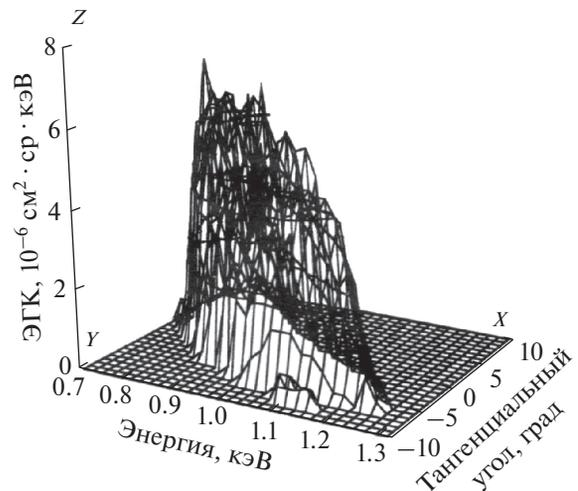


Рис. 2. Общая расчетная характеристика пропускания спектрометрического модуля.

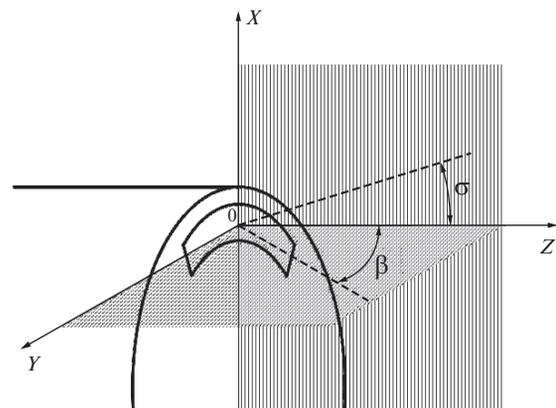


Рис. 3. Геометрия падения электронного пучка (штриховые линии) на вход анализатора.

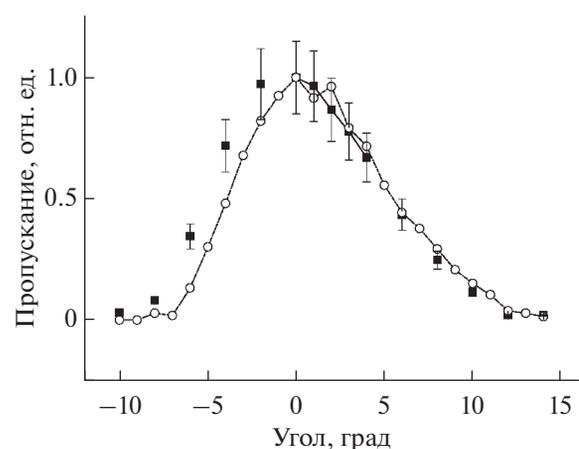


Рис. 4. Функция пропускания спектрометрического модуля от входного тангенциального угла,  $\circ$  — результаты расчета.

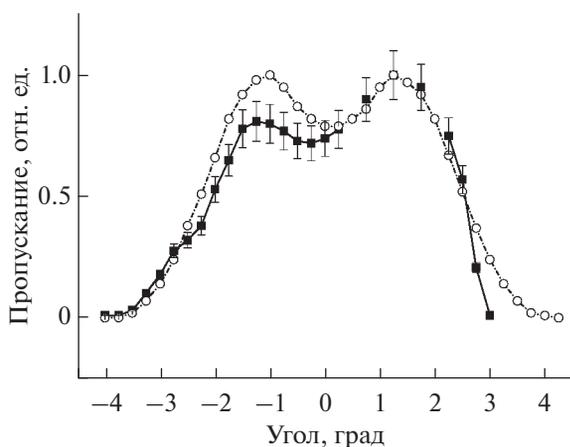


Рис. 5. Функция пропускания спектрометрического модуля от входного азимутального угла,  $\circ$  — результаты расчета.

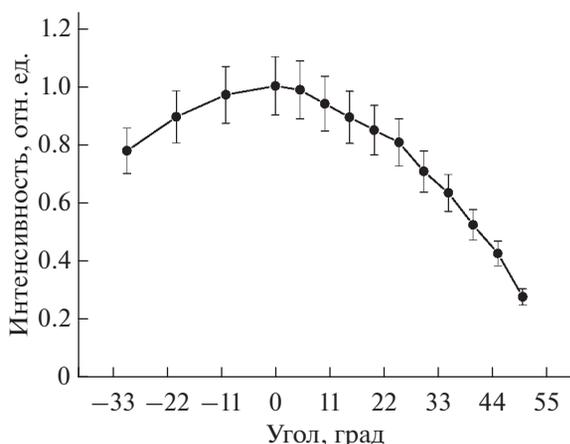


Рис. 6. Угловое распределение потока электронов, излучаемых плоским тритиевым источником.

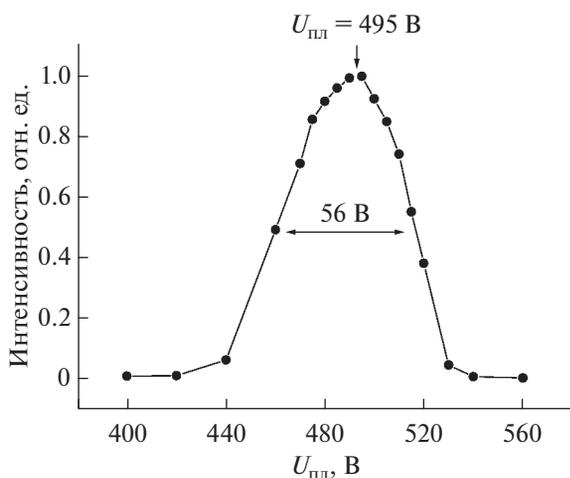


Рис. 7. Функция пропускания спектрометрического модуля при регистрации электронов с энергией 4 кэВ.

сокой стабильностью электронного пучка. Измерение проводят для электронов разной энергии, например 0,2, 1,0, 2,0, 4,0 кэВ. Электронный пучок распространяется через центр входного сектора строго параллельно оси анализатора. С помощью источника питания электронной пушки поочередно устанавливают указанные значения энергии излучаемых электронов. Для каждого значения энергии  $E$  измеряют функцию пропускания  $N(U_{пл})$  — зависимость скорости счета импульсов ВЭУ-7 на выходе модуля от напряжения на пластинах его анализаторов. График функции пропускания для электронов с энергией 4 кэВ показан на рис. 7. Максимальное пропускание при напряжении на пластинах анализатора 495 В соответствует энергии 4 кэВ, т.е. константа анализатора  $k = 0.124$  В/эВ. Ширина кривой на половине ее высоты равна 56 В, что соответствует энергетической ширине  $\Delta E = 460$  эВ и разрешению  $R = \Delta E/E = 0.115$ . По результатам этих измерений рассчитывают средние значения константы анализатора и энергетического разрешения.

Затем методом задерживающего потенциала [9–11], используя ВЭУ с предварительно измеренной эффективностью  $\xi(E)$ , измеряют дифференциальный спектр эталонного плоского тритиевого излучателя электронов  $S_{Tr}$  [(с · см<sup>2</sup> · ср · кэВ)<sup>-1</sup>] в диапазоне энергии электронов от 0,1 до 18 кэВ. Исследованный образец эталонного плоского тритиевого излучателя — это молибденовая пластинка, на рабочую поверхность которой нанесено сорбирующее покрытие из титана. Тритий вводят в титан путем насыщения до заданной активности. Материал, в котором зафиксирован тритий, — титан иодидный. На рис. 8 приведены электронный спектр свободных атомов трития и дифференциальный спектр эталонного плоского тритиевого излучателя электронов. Атомы трития внутри образца в результате бета-распада изотропно излучают электроны в диапазоне энергии от единиц эВ до 18,61 кэВ. В результате процессов упругого и неупругого взаимодействия этих электронов с атомами титана и йода [12] энергетический спектр электронов на выходе из пластины будет отличаться от энергетического спектра электронов, эмитируемых атомами трития внутри образца. Измеренный дифференциальный спектр  $S_{Tr}$  эталонного излучателя в дальнейшем используется как эталонный для определения основных характеристик анализатора.

Далее, используя электронную пушку и фемтоамперметр, соединенный с цилиндром Фарадея, измеряют эффективность детектора ВЭУ-7 в зависимости от энергии электронов  $\xi(E)$ . Эффективность ВЭУ зависит от угла падения заряженной частицы на микроканальную пластину [13]. Поэтому при измерениях пучок направляют на поверхность входной пластины ВЭУ под тем же углом, что и при падении на ВЭУ на выходе из ана-

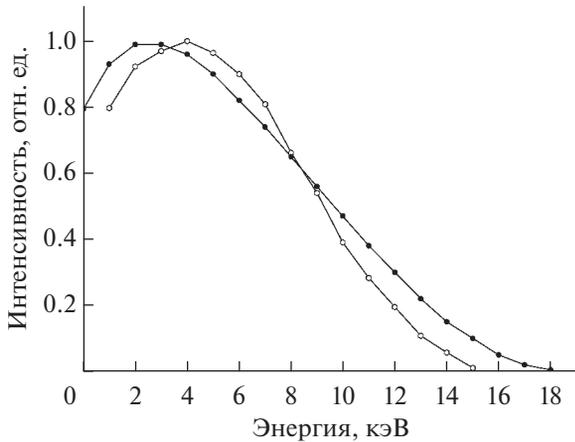


Рис. 8. Дифференциальный спектр эталонного плоского тритиевого излучателя электронов  $S_{Tr}(E)$  (○) и свободных атомов трития (●).

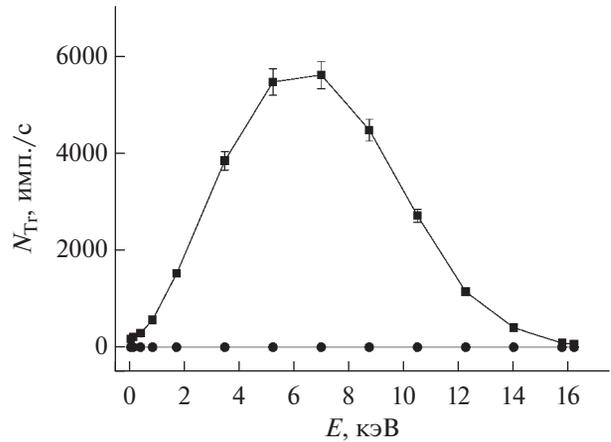


Рис. 9. Скорость счета импульсов спектрометрического модуля  $N_{Tr}(E)$ , ● — скорость счета фона без источника трития.

лизатора. Затем на входную поверхность модуля ставят пластинку эталонного плоского тритиевого излучателя и на выходе ВЭУ измеряют скорость счета импульсов в зависимости от энергии электронов  $N_{Tr}(E)$  (рис. 9). При этом пластинка излучателя полностью закрывает входной сектор модуля. По результатам измерения определяют энергогеометрический коэффициент по формуле:

$$\text{ЭГК}(E) = \frac{N_{Tr}(E)}{S_{Tr}(E) \cdot \xi(E)}.$$

Эти измерения выполняют на нескольких спектрометрических модулях с одним и тем же ВЭУ и рассчитывают среднее значение ЭГК( $E$ ) для данной конструкции. На рис. 10 приведены экспериментальные значения ЭГК спектрометрического модуля в зависимости от энергии электронов.

После этого на градуируемых спектрометрических модулях с детекторами ВЭУ-7 и эталонным тритиевым излучателем на входе измеряют  $N_{Tr}(E)$ . На основе полученных результатов для каждого модуля рассчитывают коэффициент пропускания:

$$K(E) = \frac{S_{Tr}(E)}{N_{Tr}(E)}.$$

Пример экспериментального коэффициента пропускания  $K(E)$  для одного из спектрометрических модулей представлен на рис. 11. Так как коэффициент пропускания спектрометрических модулей, регистрирующих электроны, определяется непосредственно по результатам измерения  $N_{Tr}(E)$  этих модулей и дифференциального спектра эталонного тритиевого излучателя, нет необходимости измерять эффективность установленных в них ВЭУ.

Энергогеометрический коэффициент, измеренный на электронном пучке, используется для определения коэффициента пропускания спектромет-

рических модулей, регистрирующих протонные пучки. Для этого определяют эффективность детекторов в зависимости от энергии протонов  $\xi_{пр}(E)$ . Измерения выполняют на протонном пучке, падающем на поверхность входной пластины ВЭУ под тем же углом, что и при падении протонного пучка на ВЭУ на выходе из анализатора. Коэффициент пропускания  $K_{пр}(E)$  для каждого протонного модуля определяется по формуле:

$$K_{пр}(E) = \frac{1}{\text{ЭГК}(E) \cdot \xi_{пр}(E)}.$$

Экспериментальные значения измеренных коэффициентов пропускания используют в дальнейшем в процессе обработки результатов измерений потока заряженных частиц магнитосферной плазмы. Исходя из вышеизложенного необходимо сказать, что точность градуировки определяется, глав-

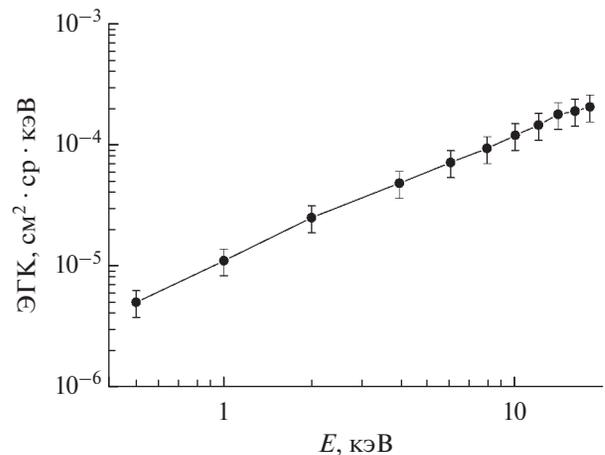


Рис. 10. Экспериментальная зависимость ЭГК спектрометрического модуля от энергии электронов.

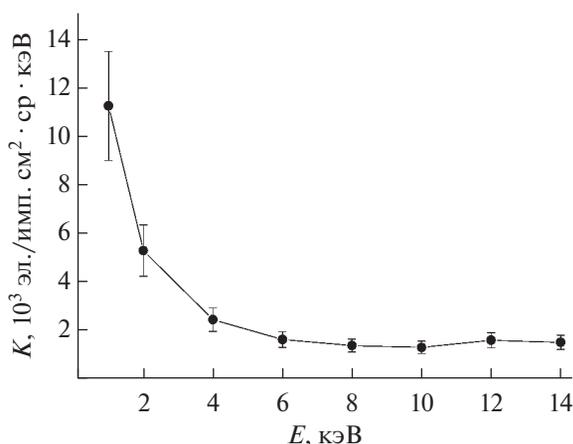


Рис. 11. Экспериментальные значения коэффициента пропускания  $K(E)$  в зависимости от энергии электронов.

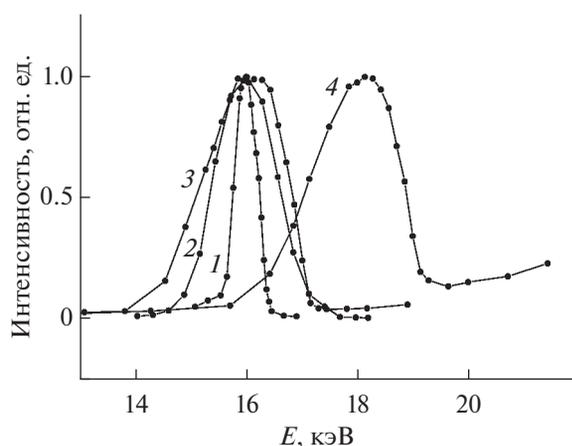


Рис. 12. Функции пропускания спектрометрических модулей: 1 – спектр электронов с энергией 16 кэВ на выходе из электронной пушки, измеренный цилиндрическим 127°-анализатором с разрешением  $R = 1.25\%$ ; 2 – функция пропускания электронов с энергией 16 кэВ, измеренная спектрометрическим модулем с незаземленными пластинами; 3 и 4 – функции пропускания электронов с энергией 16 и 18 кэВ, соответственно, измеренные анализатором с заземленной внутренней пластиной.

ным образом, тщательностью и точностью измерения дифференциального спектра эталонного тритиевого излучателя, и скоростью счета импульсов спектрометрических модулей.

### СРАВНЕНИЕ АНАЛИЗАТОРОВ РАЗНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Измерения функции пропускания спектрометрических модулей показали, что в области энергии электронов  $E > 12$  кэВ спектральные пики несим-

метричны (рис. 12, пики 3 и 4). Напряжение на внешней пластине анализатора  $U_{pl} > 1.2$  кВ, а внутренняя пластина заземлена на корпус прибора. Кроме того, из рисунка видно, что при этих напряжениях наблюдается увеличение скорости счета импульсов, заметно превышающее фоновый счет, в области энергии выше максимума соответствующего пика (например, пик 4). Эти “хвосты”, видимо, обусловлены пробоями в элементах конструкции анализаторов. Аналогичные измерения были проведены на спектрометрическом модуле, в котором внутренние и внешние пластины анализаторов изолированы от заземления. Напряжение на пластины подается от двух полярного источника питания. Внутренний электрод находится под положительным потенциалом относительно внешнего и под нулевым потенциалом относительно корпуса. При использовании электронной пушки и ВЭУ-7 были измерены функции пропускания электронов с энергией 16 и 18 кэВ на спектрометрических модулях обоих вариантов. Как видим, при 16 кэВ ширина пиков на половине их высоты следующая: пик 1 –  $\Delta E = 0.5$  кэВ; пик 2 –  $\Delta E = 1.3$  кэВ; пик 3 –  $\Delta E = 1.75$  кэВ. На выходе анализатора с незаземленными пластинами регистрируется симметричный пик 2, ширина которого на половине его высоты заметно меньше, чем у несимметричного пика 3. Видно, что спектрометрическая характеристика модуля с незаземленными пластинами существенно лучше, и это следует иметь в виду при разработке конструкции.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для экспериментального определения основных выходных характеристик спектрометрических модулей создан измерительный стенд и разработана методика их градуировки. Выполнены измерения функции пропускания модуля в зависимости от энергии электронов и углов входа. Расчетные значения функции пропускания от входных углов хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Измерены основные параметры спектрометрического модуля – энергогеометрический коэффициент, его константа и коэффициент пропускания, необходимые для последующей обработки результатов измерений, выполняемых на этих модулях. Использование разработанной методики также позволяет не только измерять эффективность вторичных электронных умножителей при регистрации электронов в широком диапазоне значений энергии (0.01–20 кэВ), но и провести паспортизацию тритиевых источников электронов, используемых для градуировки спектрометрической аппаратуры. Сравнение функций пропускания анализаторов двух разных конструкций показало, что спектрометрическая характеристика модуля с незаземленными пластинами анализаторов существенно лучше. Необходимо отметить, что точность

градуировки спектрометрических модулей определяется, главным образом, тщательностью и точностью измерения дифференциального спектра эталонного тритиевого излучателя, и скоростью счета импульсов спектрометрических модулей. Как показали измерения, анализатор работает в диапазоне энергии от 0.1 до 20 кэВ.

Конфликт интересов: Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Calibration of Particle Instruments in Space Physics / Ed. Wüest M. et al. ISSI Sci. Rep. SR-007 September 2007. Noordwijk: ESA, 2007. 611 p.
2. *Cruise A.M., Bowles J.A., Patrick T.J., Goodall C.V.* Principles of Space Instrument Design. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. 395 p.
3. *Горн Л.С., Хазанов Б.И.* Спектрометрия ионизирующих излучений на космическом аппарате. М.: Атомиздат, 1979. 248 с.
4. *Марьин Б.В., Поландов А.Г.* // Приборы и техника эксперимента. 2002. № 3. С. 73.
5. *Novikov L.S., Makletsov A.A., Sinolits V.V. et al.* // IEEE Trans. Plasma Sci. 2019. V. 47. № 8. P. 3931.
6. Изотопы: свойства, получение, применение. Т. 2. / Ред. Баранов В.Ю. М.: Физматлит, 2005. 728 с.
7. *Беловодский А.Ф., Гаевой В.К., Гришмановский В.И.* Тритий. М.: Энергоатомиздат, 1985. 250 с.
8. *Mertens S., Lasserre T., Groh S. et al.* // J. Cosmol. Astropart. Phys. 2015. V. 2015. № 02. P. 020. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1475-7516/2015/02/020>
9. *Керков Х., Марьин Б.В., Петухов В.П., Рубинштейн И.А., Штолле Р.* // Приборы и техника эксперимента. 1996. № 1. С. 89.
10. *Баранова Л.А., Явор С.Я.* // Журн. технической физики. 1988. Т. 58. Вып. 2. С. 217.
11. *Erskine J.L.* Electron Energy Analyzers // Atomic, Molecular, and Optical Physics: Charged Particles / Ed. Dunning F.B., Hulet R.G. Vol. 29A. Experimental Methods in the Physical Sciences. San Diego: Academic Press, 1995. P. 209.
12. *Bruining H.* Physics and Applications of Secondary Electron Emission. New York: McGraw-Hill Book; London: Pergamon Press, 1954. 103 p.
13. *Gao R.S., Gibner P.S., Newman J.H., Smith K.A., Stebbings R.F.* // Rev. Sci. Instrum. 1984. V. 55. Iss. 11. P. 1756.

