

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 1, 2021

Применение теории поля лигандов для моделирования предкраевой структуры спектров рентгеновского поглощения аморфных систем <i>Д. М. Пашков, Д. С. Рубаник, М. В. Киричков, А. А. Гуда, С. А. Гуда, А. В. Солдатов</i>	3
Исследования наноматериалов для рентгеновской фотодинамической терапии <i>М. А. Солдатов, П. В. Медведев, В. В. Бутова, В. А. Поляков, И. Е. Горбань, Чжэню Ли, А. В. Солдатов</i>	10
Изменения формы СН-полосы поглощения в ИК-спектрах химически дегидрофторированной пленки поливинилиденфторида при ее старении <i>В. Е. Живулин, Н. А. Злобина, С. Е. Евсюков, Л. А. Песин</i>	15
Синтез, особенности морфологии и формирования пленки алюмосиликата на подложке <i>Е. Н. Грибанов, А. И. Горшков, Е. А. Сеницын, Ю. В. Хрипунов, Э. Р. Оскотская</i>	20
Рост из пара кристаллов <i>n</i> -сексифенила и его триметилсилильного производного <i>В. А. Постников, А. А. Кулишов, О. В. Борщев, Е. А. Свидченко, Н. М. Сурин</i>	28
Времяразрешающая рентгеновская микроскопия <i>В. В. Лидер</i>	32
Метод рефлекто-интерферометрии на базе лабораторного острофокусного источника <i>М. А. Воеводина, С. С. Лятун, А. А. Баранников, И. И. Лятун, И. И. Снигирева, А. А. Снигирев</i>	44
Определение состояния модифицированной поверхности полиэфирэфиркетона по рентгеновским фотоэлектронным спектрам С 1s методом главных компонент <i>В. Г. Бешенков, С. М. Пестов</i>	52
Повышение точности определения методами РЭМ–РСМА элементного состава урансодержащих микрочастиц <i>А. В. Жуков, А. В. Кучкин, А. С. Бабенко, М. В. Ломакин, В. А. Стебельков</i>	59
Исследование изменений структуры субмикроструктурного титана марки ВТ1-0 при термическом воздействии и лазерной обработке импульсами наносекундной длительности <i>С. С. Манохин, А. Ю. Токмачева-Колобова, Ю. Ю. Карлагина, В. И. Бетехтин, А. Г. Кадомцев, М. В. Нарыкова, Ю. Р. Колобов</i>	67
Технологический процесс изготовления активных устройств ферромагнетик/кремний и их транспортные свойства <i>А. В. Лукьяненко, А. С. Тарасов, Л. В. Шанидзе, М. Н. Волочаев, Ф. В. Зеленев, И. А. Яковлев, И. А. Бондарев, Н. В. Волков</i>	74
Спектрометр неупругого рассеяния нейтронов INDIGO (Indirect Geometry) на компактном источнике нейтронов импульсного типа DARIA <i>А. Е. Павлова, А. О. Петрова, П. И. Коник, К. А. Павлов, С. В. Григорьев</i>	80
Прозрачные проводящие слои на основе ZnO, полученные магнетронным распылением композитной металлокерамической мишени ZnO:Ga–Zn: Часть 1 <i>А. Х. Абдуев, А. К. Ахмедов, А. Ш. Асваров, А. Э. Муслимов, В. М. Каневский</i>	87
Изучение процессов формирования наноразмерных пленок MoO ₃ при термическом окислении и ионной бомбардировке <i>Г. Х. Аллаярлова, Д. А. Ташмухамедова, Р. Джаббарганов, Б. Е. Умирзаков</i>	93
Технология нанесения покрытий системы Ti–Al–N с аморфно-кристаллической структурой <i>А. А. Маслов, Р. Ш. Нагимов, А. Ю. Назаров, Э. Л. Вардамян</i>	98
Карбонизация рабочих поверхностей шашек импульсного источника плазмы <i>А. В. Богатый, С. А. Семенихин</i>	102
Особенности свойств поверхности полупроводникового твердого раствора (GaAs) _{1-x-y} (Ge ₂) _x (ZnSe) _y с квантовыми точками ZnSe <i>С. З. Зайнабидинов, А. С. Саидов, А. Й. Бобоев, Ж. Н. Усмонов</i>	107

Contents

No. 1, 2021

Application of the Ligand Field Theory for Modeling the Pre-Edge Structure of X-Ray Absorption Spectra of Amorphous Systems <i>D. M. Pashkov, D. S. Rubanik, M. V. Kirichkov, A. A. Guda, S. A. Guda, A. V. Soldatov</i>	3
Study of Nanomaterials for X-Ray Photodynamic Therapy <i>M. A. Soldatov, P. V. Medvedev, V. V. Butova, V. A. Polyakov, I. E. Gorban, G. Li, A. V. Soldatov</i>	10
Changes in the Shape of the CH Absorption Band in the IR Spectra of the Chemically Dehydrofluorinated Poly(Vinylidene Fluoride) Film during Aging <i>V. E. Zhivulin, N. A. Zlobina, S. E. Evsyukov, L. A. Pesin</i>	15
Synthesis, Features of Morphology and Formation of Aluminosilicate Film on a Substrate <i>E. N. Gribanov, A. I. Gorshkov, E. A. Sinitsyn, Yu. V. Khripunov, E. R. Oskotskaya</i>	20
Growth of <i>p</i> -Sexiphenyl Crystals and Its Trymethylsilyl Derivative from Vapor Phase <i>V. A. Postnikov, A. A. Kulishov, O. V. Borshchev, E. A. Svidchenko, N. M. Surin</i>	28
Time-Resolved X-Ray Microscopy <i>V. V. Lider</i>	32
X-Ray Reflecto-Interferometry Technique Using a Microfocus Laboratory Source <i>M. A. Voevodina, S. S. Lyatun, A. A. Barannikov, I. I. Lyatun, I. I. Snigireva, A. A. Snigirev</i>	44
Determination of the Bonding State of the Modified Surface of Polyetheretherketone from C 1s XPS Spectra by Principal Component Analysis <i>V. G. Beshenkov, S. M. Pestov</i>	52
Improving the Accuracy of Determination of the Elemental Composition of Uranium-Containing Microparticles by the SEM–EDS Method <i>A. V. Zhukov, A. V. Kuchkin, A. S. Babenko, M. V. Lomakin, V. A. Stebelkov</i>	59
Investigation of Changes in the Structure of Submicrocrystalline Titanium Brand VT1-0 under Thermal Treatment and Laser Processing with Nanosecond Pulses <i>S. S. Manokhin, A. Yu. Tokmacheva-Kolobova, Yu. Yu. Karlagina, V. I. Betekhtin, A. G. Kadomtsev, M. V. Narykova, Yu. R. Kolobov</i>	67
Technological Process for Fabrication of Active Ferromagnetic/Silicon Devices and Their Transport Properties <i>A. V. Lukyanenko, A. S. Tarasov, L. V. Shanidze, M. N. Volochaev, F. V. Zelenov, I. A. Yakovlev, I. A. Bondarev, N. V. Volkov</i>	74
Inelastic Neutron Scattering Spectrometer INDIGO (Indirect Geometry) at the DARIA Compact Neutron Source <i>A. E. Pavlova, A. O. Petrova, P. I. Konik, K. A. Pavlov, S. V. Grigoriev</i>	80
ZnO-Based Transparent Conductive Layers Deposited by Magnetron Sputtering of a Composite Cermet Target ZnO:Ga–Zn: Part I <i>A. Kh. Abduev, A. K. Akhmedov, A. Sh. Asvarov, A. E. Muslimov, V. M. Kanevsky</i>	87
Study of Processes of Formation of Nanosized MoO ₃ Films by Thermal Oxidation and Ion Bombardement <i>G. X. Allayarova, D. A. Tashmukhamedova, R. Djabbarganov, B. E. Umirzakov</i>	93
Ti–Al–N Amorphous-Crystalline Coatings Deposition Technology <i>A. A. Maslov, R. Sh. Nagimov, A. U. Nazarov, E. L. Vardanyan</i>	98
Carburization of Working Surfaces of Plasma Pulse Source Bars <i>A. V. Bogaty, S. A. Semenikhin</i>	102
Features of Surface Properties of Semiconductor Solid Solution (GaAs) _{1-x-y} (Ge ₂) _x (ZnSe) _y with ZnSe Quantum Dots <i>S. Z. Zainabidinov, A. S. Saidov, A. Y. Boboev, J. N. Usmonov</i>	107

УДК 544.478:543.421/.424:544.723

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ПОЛЯ ЛИГАНДОВ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРЕДКРАЕВОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРОВ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ АМОРФНЫХ СИСТЕМ

© 2021 г. Д. М. Пашков^{a, b, *}, Д. С. Рубаник^a, М. В. Киричков^a, А. А. Гуда^{a, **},
С. А. Гуда^{a, b}, А. В. Солдатов^a

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

^bИнститут математики, механики и компьютерных наук им. И.И. Воровича,
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: pashkov@sfedu.ru

**e-mail: guda@sfedu.ru

Поступила в редакцию 28.02.2020 г.

После доработки 25.03.2020 г.

Принята к публикации 30.03.2020 г.

В ходе данной работы построена теоретическая база спектров рентгеновского поглощения за K -краем железа в предкраевой области и описаны алгоритмы ее применения для количественного анализа экспериментальных спектров XANES. В рамках *ab initio*-подхода теории поля лигандов были рассчитаны более 60 теоретических спектров для железа с различным координационным числом, степенью окисления и межатомным расстоянием между центральным атомом и ближайшими атомами кислорода. Были применены различные методы машинного обучения для решения задач определения степени окисления атома железа и координационного числа по полученным спектрам. Оценка качества моделей проводилась методом Leave-One-Out, точность определения степени окисления составила 100%; точность определения координационного числа составила 75% для предсказаний по всей выборке, 96% и 68% по подвыборкам с фиксированными степенями окисления атома железа 2+ и 3+ соответственно.

Ключевые слова: XANES, предкрай, функции Ваннье, MLFT, машинное обучение, ExtraTrees.