## Measurement of the Parameters of the Segmentoid Electrostatic Analyzer of Low-Energy Charged Particles

V. P. Petukhov<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>*Lomonosov Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia*

*\*e-mail: Petukhov.V.P@mail.ru*

The electrostatic segmentoid analyzer is designed for the detection of low-energy charged particles of magnetospheric plasma. The results of measuring the main characteristics of the spectrometric module – the energy-geometric coefficient, the transmission functions of the entrance angles and the analyzer constant – are presented. The calculated values of the transmission function of the entrance angles are in good agreement with the experimental results. A technique for calibrating modules intended for studying the parameters of magnetospheric plasma has been developed and described. The use of the developed technique also makes it possible not only to measure the efficiency of secondary electron multipliers when registering electrons in a wide energy range (0.01–20 keV), but also to certify tritium electron sources used for calibrating spectrometric equipment.

**Keywords:** segmentoid analyzer, energy-geometric coefficient, transmission function, tritium atom, secondary emission multiplier, differential spectrum, magnetospheric plasma, detector efficiency, spectrometric module, particle detector.

УДК 621.791.36:669.718:669.35'5'71

## АНАЛИЗ СМАЧИВАНИЯ И ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ КОНТАКТНОМ СПЛАВЛЕНИИ ПРИПОЕВ Zn–Cu–Al и Mg–Al СО СПЛАВОМ АМГ3

© 2022 г. И. В. Шутов<sup>a, b, \*</sup>, Л. В. Камаева<sup>a, c, \*\*</sup>,  
Е. А. Баталова<sup>b, c</sup>, М. Н. Королев<sup>b</sup>, М. Д. Кривилев<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрОРАН, Ижевск, 426067 Россия

<sup>b</sup>Удмуртский государственный университет, Ижевск, 426034 Россия

<sup>c</sup>Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН, Троицк, 108840 Россия

\*e-mail: shutiny@gmail.com

\*\*e-mail: lara\_kam@mail.ru

Поступила в редакцию 24.12.2021 г.

После доработки 27.01.2022 г.

Принята к публикации 30.01.2022 г.

Изучены процессы контактного плавления сплава АМГ3 с твердыми припоями Zn–Cu–Al и Mg–Al. Получены микроструктуры шлифов сплавов после термических испытаний, исследованы процессы плавления и кристаллизации сплавов АМГ3, Zn–Cu–Al и Mg–Al и определены температуры их фазовых переходов. Изучены процессы поверхностной эрозии подложки АМГ3 в процессе контактного плавления подложки с припоями Zn–Cu–Al и Mg–Al. Проведенные исследования показали, что интенсивные диффузионные процессы, проходящие на границе припоя и подложки, приводят к глубокому плавлению подложки как при наличии оксидной пленки (для НТС-2000), так и при ее отсутствии (Mg66Al34). Контактное плавление припоев ведет к диффузионным эффектам в области соприкосновения, что способствует формированию комплексных микроструктур, состоящих из эвтектик, интерметаллидов и дендритов  $\alpha$ -Al. Полученные результаты показывают возможность управления микроструктурой и свойствами зоны сплавления за счет выбора химического состава припоя и режимов термической обработки, а также выбора оптимального флюса. Экспериментальные данные свидетельствуют, что формирование интерметаллидных фаз без образования эвтектических структур охрупчивает зону паяного соединения. По этой причине важно выбрать оптимальный состав припоя и условия кристаллизации, при которых будет образовываться мелкодисперсная эвтектическая микроструктура.

**Ключевые слова:** поверхностные процессы, пайка твердым припоем, сплавы алюминия с магнием, раскисление поверхности, флюсы для пайки твердым припоем, сплавы цинк–медь.

**DOI:** 10.31857/S1028096022080167

### ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе системы Al–Mg–Mn, соответствующие марке АМГ, широко используются в отечественном машиностроении, поскольку обладают высокими прочностными характеристиками и коррозионной стойкостью, хорошо поддаются формовке, не теряя при этом своих механических свойств [1]. Сплавы АМГ широко используются в авиастроении и космической технике благодаря малому весу, высокому для Al-сплавов пределу текучести и трещиностойкости при вибрационных механических нагрузках [2, 3]. Марка АМГ хорошо поддается сварке в защитной атмосфере в полуавтоматическом или автоматическом режиме. При этом структура сварного шва однородна, что обеспечивает конструкционную прочность всего изделия.

В ряде технических задач требуется получить металлургическое соединение тонкостенных (с толщиной менее 1 мм) Al-конструкций, где электродуговая сварка неприменима. Альтернативным способом является пайка твердым припоем (ПТП) в контролируемой атмосфере или в вакууме [4]. При этом возникает целый ряд физических проблем, включая нижеперечисленные: 1. Присутствие магния значительно повышает склонность к окислению расплава, что требует использования либо высокого вакуума, либо очищенной газовой атмосферы [5]. 2. При раскислении поверхности могут формироваться фториды магния, повышающие хрупкость металла. 3. Пайка реализуется при достижении условий смачивания, в основе которого лежат поверхностные реакции взаимодействия припоя с матричным материалом [6]. Подбор усло-

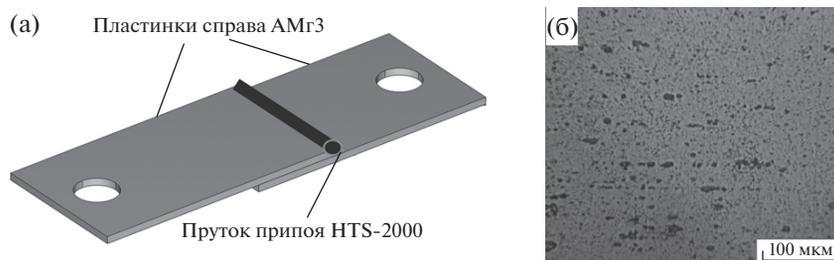


Рис. 1. Схема сборки образцов при пайке внахлест (а), микроструктура сплава АМг3 – ГОСТ 21631 (б).

вий таких реакций крайне трудоемко, поскольку при взаимодействии флюса, припоя и матричного материала происходит одновременно несколько физико-химических процессов. При этом удаляется не только оксидная пленка, но также формируются хрупкие интерметаллидные фазы [7–9]. 4. Диффузионный перенос активных компонентов (Si, Zn и других) от поверхности в матрицу приводит к изменению химического состава поверхностного слоя, что смещает температуру кристаллизации и изменяет тип формируемой микроструктуры. В результате образуются крупнозеренные включения фазы  $\alpha$ -Al, соответствующей твердому раствору [10].

Приведенный обзор показывает, что диффузионные, капиллярные и химические процессы играют важную роль при пайке твердым припоем. Таким образом, важно обосновать использование диффузионно-активных припоев, которые способствуют эрозии поверхности матричного материала, что приводит к повышению смачиваемости [11]. При ПТП сплавов АМг в основном используются припой с высоким содержанием цинка, а также системы Al–Si, Al–Cu–Si, Al–Mg–Si [4]. Совместимость сплавов с такими припоями характеризуется степенью химической эрозии, пористости и охрупчивания при их контакте с жидкими припоями. Выше температуры 500°C растворимость алюминия в цинке резко возрастает, поэтому цинковые припои при высоких температурах начинают активно взаимодействовать с паяемым материалом. Вместе с тем, температура нагрева при пайке должна быть выше температуры образования эвтектики Al–Zn, Al–Zn–Mg [12, 13].

Целью настоящей работы являлся анализ диффузионных процессов в поверхностном слое матричного материала из сплава АМг3 при его взаимодействии с припоями на основе Zn и системы Al–Mg. Результаты работы важны для понимания физических основ разработки для Al-сплавов новых припоев, обеспечивающих хорошую смачиваемость и формирование смешанной дендритно-эвтектической микроструктуры [14] с высокой механической прочностью.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исследуемого материала был выбран сплав АМг3, включающий Al 93.8–96%, Mg 3.2–3.8%, Mn 0.3–0.6%. Сплав АМг3 является широко применяемой системой в современных технологиях конструкционной промышленности. В работе использовали пластины АМг3 с регламентированным стандартом ГОСТ 21631, которые укладывали внахлест, в месте стыка помещали пруток припоя HTS-2000 (рис. 1а). Микроструктура исходной пластины АМг3 (ГОСТ 21631) до термических испытаний приведена на рис. 1б. Материал HTS-2000 является универсальным припоем для сплавов на основе алюминия и магния. В состав HTS-2000 входят 97% Zn, 2% Cu и 1% легирующих добавок Al, Mg и Ag. Процессы, происходящие при контактном сплавлении сплава АМг3 и выбранного припоя (HTS-2000), сравнивали с аналогичными процессами при сплавлении заэвтектического сплава Mg–Al и АМг3.

Перед термическими испытаниями проводили исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исходного сплава АМг3, припоя HTS-2000 и сплава Mg–Al. Анализ ДСК требуется для выявления точных температур фазовых переходов многокомпонентной системы и соответствующих им энтальпий  $\Delta H$ , что необходимо для определения параметров пайки. ДСК сплавов проводили на установке DSC 404 C Pegasus фирмы Netzsch с рабочим диапазоном от 50 до 1500°C с погрешностью  $\pm 3^\circ\text{C}$ . С учетом данных ДСК были выбраны следующие режимы:

1. При пайке АМг3 припоем HTS-2000 максимальная температура нагрева образцов составляла 450°C, нагрев до заданной температуры проводили со скоростью 15°C/мин, при максимальной температуре образцы выдерживали в течение 5 мин. Нагрев проводили в атмосфере азота чистотой 99.99%.

2. При пайке АМг3 сплавом Mg66Al34 нагрев проводили в атмосфере Ar (ОСЧ), после предварительного вакуумирования печи до  $10^{-2}$  Па. До температуры 500°C скорость нагрева составляла 10°C/мин, после чего образцы выдерживали в течение 10 мин и затем охлаждали с печью.

После термических испытаний пластин АМг3, припоя HTS-2000 и сплава Mg–Al проводили анализ полученных микроструктур. Металло-

графический анализ позволяет выяснить механизм структурообразования при пайке и спрогнозировать возможность образования металлургического соединения. Образцы для металлографии травили в 5%-растворе азотной кислоты в этаноле. Микроструктурный анализ проводили с помощью оптической и растровой электронной микроскопии на микроскопах Neophot 32 Jena Zeiss с цифровой системой регистрации изображения и FEI Inspec S50 с энергодисперсионной приставкой (EDAX) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализа методом ДСК представлены на рис. 2. На ДСК-кривой нагрева сплава АМг3 наблюдается два эндотермических эффекта, которые полностью не разделяются между собой, причем площадь первого пика намного меньше, чем площадь второго, общая энтальпия процесса составляет 395 Дж/г. Температура начала второго эндотермического пика (~601°C) хорошо согласуется с диаграммой состояния системы Al–Mg [15] и соответствует началу плавления твердого раствора на основе алюминия с содержанием Mg 3.5 мас. %. Учитывая исходную микроструктуру сплава АМг3 (рис. 1б), в которой присутствуют включения сложного интерметаллида на основе Al–Mg–Mn, наблюдаемый нами первый эндотермический эффект при 585°C, по-видимому, соответствует высокотемпературному растворению вторичного интерметаллида. Таким образом, температура начала плавления данного сплава составляет ~600°C.

Исследования методом ДСК припоя НТС-2000 показали (рис. 2б), что на кривой нагрева наблюдается два эндотермических эффекта при температурах 285 и 381°C, которые хорошо согласуются с температурами фазовых равновесий в системе Zn–Al. Первый эффект при температуре ~285°C соответствует твердофазному превращению  $\alpha\text{-Al}^2(\text{Zn}) + \alpha\text{-Zn}^2(\text{Al}) \rightarrow \alpha\text{-Al}(\text{Zn})$ , энтальпия этого процесса 9 Дж/г. Второй эффект при температуре 381°C соответствует эвтектическому плавлению  $\text{Al}(\text{Zn}) + \alpha\text{-Zn}(\text{Al}) \rightarrow \text{L}$  ( $\Delta H = 118$  Дж/г). Плавление сплава Mg66Al34 соответствует диаграмме состояния системы Mg–Al, данный сплав имеет состав, близкий к эвтектическому  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17} + \text{Mg}$  с небольшим количеством избыточного интерметаллида, поэтому плавится в две стадии ( $T_{\text{солидус}} = 433^\circ\text{C}$  и  $T_{\text{ликвидус}} = 444^\circ\text{C}$ ), общая энтальпия процесса составляет 240 Дж/г.

Согласно проведенному анализу ДСК, температуры рекристаллизации сплава АМг3 находятся в пределах от 400 до 450°C, поэтому оба исследуемых сплава (НТС-2000 и Mg66Al34) могут быть использованы в качестве припоев. Учитывая определенные температуры плавления припоев, а также имеющиеся данные об особенностях образования микроструктур при контактном сплавлении Al и

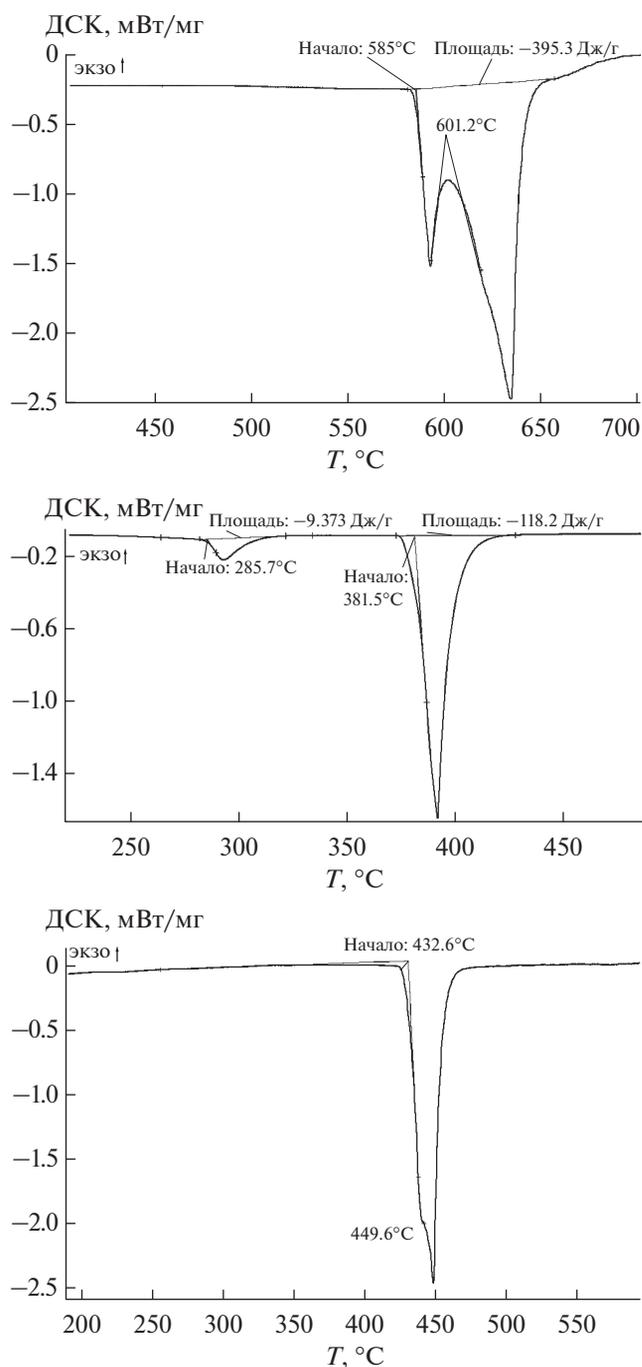


Рис. 2. Диаграммы ДСК при нагреве образцов АМг3 (а), НТС-2000 (б), Mg66Al34 (в).

сплавов Al–Si, были выбраны соответствующие режимы термообработки для процессов пайки [14].

На рис. 3 представлен внешний вид образцов сплава АМг3 и припоя НТС-2000 после контактного сплавления согласно описанной выше схеме (рис. 1). Из рисунка видно, что в ходе термических испытаний происходило плавление припоя и его взаимодействие с подложкой АМг3, однако полного сплавления не произошло. Возможной причи-

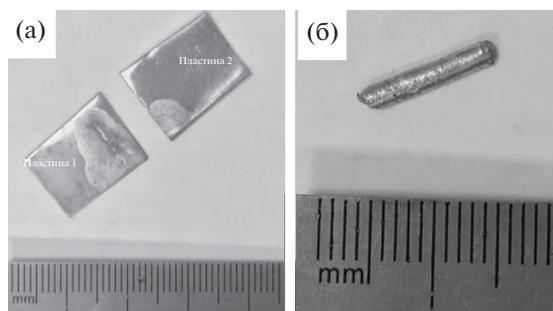


Рис. 3. Внешний вид образцов сплава АМгЗ (а) и припоя НТС-2000 (б) после контактного сплавления.

ной могло быть влияние оксидной пленки на поверхности припоя. После экспериментов на поверхности пластин АМгЗ наблюдали глубокую эрозию (рис. 3а), что свидетельствует о взаимодействии припоя и АМгЗ при высоких температурах.

Учитывая негативное влияние оксидной пленки на процессы пайки, в следующей серии экспериментов по контактному сплавлению АМгЗ и Mg66Al34 проводили две серии испытаний: 1) по вышеописанной схеме (см. раздел материалы и методы исследования); 2) с добавлением флюса ВИ-2 (MgCl<sub>2</sub> 38–46%, KCl 32–40%, BaCl<sub>2</sub> 5–8%, CaF<sub>2</sub> 3–10%). Соответствующие термограммы процесса контактного плавления образца с флюсом и без флюса представлены на рис. 4.

Согласно рис. 4, независимо от того, используется флюс в процессе пайки или нет, в выбранных режимах термических испытаний припой полностью плавится, поэтому кривые ДСК на рис. 4 соответствуют диаграмме на рис. 2в. Наблюдаемый на рис. 4 (кривая 1) псевдоэкзотермический эффект при температурах выше 450°C связан с изменением условий смачиваемости между припоем и подложкой при полном плавлении без флюса. Резкое уменьшение величины теплового потока (ДСК-сигнала) происходит в результате резкого снижения площади контакта между припоем и подложкой, что связано с изменением формы припоя после его полного плавления под воздействием плотной оксидной пленки.

Результаты металлографических исследований после проведенных испытаний приведены на рис. 5. На снимках микрошлифов видно, что в зоне контактов с припоями НТС-2000 и Mg66Al34 при термических испытаниях происходит плавление как припоя, так и сплава АМгЗ рис. 5а–5в. На рис. 5а представлена микроструктура сплава НТС-2000 после контактного плавления. Из рисунка видно, что характер микроструктуры изменяется в зависимости от удаленности от границ контакта с АМгЗ. В объеме припоя сохраняется его исходная структура, состоящая из первичных кристаллов твердого раствора на основе α-Zn(Cu, Al) и мелкодисперсных эвтектических колоний. По мере приближения к зоне контакта эвтектическая струк-

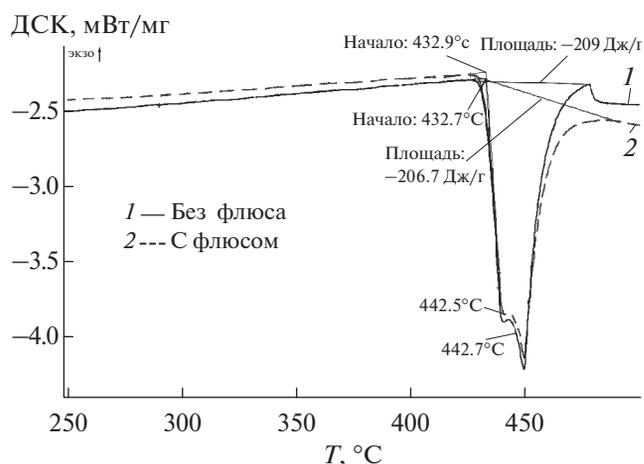
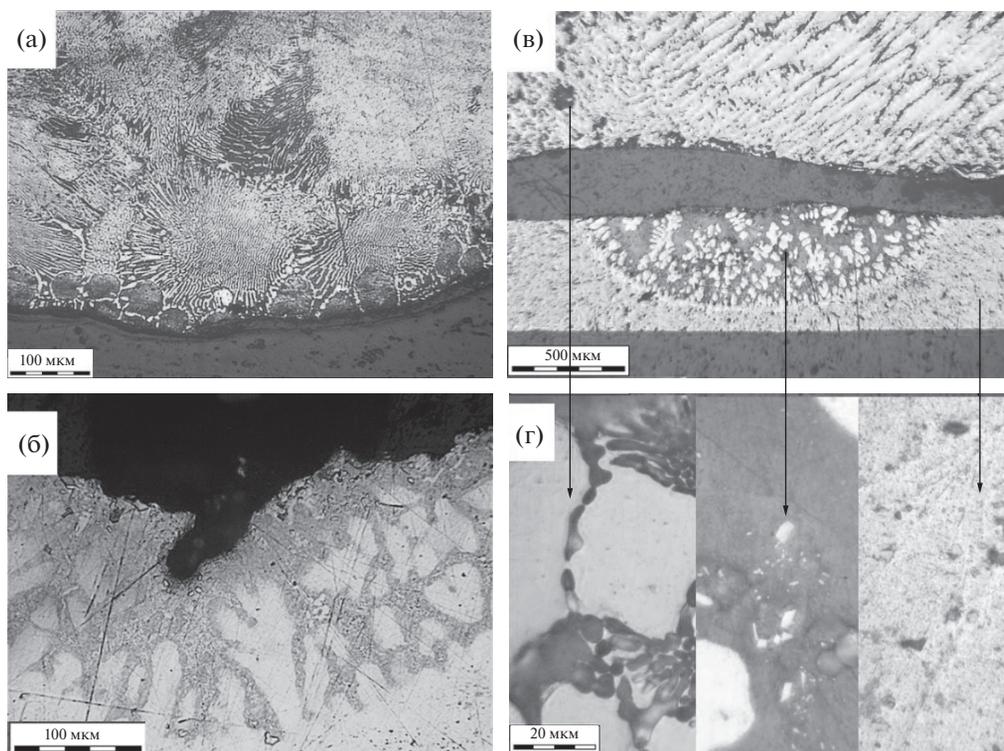


Рис. 4. ДСК-кривые сплавления образцов АМгЗ с припоем Mg–Al.

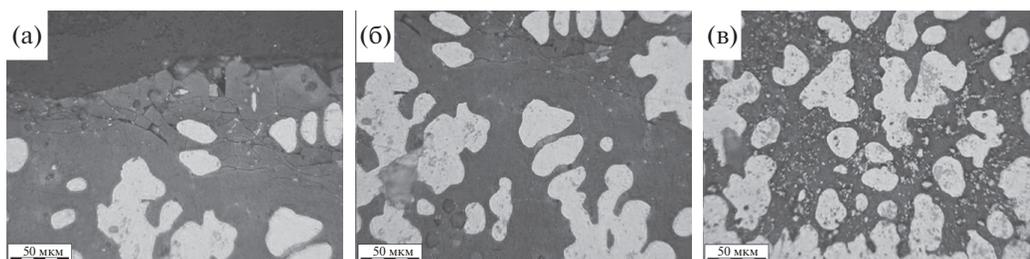
тура укрупняется, а количество твердого раствора на основе α-Zn становится меньше. В зоне контакта на поверхности припоя образуются достаточно крупные (30–60 мкм) округлые кристаллы с большим содержанием алюминия.

На микрошлифе образца АМгЗ (рис. 5б) наблюдается крупная дендритная микроструктура α-Al с междендритным пространством, заполненным эвтектической микроструктурой и включениями. Характерный размер первичных ветвей дендритов α-Al составляет 50–100 мкм, что находится на верхнем пределе значений, допустимых для паяных соединений. На границе зоны оплавления наблюдается сплошной слой твердого раствора α-Al, что связано с диффузией легирующих компонентов сплава АМг в подложку. Плавление подложки происходит в результате диффузии Zn из припоя в пластину АМгЗ. Кристаллизация начинается с образования дендритов α-Al. Рост дендритов α-Al сопровождается вытеснением легирующих компонентов в расплав, что приводит к их накоплению на фронте кристаллизации. В результате этого на следующем этапе вокруг дендритов образуются сплошные кристаллы на основе легирующих элементов, которые являются ведущей фазой для эвтектики и инициируют ее кристаллизацию.

Сравнительный анализ микроструктуры сплавления припоев НТС-2000 и Mg66Al34 со сплавом АМгЗ (рис. 5в, 5г) показал заметное сходство диффузионных процессов и механизмов образования микроструктуры при некоторых отличиях. Во-первых, на границе припоя и матричного материала наблюдается менее интенсивная диффузия Al в поверхностный слой припоя, поэтому микроструктура сплава Mg66Al34 не претерпевает существенных изменений. Во-вторых, в зоне сплавления на границе контакта подложки и припоя не наблюдается образование эвтектической структуры, а в результате контактного плавления сплава, обогащенного магнием (припой), и сплава, обогащенного



**Рис. 5.** Микроструктура образцов после термических испытаний при сплавлении припоя HTS-2000 (а) и пластинки АМг3 (б), Mg66Al34 и АМг3 (в, г).



**Рис. 6.** Микроструктура пластинки АМг3 после термических испытаний пайки со сплавом Mg–Al вблизи поверхности (а), с повышением глубины (б) и (в).

алюминием (АМг3), образовывается последовательный ряд интерметаллидов системы Al–Mg (рис. 5г). Выбранные режимы термической обработки принципиально не изменяют исходную микроструктуру матричного материала (рис. 5г).

Полученные результаты показывают возможность управления микроструктурой и свойствами зоны сплавления за счет выбора химического состава припоя и режимов термической обработки, а также выбора оптимального флюса. Экспериментальные данные свидетельствуют, что формирование интерметаллидных фаз без образования эвтектических структур охрупчивает зону паяного соединения. По этой причине важно выбрать оптимальный состав припоя и условия кристаллизации, при которых будет образовываться мел-

кодисперсная эвтектическая микроструктура. Режимы термической обработки в процессе пайки должны способствовать направленной кристаллизации в зоне сплавления, когда размер зоны проплавления достаточно мал и препятствует образованию первичных дендритов  $\alpha$ -Al. Полученные данные для припоев HTS-2000 и Mg66Al34 в выбранных режимах термообработки показывают, что выбранные времена выдержки сплавления образцов слишком длительные. На рис. 6 приведены изменения микроструктуры по глубине зоны сплавления для припоя Mg66Al34. Наблюдается увеличение доли  $\alpha$ -Al при одновременном изменении микроструктуры междендритного пространства от смеси интерметаллидов (рис. 6а) до образования эвтектики (рис. 6в). Таким образом, хрупкая интерметаллидная фаза на границе припоя и подлож-

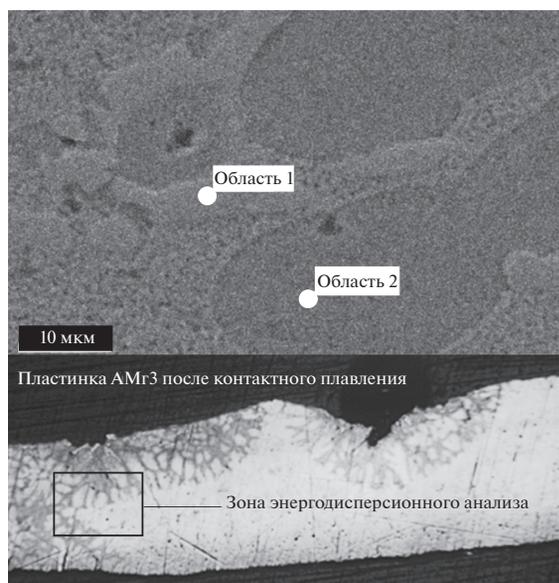


Рис. 7. Результаты энергодисперсионного анализа химического состава зоны сплавления сплава АМг3 с припоем HTS-2000.

Таблица 1. Элементный состав области 1

Элемент	мас. %	ат. %
O	0.79	2.69
Mg	3.20	7.15
Al	8.09	16.30
Si	0.56	1.08
Mn	0.37	0.37
Fe	0.20	0.19
Cu	2.98	2.54
Zn	83.81	69.67

Таблица 2. Элементный состав области 2

Элемент	мас. %	ат. %
O	0.97	3.08
Mg	1.31	2.73
Al	16.60	31.11
Si	0.26	0.48
Cu	2.49	1.98
Zn	78.36	60.62

ки приводит к неудовлетворительным механическим свойствам паянного соединения.

После термических испытаний на поверхности пластины АМг3 наблюдается глубокая эрозия в зоне контакта с припоем HTS-2000. Для анализа глубины проникновения цинка в области контакта проводили энергодисперсионный анализ образца

АМг3 после термических испытаний (рис. 7). Элементный состав зоны представлен в табл. 1, 2: в первой области ~83.8 мас. % Zn и ~2.9 мас. % Cu; во второй области ~78.4 мас. % Zn и ~2.4 мас. % Cu. Следовательно, Zn хорошо диффундирует в подложку АМг3, способствует изменению химического состава поверхности и влияет на образование сложной микроструктуры. Под действием термических напряжений на оксидной пленке, которая сдерживает припой в расплавленном состоянии, могут образовываться микротрещины, сквозь которые атомы цинка свободно диффундируют в подложку из АМг3 и вызывают ее подплавление.

Таким образом, проведенные исследования показали, что интенсивные диффузионные процессы, проходящие на границе припоя и подложки, приводят к глубокому плавлению подложки как при наличии оксидной пленки (для HTS-2000), так и при её отсутствии (Mg66Al34). Поэтому при ПТП необходимо учитывать не только условия смачивания припоем подложки, но и механизмы кристаллизации в зоне проплавления.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пайка сплавов системы Al–Mg–Mn с припоем на основе Zn–Cu–Al и Mg–Al потенциально возможна, об этом свидетельствует образование зоны сплавления. Контактное плавление припоев приводит к диффузионным эффектам в области соприкосновения, когда компоненты припоя проникают в матричный материал и вызывают его плавление. Тем самым инициируется формирование комплексной микроструктуры, состоящей из эвтектики, интерметаллидов и дендритов  $\alpha$ -Al.

Образование зоны сплавления при пайке твердым припоем недостаточно для формирования металлургического соединения. Дополнительным условием является обеспечение контактного угла смачивания менее  $90^\circ$  (желательно менее  $15^\circ$ ), при котором возможно растекание припоя. Важным условием является использование специализированных флюсов, обеспечивающих удаление оксидной пленки, но не взаимодействующих с припоем и матричным материалом, однако и в этом случае необходимо точно определить температуру и время сплавления, при которых рост интерметаллических фаз ограничен.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-12-00438) на оборудовании Центра коллективного пользования физико-химических методов анализа и изучения свойств и характеристик поверхности наноструктур, материалов и изделий УдмФИЦ УрО РАН. Работа выполнена в рамках программы ДПИ на МКС, целевые работы “Реал”. Авторы выражают благодар-

ность ЦНИИмаш (г. Королев) за сопровождение космического эксперимента “Реал”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hirsch J. // Mater. Trans. 2011. V. 52. № 5. P. 818. <https://doi.org/10.2320/matertrans.L-MZ201132>
2. Rajeshkumar R., Niranjani V.L., Devakumaran K., Banerjee K. // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 46. № 7. P. 2214. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.507>
3. Searles J.L., Gouma P.I., Buchheit R.G. // Metall. Mater. Trans. A. 2001. V. 32. № 11. P. 2859. <https://doi.org/10.1007/s11661-001-1036-32001;32:2859-67>
4. Справочник по пайке. Под ред. И.Е. Петрунина. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 2003. 480 с.
5. Olefford I., Stenqvist T., Karlsson A. // Proc. of the 4th International Conference on Aluminum Alloys. 1994. V. 1. P. 459.
6. Карамурзов Б.С., Кутуев Р.А., Понежев М.Х., Созаев В.А., Шерметов А.Х., Шокаров А.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 6. С. 109. <https://doi.org/10.31857/S1028096021030055>
7. Воробьев В.Л., Климова И.Н., Колотов А.А., Быков П.В., Баянкин В.Я. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 12. С. 50. <https://doi.org/10.1134/S1028096019120355>
8. Zhenglong L., Xinrui Z., Jinge L., Peng Li // J. Manuf. Process. 2021. V. 67. № 3. P. 226. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.04.065>
9. Halim S.B., Bannour S., Abderrazak K., Kriaa W., Autric M. // Thermal Science and Engineering Progress. 2021. V. 22. P. 100838. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2020.100838>
10. Sekulic D.P., Galenko P.K., Krivilyov M.D., Walkerd L., Gao F. // Int. J. Heat Mass Transf. 2005. V. 48. № 12. P. 2372. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.01.034>
11. Hawksworth D.K., Sekulic D.P., Yu C.-N., Fu H., Westergard R.G.J. // Proceedings of Vehicle Thermal Management Systems Conference. 12. 2015. V. 1. P. 107.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
13. Li Q., Yang-Zi Z., Qun L., Shuang-Lin Ch., Jie-Yu Zh., Kuo-Chih Ch. // J. Alloys and Compounds. 2010. V. 501. № 2. P. 282. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.089>
14. Shutov I.V., Kamaeva L.V., Krivilyov M.D., Yu C.-N., Mesarovic S.Dj., Sekulic D.P. // J. Crystal Growth. 2020. V. 530. P. 125287. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125287>
15. Su H.L., Harmelin M., Donnadieu P., Baetzner C., Seifert H.J., Lukas H.L., Effenberg G., Aldinger F. // J. Alloys and Compounds. 1997. V. 247. № 1–2. P. 57. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02595-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02595-9)

## Analysis of Wetting and Diffusion Processes during Contact Fusion of Zn–Cu–Al and Mg–Al Solders With AMg3 Alloy

I. V. Shutov<sup>1, 2, \*</sup>, L. V. Kamaeva<sup>1, 3, \*\*</sup>, E. A. Batalova<sup>2, 3</sup>, M. N. Korolev<sup>2</sup>, M. D. Krivilev<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, 426067 Russia

<sup>2</sup>Udmurt State University, Izhevsk, 426034 Russia

<sup>3</sup>Institute of High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences, L.F. Vereshchagin RAS, Troitsk, 108840 Russia

\*e-mail: shutiny@gmail.com

\*\*e-mail: lara\_kam@mail.ru

The processes of contact melting of the AMg3 alloy with Zn–Cu–Al and Mg–Al hard solders have been studied. The microstructures of thin sections of alloys after thermal tests are obtained, the processes of melting and crystallization of AMg3, Zn–Cu–Al and Mg–Al alloys are studied, and the temperatures of their phase transitions are determined. The processes of surface erosion of the AMg3 substrate during contact melting of the substrate with Zn–Cu–Al and Mg–Al solders are studied. The conducted studies have shown that intense diffusion processes taking place at the interface of the solder and the substrate lead to deep melting of the substrate both in the presence of an oxide film (for HTS-2000) and in its absence (Mg66Al34). Contact melting of solders leads to diffusion effects in the area of contact, which contributes to the formation of complex microstructures consisting of eutectics, intermetallic compounds and  $\alpha$ -Al dendrites. The results obtained show the possibility of controlling the microstructure and properties of the fusion zone by choosing the chemical composition of the solder and heat treatment modes, as well as choosing the optimal flux. Experimental data indicate that the formation of intermetallic phases without the formation of eutectic structures embrittles the brazed joint zone. For this reason, it is important to choose the optimal solder composition and crystallization conditions under which a finely dispersed eutectic microstructure will form.

**Keywords:** surface processes, hard soldering, aluminum-magnesium alloys, surface deoxidation, fluxes for hard soldering, zinc-copper alloys.

УДК 537.533.35:621.382

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СЛОЕВ В ПОРОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

© 2022 г. В. А. Кузьмин<sup>а</sup>, \*, Н. А. Скибицкая<sup>а</sup>, \*\*<sup>а</sup>Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, 119333 Россия

\*e-mail: kuzminva@mail.ru

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

Поступила в редакцию 23.12.2021 г.

После доработки 21.01.2022 г.

Принята к публикации 25.01.2022 г.

Приведены результаты электронно-микроскопического изучения гидрофобных органических слоев в поровом пространстве карбонатных пород, которые изменяют смачиваемость пласта, делая породу гидрофобной. Это существенным образом влияет на технологию разработки месторождений углеводородов. Предложена методика изучения адсорбированных слоев на основе морфологического анализа. Приведены данные микронзондовых исследований органических слоев, показывающие более высокое, по сравнению с кальцитом, содержание в них углерода. Представлены результаты морфологических исследований строения образцов карбонатных пород нефтяного месторождения, которые позволили идентифицировать и изучить органические адсорбированные слои на поверхности минеральных частиц, образовавшиеся в результате адсорбции полярных компонентов матричной нефти. Определена толщина органических слоев.

**Ключевые слова:** растровая электронная микроскопия, нефтяные и газовые месторождения, поровое пространство, нефтеемкость, смачиваемость пласта, адсорбция, матричная нефть, гидрофобизация пород, органические слои.

**DOI:** 10.31857/S1028096022080106

### ВВЕДЕНИЕ

При решении задач, связанных с подсчетом запасов, разработкой нефтяных месторождений или анализом кернового материала, необходимо учитывать фактор гидрофобизации нефтесодержащей породы, влияющий на эффективность разработки. Однако, несмотря на большое влияние эффекта гидрофобизации на количество связанной нефти, являющейся дополнительным ресурсом, этому вопросу уделяется недостаточное внимание.

Известно, что смачиваемость нефтенасыщенных пластов изменяется в процессе формирования месторождения. Изначально гидрофильные породы после прихода нефти в пласт изменяют поверхностные свойства, становясь гидрофобными. Это связано с образованием гидрофобных пленок в поровом пространстве пород [1]. Эти слои (пленки), покрывающие поверхность минеральных частиц, играют важную роль в формировании поверхностных свойств пластов и распределении нефти в коллекторе. Механизм изменения смачиваемости в нефтенасыщенных пластах нефтяных и газоконденсатных месторождений

связан с адсорбцией поверхностно-активных веществ некоторых полярных компонентов нефти [2, 3].

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Теоретическое обоснование процессов формирования гидрофобных слоев на поверхности минеральных частиц в нефтенасыщенных породах было изложено еще Липатовым в 1972 г., который описал последовательность процесса адсорбции в нефти. В сложных смесях, каким является углеводородное сырье, прежде всего адсорбируются полярные молекулы. Сначала на поверхности адсорбируются полярные группы молекул, нейтрализуя поверхностный заряд. Первый, а часто и второй слои в начальный момент времени не гомогенны: они состоят из агрегатов и молекул, имеющих различную ориентацию на поверхности, и затем формируется более упорядоченный адсорбционный слой в виде бислойной мембраны. Чем длиннее молекулярная цепь, тем больше адсорбция, так как молекулы углеводородов в этом случае адсорбируются многими сегментами.

Разветвление цепей затрудняет упаковку молекул в адсорбционном слое и приводит к уменьшению величины адсорбции. С увеличением адсорбции доля связанных сегментов уменьшается, и молекулы простираются в пространство в виде петель. Когда заканчивается формирование монослоя, начинают формироваться последующие слои. В результате образуется слой адсорбированных углеводородов, имеющий пространственную конфигурацию и контактирующий с определенной частью поверхности породы. В такой многофазной, многокомпонентной системе, какой является коллектор углеводородного сырья, существует постоянная конкуренция в адсорбционном процессе между водой и углеводородами [4].

Исследования многих авторов подтвердили процесс гидрофобизации поверхности порового пространства в нефтенасыщенной породе под действием полярных молекул поверхностно-активных веществ, содержащихся в углеводородах, — нафтеновых кислот, смол, асфальтенов, керогена и других веществ [5–7]. Эти компоненты адсорбируются полярными группами к поверхности, не полярными — наружу, вследствие чего поверхность становится гидрофобной. Если поверхность не полярная, то в результате адсорбции она покрывается гидратированной оболочкой полярных групп и может приобрести гидрофильные свойства.

При гидрофобизации адсорбированный органический слой в процессе формирования отесняет связанную на поверхности минералов воду согласно теории Б.В. Дерягина [8, 9]. Основой теории является понятие расклинивающего эффекта давления  $\Pi(h)$  прослойки жидкости толщиной  $h$ , находящейся между жидкими, твердыми или газообразными фазами. Составляющие этого давления — силы молекулярной  $\Pi_m(h)$ , ионно-электростатической  $\Pi_e(h)$  и структурной  $\Pi_s(h)$  природы:

$$\Pi(h) = \Pi_m(h) + \Pi_e(h) + \Pi_s(h).$$

Причем электростатическая компонента может иметь различные знаки в отличие от молекулярной и структурной составляющих.

Гидрофобные слои, изменяющие смачиваемые свойства поверхности порового пространства в коллекторах нефти и газа, многократно описаны в литературе [10–12]. Авторы отмечают, что поскольку адсорбционная способность минералов разная, их приобретенные гидрофобные свойства различны. Было установлено, что гидрофобизация коллектора возрастает с повышением минерализации пластовой воды и содержания в ней

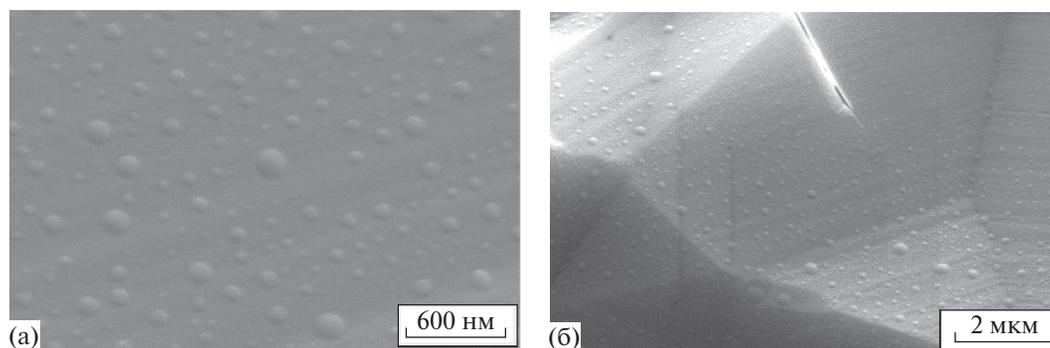
ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}$ , что характерно для карбонатных пород, которые в основном гидрофобны.

Проведенные исследования показали, что смачиваемость стенок пор и поровых каналов будет различной в зависимости от размера поровых каналов, так как через них фильтруются различные фазы в разном количестве [12]. Также было установлено, что при двухфазной фильтрации (нефть—вода) вода занимает более мелкие поры из-за более высокого капиллярного давления, препятствующего внедрению жидких углеводородов в такие каналы [13]. По этим же причинам при фильтрации через породу жидкие углеводороды и вода могут дренироваться по разным размерным поровым каналам, и, соответственно, в более крупных порах, через которые фильтруется больше нефти, адсорбция асфальтено-смолистых высокомолекулярных компонентов будет выше. Некоторые полярные компоненты нефти влияют на смачиваемость поверхности терригенных и карбонатных пород по-разному [14].