DOI: 10.31857/S1028096021010118

ВВЕДЕНИЕ

Исследование локальной атомной структуры вокруг атомов $3d$ -металлов в аморфных матрицах представляет интерес для широкого круга областей (от геологии до катализа). Так, условия формирования тектитов определяют степень окисления и координацию атомов железа в диоксиде кремния, а реакция полимеризации этилена зависит от расположения одиночных атомов хрома на поверхности SiO_2 . Тектиты и импактиты представляют собой силикатные стекла ударного происхождения [1]. Принято считать, что тектиты образуются из расплавленного высокоскоростного выброса на ранних стадиях формирования ударного кратера [2]. Химический состав тектитов включает значительные количества диоксида кремния (68–82%), высокое содержание глинозема, низкое содержание воды, микрополости, заполненные смесью газов, таких как диоксид углерода, водород, метан и благородные газы. Было известно, что такие параметры, как давление P ,

температура T , летучесть кислорода f_{O_2} , которые существовали во время процесса образования стекла, определяют координацию катионов. Одним из распространенных элементов в ударных стеклах является железо, поэтому железо потенциально может быть полезно в качестве датчика условий образования ударных пород. Например, зависимость окислительно-восстановительного состояния железа от P , T , f_{O_2} и состава обсуждалась для расплавов в [3]. О влиянии параметров P , T , f_{O_2} на соотношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в ударных расплавах сообщалось в [4]. Определение степени окисления Fe и локальной атомной структуры в теклитах и ударных стеклах является актуальной научной задачей с точки зрения понимания условий формирования этих объектов.

Спектроскопия рентгеновского поглощения является надежным инструментом для определения локальной атомной и электронной структуры вещества в конденсированном состоянии [5, 6].

Wilke и др. [7] показали, что предкраевая структура спектров поглощения за K -краем железа более эффективна для определения зарядового состояния атомов железа. Они продемонстрировали это на примере карты распределения интегральной интенсивности предкрая и его центра масс для соединений железа с различным координационным числом и валентностью. Так для тектитов и импактитов было показано [8–10], что атомы железа в аморфной матрице кремния могут занимать позиции с координационным числом между 4 и 6 и валентностью в широком интервале от Fe^{2+} до Fe^{3+} . Сложности с количественным анализом спектров таких многокомпонентных систем заставляют искать новые подходы к анализу экспериментальных данных.

В последние годы машинное обучение стало мощным инструментом как для обработки получаемых в ходе экспериментов данных, так и для проведения теоретических исследований. Методы машинного обучения способны решать разнообразные задачи, такие как классификация и ранжирование объектов, построение аппроксимаций некоторых функций, нахождение скрытых зависимостей и скрытых признаков в данных и др. Методы машинного обучения уже использовались для анализа спектральных данных [11–13]. Трехмерная реконструкция локального окружения катиона железа в матрице SiO_2 возможна на основе анализа спектра XANES за счет вклада эффектов многократного рассеяния при большой длине свободного пробега фотоэлектрона. Это делает возможным подтверждение структурной модели на основе сравнения экспериментального спектра XANES с теоретическим, построенным для гипотетической структуры [14–17]. Трудность заключается в том, что локальное окружение априори не известно, поэтому может потребоваться большое количество пробных структур [18] для достижения сходимости.

Как недавно было показано, методы машинного обучения (ML) были успешно применены для количественного анализа спектральных данных в целом [19–21] и рентгеновской спектроскопии ближнего края (XANES) в частности [22, 23]. В настоящей работе мы показываем применимость данных методов для извлечения структурных параметров соединений, таких как степень окисления и координационное число, по предкраевой области спектров XANES.

МЕТОДЫ

Предкраевая структура спектров рентгеновского поглощения была рассчитана в рамках мультиплетной теории поля лигандов [24] на основе орбиталей Ванье (Gregory Wannier) [25–27] в программе XTLS [28, 29]. На первом этапе рас-

четы зонной структуры были выполнены с использованием подхода линеаризованного дополненного базиса плоских волн с полным потенциалом, как это реализовано в WIEN2k [30] для ячеек, которые содержат полный октаэдр (или тетраэдр) кислородов вокруг $3d$ -металла. Затем мы построили локальный базис максимально локализованных функций Ванье, взяв все зоны из определенного энергетического окна, образующего валентную полосу. Типичные значения энергии, ограничивающие область ваньееризации, составляют от -10 до 2 эВ относительно уровня Ферми. После построения низкоэнергетического базисного набора орбиталей Ванье мы получаем локальный низкоэнергетический гамильтониан, содержащий до 113 орбиталей Ванье. Однако систему такого размера нельзя использовать для многочастичных расчетов, поскольку их сложность возрастает экспоненциально с размером базиса. Таким образом, мы должны ограничиться орбиталями, относящимися к низкоэнергетическим возбуждениям системы. Минимальная локальная модель, описывающая спектры за K -краем переходного металла, содержит пять $3d$ -подобных орбиталей железа и пять молекулярных орбиталей, построенных из суперпозиции орбиталей p -типа от кислорода. Сведение к пространству 10 орбиталей требует применения блочной процедуры Ланцоша к полной матрице орбиталей Ванье, которая преобразует ее в трехдиагональную форму, чтобы построить молекулярные орбитали с наибольшими хоппингами на $3d$ -орбиталях.

Для анализа предкраевой области рентгеновских спектров XANES использовались различные методы машинного обучения, такие как дерево принятия решений (Decision Tree), ансамблевый метод (ExtraTrees) [31], метод опорных векторов (SVM), логистическая регрессия, многослойный перцептрон (MLP). Данные методы использовались для предсказания координационного числа соединений и степени окисления атома железа в соединениях по их спектрам. В нашей работе мы использовали методы машинного обучения, реализованные в библиотеке scikit-learn для языка программирования Python. Для рассматриваемых методов машинного обучения использовались следующие параметры:

1. Decision Tree: максимальная глубина решающего дерева – 500; функция оценки качества разделения – информационный выигрыш (Information Gain).
2. ExtraTrees: количество деревьев – 300, функция оценки качества разделения – критерий Джини.
3. SVM: параметр регуляризации $C = 1000$.
4. Логистическая регрессия: использовалась L2-регуляризация с параметром $C = 1000$; алгоритм оптимизации – квазиньютоновский algo-

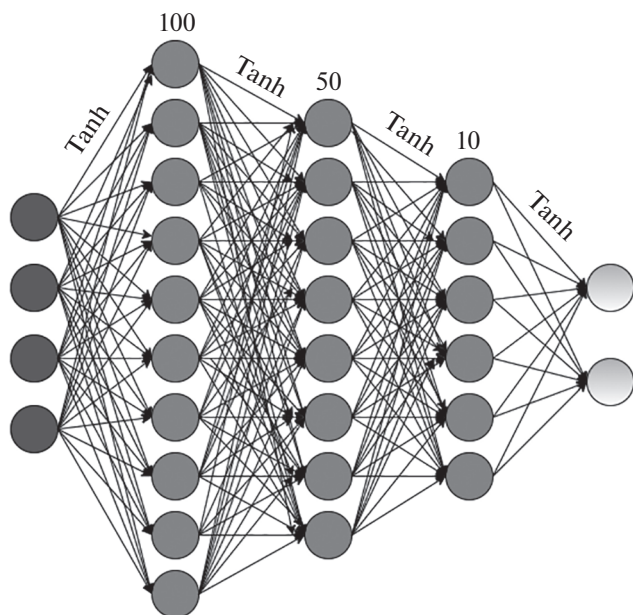


Рис. 1. Схема используемого многослойного перцептрона.

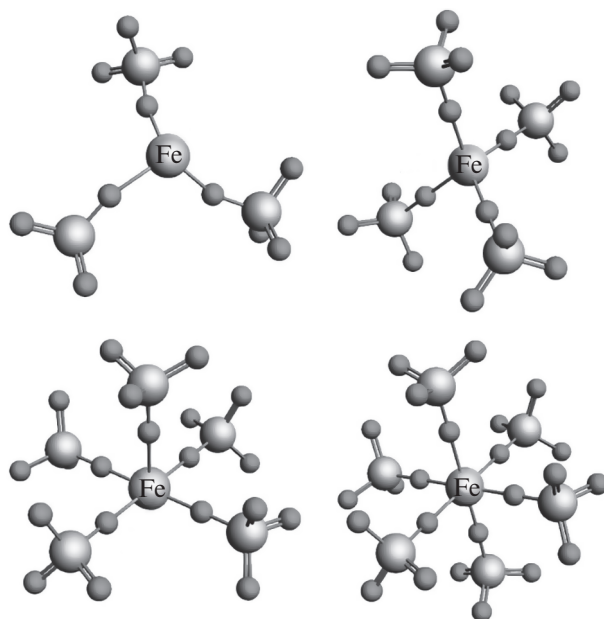


Рис. 2. Структурные модели окружения ионов железа тетраэдрами SiO₄.

ритм BFGS с ограниченным использованием памяти (L-BFGS) [32]. Количество итераций – 4000.

5. MLP имеет три скрытых слоя размеров: 100, 50 и 10 с гиперболическим тангенсом в качестве функции активации (рис. 1). Сеть обучалась на протяжении 5000 эпох.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применение методов машинного обучения подразумевает наличие выборки данных для тренировки и тестирования алгоритмов, поэтому для проведения исследования необходимо было также подготовить и саму выборку. На первом этапе было необходимо создать структурные файлы соединений. Генерация структур производилась с помощью программного модуля molecule программного обеспечения Py FitIt [33]. Данный модуль позволяет конструировать молекулу из других соединений или отдельных атомов, задавая межатомные расстояния между составными частями или вращая эти части относительно некоторого центра на заданный угол. Были созданы структурные файлы соединений с различными координационными числами (рис. 2), у которых равномерно изменялось расстояние от центрального атома железа до ближайших атомов кислорода в диапазоне от 1.8 до 2.2 Å с шагом в 0.1 Å.