На микромасштабном уровне влияние аутигенных гидрофобных слоев на смачиваемость породы была изучена в [15]. Авторами было показано, что, изменение смачиваемости коллектора в результате воздействия углеводородов существенным образом влияет на распределение нефти в поровом пространстве и, соответственно, на остаточное нефтенасыщение.

В [16] приведены данные исследований нефтенасыщенных пород в растровом электронном микроскопе (РЭМ) с применением специальных методов сохранения среды, было изучено субкапиллярное поровое пространство, насыщенное высоковязкой нефтью. Нахождение нефти в субкапиллярных порах не может быть объяснено в рамках традиционной теории катагенеза и формирования нефтяных месторождений, подразумевающей приход нефти в карбонатный пласт. Это может быть объяснено в рамках новой концепции формирования карбонатных месторождений “матричной нефти”. Согласно этой теории, образование карбонатных месторождений матричной нефти происходит непосредственно в пласте (in site). Это может означать наличие химической связи органических слоев с поверхностью минеральных зерен в процессе формирования месторождения [17, 18].

До недавнего времени наличие гидрофобных слоев в поровом пространстве было определено чисто теоретически. В последнее время появились работы, в которых авторы с помощью методов электронной микроскопии [19–21] провели исследования и подтвердили наличие адсорбиру-



**Рис. 1.** Глобулярные надмолекулярные структуры адсорбированных органических слоев на поверхности образца кальцита 312-2 1ВМС, увеличение: а – 30000; б – 100000.

ванных органических слоев на поверхности кальцита в карбонатной породе [22]. Для этого поверхностный слой кристалла был разрезан ионным пучком в РЭМ. Однако не были выяснены важные детали морфологии и масштаба микроstructures таких слоев. Например, толщина была измерена в одном месте, в котором осуществлялся разрез ионным пучком. Но как показало предварительное изучение в РЭМ, толщина таких слоев может быть различной, так как зависит от многочисленных факторов: состава нефти, состава пластовой воды, поверхностных свойств минералов и других. Анализируя результаты исследований в этой области, можно сделать вывод, что, хотя наличие органических слоев подтверждено, вопрос о наличии гидрофобного слоя на поверхности минералов и его свойствах в различных нефтенасыщенных пластах и на различную стадию преобразования пород еще недостаточно хорошо изучен. Поэтому методическая отработка способов исследования и накопление микроструктурной информации для таких слоев имеет большое практическое значение.

С учетом вышесказанного в настоящей работе были проведены морфологические исследования в РЭМ органических слоев на поверхности порообразующих зерен. Для этого были изучены образцы карбонатных пород (известняков) из пластов нефтяных месторождений. В основе анализа лежали изменения строения в результате вторичных процессов преобразования согласно теоретическим представлениям образования матричной нефти. С помощью высокоразрешающей электронной микроскопии были визуализированы глобулярные надмолекулярные структуры адсорбированных органических слоев, что подтвердило полимерный характер этих слоев (рис. 1).

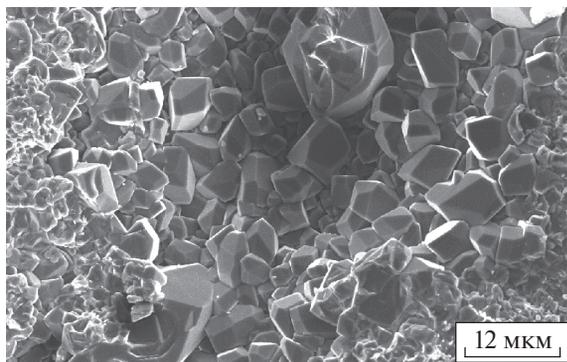
## МЕТОДИКА

Для исследования строения пород и элементного анализа применяли РЭМ с автоэмиссионным источником Carl Zeiss NVision 40, оснащенный микрозондовым анализатором Oxford Instruments X-MAX, и электронно-оптическую колонну GEMINI третьего поколения, которая позволяет проводить анализ структуры объемных материалов, в том числе образцов пород (с увеличением до 500000–900000×). Также имеется возможность определения химического состава неорганических материалов. Технические данные прибора: пространственное разрешение 1.1 нм при 20 кВ, 2.5 нм при 1 кВ. Диапазон увеличений до 900000×. Диапазон ускоряющих напряжений 0.1–30 кВ.

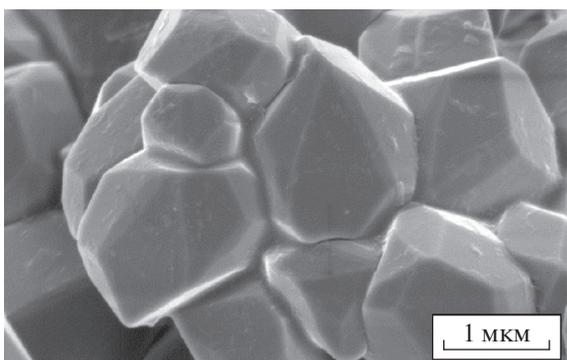
Из выбуренных кернов путем скалывания приготавливали небольшие образцы размером 2–3 см, на которые в дальнейшем напыляли золото для снятия электростатического заряда. Методика исследования адсорбированных слоев нефти заключалась в морфологическом изучении сколов образцов пород в РЭМ в режиме регистрации вторичных электронов и элементном анализе поверхности минералов с помощью микрозондирования и энергодисперсионного детектора.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

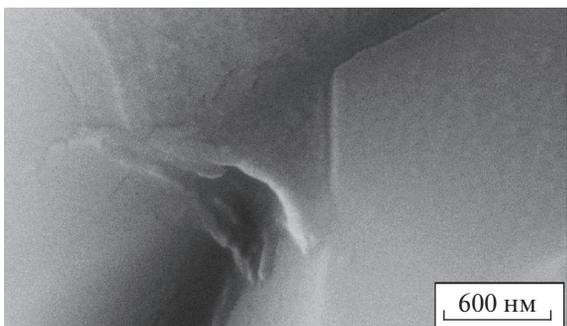
Для изучения органических адсорбированных слоев в поровом пространстве карбонатных пород были отобраны образцы известняков, доломитов и переходных разностей. КERN для образцов был отобран из скважины 1ВМС Оренбургского газоконденсатного месторождения, из нижнепермских отложений артинского, сакмарского и ассельского ярусов, а также позднекаменноугольных отложений.



**Рис. 2.** Строение перекристаллизованного известняка с очагами крупных пор и вторичными кристаллами кальцита. Образец 300-5 1ВМС.



**Рис. 3.** Адсорбированное органическое вещество (пленки) в субкапиллярном поровом пространстве (контакты зерен) и поверхность зерен кальцита. Образец 65-7 1ВМС.



**Рис. 4.** Высокорастворяющее РЭМ-изображение органического вещества (пленки) в субкапиллярном поровом пространстве. Образец 312-2 1ВМС.

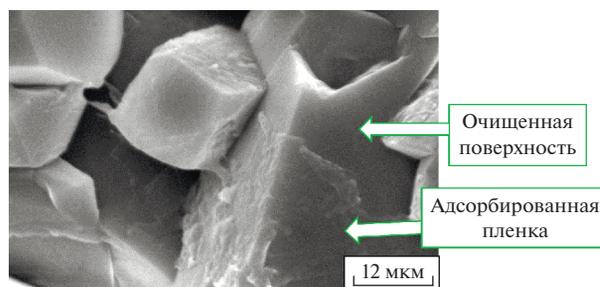
Породы имеют емкостное пространство преимущественно смешанного типа. Это связано с прошедшими сопряженными катагенетическими преобразованиями в них органического вещества в составе породообразующего карбонатноорганического полимера. Образцы были исследованы

в РЭМ. Строение изученных образцов показало, что в них прошли интенсивные фазовые преобразования органической составляющей до керогена в составе первичных карбонатно-органических кристаллов как результат деструкции, микритизации кристаллов с выходом керогена в самостоятельную фазу между микритовыми частицами. И далее процессы перекристаллизации, вторичного минералообразования и развития очаговой кавернозной пористости, инициированные преобразованием керогена и последовательных продуктов его преобразования (асфальтенов, смол тяжелых, легких, осмоленных компонентов и масел) до жидких углеводородов нефтяного ряда. На рис. 2 в качестве примера показано строение карбонатной породы, в которой прошли вторичные процессы с образованием крупнопоровых пористых очагов и вторичных кристаллов кальцита. Частично перекристаллизованная карбонатная матрица состоит преимущественно из мелких первичных кристаллов и вторичных кристаллов скаленоэдрического кальцита (размером 2–10 мкм), имеющих идиоморфный облик.

Исследование с помощью высокоразрешающего РЭМ показало присутствие органических слоев на поверхности первичных кристаллов не только в фильтрующих поровых каналах, но и в субкапиллярных порах (рис. 3, 4). Это может быть объяснено только результатом фазовых преобразований карбонатно-органической полимерной матрицы в рамках теории “матричной нефти”. Согласно этой теории, в процессе формирования месторождения уже на ранних стадиях диагенеза образовавшийся осадочный комплекс представляет собой коллоидную систему, способствующую образованию карбонатно-органических полимеров. В результате полимеризации, конденсации и поликонденсации органического компонента до нерастворимого органического полимера в составе преобразующегося карбонатно-органического полимера, а затем постепенного преобразования нерастворимого органического полимера до асфальтенов, смол, масел и более легких углеводородов нефтяного ряда формируется коллоидное гомогенное состояние карбонатно-органического полимера. Преобразование карбонатного составляющего, постепенно очищающегося от продуктов преобразования нерастворимого органического полимера, приводит к увеличению степени кристаллизации карбонатно-органического полимера. Противоборство этих процессов определяет последовательную смену коллоидного и кристаллического состояний этого полимера. Дальнейшее преобразование органического составляющего приводит к повыше-

нию концентрации высокомолекулярных компонентов и формированию новых порций низко- и среднемoleкулярных углеводов, которые, покидая пределы кристаллических карбонатно-органических полимеров, формируют газоконденсатную залежь. Эти процессы продолжаются вплоть до полного исчерпания потенциала генерации органического составляющего кристаллического карбонатно-органического полимера, что приводит к перестройке и последующему разрушению полимера с его преобразованием в традиционный карбонатный кристаллический природный резервуар [18]. Это означает, что органические слои изначально присутствуют на первичных кристаллических зернах кальцита после образования резервуара с карбонатной кристаллической матрицей.

Неоднородное строение карбонатного резервуара обусловлено фациальными особенностями накопления осадка и связано с формированием пелитоморфного кальцита и доломита. Наиболее плотные участки резервуара образуются в результате преимущественного накопления карбонатных илов с незначительной примесью глинистых минералов. Образование традиционного кристаллического карбонатного резервуара происходит постепенно и сопровождается процессами катагенетических преобразований, перекристаллизацией, кристаллизацией и формированием очаговой пористости. Пористость также развивается не одновременно. Имеются и развитые очаги пористости, и только зарождающиеся. Образование очаговой пористости является результатом последовательного слияния в иерархии более мелких пор и очагов. В дальнейшем в тонких порах в процессе преобразования высоковязкого, битуминозного органического вещества в менее вязкое увеличивается смачиваемость стенок пор — они становятся менее гидрофобными, что можно объяснить только разрушением этих органических слоев (пленок) и гидратацией поверхности зерен. Это хорошо видно при исследовании строения пород в РЭМ (рис. 5) где первичный пелитоморфный кальцит частично очищен от органических слоев вследствие очищения в процессе перекристаллизации карбонатно-органической полимерной матрицы. Морфологический анализ строения изученных образцов показал, что в исследованных породах прошли фазовые преобразования карбонатно-органической полимерной матрицы. Это позволило при исследовании в РЭМ по морфологическим признакам найти в образцах и идентифицировать адсорбированные органические слои на кристаллах с характерной кристаллографической формой кальцита или до-



**Рис. 5.** Частичное “очищение” зерен кальцита от адсорбированного органического слоя (пленки). Образец 120-1 1ВМС, глубина отбора 1373.54–1373.93 м.

ломита. Образование аутигенных вторичных кристаллов связано с относительно свободным ростом в крупных порах, образовавшихся при перекристаллизации карбонатно-органической матрицы и развитию очаговой пористости.

Вновь образовавшиеся в результате перекристаллизации вторичные крупные кристаллы, как правило, “инкрустируют” стенки крупных пустот и имеют идиоморфный облик. Как показали исследования в РЭМ, на поверхности таких кристаллов за счет адсорбции высокомолекулярных компонентов матричной нефти образуется относительно устойчивая к деструкции органическая пленка. В то же время уменьшается общее количество гидрофобных зерен в зоне очагов с крупными порах. Это объясняет причины снижения гидрофобных свойств высокопористых и высокопроницаемых карбонатных пластов.

Наличие органических слоев подтверждается микронзондовыми исследованиями, фиксирующими аномально высокие концентрации углерода на поверхности кальцита, значительно превышающие стехиометрическое значение (до 60 мас. % и выше), не характерное для этого минерала, в котором соотношении химических элементов составляет: Са 40, С 12 и О<sub>3</sub> 48 мас. %. В качестве примера в табл. 1 приведены результаты элементного анализа кристаллов вторичного гидрофобного

**Таблица 1.** Содержание элементов (микронзондовый анализ)

Элементный состав	Концентрация, мас. %
С	58.86429
О	23.04002
Na	4.03975
Cl	7.087763
К	1.384274
Са	5.683916

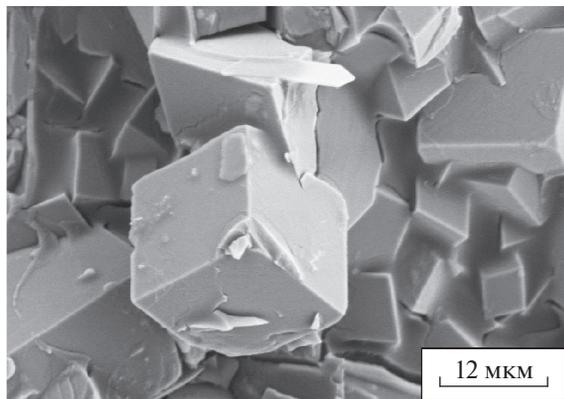


Рис. 6. Органические пленки на поверхности кристаллов доломита. Толщина слоя 60–100 нм.

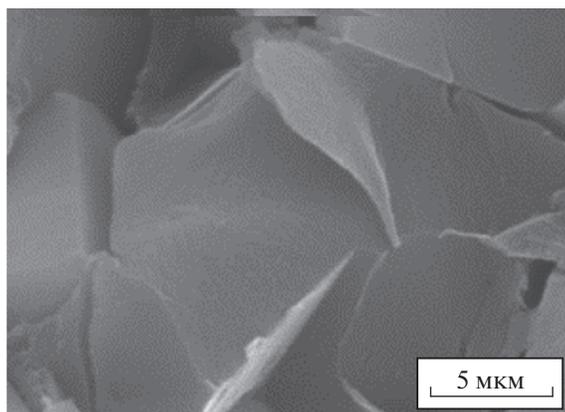


Рис. 7. Фрагмент органической пленки, образовавшейся в результате адсорбции компонентов матричной нефти. Отслаивание от зерна в результате скалывания образца.

кальцита. Микрондовый анализ показал значительное превышение содержания углерода по сравнению с кальцитом. Так как в стандартную методику приготовления образцов для исследования в РЭМ входит покрытие пленкой золота

(применено ионное распыление), в энергетических спектрах присутствует пик золота, а в расчетах в ходе элементного анализа введены соответствующие поправки. Наличие натриевых и калиевых солей, по-видимому, связано с буровым раствором или пластовыми водами.

Исследования также показали наличие адсорбированного органического слоя и на поверхности вторичного доломита, повсеместно встречающегося в известняках (рис. 6). На рис. 7 детально (при большом увеличении) показаны адсорбированные органические слои в виде пленок на поверхности кристаллов кальцита. Исследования показали, что пленка покрывает зерна неравномерно – с большей толщиной со стороны порового пространства, т.е. пленка формируется в зоне контакта с нефтью. В зоне контакта зерен с другими зернами, там, где не было контакта с нефтью, пленка очень тонкая или отсутствует.

Представляет интерес равномерность покрытия зерен органическими адсорбированными слоями и их толщина. Была измерена толщина гидрофобного слоя прямым методом на РЭМ-изображениях. Учитывали соответствующие угловые и перспективные искажения (рис. 8). Проведенные измерения показали, что толщина органического слоя, покрывающего зерна, для разных кристаллов составляет 60–180 нм. Средняя величина 145 нм. Она близка к однократно измеренной толщине адсорбированного слоя  $180 \pm 5$  нм, приведенной в [22].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований было показано, что органические слои присутствуют в карбонатных породах на поверхности как первичных, так и вторичных породообразующих кристаллов, и они могут быть изучены методами электронной микроскопии. Наличие органических слоев в субка-

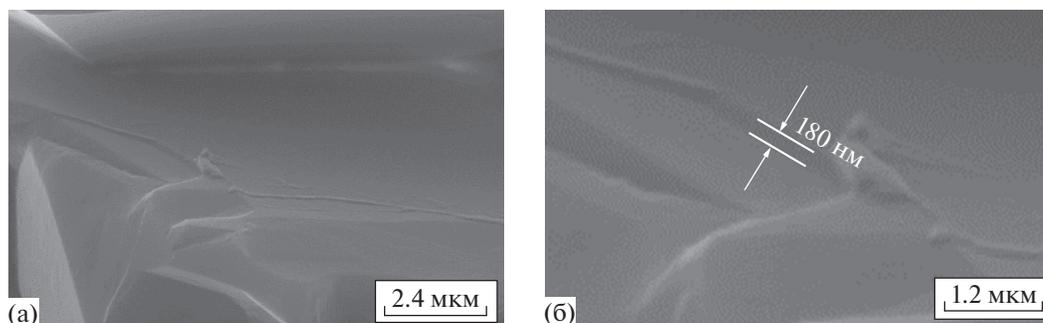


Рис. 8. Фрагмент органической пленки на поверхности вторичного зерна кальцита (а). Измерение толщины адсорбированного органического слоя (б). Толщина в различных местах составила от 60 до 180 нм. Образец 120-1 1ВМС.

пиллярных порах может быть объяснено в рамках новой теории формирования месторождений “матричной нефти”. Согласно этой теории, органические слои образуются на поверхности карбонатных зерен на начальном этапе формирования месторождения.

Можно сделать вывод, что присутствие химически связанного органического вещества, а фактически органических слоев на поверхности первичных кристаллов кальцита, имеет место уже на стадии протокатагенеза, а в процессе катагенетических преобразований это вещество переходит в битуминозный компонент, а затем приобретает подвижность в виде углеводородов, теряя связь с минералами. Гидрофобность при этом уменьшается. Поэтому менее гидрофобные объемы с более крупными порами имеют промежуточную смачиваемость, т.к. частично органические слои на поверхности зерен уже преобразованы. По мере увеличения размеров пор и проницаемости пород имеется тенденция усиления гидрофильных и ослабления гидрофобных свойств поверхности поровых объемов. Снижается степень заполнения более крупных пор и соединяющих их поровых каналов тяжелой связанной нефтью.

В крупных порах на поверхности аутигенных кристаллов формирование адсорбированных органических слоев также может быть связано с классической адсорбцией компонентов матричной нефти, в основном асфальтенов и битумоидов, а также нафтеновых кислот и различных масел. Органическая пленка (слой) оттесняет пленку связанной воды на поверхность вновь образованных кристаллов и занимает ее место, делая поверхность минерала гидрофобной.

Анализ морфологии адсорбированных органических слоев показывает, что их толщина не постоянна даже на микромасштабном уровне и часто связана с размерами кристаллов. Более мелкие кристаллы покрыты более тонкой оболочкой. Вторичные кристаллы с адсорбированными слоями могут принадлежать нескольким последовательным генерациям. Толщина адсорбированных органических слоев в исследованных породах, измеренная прямым методом по электронным изображениям, полученным в режиме детектирования вторичных электронов с тщательным контролем фокусного расстояния РЭМ (влияющего на увеличение), составила для разных кристаллов кальцита от 60 до 180 нм.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Прогноз состояния ресурсной базы неф-

тегазового комплекса России на основе системных исследований перспектив нефтегазоносности природных резервуаров в карбонатных, терригенных и сланцевых формациях” (№ АААА-А19-119030690047-6).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Amnot E.* // Adv. Mech. Eng. 1959. V. 216. P. 156.
2. *Donaldson E.C., Lorenz P.B., Thomas R.D.* // Petrol. Eng. J. 1969. V. 1. P. 13.
3. *Злобин А.А., Юшков И.Р.* // Вестн. Пермского ун-та. Геология. 2014. Вып. 3(24). С. 68.
4. *Липатов Ю.С., Сергеева Л.М.* Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972. 196 с.
5. Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовые технологии / Ред. Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. М.—Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2007. С. 361.
6. *Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н.* Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. Новосибирск: Наука, 1995. 192 с.
7. *Syunyaev R.Z., Balabin R.M., Akhatov I.S., Safieva J.O.* // En. Fuels. 2009. V. 23(3). P. 1230.
8. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Овчаренко Ф.Д.* Вода в дисперсных системах. М: Химия, 1989. 288 с.
9. *Verwey E.J.W., Overbeek J.Th.G.* Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. N.Y.—Amsterdam: Elsevier Publ., 1948. 205 p.
10. *Михайлов Н.Н., Ермилов О.М., Сечина Л.С.* // Докл. АН. 2016. Т. 466. № 3. С. 319.  
<https://doi.org/10.7868/S0869565216030233>
11. *Madsen L., Lind I.* // SPE Reserv. Eval. Eng. 1998. V. 1. Iss. 01. P. 47.  
<https://doi.org/10.2118/37292-PA>
12. *Bartell F.E., Osterhof J.J.* // Ind. Eng. Chem. 1927. V. 19. № 11. P. 1277.
13. *Михайлов Н.Н., Моторова К.А., Сечина Л.С.* Смачиваемость нефтегазовых пластовых систем: Учеб. пособие. М.: РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 2019. 360 с.
14. *Кузьмин В.А., Михайлов Н.Н., Скибицкая Н.А., Моторова К.А.* // Геология нефти и газа. 2015. № 3. С. 35.
15. *Михайлов Н.Н., Ермилов О.М., Сечина Л.С.* // Актуальные проблемы нефти и газа. 2021. Вып. 1(32). С. 3.  
<https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2021-32.art1>
16. *Кузьмин В.А., Михайлов Н.Н., Скибицкая Н.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 9. С. 102.  
<https://doi.org/10.7868/S0207352813090114>
17. *Дмитриевский А.Н., Скибицкая Н.А., Яковлева О.П., Кузьмин В.А., Зекель Л.А., Прибылов А.А.* // Фундаментальные проблемы геологии и геохимии нефти и газа, и развития нефтегазового комплекса России. М.: ГЕОС, 2007. С. 360.

18. *Дмитриевский А.Н., Скибицкая Н.А., Яковлева О.П.* Матричная нефть – дополнительный сырьевой ресурс нефтегазоконденсатных месторождений / Матер. Всерос. конф. “Фундаментальный базис новых технологий нефтяной и газовой промышленности. Теоретические и прикладные аспекты”. М.: ГЕОС, 2007. С. 80.
19. *Robin M., Combes R., Rosenberg E.* Cryo-SEM and ESEM: New Techniques to Investigate Phase Interactions within Reservoir Rocks. SPE Annu. Tech. Conf. Exhibition, Houston, Texas, 1999. SPE-56829-MS. <https://doi.org/10.2118/56829-MS>
20. *Buckman J.* Wettability Studies of Petroleum Reservoir Rocks. ESEM Application Note, 2000. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1813.2246>
21. *Robin M., Rosenberg E., Fassi-Fihri O.* // SPE Form. Eval. 1995. V. 10. Iss. 01. P. 11. <https://doi.org/10.2118/22596-PA>
22. *Ivanova A., Mitiurev N., Cheremisin A., Orekhov A., Kamyshinsky R., Vasiliev A.* // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 10667. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47139-y>

## Study of Adsorbed Organic Layers in the Pore Space of Carbonate Rocks

V. A. Kuzmin<sup>1, \*</sup>, N. A. Skibitskaya<sup>1, \*\*</sup>

<sup>1</sup>*Oil and Gas Research Institute RAS, Moscow, 119333 Russia*

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

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

The results of an electron microscopy study of hydrophobic organic layers in the pore space of carbonate rocks, which change the wettability of the formation, making the rock hydrophobic, are presented. This significantly affects the technology of hydrocarbon field development. A technique for studying adsorbed layers based on morphological analysis is proposed. The data of microprobe studies of organic layers are presented, showing higher carbon content in them compared to calcite. The results of morphological studies of the structure of samples of carbonate rocks of an oil field are shown, which made it possible to identify and study organic adsorbed layers on the surface of mineral particles formed because of adsorption of the polar components of matrix oil. The thickness of organic layers has been determined.

**Keywords:** scanning electron microscope, oil and gas fields, pore space, oil recovery, reservoir wettability, adsorption, matrix oil, hydrophobization of rocks, organic layers.

УДК 539.22.082.79

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН, ПОЛУЧЕННЫХ ОТ ДВУХБЛОЧНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ С НЕДИФРАГИРУЮЩЕЙ ЗОНОЙ

© 2022 г. Г. Р. Дрмеян<sup>a, b, \*</sup><sup>a</sup>Институт прикладных проблем физики НАН РА,  
Ереван, 0014 Республика Армения<sup>b</sup>Ширакский государственный университет им. М. Налбандяна,  
Гюмри, область Ширак, 3126 Республика Армения

\*e-mail: drm-henrik@mail.ru

Поступила в редакцию 11.12.2021 г.

После доработки 25.01.2022 г.

Принята к публикации 28.01.2022 г.

Экспериментально исследованы структуры полос смещения, полученных от двухблочных кристаллических систем с недифрагирующей зоной, в зависимости как от толщины и формы их блоков, так и от ширины и ориентации недифрагирующей зоны. Показано, что период полос смещения прямо пропорционален сумме толщин блоков. Выявлена связь между периодом полос смещения и шириной недифрагирующей зоны. Показано, что, когда блоки достаточно близки друг к другу и один из них или оба толстые, наблюдается тонкая структура интерференционной картины – линии смещения, а когда оба блока тонкие, она не наблюдается. Увеличение ширины недифрагирующей зоны также резко уменьшает период полос смещения. Предложен метод увеличения разрешения рентгенодифракционных картин, полученных в двухблочных кристаллических системах.

**Ключевые слова:** тонкая структура, двухблочная система, интерференционная картина, недифрагирующая зона.

**DOI:** 10.31857/S1028096022080064

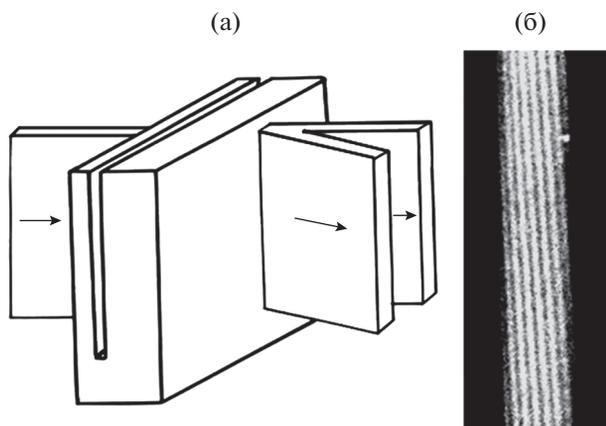
### ВВЕДЕНИЕ

Известно [1–4], что рентгеновские интерференционные картины возникают не только из-за различия ориентаций и расстояний между отражающими плоскостями, но и из-за других фазовых сдвигов интерферирующих волн, возникающих при дифракции.

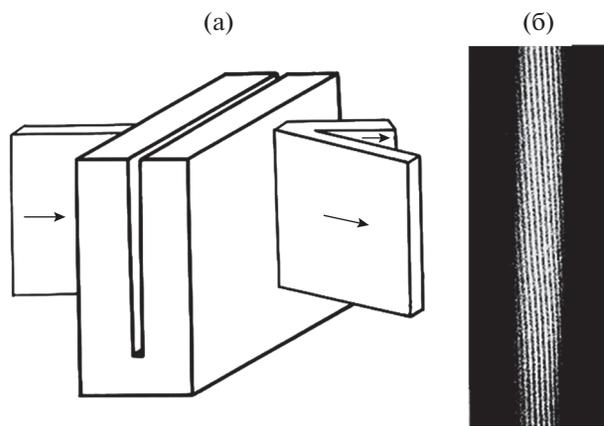
Так как при отступлении от идеальной конструкции многоблочного интерферометра или при наличии воздушного зазора (недифрагирующей зоны) между блоками двухблочного интерферометра пучки, налагающиеся на входной поверхности последнего блока интерферометра, смещаются друг относительно друга, между ними возникают разности фаз. Следовательно, возникает периодическое распределение интенсивности суммарной волны, т.е. формируется интерференционная картина. Также интерференционные картины могут формироваться в результате смещения дифрагированных пучков на поверхности входа последнего блока. Такие картины можно

назвать картинами смещения (линиями или полосами смещения). Получается, что возникновение полос смещения в двухблочных интерферометрах почти неизбежно: даже в идеальных двухблочных интерферометрах происходит смещение налагающихся волн друг относительно друга; следовательно, и образуются полосы смещения. Возникает естественный вопрос: почему в интерференционных картинах двухблочных интерферометров полосы смещений наблюдаются не всегда? Наши опыты показывают, что в случае двухблочного интерферометра полосы смещения возникают при достаточно малых межблочных расстояниях независимо от толщин блоков.

Таким образом, рентгеновские дифракционные методы, которые широко применяются при выявлении структурных несовершенств кристаллических материалов, имеют ограниченные возможности из-за недостаточности разрешения: в частности, невозможно выявить тонкую структуру рентгенодифракционных картин, получен-



**Рис. 1.** Двухблочная система, состоящая из тонкого и толстого блоков в форме параллелепипедов (а), и интерференционная картина, полученная от нее (б).



**Рис. 2.** Двухблочная система, состоящая из блоков в форме параллелепипедов (оба блока толстые) (а), и интерференционная картина, полученная от нее (б).

ных от двухблочных кристаллических систем с недифрагирующей зоной. Двухблочные интерферометры не нашли широкого применения, хотя, на наш взгляд, они более перспективны, так как однозначная расшифровка интерференционных картин, полученных от них — задача более простая, чем расшифровка картин трехблочных интерферометров. Поэтому исследование рентгенодифракционных изображений, полученных от несовершенств в кристаллах, является актуальной задачей как для физики конденсированных сред, так и для производства полупроводниковых приборов.

Обычно интерференционную картину получают с использованием трехблочной кристаллической системы [5–7]. Для получения интерференционной картины можно пользоваться другими схемами, но, как правило, в этих схемах почти всегда число блоков бывает больше двух [8, 9]. Однако оказывается, что интерференционную картину можно получить и с помощью двух кристаллических блоков, если только пользоваться достаточно широкими падающими пучками и расстояние между этими блоками сделать достаточно малыми, с таким расчетом, чтобы пучки, полученные в результате расщепления первичного пучка в первом блоке, налагались бы друг на друга во втором блоке.

Двухблочными интерферометрами пользовались разные авторы [10–17], применяя их для решения разных задач: в частности, исследована зависимость интерференционной картины, полученной в двухблочном интерферометре, от характера первичного излучения. Однако, так как авторам этих работ не был известен метод увеличения разрешения интерференционных картин [18],

они не смогли наблюдать линии смещения, полученные от двухблочных систем, блоки которых сравнительно тонки. Более того, авторы этих работ ограничились исследованием только двухблочных систем, состоящих из достаточно толстых кристаллических пластин в форме параллелепипедов, а двухблочные системы, состоящие из тонких блоков в форме параллелепипедов и комбинаций кристаллических блоков других форм (клин и пластинка), ими не исследованы.

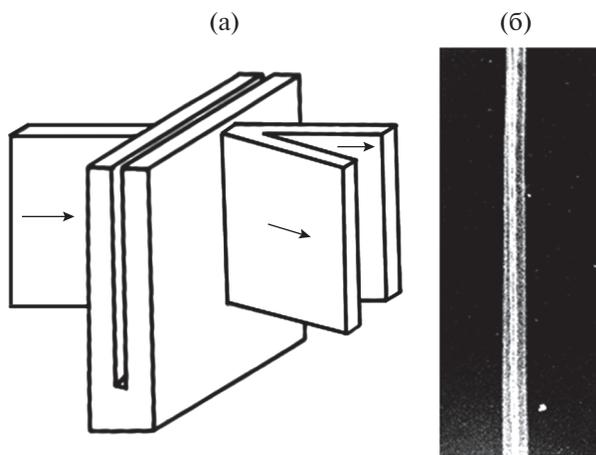
В работе экспериментально исследованы двухблочные системы в широком диапазоне изменений толщин блоков и расстояний между ними. Рассмотрены пластинчатые, клинообразные и трапецевидные блоки.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

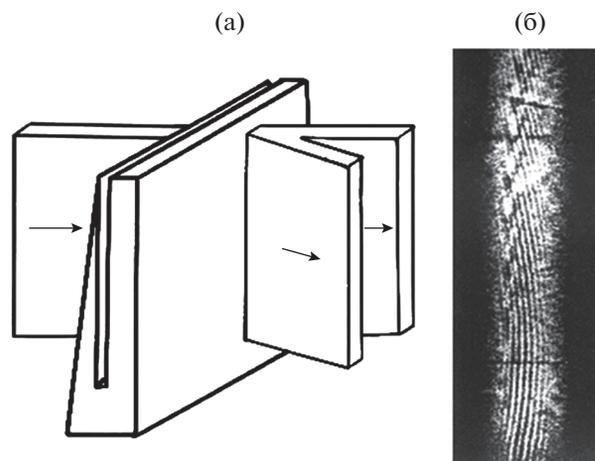
Исследование начнем с интерференционных картин, полученных от двухблочных кристаллических систем с недифрагирующей зоной. Для исследования вопросов образования интерференционных картин были изготовлены и опробованы двухблочные кристаллические системы, показанные на рис. 1–7. Во всех этих двухблочных системах блоки расположены так близко друг к другу, что волны, дифрагировавшие в направлении прохождения и отражения в первом блоке, налагаются друг на друга у входа во второй блок.

Для исследования структуры полос смещения в зависимости от толщины и формы кристаллических блоков двухблочной системы были изготовлены и опробованы следующие образцы:

1. Двухблочная система, состоящая из тонкого ( $Z_1 = 0.7$  мм) и толстого ( $Z_2 = 3.1$  мм) блоков в форме параллелепипедов (рис. 1а). На рис. 1б



**Рис. 3.** Двухблочная система, состоящая из блоков в форме параллелепипедов (оба блока тонкие) (а), и интерференционная картина, полученная от нее (б).



**Рис. 4.** Двухблочная система, состоящая из толстого блока в форме параллелепипеда и клинообразного блока (а), и интерференционная картина, полученная от нее (б).

приведена интерференционная картина, полученная от этой системы.

2. Двухблочная система, состоящая из блоков в форме параллелепипедов (оба блока толстые:  $Z_1 = 2.4$  мм,  $Z_2 = 2.8$  мм) (рис. 2а). На рис. 2б приведена интерференционная картина, полученная от этой системы.

3. Двухблочная система, состоящая из блоков в форме параллелепипедов (оба блока тонкие:  $Z_1 = 0.8$  мм,  $Z_2 = 0.7$  мм) (рис. 3а). На рис. 3б приведена интерференционная картина, полученная от этой системы.

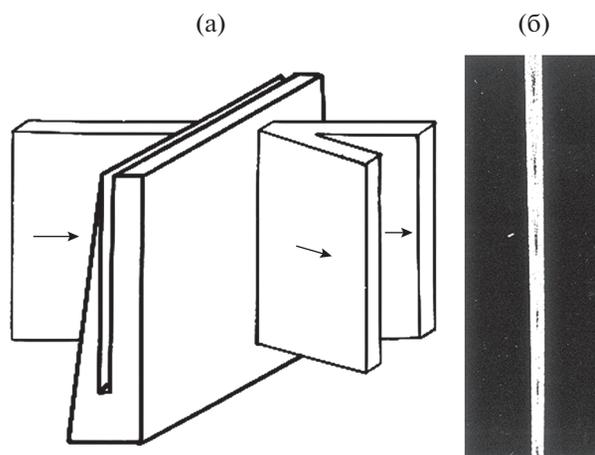
4. Двухблочная система, состоящая из толстого ( $Z_2 = 3.4$  мм) блока в форме параллелепипеда и клинообразного блока (толщина нижней части клина  $Z_1 = 2.4$  мм) (рис. 4а). На рис. 4б приведена интерференционная картина, полученная от этой системы.

5. Двухблочная система, состоящая из одного клинообразного блока (толщина нижней части  $Z_1 = 1.4$  мм) и второго тонкого блока в форме параллелепипеда ( $Z_2 = 0.82$  мм) (рис. 5а). На рис. 5б приведена интерференционная картина, полученная от этой системы.

6. Кристаллическая система, состоящая из двух толстых блоков, один из которых имеет вид параллелепипеда ( $Z_1 = 2.6$  мм), а у другого нижняя часть толще ( $Z_2' = 2.9$  мм) верхней части ( $Z_2'' = 2$  мм) (рис. 6а). На рис. 6б приведена интерференционная картина, полученная от этой системы. Как видно из рис. 6б, следы на топограмме тонкой части образца смещены относительно следов на топограмме толстой части в противоположные

стороны. Период полос смещения, полученных от толстой части блока, больше, чем период полос смещения, полученных от тонкой части.

7. Кристаллическая система, состоящая из двух толстых блоков, один из которых имеет вид параллелепипеда ( $Z = 4.5$  мм), а другой – призмы, ее сечение по отражающим плоскостям является трапецией (в нижней части толщина  $Z_2' = 6.2$  мм, в верхней –  $Z_2'' = 3.4$  мм) (рис. 7а). На рис. 7б приведен фотоснимок полос смещения, полученных от кристаллической системы, показанной на рис. 7а. Как видно из рисунка, период полос смещения по высоте уменьшается – происходит фокусировка полос, что соответствует уменьше-



**Рис. 5.** Двухблочная система, состоящая из одного клинообразного блока и второго тонкого блока в форме параллелепипеда (а), и интерференционная картина, полученная от нее (б).

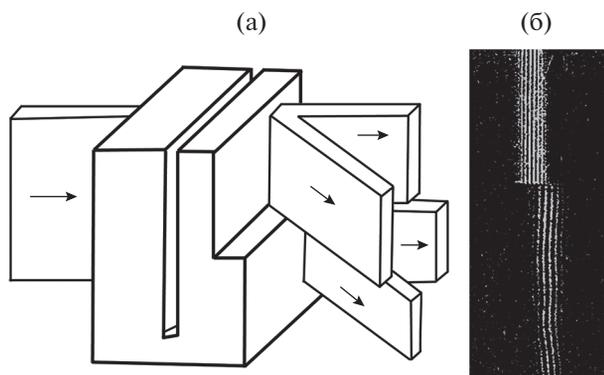


Рис. 6. Система, состоящая из двух блоков, один из которых ступенчатый (а), и интерференционная картина, полученная от нее (б).

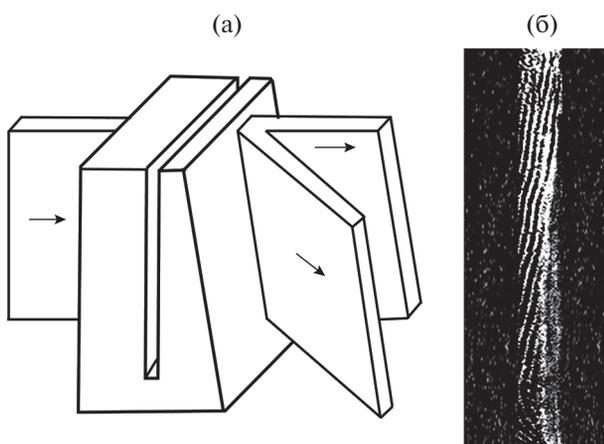


Рис. 7. Система, состоящая из двух блоков, один из которых имеет вид призмы (а), и интерференционная картина, полученная от нее (б).

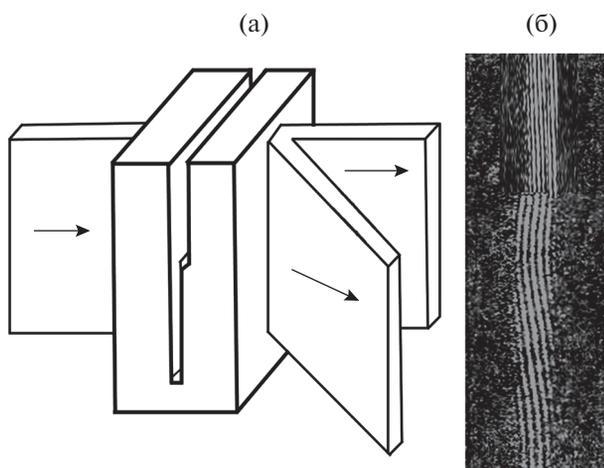


Рис. 8. Система, состоящая из двух блоков со ступенчатой недифрагирующей зоной (а), и интерференционная картина, полученная от нее (б).

нию периода с уменьшением суммарной толщины блоков.

До сих пор мы обсуждали экспериментальные исследования структуры линий смещения в зависимости от толщины и формы блоков двухблочной системы, теперь перейдем к исследованию структуры полос смещения в зависимости от ориентации и ширины недифрагирующей зоны.

1. Кристаллическая система, состоящая из одного толстого блока в форме параллелепипеда и второго толстого, но ступенчатого блока со ступенью, направленной внутрь так, что и недифрагирующая зона ступенчатая (рис. 8). На рис. 8а, 8б показаны геометрия рентгенографического эксперимента и секционная топограмма соответственно. Толщина первого блока  $Z_1 = 3.8$  мм, толщина тонкой части второго блока  $Z_2' = 3.65$  мм, толщина толстой части второго блока  $Z_2'' = 3.88$  мм. Как видно из рис. 8б, период полос смещения, полученных от тонкой части второго блока, гораздо меньше периода полос, полученных от толстой части. Уменьшение периода полос смещения обусловлено двумя причинами: во-первых, суммарная толщина верхней части системы меньше суммарной толщины нижней части ( $Z_1 + Z_2' < Z_1 + Z_2''$ ); во-вторых, в области тонкой части второго блока ширина недифрагирующей зоны ( $S_1 = 360$  мкм) больше ширины ( $S_2 = 230$  мкм) в области толстой части второго блока.