Для каждой структуры были найдены периодические волновые функции на основе решения уравнения Шредингера в теории функционала электронной плотности, проведена локализация по методу Ванье и рассчитаны спектры за К-кра-

ем железа. Спектры рассчитывались для различных конфигураций *d*-оболочки на атомах железа, которые соответствовали валентности Fe²⁺ и Fe³⁺ (рис. 3а, 3б). При моделировании учитывались процессы переноса заряда с металла на лиганда. Были получены 60 спектров, которые и составили нашу обучающую выборку для применения методов машинного обучения.

Из полученных графиков спектров (рис. 3) следует, что при изменении координационного числа заметно изменяется высота и ширина пиков на графике, а при изменении степени окисления атома железа происходит химический сдвиг и может изменяться и количество пиков, что объясняется различной мультиплетностью ионов железа 2+ и 3+. При увеличении межатомного расстояния между центральным атомом железа и ближайшими атомами кислорода уменьшается перекрытие *d*-орбиталей с орбиталями лигандов, а также параметр кристаллического поля. Это приводит к изменению энергетического положения спектральных особенностей, выраженного в виде расщепления или объединения пиков. Для оценки количества структурной информации, содержащейся в рассчитанных спектрах, было решено применить математические методы анализа данных.

Для успешного применения методов машинного обучения необходимо, чтобы все объекты обучающей выборки были представлены некоторым набором признаков, исчерпывающе описывающих каждый объект. Каждый спектр из нашей обучающей выборки представляет собой значе-

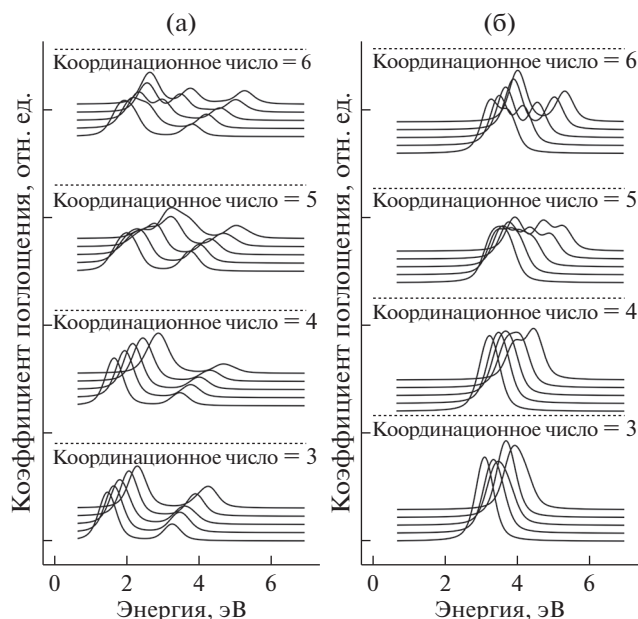


Рис. 3. Рассчитанные спектры предкраевой области XANES за K -краем железа для соединений с валентностью Fe^{2+} (а) и Fe^{3+} (б).

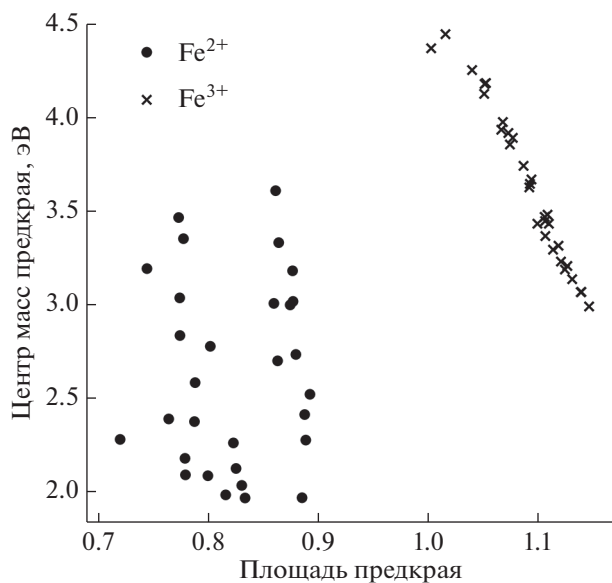


Рис. 4. График рассеяния по двум признакам: площади предкраевой области спектра и центроиду предкрая.

ния интенсивности коэффициента поглощения для различных значений энергии, причём большинство этих значений являются нулевыми или очень малыми. Более того, разные спектры определены на пересекающихся интервалах значений энергии, а не на одном и том же. По этим причинам тренировка методов машинного обучения по значениям интенсивности поглощения является

малоэффективной. Для решения этой проблемы необходимо было выделить новые информативные признаки по имеющимся спектрам. Для этого был создан дескриптор, который строит по спектрам предкраевой области XANES новые признаки. В качестве признаков были выбраны положение и амплитуда пиков на графике спектров, площадь под кривым спектром, математическое ожидание и центральные моменты случайной величины до пятого порядка включительно, где в качестве случайной величины выступала интенсивность коэффициента рентгеновского поглощения. Последние характеристики описывают центр масс и моменты инерции соответственно. С помощью данного подхода мы снизили размерность пространства признаков с 1500 до 11, а также получили качественно лучшие признаки полученных спектров. Такая предобработка данных позволила значительно улучшить качество классификации целевых характеристик соединения.

В силу того, что наша выборка данных очень маленькая, то оценку качества моделей проводили методом скользящего контроля Leave-One-Out, так как данный метод использует все объекты выборки для контроля качества предсказаний обученной модели машинного обучения:

$$LOO(\mu, X^L) = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \text{Loss}(\mu(X^L \setminus \{x_i\}), x_i) \rightarrow \min.$$

Предсказание степени окисления атома железа

Задача предсказания степени окисления атома железа является задачей бинарной классификации. Перед решением данной задачи были построены графики рассеяния по всем парам признаков. Как следует из полученных графиков (рис. 4), классы не проникают друг в друга и линейно разделимы. Благодаря выделению новых признаков данная задача была решена всеми рассматриваемыми методами со стопроцентной точностью классификации.

Предсказание координационного числа соединений

Задача предсказания координационного числа представляет собой задачу многоклассовой классификации с шестью классами. Проведенная нами предварительная обработка данных не гарантирует наилучшее выделение признаков. Для некоторых методов машинного обучения полученное пространство признаков может быть избыточным. Поэтому для возможного улучшения качества классификации был также использован метод главных компонент (PCA), который позволяет выделить признаки, по которым объекты обучающей выборки разделяются наилучшим образом, и отбросить лишние. В табл. 1 приведены точности ре-

Таблица 1. Точность классификации координационного числа всей выборки по полному набору параметров и после применения анализа основных компонент (PCA)

Метод машинного обучения	Точность классификации по всем признакам	Точность классификации после применения PCA
Decision Tree	0.58	0.61
ExtraTrees	0.55	0.65
SVM	0.75	0.66
Logistic Regression	0.60	0.61
MLP	0.66	0.75

Таблица 2. Точность классификации координационного числа соединений со степенью окисления атома железа 2+ по полному набору параметров и после применения PCA

Метод машинного обучения	Точность классификации по всем признакам	Точность классификации после применения PCA
Decision Tree	0.66	0.70
ExtraTrees	0.86	0.96
SVM	0.83	0.80
Logistic Regression	0.86	0.86
MLP	0.90	0.93

зультатов предсказания координационного числа рассмотренными методами машинного обучения по всем признакам и по признакам после применения метода главных компонент. В табл. 2 и 3 приведены точности предсказания координационного числа для спектров с одним и тем же значением степени окисления атома железа. При работе с такой выборкой для железа со степенью окисления 2+ качество предсказаний заметно выросло. Таким образом, для решения задачи анализа предкраевой области спектров XANES можно использовать каскад моделей для последовательного предсказания степени окисления атома железа, а затем координационного числа.

Наилучшие результаты были показаны ансамблевым методом ExtraTrees и многослойным перцептроном. Стоит отметить тот факт, что не для всех методов машинного обучения метод главных компонент помог улучшить качество классификации. Метод опорных векторов (SVM) показал

лучшие результаты при обучении по признакам без применения метода главных компонент.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были исследованы возможности методов машинного обучения для анализа предкраевой области спектров XANES. Для этого были построены 60 теоретических спектров в предкраевой области спектров рентгеновского поглощения в рамках *ab initio*-метода мультиплетной теории поля лиганд для соединений с различным координационным числом, степенью окисления и межатомным расстоянием между центральным атомом железа и ближайшими атомами кислорода. Были применены различные методы машинного обучения для решения задач определения степени окисления атома железа и определения координационного числа по полученным спектрам. При решении задачи определения сте-

Таблица 3. Точность классификации координационного числа соединений со степенью окисления атома железа 3+ по полному набору параметров и после применения PCA

Метод машинного обучения	Точность классификации по всем признакам	Точность классификации после применения PCA
Decision Tree	0.33	0.60
ExtraTrees	0.16	0.56
SVM	0.60	0.40
Logistic Regression	0.36	0.43
MLP	0.60	0.68

пени окисления все методы показали стопроцентное качество классификации. При решении задачи определения координационного числа были рассмотрены 2 подхода:

1) задача решалась для полной выборки, получена точность классификации – 75%;

2) задача решалась отдельно для двух половин выборки с фиксированной степенью окисления атома железа, получена точность 96% для подвыборки с Fe^{2+} и 68% для подвыборки с Fe^{3+} .