2. Кристаллическая система, состоящая из одного толстого блока в форме параллелепипеда  $Z_1 = 5.8$  мм и другого блока, имеющего ступени с обеих сторон (рис. 9а). Ступени сделаны так, чтобы сумма толщин блоков по всей высоте была одной и той же:  $Z_1 + Z_2' = Z_1 + Z_2''$ , т.е.  $Z_2' = Z_2'' = 3.8$  мм. Такой образец дает возможность исключить эффект толщины блоков и исследовать только зависимость периода полос смещения от ширины недифрагирующей зоны (в нижней части  $S_1 = 230$  мкм, в верхней  $S_2 = 390$  мкм). Как видно из рис. 9б, увеличение ширины недифрагирующей зоны резко уменьшает период полос смещения. С помощью микрофотограммы (рис. 9в) установлено, что имеет место соотношение  $\Lambda_2/\Lambda_1 = S_1/S_2$  ( $\Lambda_2/\Lambda_1 = 0.64$ ,  $S_1/S_2 = 0.62$ ), где  $\Lambda_1$  и  $\Lambda_2$  – периоды полос смещения, полученных от участков, содержащих, соответственно, узкую и широкую недифрагирующие зоны.

3. Кристаллическая система, состоящая из двух призм с трапецеобразным сечением, толстая часть одной из них направлена вниз, а другой – вверх. Сумма толщин блоков по всей высоте оди-

накова:  $Z_1 + Z_2 = 7.4$  мм, недифрагирующая зона составляет некоторый угол с вертикальным направлением ( $\varphi = 18^\circ$ ). На рис. 10 показаны схема эксперимента и секционная топограмма. Как видно из рис. 10б, по всей высоте следа периоды полос смещения одинаковые. Это объясняется тем, что, во-первых, сумма толщин блоков по всей высоте постоянна, во-вторых, кристаллы толстые, и энергия течет по отражающим плоскостям, поверхность входа в первый блок и поверхность выхода из второго блока параллельны. Интересно исследовать и случай, когда недифрагирующая зона составляет угол с большими поверхностями (рис. 11а). В данном случае толщины блоков постоянны в направлении оси  $X$ , а в направлении оси  $Y$  меняются. По всей высоте образца сумма толщин блоков постоянна:  $Z_1 + Z_2 = 7.65$  мм. На рис. 11 показаны схема эксперимента и секционная топограмма.

4. Кристаллическая система, состоящая из одного толстого блока в форме параллелепипеда и второго толстого клина (рис. 12а). Недифрагирующая зона этого образца клиновидная. Так как сумма толщин блоков  $Z_1 + Z_2$  уменьшается по высоте, период полос смещения уменьшается – наблюдается сближение полос смещения (рис. 12б). Быстрое уменьшение периода полос смещения обусловлено, с одной стороны, уменьшением суммарной толщины блоков системы, а с другой стороны, увеличением ширины недифрагирующей зоны.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты экспериментов (рис. 1–12) показывают, что расстояния между линиями смещения зависят как от расстояния между блоками, так и от их толщины. С увеличением промежутка между блоками и с уменьшением их толщин расстояние между линиями смещения уменьшается и их видимость исчезает. В частности, исследование двухблочных систем, состоящих из блоков в форме параллелепипеда, показало, что, когда блоки достаточно близко расположены друг к другу и один из них или оба толстые (рис. 1, 2, 4, 6, 9), наблюдается тонкая структура интерференционной картины – линий смещения. Когда оба блока тонкие (рис. 3, 5), тонкая структура интерференционных картин не наблюдается. Период полос смещения уменьшается с уменьшением суммарной толщины блоков. Увеличение ширины недифрагирующей зоны резко уменьшает период полос смещения. Период полос смещения прямо пропорционален сумме толщин блоков. Соотношение периодов полос смещения, полу-

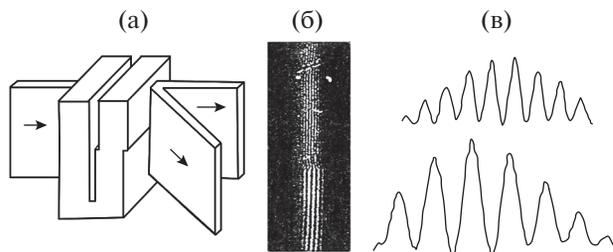


Рис. 9. Система, состоящая из двух блоков, один из которых ступенчатый с обеих сторон (а), и интерференционная картина, полученная от нее (б); микрофотограммы интерференционной картины (в).

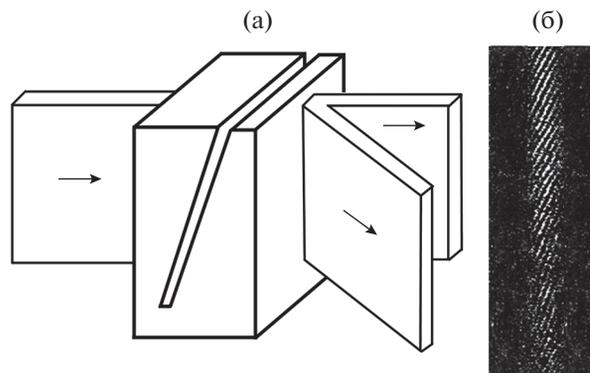


Рис. 10. Система, состоящая из двух призм с трапецеобразным сечением (а), и интерференционная картина, полученная от нее (б).

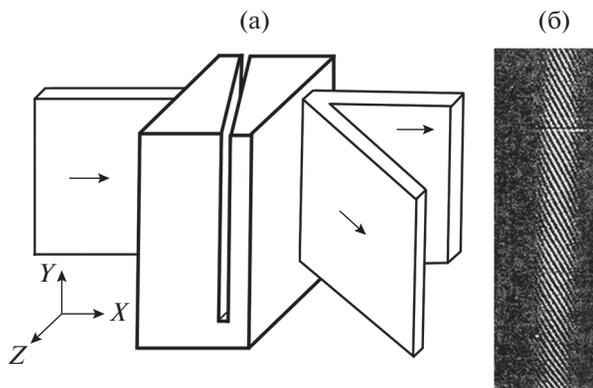


Рис. 11. Двухблочная система с косой недифрагирующей зоной (а), и интерференционная картина, полученная от нее (б).

ченных от участков, содержащих, соответственно, узкие и широкие недифрагирующие зоны, обратно пропорционально ширине недифрагирующие зоны.

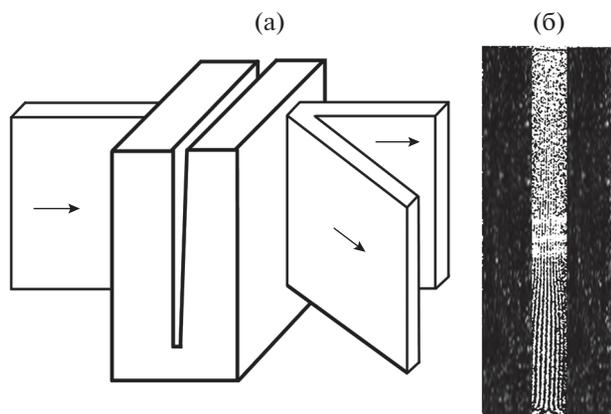


Рис. 12. Двухблочная система с клиновидной недифрагирующей зоной (а), и интерференционная картина, полученная от нее (б).

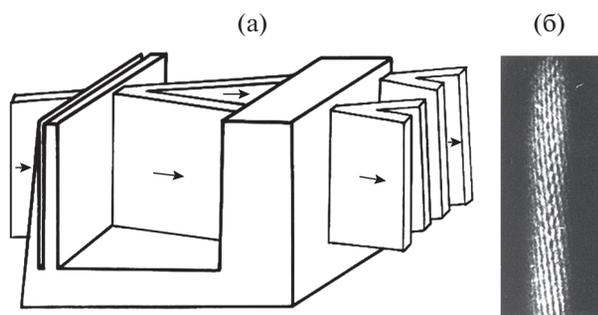


Рис. 13. Система, состоящая из тонкого блока в форме параллелепипеда, клинообразного блока и блока увеличителя (а), и интерференционная картина, полученная от нее (б).

Исследование двухблочных систем, состоящих из одного блока в форме параллелепипеда и одного клинообразного блока, показало, что, когда параллелепипед достаточно толстый и расположен достаточно близко к клину, четко видны следы линий смещения: V-образные маятниковые полосы покрыты семейством параллельных линий смещения (рис. 4б). Когда параллелепипед тонкий, видны только V-образные полосы маятникового решения (рис. 5б). Для наблюдения тонкой структуры интерференционной картины, сформированной в системе, состоящей из тонкого блока в форме параллелепипеда и клинообразного блока, используем, предложенный в [18] метод увеличения разрешения интерференционных картин (рис. 13а). Как видно из фотоснимка интерференционной картины (рис. 13б), после прохождения через увеличитель (далеко стоящий

толстый кристаллический блок) разрешение картины сильно увеличивается, и наблюдаются параллельные линии на маятниковых полосах.

Все перечисленные интерферометры были изготовлены из монокристаллов кремния и были монолитными. В опытах пользовались отражением  $2\bar{2}0$  и излучением  $MoK_{\alpha 1}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aladzhadzhyan G.M., Kocharyan A.K., Truni K.G. // Kristallografiya. 1979. V. 2. P. 1135 [In Russian].
2. Bushuev V.A., Ingal V.N., Beliaevskaya E.A. // Kristallografiya. 1996. V. 41. № 5. P. 808 [In Russian].
3. Bushuev V.A., Ingal V.N., Beliaevskaya E.A. // Kristallografiya. 1998. V. 43. № 4. P. 586 [In Russian].
4. Bushuev V.A., Sergeev A.A. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron, Neutron Tech. 2001. V. 16. P. 1429.
5. Bonse U., Hart M. // Appl. Phys. Lett. 1965. V. 6. P. 155.
6. Bonse U., Hart M. // Z. Physik. 1965. V. 190. P. 455.
7. Eyramdzhyan F.O., Bezirganyan P.A. // Izv. Acad. Sci. Armenian SSR. Physics. 1970. V. 5. P. 453.
8. Aboyan A.H., Bezirganyan P.H., Khzardzhyan A.A. // Phys. Stat. Sol. A. 1990. V. 118. P. 21.
9. Drmeyan H.R., Melkonyan A.H., Knyazyan Z.H. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron, Neutron Tech. 2017. V. 11. № 5. P. 1089.
10. Authier A., Miln A.D., Sauvage M. // Phys. Stat. Sol. 1968. V. 26. P. 469.
11. Hart M., Milne A.D. // Acta Crystallogr. A. 1970. V. 26. P. 223.
12. Hashizume H., Ishida H., Kohra K. // Phys. Stat. Sol. A. 1972. V. 12. P. 453.
13. Bonse U., te Kaat E. // Z. Physik. 1968. V. 214. P. 16.
14. Bonse U., te Kaat E., Spieker P. // Precision Lattice Parameter Measurement by X-Ray Interferometry, in Precision Measurement and Fundamental Constants, Ed. by D.N. Langenberg and B.N. Taylor, NBS Special Publication 343, Gaithersburg, 1971, P. 291.
15. Becker P., Bonse U. // J. Appl. Crystallogr. 1974. V. 7. P. 593.
16. Drmeyan H.R. // Acta Crystallogr. A. 2004. V. 60. P. 521.
17. Drmeyan H.R. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron, Neutron Tech. 2019. V. 13. P. 508.
18. Drmeyan H.R., Margaryan H.G. // Proc. Int. Conf. on Electron, Positron, Neutron and X-Ray Scattering under the External Influences, Part I, Yerevan–Meghri, Armenia, 2019, P. 193.

## Experimental Investigation of Fine Structure of X-Ray Diffraction Patterns Obtained from Double-Blocked Crystal Systems with a None-Diffraction Zone

H. R. Drmeyan<sup>1, 2, \*</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Applied Problems of Physics NAS RA, Yerevan, 0014 Republic of Armenia*

<sup>2</sup>*Shirak State University after M. Nalbandyan, Gyumri, 3126 Republic of Armenia*

*\*e-mail: drm-henrik@mail.ru*

The structures of shift fringes obtained from double-block crystal systems with a non-diffracting zone are experimentally studied, depending both on the thickness and shape of their blocks, and on the width and orientation of the non-diffracting zone. The period of the shift fringes is shown to be directly proportional to the sum of the block thicknesses. A relationship is revealed between the period of the shift fringes and the width of the non-diffracting zone. It is shown that when the blocks are close enough to each other and one or both of them are thick, a fine structure of the interference pattern is observed – shift lines; and when both blocks are thin, it is not observed. Increasing the width of the non-diffracting zone sharply reduces the period of the shift fringes. A method is proposed for increasing the resolution of X-ray diffraction patterns obtained in double-block crystal systems.

**Keywords:** fine structure, two-block system, interference pattern, non-diffracting zone.

УДК 548.47

## КВАНТОВЫЙ РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ДЛЯ БЛОХОВСКИХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ ЭЛЕКТРОНОВ ВЫСОКОЙ ЭНЕРГИИ В ТОНКОЙ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКЕ

© 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 07.12.2021 г.

После доработки 22.01.2022 г.

Принята к публикации 25.02.2022 г.

Произведен расчет коэффициента отражения электронов высокой энергии (25–75 кэВ) при их нормальном падении на тонкую монокристаллическую пленку. Показано, что и при столь высоких энергиях частиц имеет место квантовый размерный эффект для сформировавшихся в пленке блоховских волн. Величина и зависимость коэффициента отражения от энергии электронов, характеризующие этот эффект, легко может быть зарегистрирована экспериментально.

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

**DOI:** 10.31857/S1028096022080143

### ВВЕДЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

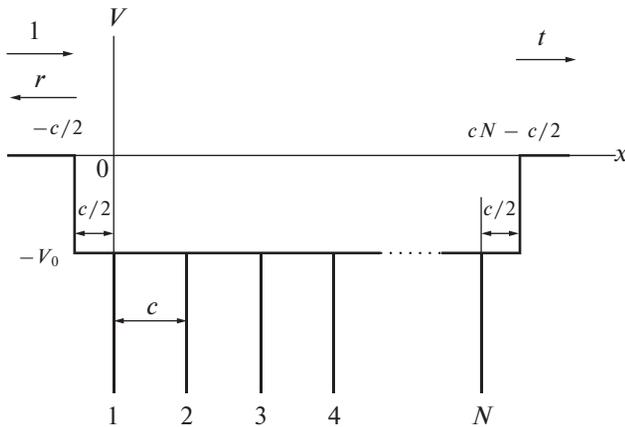
Квантовый размерный эффект электронов в тонких металлических и полупроводниковых пленках хорошо изучен как теоретически, так и экспериментально [1]. Первоначально при моделировании процесса рассеяния частиц электростатический потенциал в пленке выбирали в виде прямоугольной ямы. Так как для экспериментального наблюдения эффекта необходимо, чтобы длина волны электрона была сравнима с неоднородностями на поверхности пленки, энергию частиц следовало выбирать порядка единиц электронвольта. Длина волны электрона при этом была порядка единиц ангстрема, что сравнимо с шероховатостью поверхности.

Ситуация меняется при рассмотрении монокристаллической пленки, так как в ней формируются блоховские волны. Длина волны независимо от энергии электронов изменяется в интервале от периода кристаллической решетки до толщины пленки в каждой разрешенной зоне одномерного кристалла [2]. Поэтому для наблюдения эффекта ограничения на энергию частиц снимаются. Впервые рассеяние волн и частиц на одномерном периодическом потенциале монокристаллической пленки было теоретически и независимо исследовано рядом ученых [2–9]. В работе [10] рассматривали рассеяние с учетом среднего внутреннего потенциала монокристаллической пленки. Было по-

лучено компактное аналитическое выражение для коэффициентов прохождения  $T$  и отражения  $R$  в пленке, используемое для расчетов в настоящей работе. В [10] эта формула была применена для теоретического исследования квантового размерного эффекта при отражении пучка электронов высокой энергии, падающего под малым углом скольжения на тонкую монокристаллическую пленку. В этом случае нормальная составляющая энергии электронов изменяется от единиц до десятков электронвольт, и эффект проявляется сильно.

Формула, полученная в [10], используется для расчета энергетической зависимости коэффициента отражения электронов высокой энергии, падающих нормально на тонкую монокристаллическую пленку. Рассмотрим одномерную модель монокристаллической пленки, в которой потенциальная энергия электрона зависит от координаты вдоль оси  $x$ , перпендикулярной поверхности пленки (рис. 1).

Насколько известно автору, до настоящего времени квантовый размерный эффект при такой энергии электронов теоретически не исследовали и экспериментально не наблюдали. Только недавно сделаны расчеты эффекта для частиц средней энергии (10–15 кэВ) [11]. Дело в том, что при построении и кинематической, и динамической теории дифракции электронов высокой энергии, падающих нормально на тонкую монокристаллическую пленку, не учитывали отражение частиц от второй



**Рис. 1.** Схема потенциала электрона в пленке:  $V_0$  – средняя внутренняя энергия;  $N$  – число параллельных поверхности монослоев в пленке;  $c$  – период одномерной решетки;  $t$  – амплитуда прошедшей волны;  $r$  – амплитуда отраженной волны.

поверхности пленки, так как считали, что оно мало [12–15]. Только при рассмотрении динамической дифракции электронов высокой энергии на отражение, когда угол скольжения мал, учитывали отражение от второй границы, поскольку оно в этом случае значительно [16]. Кроме того, для проявления эффекта нужно и в теоретических расчетах, и в эксперименте соблюдать определенные условия [17].

При нормальном падении электронов средней и высокой энергии в монокристаллической пленке формируются, например, в двухволновом приближении блоховские волны большой амплитуды, и отражение от пленки становится заметным, что способствует возникновению квантового размерного эффекта, который проявляется в виде гармонических осцилляций на кривой  $R(E)$ . Величина этого эффекта вполне достаточна для экспериментального наблюдения. Его теоретическому расчету и посвящена настоящая работа.

### ВЫБОР МОДЕЛИ И РАСЧЕТНЫЕ ФОРМУЛЫ

На рис. 1 приведена схема потенциала электрона, падающего нормально на монокристаллическую пленку. Для выявления сути эффекта вполне достаточно одномерной модели. Аналитически вид потенциала, изображенного на рис. 1, задается формулой:

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

$$\text{для } -\frac{c}{2} \leq x \leq cN - \frac{c}{2}, \quad V(x) = 0, \quad (1)$$

$$\text{для } x \left\langle -\frac{c}{2}, x \right\rangle cN - \frac{c}{2}.$$

Здесь  $c$  – период одномерной решетки,  $N$  – число периодов в ней, т.е. количество плоскостей в пленке, параллельных ее поверхности,  $V_0 > 0$  – высота потенциальной ступеньки на границах пленки,  $\delta(x)$  – дельта-функция Дирака,  $U = 2\pi y/c^2$  – “мощность” потенциала  $\delta$ -функции,  $y$  – безразмерный параметр модели,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $m$  – масса электрона,  $x$  – координата по оси, перпендикулярной поверхности пленки.

Решая стационарное уравнение Шредингера с этим потенциалом, получаем следующие выражения для коэффициентов прохождения  $T$  и отражения  $R$  [10]:

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

где модуль блоховского волнового вектора  $\mu$  определяется из уравнения дисперсии

$$\cos \mu c = \cos kc + \frac{cU}{2k} \sin kc. \quad (3)$$

Здесь  $k$  – модуль волнового вектора электрона в области с потенциальной энергией  $-V_0$ ,  $\lambda = \pi \sqrt{0.0268 E_1}$ ,  $k = \pi \sqrt{0.0268 (E_1 + V_0)}$ , где  $E_1 = \left( \sin^2 \left( \frac{\alpha \pi}{180} \right) \right) E$  – нормальная составляющая энергии электронов  $E$  падающего пучка [эВ],  $V_0$  – величина потенциального скачка на границах пленки [эВ],  $\alpha$  – угол скольжения [град],  $\lambda$  и  $k$  – модули волновых векторов [ $\text{Å}^{-1}$ ]. Коэффициент отражения  $R = 1 - T$ . Следует отметить, что множитель 0.0268 в выражениях для  $\lambda$  и  $k$ , приведенных выше, есть размерный коэффициент, [ $\text{Å}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ ]. Подробные рекомендации к вычислительному алгоритму в случае, когда правая часть уравнения дисперсии (3) становится больше единицы, даны в [10].

### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены графики зависимости  $R(E)$  для трех диапазонов изменения энергии частиц и для  $c = 5 \text{ Å}$ ,  $y = -2$ ,  $V_0 = 10 \text{ эВ}$ . Эти значения выбраны исходя из следующих соображений. Период решетки  $c = 5 \text{ Å}$  соответствует среднему расстоянию между плоскостями с малыми индексами Миллера в большинстве кристаллов. Значение параметра  $y = -2$  приводит к величине запрещенной зоны между валентной зоной и зоной проводимости кристалла порядка единиц электронвольт, что соответствует реальной ситуации.  $V_0 = 10 \text{ эВ}$  – это среднее значение внутренней энергии электронов в кристаллах. Толщина пленки соответствует глубине проникновения электронов с данной энергией, обусловленной неупругими процессами. На рис. 2а

диапазон значений энергии 25000–30000 эВ, количество плоскостей в пленке  $N = 80$ , т.е. толщина кристалла 400 Å. На рис. 2б энергия выше – 50000–55000 эВ, и  $N = 100$ . На рис. 2в энергия еще больше и составляет 75000–80000 эВ, а также выбрана и большая толщина образца:  $Nc = 650$  Å. Видно, что брэгговские отражения разделены значительными интервалами энергии, которые увеличиваются с ее ростом по закону  $\Delta E \sim E^{1/2}$ , что видно из сравнения расстояний между пиками (рис. 2а–2в). Этот закон можно вывести и теоретически. Сделаем это.

Из (3) следует, что одна из границ запрещенной зоны, а, следовательно, и соответствующего ей брэгговского рефлекса, определяется условием  $\frac{cU}{2k} \sin kc = 0$ , т.е.  $kc = \pi n$ , где  $n$  – целое число. Откуда, поскольку падение нормальное и  $E_1 = E$ , следует

$E + V_0 = \frac{n^2}{0.0268c^2}$ . Обозначим энергию  $E$ , соответствующую номеру рефлекса  $n$ , как  $E_n$ . Тогда

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2 - n^2}{0.0268c^2} = \frac{2n+1}{0.0268c^2},$$

откуда при больших значениях  $n$

$$\frac{\Delta E_n}{E_n + V_0} \approx \frac{2}{n}, \text{ или } \Delta E_n \approx \frac{2E_n}{\sqrt{0.0268c^2(E_n + V_0)}}.$$

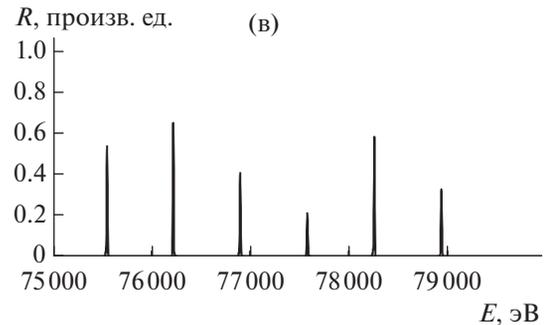
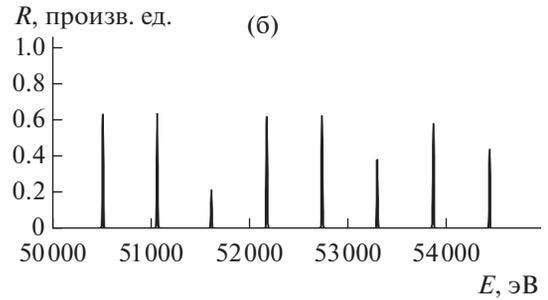
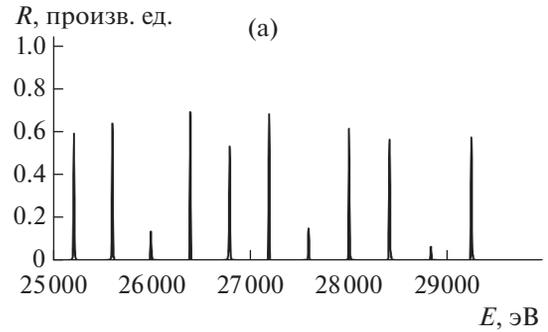
Поскольку при больших  $n$ , как в рассматриваемом случае,  $E_n \gg V_0$ , окончательно получаем:

$$\Delta E_n \approx \frac{2\sqrt{E_n}}{\sqrt{0.0268c^2}},$$

где  $c$  – период одномерной решетки [Å], 0.0268, как говорилось выше, – размерный числовой множитель, [Å<sup>-2</sup> · эВ<sup>-1</sup>], что и требовалось доказать.

Следует отметить, что появление узких резонансных пиков вовсе не связано с квантовым размерным эффектом, а обусловлено известной формулой Вульфа–Брэгга. Однако при нормальном падении синус угла скольжения равен единице, и параметром в условии резонанса остается длина волны излучения, которая и определяется его энергией. И в случае полубесконечного кристалла эти пики будут присутствовать. Квантовый же размерный эффект проявляется только в пленках конечной толщины в виде гармонических осцилляций интенсивности отраженного пучка.

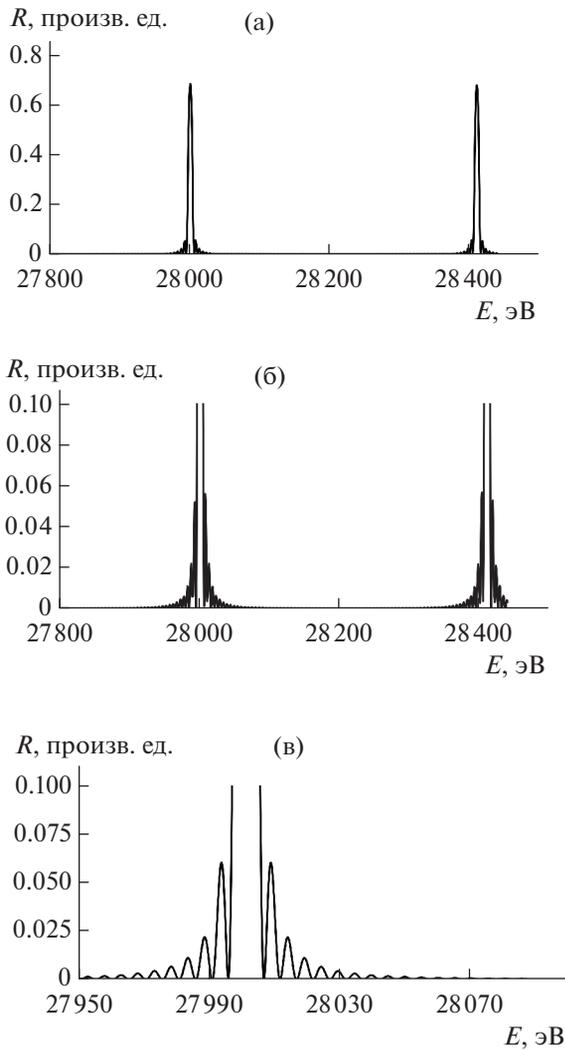
На рис. 3 приведены результаты расчетов, проведенных для случая, изображенного на рис. 2а, т.е. с теми же значениями параметров соответственно, но с увеличением разрешения, как по энергии, так и по  $R$ . Вариант, изображенный на рис. 3а, соответствует диапазону  $E = 27800$ – $8500$  эВ и  $R = 0$ – $0.8$ . Другие рисунки иллюстрируют, что квантовый размерный эффект проявляется в виде гармонических



**Рис. 2.** Коэффициент отражения  $R$  падающих электронов при среднем внутреннем потенциале  $V_0 = 10$  эВ, отражательной способности одной плоскости, характеризуемой значением параметра  $y = -2$ , угле скольжения  $\alpha = 90^\circ$  (нормальное падение) и периоде одномерной решетки  $c = 5$  Å: а –  $E = 25000$ – $30000$  эВ,  $N = 80$ ,  $R = 0$ – $1.0$ ; б –  $E = 50000$ – $55000$  эВ,  $N = 100$ ,  $R = 0$ – $1.0$ , в –  $E = 75000$ – $80000$  эВ,  $N = 130$ ,  $R = 0$ – $1.0$ .  $N$  – количество отражающих плоскостей.

осцилляций коэффициента отражения  $R$ , которые хорошо видны на рис. 3б, где  $R$  изменяется в диапазоне 0–0.1, и еще лучше наблюдаются на рис. 3в, где  $R = 0$ –0.1, но масштаб по оси энергии укрупнен.

Рис. 4 соответствует рис. 2б, но в увеличенном масштабе. Как и в предыдущем случае, проявляется квантовый размерный эффект, что особенно хорошо видно на рис. 4в. И, наконец, рис. 5 соответствует в увеличенном масштабе рис. 2в. И здесь наблюдается квантовый размерный эффект. Для наглядности на рис. 6 он показан с большим разрешением по энергии. Видны четкие осцилляции интенсивности отраженного пучка, которые можно зарегистрировать экспериментально.

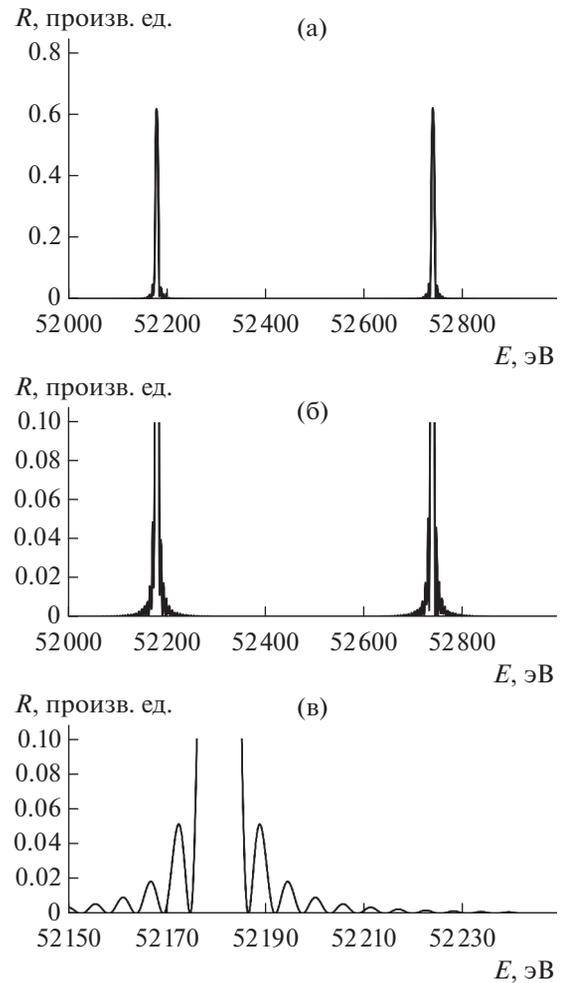


**Рис. 3.** Коэффициент отражения  $R$  для случая, изображенного на рис. 2а, но с укрупнением масштаба по осям: а –  $E = 27800–28500$  эВ,  $R = 0–0.8$ ; б –  $E = 27800–28500$  эВ,  $R = 0–0.1$ ; в –  $E = 27950–28100$ ,  $R = 0–0.1$ .

Из рис. 2–6 следует, что гармонические осцилляции, характеризующие квантовый размерный эффект, имеют значительные период и амплитуду и наблюдаются при высоких значениях энергии падающих электронов (25–75 кэВ).

На рис. 7 изображена кривая отражения от прямоугольной потенциальной ямы шириной 650 Å и глубиной 10 эВ. Видим, что интенсивность отраженной волны примерно на семь порядков меньше, чем при отражении электронов с такой же энергией от такой же ямы, но с периодическим потенциалом внутри нее (рис. 6).

Приходим к следующему выводу. При рассмотрении отражения от прямоугольной потенциальной ямы возникает квантовый размерный эффект (рис. 7), но малой амплитуды. Если же добавить к



**Рис. 4.** Коэффициент отражения  $R$  для случая, изображенного на рис. 2б, но с укрупнением масштаба по осям: а –  $E = 52000–53000$  эВ,  $R = 0–0.8$ ; б –  $E = 52000–53000$  эВ,  $R = 0–0.1$ ; в –  $E = 27800–28500$  эВ,  $R = 0–0.1$ .

потенциалу ямы периодический потенциал решетки, то амплитуда осцилляций значительно возрастает (рис. 2–6).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ НАБЛЮДЕНИЯ ЭФФЕКТА

Обсудим возможные методы экспериментального наблюдения предсказанных эффектов. Так как в стандартных электронных приборах не предусмотрена плавная регулировка энергии частиц и потенциал образца обычно находится “на земле”, можно изолировать образец и подавать на него положительное или отрицательное смещение. Варьируя его, получим кривые  $R(E)$  или  $T(E)$ , измеряя соответствующую интенсивность пучка. Пленку не обязательно брать свободную, можно исследовать ее на подложке при измерении отражения  $R(E)$ .

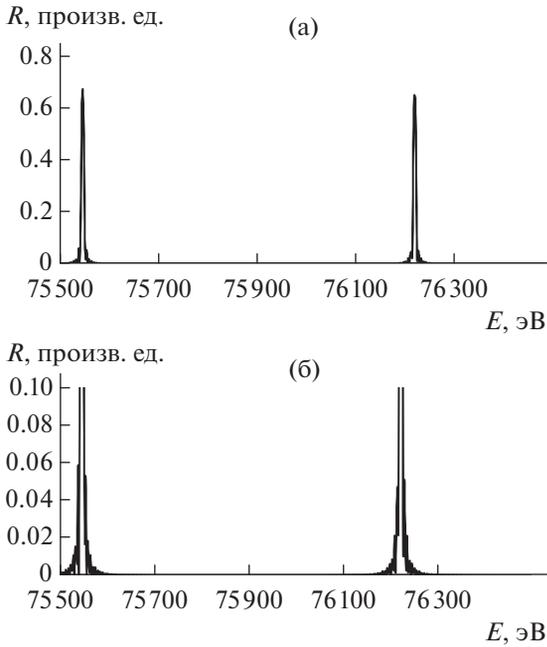


Рис. 5. Коэффициент отражения  $R$  для случая, изображенного на рис. 2в, но с укрупнением масштаба по осям: а –  $E = 75500\text{--}76500$  эВ,  $R = 0\text{--}0.8$ ; б –  $E = 75500\text{--}76500$  эВ,  $R = 0\text{--}0.1$ .

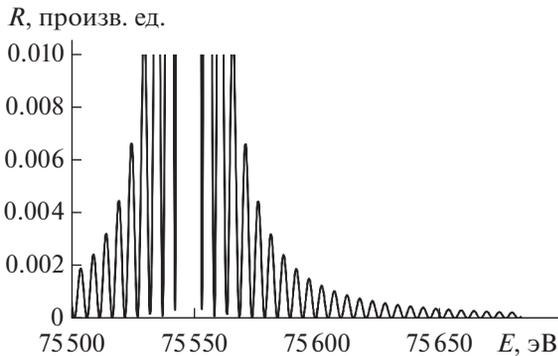


Рис. 6. Коэффициент отражения  $R$  для  $V_0 = 10$  эВ,  $N = 130$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $y = -2$ ,  $E = 75500\text{--}75700$  эВ,  $R = 0\text{--}0.01$ .

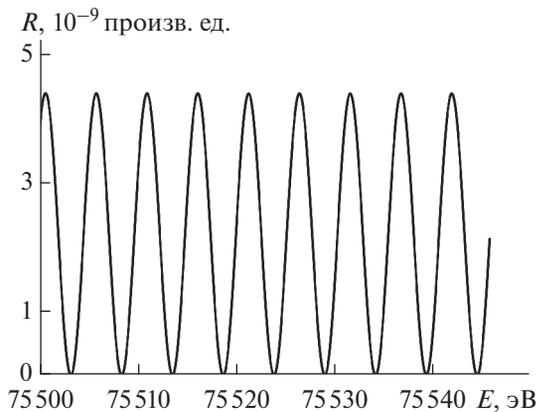


Рис. 7. Отражение от прямоугольно потенциальной ямы шириной  $cN = 650$  Å и глубиной  $V_0 = 10$  эВ.

Методы получения тонких монокристаллических пленок достаточно хорошо разработаны. Материал пленки может быть любым, но лучше брать полупроводник или металл, которые не заряжаются под пучком.

Для проведения экспериментов особенно удобен метод дифракции обратно рассеянных электронов [18]. Дифракционные картины в режиме регистрации обратно рассеянных электронов впервые были зарегистрированы в 1928 г. Нишикавой и Кикучи на том же образце, на котором были получены картины дифракции Кикучи при детектировании прошедших электронов, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии [19].

Конечно, расчетная модель не учитывает все экспериментальные факторы. В частности, не рассматривается неупругое рассеяние электронов, которое будет давать фон, а полученные кривые будут его модулировать. Но в целом это не влияет на вывод о том, что квантовый размерный эффект при высоких энергиях частиц может быть зарегистрирован экспериментально.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Произведен расчет коэффициента отражения электронов, падающих нормально на тонкую монокристаллическую пленку. Показано, что при энергии частиц 25–75 кэВ проявляется квантовый размерный эффект. Ранее этот факт не был известен. Считалось, что этот эффект можно наблюдать только в случае электронов малой энергии, и его действительно наблюдали в экспериментах по туннелированию в тонких твердотельных пленках. В работе же установлены два факта.

Во-первых, в монокристаллических пленках волновые функции электронов представляют собой блоховские волны, длина которых варьируется в интервале от периода решетки до толщины пленки. Это происходит в каждой разрешенной зоне кристалла независимо от энергии электрона. Таким образом, создаются благоприятные условия для наблюдения эффекта, а именно большая длина волны по сравнению с неоднородностями в пленке.

Во-вторых, показано, что учет отражения электронов от второй границы пленки, которым ранее пренебрегали в случае частиц высокой энергии, приводит к заметному проявлению квантового размерного эффекта.

Эти два факта не были раньше учтены ни в теоретических моделях явления, ни при его экспериментальном исследовании. Их учет позволил предсказать возможность наблюдения квантового размерного эффекта при высоких энергиях электронов, что ранее не было известно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Комник Ю.Ф.* Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. М.: Атомиздат, 1979. 264 с.
2. *Шкорняков С.М., Сальников М.Л., Семилетов С.А.* // ФТТ. 1977. Т. 19. Вып. 3. С. 687.
3. *Пшеничнов Е.А.* // ФТТ. 1962. Т. 4. Вып. 5. С. 1113.
4. *Schnupp P.* // Phys. Stat. Sol. 1967. V. 21. P. 567.
5. *Schnupp P.* // Solid-State Electronics. 1967. V. 10. P. 785.
6. *Cruz E.L., Helman J.S.* // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. № 4. P. 1751.
7. *Shishido F.* // Tech. Rep. ISSP. Ser. A. 1973. № 616. P. 1.
8. *Игнатович В.К.* Рассеяние волн и частиц на одномерных периодических потенциалах. Препринт Р4-10778. Дубна: ОИЯИ, 1977. 17 с.
9. *Игнатович В.К.* Рассеяние нейтронов на несимметричном одномерном периодическом потенциале. Препринт Р4-11135. Дубна: ОИЯИ, 1978. 23 с.
10. *Шкорняков С.М.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 6. С. 83. <https://doi.org/10.7868/S020735281706018X>
11. *Шкорняков С.М.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. В печати.
12. *Пинскер З.Г.* Дифракция электронов. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1949. 404 с.
13. *Хириш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М.* Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 574 с.
14. *Каули Дж.* Физика дифракции. М.: Мир, 1979. 431 с.
15. *Peng L.-M., Dudarev S.L., Whelan M.J.* High-Energy Electron Diffraction and Microscopy. Oxford Science Publications. 2004. 535 p.
16. *Peng L.-M., Whelan M.J.* // Surf. Sci. Lett. 1990. V. 238. P. L446.
17. *Шкорняков С.М.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 5. С. 82. <https://doi.org/10.31857/S1028096020050167>
18. *Schwartz A.* Electron Backscatter Diffraction in Materials Science / Ed. Schwartz A. et al. Springer, 2009. 403 p.
19. *Nishikawa S., Kikuchi S.* // Nature. 1928. V. 121. № 3061. P. 1019.

## Quantum Size Effect for the Bloch Wave Functions of High-Energy Electrons in a Thin Single-Crystal Film

S. M. Shkornyakov\*

*Shubnikov Institute of Crystallography, FSRC “Crystallography and Photonics” RAS, Moscow, 119333 Russia*

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

The reflection coefficient of high-energy electrons (25–75 keV) is calculated for their normal incidence on a thin single-crystal film. It is shown that even at such high particle energies, the quantum size effect occurs for the Bloch waves formed in the film. The magnitude and dependence of the reflection coefficient on the electron energy, which characterizes this effect, can be easily recorded experimentally.

**Keywords:** quantum size effect, electron diffraction, thin single-crystal films, epitaxy, growth surface.

УДК 539.412:539.1.09

## ЯВЛЕНИЕ КАНАЛИРОВАНИЯ КАК 1D- И 2D-МОДЕЛИ АТОМА В СОПУТСТВУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ КООРДИНАТ

© 2022 г. Н. П. Калашников<sup>а</sup>, \*, А. С. Ольчак<sup>а</sup>, \*\*<sup>а</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”,  
Москва, 115409 Россия

\*e-mail: kalash@mephi.ru

\*\*e-mail: asolchak@mephi.ru

Поступила в редакцию 17.06.2021 г.

После доработки 22.09.2021 г.

Принята к публикации 28.09.2021 г.

Движение каналированной частицы удобно рассматривать в так называемой сопутствующей системе отсчета, движущейся вдоль направления каналирования со скоростью, равной продольной компоненте скорости каналированной частицы. В такой системе движение частицы ограничено и сводится к колебательному в одномерном потенциале (при плоскостном каналировании) или двумерному финитному движению в центральном поле (при аксиальном каналировании). Математически в сопутствующей системе отсчета движение каналированной частицы описывается релятивистским квадратированным уравнением Шредингера, в котором роль массы выполняет релятивистская энергия частицы  $E$ . Само явление каналирования можно рассматривать как реализацию атомарных моделей размерностью 1D и 2D в терминах движения электрона внутри атома. Подбирая и ориентируя кристалл мишени, можно управлять параметрами потенциала, делая его отличным от кулоновского потенциала, действующего в атоме водорода, а меняя релятивистскую энергию каналированных частиц, можно в широких пределах менять число и энергию разрешенных квантовых уровней связанного движения частиц. При аксиальном каналировании можно реализовать для каналированных частиц практически все разнообразие эффектов, наблюдаемых в традиционной атомной физике: сложную структуру уровней и подуровней, соответствующих разной энергии и квантованным моментам импульса частиц в сопутствующей системе отсчета; тонкое расщепление энергетических уровней за счет спин-орбитального взаимодействия; расщепление энергетических уровней в магнитном поле (аналог эффекта Зеемана) и другие эффекты.