В дальнейшем планируется расчет обучающей выборки большего размера для улучшения качества классификации и для возможности решения других задач, в частности, определения геометрических параметров соединения, таких как расстояние и углы между атомами в соединении, а также для использования данного подхода к другим классам соединений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых (МК-2730.2019.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Koebel C.* // Large Meteorite Impacts and Planetary Evolution / Ed. Dressler B.O., Grieve R.A.F., Sharpton V.L. GSA Special Paper 293, 1994. P. 133–152.
2. *Artemieva N.* // Catastrophic Events Caused by Cosmic Objects / Ed. Adushkin V.V., Nemchinov I.V. Berlin: Springer, 2008. P. 267–289.
https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6452-4_8
3. *Moretti R., Ottonello G.* // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V. 323. № 1–3. P. 111.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00297-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00297-7)
4. *Lukanin O.A., Kadik A.A.* // Geochemistry International. 2007. V. 45. № 9. P. 857.
<https://doi.org/10.1134/S0016702907090029>
5. *Joly Y., Grenier S.* // X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications / Ed. van Bokhoven J.A., Lamberti C. Chichester: John Wiley & Sons, 2016.
6. *Bunker G.* // Introduction to XAFS: a Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. Cambridge: Cambridge University Press, 2011.
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511809194>
7. *Wilke M., Farges F., Petit P.-E., Brown Jr. G.E., Martin F.* // American Mineralogist. 2001. V. 86. № 5–6. P. 714.
<https://doi.org/10.2138/am-2001-5-612>
8. *Giuli G., Pratesi G., Cipriani C., Paris E.* // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2002. V. 66. № 24. P. 4347.
9. *Giuli G., Eeckhout S.G., Paris E., Koebel C., Pratesi G.* // Meteoritics & Planetary Science. 2005. V. 40. № 11. P. 1575.
10. *Kravtsova A.N., Guda L.V., Guda A.A., Trigub A.L., Badyukov D.D., Soldatov A.V.* // Radiation Physics and Chemistry / Ed. Kozak M. et al. 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.12.017>
11. *Ghosh K., Stuke A., Todorović M., Jørgensen P.B., Schmidt M.N., Vehtari A., Rinke P.* // Advanced Science. 2019. V. 6. № 9. P. 24.
<https://doi.org/10.1002/advs.201801367>
12. *Cianciosa M., Law K.J.H., Martin E.H., Green D.L.* // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2020. V. 240. P. 37.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2019.106671>
13. *Padarian J., Minasny B., McBratney A.B.* // Geoderma Regional. 2019. V. 16. P. 56.
<https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2018.e00198>
14. *Martini A., Borfecchia E., Lomachenko K.A., Pankin I.A., Negri C., Berlier G., Beato P., Falsig H., Bordiga S., Lamberti C.* // Chem. Sci. 2017. V. 8. P. 6836.
<https://doi.org/10.1039/C7SC02266B>
15. *Braglia L., Borfecchia E., Maddalena L., Oien S., Lomachenko K.A., Bugaev A.L., Bordiga S., Soldatov A.V., Lillerud K.P., Lamberti C.* // Catal. Today. 2017. V. 283. P. 89.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.039>
16. *Tulchinsky Y., Hendon C.H., Lomachenko K.A., Borfecchia E., Melot B.C., Hudson M.R., Tarver J.D., Korczynski M.D., Stubbs A.W., Kagan J.J., Lamberti C., Brown C.M., Dinca M.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 16. P. 5992.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b02161>
17. *Bugaev A.L., Guda A.A., Lazzarini A., Lomachenko K.A., Groppo E., Pellegrini R., Piovano A., Emerich H., Soldatov A.V., Bugaev L.A., Dmitriev V.P., van Bokhoven J.A., Lamberti C.* // Catal. Today. 2017. V. 283. P. 119.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.065>
18. *Bugaev A.L., Usoltsev O.A., Guda A.A., Lomachenko K.A., Pankin I.A., Rusalev Y.V., Emerich H., Groppo E., Pellegrini R., Soldatov A.V., van Bokhoven J.A., Lamberti C.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. № 22. P. 12029.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11473>
19. *Chatzidakis M., Botton G.A.* // Towards calibration-invariant spectroscopy using deep learning, Scientific Reports. 2019. V. 9. № 2126. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-38482-1>
20. *Ghosh K., Stuke A., Todorović M., Jørgensen P.B., Schmidt M.N., Vehtari A., Rinke P.* // Advanced Science. 2019. V. 6. № 1801367. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/advs.201801367>
21. *Torrione P., Collins L.M., Morton K.D.* // Laser Spectroscopy for Sensing / Ed. Baudelet M. Woodhead Publishing, 2014. P. 125.
<https://doi.org/10.1533/9780857098733.1.125>
22. *Timoshenko J., Anspoks A., Cintins A., Kuzmin A., Purans J., Frenkel A.I.* // Physical Review Letters. 2018. V. 120. P. 225502-1.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.225502>
23. *Zheng C., Mathew K., Chen C., Chen Y.M., Tang H.M., Dozier A., Kas J.J., Vila F.D., Rehr J.J., Piper L.F.J., Persson K.A., Ong S.P.* // Comput. Mater. 2018. V. 4. № 12. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/s41524-018-0067-x>
24. *Haverkort M.W., Zwierzycki M., Andersen O.K.* // Physical Review. 2012. V. 85. P. 165113.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.165113>
25. *Kunes J., Arita R., Wissgott P., Toschi A., Ikeda H., Held K.* // Computer Physics Communications. 2010.

- V. 18. № 11. P. 1888.
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2010.08.005>
26. Mostofi A.A., Yates J.R., Lee Y.S., Souza I., Vanderbilt D., Marzari N. // *Computer Physics Communications*. 2008. V. 178. № 9. P. 685.
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2007.11.016>
27. Mostofi A.A., Yates J.R., Pizzi G., Lee Y.S., Souza I., Vanderbilt D., Marzari N. // *Computer Physics Communications*. 2014. V. 185. № 8. P. 2309.
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2014.05.003>
28. Kobayashi M., Niwa H., Takeda Y., Fujimori A., Senba Y., Ohashi H., Tanaka A., Ohya S., Hai P.N., Tanaka M., Harada Y., Oshima M. // *Physical Review Letters*. 2014. V. 112. P. 107203.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.107203>
29. Tanaka A., Jo T. // *J. Physical Society of Japan*. 1995. V. 64. № 6. P. 2248.
30. Schwarz K., Blaha P. // *Computational Materials Science*. 2003. V. 28. № 2. P. 259.
[https://doi.org/10.1016/s0927-0256\(03\)00112-5](https://doi.org/10.1016/s0927-0256(03)00112-5)
31. Geurts P., Ernst D., Wehenkel L. // *Mach. Learn.* 2006. V. 63. P. 3.
<https://doi.org/10.1007/s10994-006-6226-1>
32. Najafabadi M.M., Khoshgoftaar T.M., Villanustre F., Holt J. // *J. Big Data*. 2017. V. 4. P. 1.
<https://doi.org/10.1186/s40537-017-0084-5>
33. Martini A., Guda S.A., Guda A.A., Smolentsev G., Algasov A., Usoltsev O., Soldatov M.A., Bugaev A.L., Rusalev Yu., Lambert C., Soldatov A.V. // *Computer Physics Communications*. 2020. V. 250.
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2019.107064>

Application of the Ligand Field Theory for Modeling the Pre-Edge Structure of X-Ray Absorption Spectra of Amorphous Systems

D. M. Pashkov^{1, 2, *}, D. S. Rubanik¹, M. V. Kirichkov¹, A. A. Guda^{1, **}, S. A. Guda^{1, 2}, A. V. Soldatov¹

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

²Institute of Mathematics, Mechanics, and Computer Science Named After of I.I. Vorovich, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: pashkov@sfedu.ru

**e-mail: guda@sfedu.ru

Local atomic and electronic structure around 3d metal ions in amorphous matrices is of interest for a wide range of fields from geology to catalysis. In geology the conditions for the formation of tektites which consist of amorphous silica determine the degree of oxidation and coordination of iron atoms. The ethylene polymerization depends on the location of single chromium atoms on the surface of SiO₂. In this work we present a theoretical approach to calculate *ab initio* set of Fe K-edge XANES spectra in the pre-edge energy region and the algorithms for their quantitative analysis. In the framework of the *ab initio* approach of multiplet ligand field theory, more than 60 theoretical spectra were calculated for iron with different coordination numbers, oxidation states, and interatomic distances between the central atom and the nearest SiO₄ tetrahedra. Based on this training set various machine learning methods were used to solve the problems of determining the oxidation state of the iron atom and the coordination number. The quality assessment of the models was carried out using the Leave-One-Out method, the accuracy of determining the oxidation state was 100%; the accuracy of determining the coordination number was: 75% for predictions for the entire sample, 96 and 68% for subsamples with fixed oxidation states of the iron atom 2+ and 3+, respectively.

Keywords: XANES, pre-edge, Wannier function, MLFT, machine learning, ExtraTrees.

УДК 539.1:546.05

ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

© 2021 г. М. А. Солдатов^а, П. В. Медведев^а, В. В. Бутова^а, В. А. Поляков^а, И. Е. Горбань^а,
Чжэню Ли^а, А. В. Солдатов^а, *

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

*e-mail: soldatov@sfedu.ru

Поступила в редакцию 28.02.2019 г.

После доработки 22.03.2020 г.

Принята к публикации 25.03.2020 г.

Был разработан прототип установки для исследования рентгенофлуоресцентных свойств наноматериалов для рентгеновской фотодинамической терапии. Проведено исследование рентгенофлуоресцентных характеристик наноматериалов на основе фторидов гадолиния. Для серий образцов были получены спектры рентгенофлуоресценции в области 600–700 нм, что позволяет сделать вывод о перспективности подобных материалов для применения в качестве компонентов радиосенсибилизаторов для рентгеновской фотодинамической терапии. Полученные данные важны для оптимизации характеристик наноматериалов и для дальнейшей модификации параметров методик синтеза новых материалов для рентгеновской фотодинамической терапии.

Ключевые слова: наночастицы, рентгеновская фотодинамическая терапия, диагностика рентгенофлуоресценции.

DOI: 10.31857/S1028096021010143

ВВЕДЕНИЕ

Онкологические заболевания по распространенности и летальности занимают одно из лидирующих мест среди социально значимых патологий [1]. Многие типы онкологических опухолей обладают резистивностью к тем или иным видам противоопухолевой терапии, поэтому развитие новых видов терапии является крайне важной задачей, особенно для развития подходов персонализированной медицины [2]. Фотодинамическая терапия (в оптическом диапазоне излучения) стала в последнее время одним из важных методов лечения целого ряда онкологических опухолей с неглубокой локацией [2, 3]. Однако достаточна малая эффективная глубина проникновения излучения в ткани существенно ограничивает перечень видов опухолей, поддающихся лечению с помощью фотодинамической терапии оптического диапазона [4]. В отличие от излучения оптического диапазона, фотоны рентгеновского и гамма-диапазона с более высокой энергией легко проникают в глубокие ткани организма [5]. Однако в настоящее время практически не существует допущенных к медицинскому применению биосовместимых фотосенсибилизаторов для рентгеновского и гамма-диапазона фотодинамической терапии. Рентгеновская фотодинамическая терапия является новой областью, которая открывает

перспективы ее использования для терапии глуболежащих опухолей [7–17]. Целью настоящей работы было исследование рентгенофлуоресценции наноматериалов для их возможного применения в рентгеновской фотодинамической терапии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения рентгенофлуоресценции была собрана установка на базе рентгеновского прибора Phywe X-ray ($U = 35$ кВ, $I = 1$ мА) для генерации рентгеновских лучей и флуориметра Agilent Cary Eclipse для детектирования спектров рентгенофлуоресценции. Для отсекающего излучения в видимом диапазоне от рентгеновского спектра использовался фильтр из алюминиевой фольги толщиной 20 мкм. Были протестированы три различные конфигурации размещения приборов.

В конфигурации “А” (рис. 1а) исследуемый образец в виде спрессованной таблетки помещали максимально близко к источнику рентгеновских лучей. Положение и ориентация образца были подобраны таким образом, чтобы плоскость таблетки была под углом 45° и к направлению распространения рентгеновских лучей, и к оси фокусировки детектора флуориметра. Между исследуемым образцом и флуориметром установле-

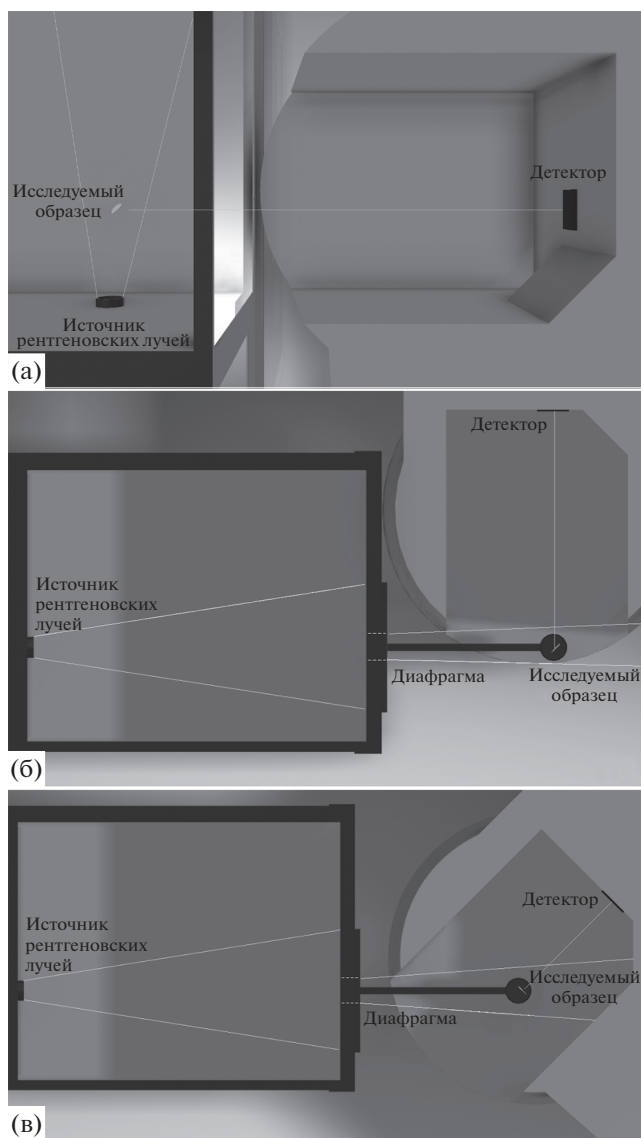


Рис. 1. Схема установки: а – конфигурация “А”; б – конфигурация “Б”; в – конфигурация “В”. Слева показана диафрагма рентгеновского прибора, справа – специализированный держатель образцов и кюветное отделение флуориметра.

но поглощающее рентгеновские лучи стекло. За счет близкого расположения образца к рентгеновской трубке достигается наибольшая светимость. Недостатком же является защитное стекло, поглощающее ~15% света в видимой области.

В конфигурации “Б” (рис. 1б) исследуемый образец также помещали на оси распространения рентгеновских лучей на специализированном держателе, распечатанном на 3D принтере. В отличие от конфигурации “А” исследуемый образец находился на большем расстоянии от рентгеновской трубки. В данной конфигурации отсутствует поглощающее рентгеновские лучи стекло, которое также ослабляет интенсивность прошед-

шего через него света в видимом диапазоне. Однако ввиду большей дистанции от рентгеновской трубки интенсивность свечения образца существенно меньше, чем в случае “А”. Для снижения влияния рентгеновского излучения на соотношение сигнал–шум перед образцом была установлена свинцовая диафрагма.

Конфигурация “В” (рис. 1в) схожа с вышеописанной конфигурацией. Разница заключается в том, что образец установлен ближе к окну детектора флуориметра, и плоскость таблетки параллельна плоскости окна детектора. При данном способе измерения ожидали получить лучшее соотношение сигнал–шум за счет более близкой установки образца к предполагаемому месту фокуса флуориметра. Недостатком является повышенная интенсивность рассеянного на стенках прибора рентгеновского излучения, что при недостатке защитного стекла приводит к ухудшению соотношения сигнал–шум.

Существует несколько классов рентгеновских люминофоров. Весьма перспективными представляются наночастицы, легированные ионами группы редкоземельных элементов. Такие материалы могут поглощать рентгеновское излучение, излучать кванты оптического диапазона. Был предложен наносцинтиллятор на основе $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}$, который излучает в ближней инфракрасной области [18]. Это позволяет получать оптические изображения глубоких тканей, которые можно использовать для контроля экспозиции. В частности, наночастицы $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}$ и фотосенсибилизатор 2,3-нафталозианина можно заключать в наночастицы мезопористого диоксида кремния. Такие наноконъюгаты могут эффективно накапливаться в опухолях легких, о чем свидетельствует мониторинг рентгеновской люминесценции $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}$ [18]. Представляет интерес рассмотрение и ряда композиций, легированных ионами Gd^{3+} и Eu^{3+} фторидов лантаноидов (например, $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$), которые позволяют оптимизировать параметры излучения при рентгеновском возбуждении [19]. Было показано, что попытка включения иона Ce^{3+} в $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ привела к снижению излучения после рентгеновского возбуждения. А покрытие поверхности наночастиц $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ золотой оболочкой уменьшило рентгеновское свечение в два раза по сравнению с непокрытыми люминофорами.

Синтез $\text{NaGdF}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ –СТ проводили сольвотермальным методом: 0.8 ммоль (210.9 мг) хлорида гадолиния(III), 0.8 ммоль (347.3 мг) гексагидрата нитрата церия(III) и 0.8 ммоль (206.6 мг) хлорида европия(III) растворяли в 4 мл дистиллированной воды. Отдельно растворяли 1.6 ммоль (412.9 мг) цитрата натрия в 8 мл дистиллированной воды. Растворы сливали, немедленно выпал белый осадок. Суспензию нагревали до температуры 90°C и затем приливали раствор 16 ммоль (672 мг) фторида натрия в 16 мл дистил-

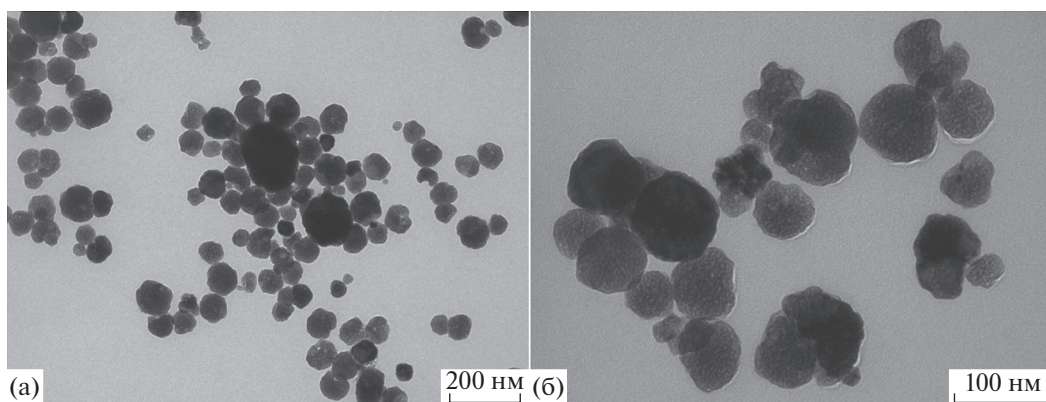


Рис. 2. Изображения $\text{NaGdF}_4:\text{Ce,Eu-MB}$, полученные в просвечивающем электронном микроскопе при разных увеличениях.

лированной воды. Полученную дисперсию выдерживали 2 ч при температуре 90°C . Затем частицы промывали три раза дистиллированной водой методом центрифугирования и сушили при 60°C . Полученный образец обозначен как $\text{NaGdF}_4:\text{Ce,Eu}$. Высушенный образец диспергировали в 30 мл дистиллированной воды и затем помещали в тефлоновый автоклав. Синтез проводили при 210°C в течение 1 ч. Полученный материал снова промывали один раз дистиллированной водой и сушили при 60°C . Полученный образец обозначен как $\text{NaGdF}_4:\text{Ce,Eu-CT}$ (сольвотермальный).