**Ключевые слова:** каналирование, монокристалл, атомная физика, квантовые уровни энергии, расщепление энергетических уровней, электромагнитное излучение.

DOI: 10.31857/S1028096022050132

### ВВЕДЕНИЕ

Движение заряженной частицы в усредненном потенциале кристаллической плоскости (плоскостное каналирование) или атомной цепочки (аксиальное каналирование) удобно рассматривать в так называемой сопутствующей системе отсчета, движущейся вдоль направления каналирования со скоростью, равной продольной компоненте скорости каналированной частицы. В такой системе движение частицы ограничено и сводится к одномерному колебательному (при плоскостном каналировании) или двумерному финитному движению в центральном поле (при аксиальном каналировании). Математически в сопутствующей системе отсчета при достаточно больших (релятивистских) энергиях движение каналированной частицы описывается релятивистским квадратированным уравнением Шредин-

гера (например, [1–5]), в котором вместо массы частицы  $m$  фигурирует ее релятивистская энергия  $E/c^2 \gg m$ :

$$(\hbar^2 c^2 / 2E) \Delta \psi(\mathbf{r}) + (\epsilon_n - U(\rho)) \psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (1)$$

Здесь  $\hbar$  – постоянная Планка,  $c$  – скорость света,  $\epsilon_n$  – разрешенные квантованные значения поперечной энергии каналированной частицы, нумеруемые целочисленным индексом  $n = 1, 2, 3, \dots$ . При аксиальном каналировании  $\mathbf{r}$  – радиус-вектор, определяющий координаты точки на двумерной плоскости, перпендикулярной оси каналирования,  $U(\rho)$  – усредненный осесимметричный потенциал атомной цепочки, зависящий только от полярной координаты  $\rho$ ,  $\Delta$  – двумерный оператор Лапласа, в полярных координатах имеющий вид:

$$\Delta\psi = \partial^2\psi/\partial\rho^2 + (1/\rho)\partial\psi/\partial\rho + (1/\rho^2)\partial^2\psi/\partial\varphi^2. \quad (2)$$

При плоскостном каналировании волновая функция поперечного движения и потенциал плоскостного канала зависят от единственной координаты  $x$ , перпендикулярной плоскости каналирования, и квадратованное уравнение Шредингера становится еще проще:

$$(\hbar^2 c^2/2E)d^2\psi(x)/dx^2 + (\epsilon_n - U(x))\psi(x) = 0. \quad (3)$$

Поперечное движение каналированной частицы ограничено и обладает дискретным энергетическим спектром подобно тому, как это происходит с электроном в атоме. Используя удобные приближенные модели усредненного потенциала, можно рассчитать соответствующие спектры поперечной энергии, а также характеристики аналогов других эффектов, известных из атомной физики. Продемонстрируем это на примерах.

### ПЛОСКОСТНОЕ КАНАЛИРОВАНИЕ – 1D МОДЕЛЬ АТОМА

В сопутствующей системе отсчета каналированные в плоскостном канале частицы совершают финитные колебания между соседними ионными плоскостями (если частицы положительно заряжены) или вблизи одной из таких плоскостей (если частицы отрицательно заряжены). В случае положительно заряженной каналированной частицы (протона, положительно заряженного иона или позитрона) взаимодействие с плоскостями, составленными из ионов кристаллической решетки, носит характер отталкивания. Усредненный потенциал плоскостного каналирования имеет максимумы на ионных плоскостях и минимумы в пространстве между ними. В межплоскостном пространстве симметрично перекрываются быстро спадающие усредненные потенциалы соседних плоскостей, и форма образующейся потенциальной ямы практически неизбежно становится параболической. Соответственно, усредненный межплоскостной потенциал проще всего (и реалистичнее всего) аппроксимировать параболической функцией:

$$U = kx^2/2 = 4U_0x^2/d^2, \quad (4)$$

где  $x \leq d/2$ ,  $d$  – межплоскостное расстояние, а координата  $x$  отсчитывается от середины межплоскостного пространства. Соответственно, координаты соседних, ограничивающих пространство канала ионных плоскостей равны  $\pm d/2$ ,  $U_0$  – глубина усредненного потенциала плоскостного канала, которая определяется параметрами кристалла и выбранной кристаллографической плоскости, в большинстве случаев составляет  $\sim 20\text{--}50$  эВ [2, 4, 9]. Заметим, что в релятивистских уравнениях (1), (3) фигурируют потенциальные функции  $U$ , рассчитанные именно в лабораторной

(покоящейся) системе отсчета. Релятивистские изменения учтены в уравнениях (1), (3) заменой массы на релятивистскую энергию [2, 5–8, 10, 11].

Если рассматривать каналированное движение в сопутствующей системе отсчета и в классическом подходе, то в параболическом потенциале (4) частица должна совершать гармонические колебания с циклической частотой

$$\omega_{\text{кл}} = c(k/E)^{1/2} = (2c/d)(2U_0/E)^{1/2}. \quad (5)$$

В квантовом приближении уровни поперечной энергии связанного одномерного движения можно определить, точно решив уравнение (3) с потенциалом (4), или для простоты можно воспользоваться правилом квантования Бора–Зоммерфельда, которое обычно записывается в виде:

$$\oint p dx = 2\pi\hbar(n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (6)$$

где  $p = c(2E(\epsilon_n - U(x)))^{1/2}$  – классический поперечный импульс каналированной частицы с поперечной энергией  $\epsilon_n$ , движущейся в потенциале  $U(x)$ , а интеграл берется по всей классически допустимой области связанного движения  $\epsilon_n > U(x)$ .

Применение условия квантования (6) к параболическому потенциалу приводит к эквидистантным разрешенным значениям поперечной энергии  $\epsilon_n = \hbar\omega_{\text{кл}}(n + 1/2)$ , где классическая частота колебаний определяется выражением (5), а переходы между соседними уровнями приводят к испусканию фотонов той же частоты, что и при классическом рассмотрении. Общее число уровней связанного движения в потенциале (1) можно оценить величиной.

$$N \sim U_0/\hbar\omega_{\text{кл}} \sim (EU_0/2)^{1/2}(d/2c\hbar). \quad (7)$$

### УПРОЩЕННЫЙ ЛИНЕЙНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ПЛОСКОСТНОГО КАНАЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ

Реальный усредненный потенциал атомной плоскости для электронов тоже складывается из перекрывающихся потенциалов соседних плоскостей и представляет собой цепочку перевернутых парабол (4) с пологими максимумами между соседними ионными плоскостями и острыми минимумами на плоскостях. Вблизи ионных плоскостей соседние параболы пересекаются, и потенциал меняется почти линейно по мере удаления от плоскости:

$$U(x) \approx -U_0(1 - |x|/b) \quad \text{при } |x| \ll d, \quad (8)$$

где  $b$  – подгоночный параметр, примерно равный четверти межплоскостного расстояния, а координата  $x$  отсчитывается от атомной плоскости. Условие квантования (6) дает оценку числа квантовых уровней связанного движения в потенци-

але (8), по порядку величины совпадающую с оценкой (7) для параболического потенциала:

$$N \sim (EU_0)^{1/2} b/ch. \quad (9)$$

### АКСИАЛЬНОЕ КАНАЛИРОВАНИЕ – 2D МОДЕЛЬ АТОМА

Еще в самом начале исследований каналированного движения для описания движения электронов в аксиальном канале Й. Линдхард предложил так называемый “стандартный потенциал” [1]:

$$U(\rho) = -\frac{Ze^2}{d} \ln \left[ \frac{3R_{Т-Ф}^2}{\rho^2} \right] + 1, \quad (10)$$

где  $d$  – межатомное расстояние в цепочке,  $Z$  – атомный номер атомов кристалла,  $R_{Т-Ф}$  – радиус экранирования Томаса–Ферми. К сожалению, использовать потенциал (10) в аналитических расчетах практически невозможно. Аналитическое рассмотрение допускает кулоновскую аппроксимацию потенциала, использованную в [4, 6]:

$$U(\rho) = -kZ \left( \frac{R_{Т-Ф}}{d} \right) e^2 / \rho, \quad (11)$$

где  $k$  – постоянная закона Кулона.

Волновая функция каналированной частицы  $\psi$  в двумерном потенциале (11) определяется решением уравнения (1) и может быть представлена в виде [4, 6], также трудно поддающемся дальнейшему аналитическому исследованию:

$$\begin{aligned} \Psi_{nm}(\rho, \varphi) = & \exp(im\varphi) \frac{1}{\sqrt{\rho}} \times \\ & \times \exp(-\gamma\rho/a) \left( \frac{\rho}{a} \right)^{|m|+\frac{1}{2}} \sum_{k=0}^n a_k \left( \frac{\rho}{a} \right)^k. \end{aligned} \quad (12)$$

Отметим, что появляется возможность классифицировать квантовые состояния аксиально каналированных частиц по квантовым числам  $n$  (главное) и  $m$  (азимутальное) подобно тому, как классифицируются состояния электронов в атомной физике: ( $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$  и т.д.). По утверждениям авторов [4, 6], результаты экспериментальных измерений спектров излучения каналированных электронов позволяют ассоциировать некоторые наблюдавшиеся спектральные максимумы с теми или иными переходами между расчетными уровнями. Однако, если учесть низкую точность спектральных измерений на каналированных частицах, то такое совпадение не удивительно. Аналитически проще рассмотреть движение быстрой отрицательно заряженной частицы, например, в потенциале притягивающей струны, имеющий вид прямоугольной ямы:

$$U(\rho) = \begin{cases} -U_0, & 0 \leq \rho \leq R \\ 0, & \rho > R, \end{cases} \quad (13)$$

где  $2R$  – поперечный размер струны,  $U_0$  – глубина потенциальной ямы.

Собственные волновые функции поперечного движения – решения уравнения (1) с потенциалом (13) – имеют вид  $\psi(\rho, \varphi) = \exp(im\varphi)R(\rho)$ , где функции  $R(\rho)$  подчиняются уравнению

$$-\frac{\hbar^2}{2E} \left( \frac{d^2 R}{d\rho^2} \frac{1}{\rho} \frac{dR}{d\rho} - \frac{m^2}{\rho^2} R \right) + U(\rho)R = \varepsilon R. \quad (14)$$

Пренебрегая просачиванием через центробежный барьер, можно найти допустимые значения поперечной энергии связанного движения:

$$\varepsilon_{n,m} = \pi^2 n^2 / 2ER^2 + m^2 / 2ER^2 - U_0 \quad (15)$$

и оценить число связанных состояний в яме с глубиной  $U_0$ :

$$N = (2EU_0)^{1/2} R / \pi\hbar c, \quad (16)$$

что с точностью до безразмерного множителя (порядка единицы) совпадает с оценками числа состояний в плоскостном канале (7) и (9).

Реалистичный усредненный потенциал атомной цепочки, к сожалению, не похож ни на кулоновский (11), ни на модельный (13). Для выбора простой, но реалистичной модели усредненного потенциала атомной цепочки приведем несколько очевидных физических соображений: потенциал каждой ионной цепочки для каналированного электрона является притягивающим, т.е. убывает при приближении к цепочке; вблизи каждой цепочки формально усредненный потенциал покоящихся строго на оси цепочки ионов с точечными ядрами в центре логарифмически расходится:  $U(\rho) \rightarrow -\infty$  при  $\rho \rightarrow 0$  [1, 2] (понятно, однако, что это не физическая расходимость, реальный потенциал будет всегда конечен, если учесть хотя бы неустранимое тепловое движение ионов и их ядер и дополнительно усреднить по нему); потенциалы соседних цепочек перекрываются, благодаря чему устраняется нефизическая логарифмическая расходимость [1, 2] формально усредненных потенциалов ионных цепочек на расстояниях  $\rho \gg d$  от осей.

В результате потенциал нескольких параллельных цепочек будет иметь форму сложно искривленной поверхности с коническими углублениями, имеющими вершины на осях цепочек. То есть можно ожидать, что недалеко от оси цепочки потенциал будет меняться практически линейно, как и потенциал (8) в плоскостном случае, но с заменой  $|x|$  на  $\rho$ :

$$U = U_0(1 - \rho/b), \quad (17)$$

где  $U_0$  – эффективная глубина потенциала,  $b \leq d/2$  – параметр, который можно подобрать так, чтобы обеспечить лучшее совпадение результата расчета с экспериментом.

Расчетная оценка числа состояний в потенциале (17) с точностью до безразмерного параметра (порядка единицы) совпадает с оценкой (16), что свидетельствует о слабой зависимости спектров каналированных состояний от выбора формы модельного потенциала.

### ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОЙ КОМПОНЕНТЫ УСРЕДНЕННОГО ПОТЕНЦИАЛА И СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СОПУТСТВУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ ОТСЧЕТА

В атомной физике заметную роль играют эффекты, связанные с взаимодействием спина электрона с магнитными полями, являющимся результатом трансформации электростатического поля ядра в системе покоя электрона (спин-орбитальное взаимодействие). Очевидно, что подобного рода эффекты должны наблюдаться и при каналировании заряженных частиц в кристаллах вообще и особенно при аксиальном каналировании электронов, что усиливает аналогию между движением электронов в атомах.

В сопутствующей системе отсчета магнитное поле электрически заряженной ионной цепочки в приближении непрерывного усредненного потенциала, очевидно, направлено перпендикулярно оси каналирования, по касательным к окружностям с центрами на оси, а магнитный момент поперечного орбитального движения электрона направлен вдоль этой оси. Взаимодействие орбитального магнитного момента с перпендикулярным ему магнитным полем не меняет энергии поперечного движения. Однако взаимодействие спина электрона с полем атомной цепочки и с его орбитальным моментом может иметь энергетический эффект. Спин-орбитальное взаимодействие, опираясь на аналогию с известными формулами атомной физики [12, 13], можно оценить величиной:

$$\Delta \epsilon \sim l \mu_0 \mu_B^2 / 2\pi r^3, \quad (18)$$

где  $\mu_0$  – магнитная постоянная,  $\mu_B = e\hbar/2m_e c$  – магнетон Бора,  $r$  – радиус орбиты,  $l$  – орбитальное квантовое число. Если  $r \sim b \sim 10^{-10}$  м,  $l \sim 1$ , то расщепление (18) составит  $\sim 10^{-4}$  эВ. В случае высокоэнергетических состояний с  $l \sim N \sim (b/c\hbar)(EU_0)^{1/2}$  эффект спин-орбитального взаимодействия может быть заметно сильнее.

Аккуратный метод учета влияния магнитного поля атомных осей и плоскостей на движение каналированных частиц был предложен в [14–16] и подробно рассмотрен для случая каналирования нейтронов в немагнитных кристаллах [14]. Подобный подход может быть применен и к вычислению магнитных поправок к энергии каналированных состояний электронов, которые, как и нейтроны, обладают спином 1/2. Такой расчет,

однако, требует отдельного рассмотрения, выходящего за рамки данной работы.

### ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Движение заряженной каналированной частицы в кристаллической среде во многом похоже на движение частиц в 1D- и 2D-моделях атомов, но отличается возможностью физически варьировать некоторые параметры. Подбирая и ориентируя кристалл мишени, можно управлять величиной и формой потенциала каналирования, а задавая релятивистскую энергию каналированных частиц, можно в широких пределах менять число и энергию разрешенных квантовых уровней связанного движения частиц. Рассматривая каналированные частицы в сопутствующей системе отсчета и применяя математические выражения традиционной атомной физики, можно реализовать множество эффектов: сложную структуру уровней и подуровней, соответствующих разным значениям энергии и квантованным моментам импульса частиц в сопутствующей системе отсчета, тонкое расщепление энергетических уровней за счет спин-орбитального взаимодействия, расщепление энергетических уровней в магнитном поле, возбуждение переходов между квантовыми состояниями с помощью лазерного излучения [11, 17] и другие эффекты.

Энергетические характеристики спектров квантовых состояний при плоскостном и аксиальном каналировании достаточно слабо зависят от выбора формы модельного усредненного потенциала. Однако применение рассматриваемого подхода ограничено возможностью использования для расчета спектров квантовых состояний квадрированных релятивистских уравнений Шредингера (1), (3). Эти уравнения справедливы только в условиях, когда поперечное движение частицы в сопутствующей системе отсчета является нерелятивистским, что нарушается при очень высоких, ультрарелятивистских энергиях каналированных частиц, т.е. при  $E > (mc^2)^2/U_0 \sim 10^{10}$  эВ для электронов [10, 11], однако при не столь высоких энергиях рассмотрение явления каналирования как модели атомов 1D и 2D в терминах движения электрона внутри атома вполне оправдано. Модели атомов 1D и 2D в сопутствующей системе отсчета позволяют наглядно рассмотреть комбинационное рассеяние лазерного пучка на каналированных частицах [18].

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Программы “ПРИОРИТЕТ 2030”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Линдхард Й.* // УФН. 1969. Т. 99. № 2. С. 249.
2. *Калашников Н.П.* Когерентные взаимодействия заряженных частиц в монокристаллах. М.: Атомиздат, 1981. 224 с.
3. *Оцуки Е.-Х.* Взаимодействие заряженных частиц с твердыми телами. М.: Мир, 1985. 272 с.
4. *Воробьев С.А.* Каналирование электронных пучков. М.: Энергоатомиздат, 1984. 96 с.
5. *Барышевский В.Г.* Каналирование, излучение и реакции в кристаллах при высоких энергиях. Минск: БГУ им. В.И. Ленина, 1982. 256 с.
6. *Рябов В.А.* Эффект каналирования. М.: Энергоатомиздат, 1994. 240 с.
7. *Байер В.Н., Катков В.М., Страховенко В.М.* Электромагнитные процессы при высокой энергии в ориентированных кристаллах. Новосибирск: Наука СО РАН, 1989. 400 с.
8. *Ахизер А.И., Шулъга Н.Ф.* Электродинамика высоких энергий в веществе. М.: Наука, 1993. 344 с.
9. *Andersen J.U., Bonderup E., Loegsgaard E. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1982. V. 194. P. 209.
10. *Загайнов В.А., Калашников Н.П., Ольчак А.С.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 3. С. 109.  
<https://doi.org/10.1134/S102809602003022X>
11. *Kalashnikov N.P., Olchak A.S., Khangulian E.V.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2013. V. 309. P. 67.
12. *Берестецкий В.Б., Лифишиц Е.М., Путаевский Л.П.* Теоретическая физика. Т. IV. Квантовая электродинамика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 1989. 728 с.
13. *Флюгге Э.* Задачи по квантовой механике. Т. 2. М.: Мир, 1974. 315 с.
14. *Высоцкий В.И.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 4. С. 100.
15. *Высоцкий В.И.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 3. С. 105.
16. *Высоцкий В.И.* // ЖЭТФ. 2021. Т. 151. № 16. С. 25.
17. *Khokonov M.Kh., Bekulova I.Z., Lomonosov V.S.* // Reports of the L-th International Tulinov's Conference "Interaction of Charged Particles with Crystals". Moscow, 2021. P. 71.
18. *Калашников Н.П., Крохин О.Н.* // Квантовая электроника. 2014. Т. 44. № 12. С. 1109.

## The Channeling Phenomenon as 1D and 2D Atomic Models in the Accompanying Reference System

N. P. Kalashnikov<sup>1, \*</sup>, A. S. Olchak<sup>1, \*\*</sup>

<sup>1</sup>National Nuclear Research University MEPHI, Moscow, 115409 Russia

\*e-mail: kalash@mephi.ru

\*\*e-mail: asolchak@mephi.ru

The motion of the channeled particle is conveniently considered in the so-called accompanying reference system, moving along the direction of the channeling at a speed equal to the longitudinal component of the channeled particle speed. In such system, the motion of the particle is finite and reduced to oscillatory in the one-dimensional potential (in the case of the planar channeling) or two-dimensional finite motion in the central field (in the case of the axial channeling). Mathematically, in the accompanying reference frame, the motion of a channeled particle is described by the relativistic Schrödinger equation, in which the role of mass is performed by the relativistic particle energy  $E$ . The channeling phenomenon can be considered as 1D and 2D models of atoms in terms of the motion of the electron inside the atom. By selecting and orienting the target crystal, it is possible to control the potential parameters, making it different from the Coulomb potential acting in the hydrogen atom. And by changing the relativistic energy of the channeled particles, it is possible to change the number of the allowed quantum energy levels of the particles bound motion within wide limits. In the case of axial channeling, it is possible to realize almost all the variety of effects observed in traditional atomic physics for channeled particles: the complex structure of levels and sublevels corresponding to different energies and the particles quantized momentum in the accompanying reference system; the fine splitting of energy levels due to spin-orbital interaction; splitting of the energy levels in the magnetic field (analogue of the Zeeman effect), etc.

**Keywords:** channeling, single crystal, atomic physics, quantum energy levels, splitting of energy levels, electromagnetic radiation.