Синтез $\text{NaGdF}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Eu}^{3+}\text{-MB}$ осуществляли микроволновым методом — 0.8 ммоль (210.9 мг) хлорида гадолия(III), 0.8 ммоль (197.2 мг) хлорида церия(III) и 0.8 ммоль (206.6 мг) хлорида европия(III) растворяли в 4 мл дистиллированной воды. Отдельно растворяли 1.6 ммоль (412.9 мг) цитрата натрия в 8 мл дистиллированной воды. Растворы сливали, немедленно выпадал белый осадок. Суспензию нагревали до 90°C и затем приливали раствор 16 ммоль (672 мг) фторида натрия в 16 мл дистиллированной воды. Полученную дисперсию выдерживали 2 ч при температуре 90°C . Затем смесь переносили в тефлоновую ампулу и помещали в микроволновую печь SEM Mars6. Условия микроволнового синтеза: время подъема температуры 20 мин, время выдерживания 1 ч, температура 210°C , мощность 600 Вт. Полученный материал промывали три раза дистиллированной водой и сушили при 60°C . Образец обозначен $\text{NaGdF}_4:\text{Ce,Eu-MB}$ (микроволновый).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Средний размер синтезированных наночастиц не превышает 100 нм (рис. 2). Как видно из рентгеновских дифрактограмм, синтезированные образцы NaGdF_4 представляют собой смесь фаз, основной является гексагональная фаза $\alpha\text{-NaGdF}_4$ (рис. 3). Уширение пиков связано с мелким раз-

мером частиц. Осадок, полученный при температуре 90°C , соответствует однофазному продукту, однако при дополнительной обработке в автоклаве наблюдается фазовый переход. В образце $\text{NaGdF}_4:\text{Ce,Eu-MB}$ идентифицируются две фазы — гексагональная $\alpha\text{-NaGdF}_4$ (данные из базы PDF #27-0699) и кубическая $\beta\text{-Gd}_4\text{F}_6\text{O}_3$ (#27-0697).

При измерении рентгенофлуоресценции более интенсивный сигнал для стандартного рентгенолюминофора удалось получить в случае конфигурации “А”. Поэтому все измерения проводили с использованием этой конфигурации. Удаленность образца от источника рентгеновских фотонов и детектора оптического излучения, а также малая мощность источника ($U = 35 \text{ кВ}$, $I = 1 \text{ мА}$) были существенным ограничением при проведении измерений. Тем не менее, для ряда образцов на осно-

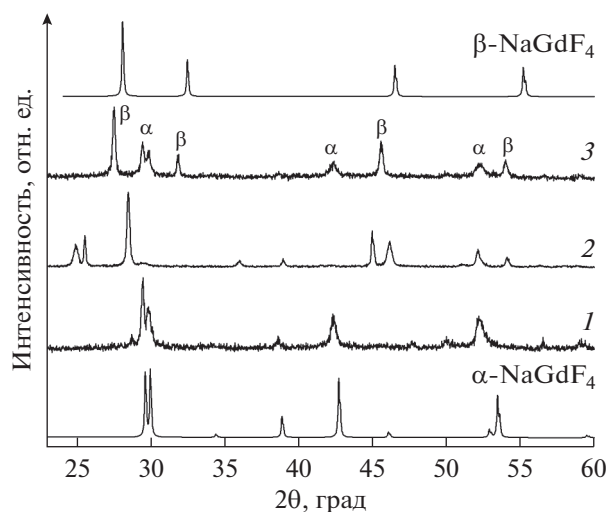


Рис. 3. Дифрактограммы синтезированных образцов: $\text{NaGdF}_4:\text{Ce,Eu}$ (1), $\text{NaGdF}_4:\text{Ce,Eu-CT}$ (2), $\text{NaGdF}_4:\text{Ce,Eu-MB}$ (3).

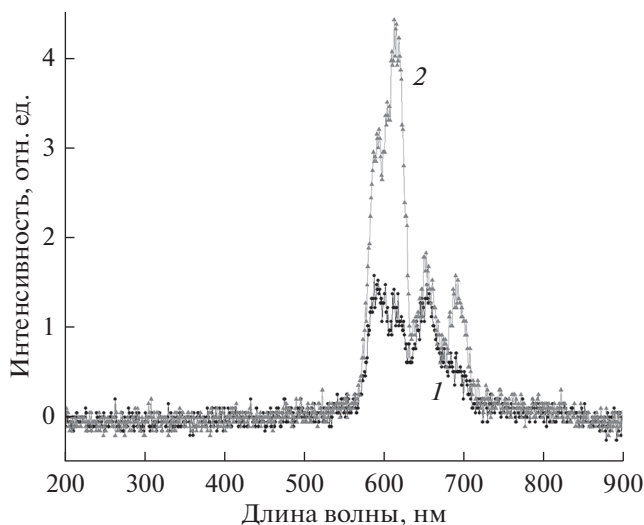


Рис. 4. Спектры рентгенофлуоресценции образцов на базе фторидов гадолиния: 1 – $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}\text{-CT}$, 2 – $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}\text{-MB}$.

ве фторидов гадолиния были успешно зарегистрированы спектры рентгенофлуоресценции (рис. 4).

При анализе спектров рентгенофлуоресценции вычитали фоновый спектр (с максимумом при 660 нм), измеренный при выключенном рентгеновском источнике. Спектры рентгенофлуоресценции были проанализированы путем усреднения сигнала по точкам и дальнейшей аппроксимации пиков с помощью функции Гаусса. Было установлено, что спектр рентгенофлуоресценции образца $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}\text{-CT}$ имеет максимумы при длинах волн 603 и 693 нм (рис. 5).

Самый большой выход рентгенофлуоресценции получен для образца $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}\text{-MB}$. После подгонки четырех пиков функцией Гаусса было установлено, что максимумы флуоресценции приходятся на длины волн 593, 618, 655 и 694 нм (рис. 6). Стоит отметить, что основной вклад в спектр вносят переходы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ с эмиссией Eu^{3+} на длинах волн (587, 612, ~700 нм) [6].

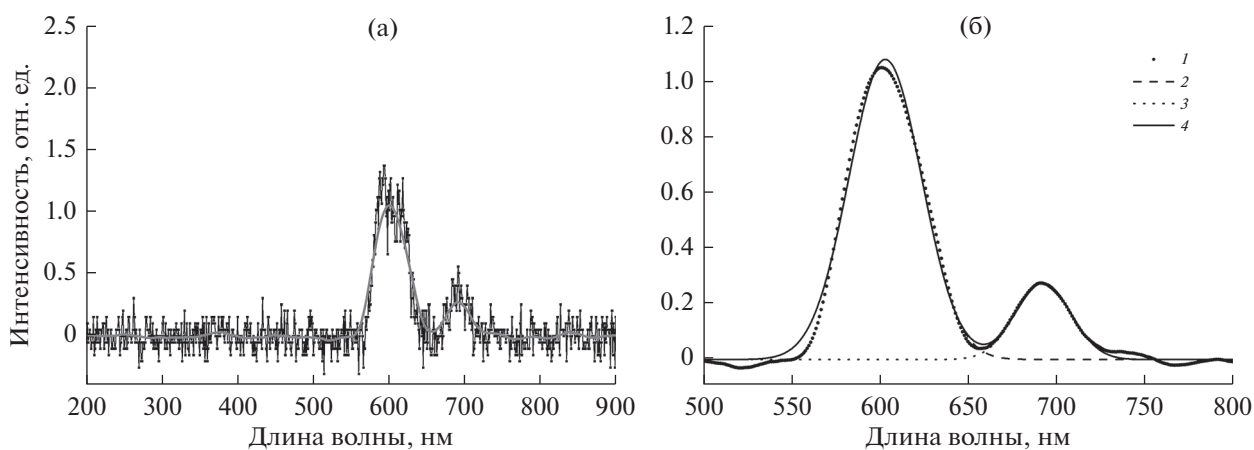


Рис. 5. Спектр рентгенофлуоресценции материала $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}\text{-CT}$ (а): точки – эксперимент; сплошная линия – усреднение экспериментальных данных. Результаты подгонки с помощью функции Гаусса (б): 1 – усреднение экспериментальных данных; 2 – вклад пика при 603 нм; 3 – вклад пика при 693 нм; 4 – результаты подгонки.

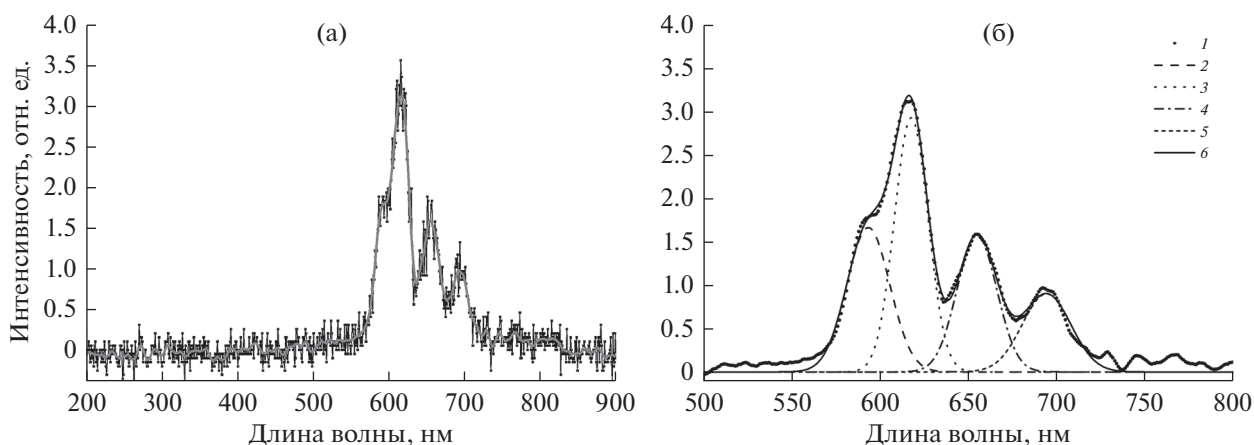


Рис. 6. Спектр рентгенофлуоресценции материала $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}\text{-MB}$ (а): точки – эксперимент; сплошная линия – усреднение экспериментальных данных. Результаты подгонки с помощью функции Гаусса (б): 1 – усреднение экспериментальных данных; 2 – вклад пика при 593 нм; 3 – вклад пика при 618 нм; 4 – вклад пика при 655 нм; 5 – вклад пика при 694 нм; 6 – результаты подгонки.

Судя по всему, из-за низкой интенсивности рентгеновского источника пики при 587 и 612 нм не удалось разделить для образца $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ -СТ. Для образца $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ -МВ удалось разделить вклады пиков 593, 618, 655 и 694 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для серий образцов на основе фторидов гадолиния были получены спектры рентгенофлуоресценции в области 600–700 нм, что позволяет сделать вывод о перспективности подобных материалов для применения в качестве компонента радиосенсибилизаторов для рентгеновской фотодинамической терапии. Полученные данные важны для оптимизации характеристик наноматериалов и для дальнейшей модификации параметров методик синтеза новых материалов для рентгеновской фотодинамической терапии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-15-00305).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kelly W.K., Halabi S. *Oncology Clinical Trials*. Springer, 2018. 600 p.
2. Fan W., Huang P., Chen X. // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. P. 6488. <https://doi.org/10.1039/c6cs00616g>
3. Yi G., Hong S.H., Son J. et al. // *Quant. Imaging Med. Surg.* 2018. V. 8. P. 433.
4. Kamkaew A., Chen F., Zhan Y. et al. // *ACS Nano*. 2016. V. 10. № 4. P. 3918. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b01401>
5. Zhang X., Zhu S., Li Y. et al. // *Biomed. Eng. Online*. 2018. V. 17. P. 45. <https://doi.org/10.1186/s12938-018-0480-x>
6. Sudheendra L., Gautom K. D., Li Ch. et al. // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. P. 1881. <https://doi.org/10.1021/cm404044n>
7. Sivasubramanian M., Chuang Y.C., Lo L.W. // *Molecules*. 2019. V. 24. P. 520. <https://doi.org/10.3390/molecules24030520>
8. Larue L., Ben Mihoub A., Youssef Z. et al. // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2018. V. 17. P. 1612. <https://doi.org/10.1039/c8pp00112j>
9. Pogue B.W., Wilson, B.C. // *J. Biomed. Opt.* 2018. V. 23. P. 1. <https://doi.org/10.1117/1.JBO.23.12.121610>
10. Misawa M., Takahashi J. // *Nanomedicine*. 2011. V. 7. P. 604. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2011.01.014>
11. Elmenoufy A.H., Tang Y., Hu J. et al. // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 12247. <https://doi.org/10.1039/c5cc04135j>
12. Fan W., Huang P., Chen X. // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. P. 6488. <https://doi.org/10.1039/c6cs00616g>
13. Chen H., Wang G.D., Chuang Y.J. et al. // *Nano. Lett.* 2015. V. 15. P. 2249. <https://doi.org/10.1021/nl504044p>
14. Fan W., Tang W., Lau J. et al. // *Adv. Mater.* 2019. V. 31. P. 1806381. <https://doi.org/10.1002/adma.201806381>
15. Cline B., Delahunty I., Xie J. // *WIREs Nanomed. Nanobiotechnol.* 2019. V. 11. P. 1541. <https://doi.org/10.1002/wnan.1541>
16. Kašćáková S., Giuliani A., Lacerda S. et al. // *Nano. Res.* 2015. V. 8. P. 2373. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0747-5>
17. Chen H.P., Tung F.I., Chen M.H., Liu T.Y. // *J. Control. Release*. 2016. V. 226. P. 182. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.02.025>
18. Chen H., Sun X., Wang G.D. et al. // *Mater. Horiz.* 2017. V. 4. P. 1092. <https://doi.org/10.1039/C7MH00442G>
19. Sudheendra L., Das G.K., Li C. et al. // *Proc. SPIE*. 2013. V. 8596. Reporters, Markers, Dyes, Nanoparticles, and Molecular Probes for Biomedical Applications V, 85960D. <https://doi.org/10.1117/12.2005250>

Study of Nanomaterials for X-Ray Photodynamic Therapy

M. A. Soldatov¹, P. V. Medvedev¹, V. V. Butova¹, V. A. Polyakov¹, I. E. Gorban¹, G. Li¹, A. V. Soldatov¹, *

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

*e-mail: soldatov@sfedu.ru

A prototype of an apparatus for studying the X-ray fluorescence properties of nanomaterials for X-ray photodynamic therapy was developed. The X-ray fluorescence characteristics of nanomaterials based on gadolinium fluorides were studied. For a series of samples, X-ray fluorescence spectra were obtained in the region of 600–700 nm, which allows concluding such materials to be promising for use as components of radiosensitizers for X-ray photodynamic therapy. The data obtained are important for optimizing the characteristics of nanomaterials and for further modification of the parameters of the methods for synthesizing new materials for X-ray photodynamic therapy.

Keywords: nanoparticles, X-ray photodynamic therapy, X-ray fluorescence diagnostics.

УДК 544.16:544.174.3:539.232

ИЗМЕНЕНИЯ ФОРМЫ СН-ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ В ИК-СПЕКТРАХ ХИМИЧЕСКИ ДЕГИДРОФТОРИРОВАННОЙ ПЛЕНКИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА ПРИ ЕЕ СТАРЕНИИ

© 2021 г. В. Е. Живулин^{a, b}, Н. А. Злобина^a, С. Е. Евсюков^c, Л. А. Песин^{a, *}

^aЮжно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет, Челябинск, 454080 Россия

^bЮжно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, 454080 Россия

^cEvonik Industries AG, Dossenheim, 69221 Germany

*e-mail: pesinla@mail.ru

Поступила в редакцию 17.03.2020 г.

После доработки 22.04.2020 г.

Принята к публикации 25.04.2020 г.

Для практического использования новых материалов ключевое значение имеет стабильность их атомной структуры и физико-химических свойств. Методом ИК-спектроскопии проведен длительный (более 5×10^5 мин) и регулярный мониторинг молекулярной структуры образца пленки поливинилиденфторида после ее химического дегидрофторирования и промывки этанолом. Проанализированы изменения спектров поглощения валентных колебаний связей СН и ОН в интервале волновых чисел $2500\text{--}3700\text{ см}^{-1}$. Результаты исследования свидетельствуют о первоначальном прикреплении этоксигрупп к карбонизированным фрагментам углеродных цепей и их последующем отсоединении, сопровождающемся окислением образца. Для всех спектров обнаружена особенность с центром вблизи $3090\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, происхождение которой однозначно идентифицировать в настоящее время не представляется возможным. Выявлен ранее неизвестный эффект монотонного, но разнотемпового уменьшения вклада в ИК-поглощение валентных колебаний четырех молекулярных комплексов, составляющих этоксигруппы. Частоты колебаний трех из них монотонно увеличиваются также с различной скоростью.

Ключевые слова: поливинилиденфторид, химическое дегидрофторирование, долговременное старение, ИК-спектроскопия, этоксигруппы.

DOI: 10.31857/S1028096021010179

ВВЕДЕНИЕ

Большое число работ, опубликованных в последние годы, посвящено как практическому синтезу, так и теоретическому моделированию низкоразмерных и, в частности, одномерных углеродных наноструктур [1–9]. Одним из способов синтеза углеродистых материалов, содержащих одномерные фрагменты, является карбонизация галогенсодержащих цепочечных полимеров, в частности, поливинилиденфторида (ПВДФ), которую можно осуществить с помощью радиационных [10–16] или химических [17–21] воздействий. Проводимость карбонизированного слоя выше, чем его полимерной основы [22], что открывает перспективу создания проводящих или/и полупроводниковых нанополенок на эластичной и прозрачной диэлектрической подложке для микро-, нано-, опто- и акспуостроэлектронных устройств. Для практического использования новых материалов ключевое значение имеет стабильность их атомной струк-

туры и физико-химических свойств. Однако ранее систематические исследования старения продуктов карбонизации ПВДФ не проводились. Поэтому целью настоящей работы был долговременный и регулярный мониторинг методом ИК-спектроскопии состояния молекулярной структуры пленки ПВДФ после ее химического дегидрофторирования. Проанализированы изменения формы ИК-спектров в интервале волновых чисел $2500\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, в котором поглощение излучения происходит в результате валентных колебаний СН- и ОН-связей.

ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемый образец получен в ходе тридцатиминутного дегидрофторирования пленки ПВДФ Ф-2м толщиной 20 мкм производства фирмы “Пластполимер” (С.-Петербург). Процедура синтеза почти аналогична процедуре, по-

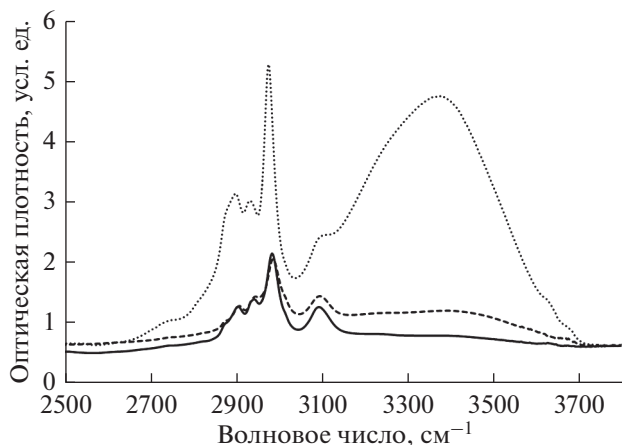


Рис. 1. ИК-спектры в области полос поглощения СН и ОН через 19 (пунктир), 115 (сплошная линия) и 501641 мин (штриховая линия) после окончания химического дегидрофторирования.

дробно описанной в [19], за исключением финальной промывки образца не водой, а этанолом [23]. ИК-спектры измеряли в интервале частот $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с помощью фурье-спектрометра Shimadzu IRAffinity-1 в геометрии на пропускание с 19-й по 501641-ю минуту после окончания химической обработки. Экспериментальные данные о пропускании пересчитывали на величину оптической плотности. Таким образом, получено всего 73 спектра. Кроме того, сразу после регистрации спектров 48 и 52 (соответственно, 228035 и 268296 мин) провели по 19 дополнительных измерений для оценки случайных погрешностей определения параметров спектральных особенностей. Они оказались пренебрежимо малы (менее 0.5%). Случайная погрешность измерений интегральной интенсивности отдельных спектральных компонент при деконволюции комбинационных полос поглощения с помощью программного пакета Fityk [24] не превышала 1.5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры ИК-поглощения в интервале $2500\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ на различных этапах старения образца. В первом спектре (19 мин) форма СН-полосы ИК-поглощения весьма близка к форме полосы этанола. Она наблюдается на фоне мощной и очень широкой ОН-полосы и представляет собой суперпозицию линий поглощения, связанных с четырьмя типами валентных колебаний молекулярных комплексов: симметричными и асимметричными колебаниями СН-групп, соответственно, при частотах 2870 ($s\text{CH}_2$), 2894 ($s\text{CH}_3$), 2927 ($a\text{CH}_2$) и 2975 ($a\text{CH}_3$) см^{-1} [25, 26] (в дальнейшем, соответственно, компоненты 1–4). В отличие от спектра

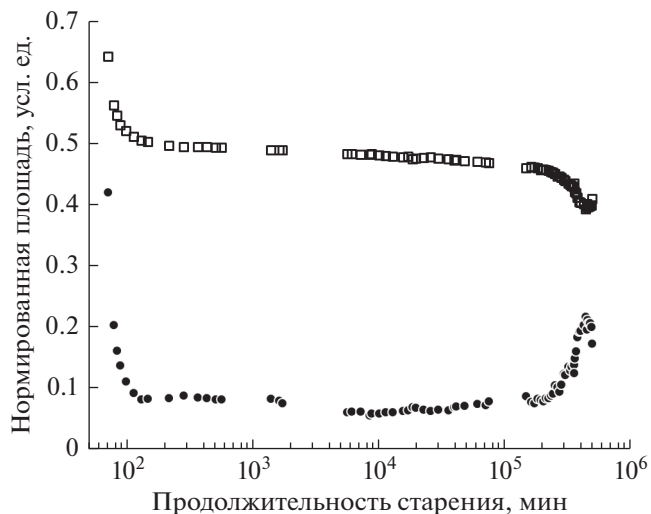


Рис. 2. Изменение нормированных на начальные (19 мин) величины площадей под полосами поглощения СН (□) и ОН (●) в процессе долговременного старения образца.

этанола наблюдается особенность с центром вблизи $3090\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, которая постоянно присутствует в спектрах образца при его дальнейшем старении. Она также возникала при дегидрофторировании пленки ПВДФ марки Кунаг и наблюдалась ранее [19]. Однозначная идентификация происхождения этой особенности в настоящее время не представляется возможной и требует дополнительного изучения.

Из рис. 1 следует, что при старении образца площадь под ОН-полосой и форма СН-полосы и площадь под ней существенно изменяются. На рис. 2 приведены зависимости площадей под СН- и ОН-полосами поглощения от продолжительности старения. Полосы разделены путем вычитания из спектра прямолинейного фона в интервалах частот $2500\text{--}4000$ и $2800\text{--}3200\text{ см}^{-1}$. Для лучшей визуализации результатов площадь под каждой полосой в первом спектре (19 мин) принята за единицу (на рис. 2 эти точки не показаны). Из рисунка видно, что наблюдаемые при старении изменения ИК-спектров в изучаемом диапазоне частот можно разделить на два основных временных этапа. За первые 2 ч после синтеза образца площади под полосами СН и ОН быстро убывают, соответственно, в два и в 12 раз. Этот факт свидетельствует, во-первых, об интенсивном испарении оставшегося после промывки этанола, а, во-вторых, о наличии этоксигрупп, ковалентно связанных с углеродными цепями. На втором, длительном, этапе до самого окончания измерений происходит дальнейшее, но очень медленное уменьшение площади под СН-полосами, сопровождающееся синхронным увеличением поглощения в области $1700\text{--}1780\text{ см}^{-1}$ за счет ко-

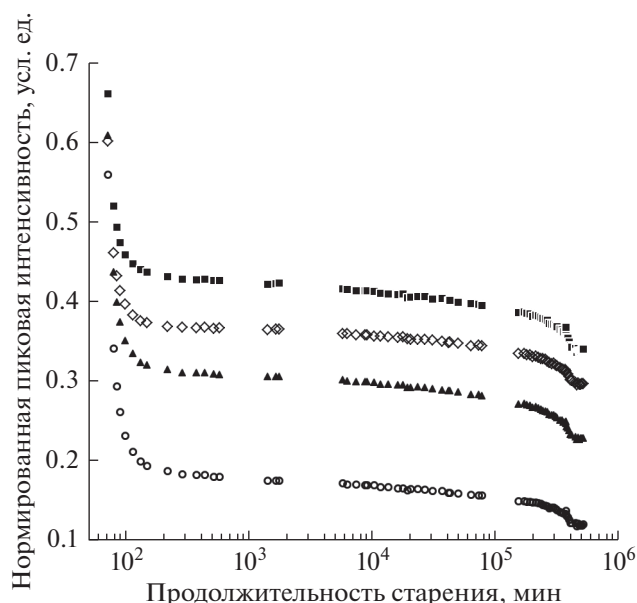


Рис. 3. Сравнение скоростей уменьшения компонент sCH_2 (\circ), sCH_3 (\blacktriangle), aCH_2 (\blacksquare) и aCH_3 (\diamond) СН-полосы при старении образца. Для лучшей визуализации максимумы оптической плотности компонент, полученные через 19 мин после окончания дегидрофторирования, приняты за единицу.

лебаний C=O-связей. Последний факт может указывать на связь процессов окисления дегидрофторированных участков углеродных цепей и отсоединения от них этоксигрупп.

В начале длительного этапа, как следует из рис. 2, поглощение за счет ОН-связей стабилизируется с небольшими изменениями, а затем спустя 2×10^5 мин после окончания дегидрофтори-

рования снова начинает расти. Рост этот происходит достаточно монотонно, кажущийся резкий подъем является просто следствием логарифмического масштаба шкалы времени. Предположительно, данный эффект может быть связан с постепенным накоплением в образце жидкой воды из атмосферного воздуха. Изменения полосы поглощения СН после 2×10^5 мин, скорее всего, можно объяснить тем, что прямолинейная аппроксимация, используемая при разделении ОН- и СН-полос, недостаточно хорошо описывает реальное поведение спектрального фона.

Удивительным и пока необъяснимым результатом исследования является долговременное изменение формы СН-полосы. Этот эффект, как показала проведенная параметризация спектров, происходит за счет двух факторов: неодинаковых скоростей как убывания вкладов четырех валентных колебаний различного типа, так и смещения центров соответствующих им линий поглощения в область более высоких частот. В качестве параметров использованы максимальные (пиковые) интенсивности компонент 2–4 и частотные положения этих пиков. Для разрешения низкочастотной компоненты 1 применен метод четных производных [27, 28], который позволил измерить в каждом спектре положение данной компоненты ($\sim 2873 \text{ см}^{-1}$) и оптическую плотность при этой частоте. Результаты представлены на рис. 3 и 4. Из рис. 3 видно, что на обоих – коротком и длительном – этапах старения скорость убывания вклада симметричных CH_2 -колебаний (компонента 1) наибольшая. В то же время смещение компоненты по частоте при старении образца практически отсутствует и поэтому на рис. 4 не представлено. Наоборот, скорость убывания вклада асиммет-

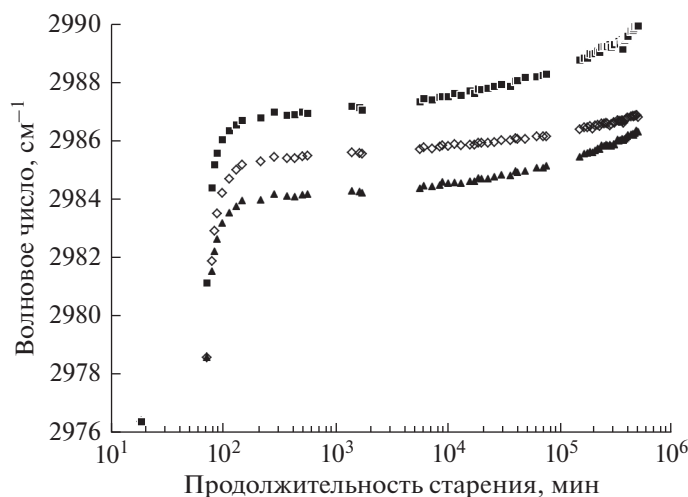


Рис. 4. Смещение частотного положения компонент aCH_2 (\blacksquare), aCH_3 (\diamond) и sCH_3 (\blacktriangle) СН-полосы при старении образца. Экспериментальные точки, полученные через 19 мин после окончания дегидрофторирования, сдвинуты по шкале частот и совмещены для удобства визуального сравнения.

ричных CH_2 -колебаний (компонента 3) наименьшая, а их резонансная частота в течение всего времени измерений увеличивается наиболее существенно. Самым же странным представляется то, что при старении образца изменения обоих обсуждаемых параметров происходят монотонно и, следовательно, не связаны с распадом этоксигрупп на отдельные молекулярные фрагменты.

ВЫВОДЫ

В результате проведенного исследования установлены новые закономерности модификации молекулярной структуры химически карбонизированной и промытой этанолом пленки ПВДФ при ее долговременном старении. Выявлено первоначальное прикрепление этоксигрупп к карбонизированным фрагментам углеродных цепей и их последующее отсоединение, сопровождающееся окислением образца. Особенность с центром вблизи $3090\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ проявляется во всех спектрах, но в настоящее время ее происхождение однозначно идентифицировать не представляется возможным. Обнаружено явление монотонного, но разнотемпового уменьшения вклада в ИК-поглощение валентных колебаний четырех молекулярных комплексов, составляющих этоксигруппы, частоты колебаний трех из них монотонно увеличиваются также с различной скоростью.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность доктору И.Ю. Дорошенко за интерес к работе, полезное обсуждение экспериментальных результатов и ценные замечания по их интерпретации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Carbyne and Carbynoid Structures* / Ed. Heimann R.B. et al. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999.
2. *Luo W., Windl W.* // Carbon. 2009. V. 47. P. 367. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.10.017>
3. *Беленков Е.А., Шахова И.В.* // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. Вып. 11. С. 2265.
4. *Freitas A., Azevedo S., Kaschny J.R.* // Physica E. 2016. V. 84. P. 444. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.07.018>
5. *Buntov E.A., Zatsepin A.F., Guseva M.B., Ponosov Yu.S.* // Carbon. 2017. V. 117. P. 271. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.010>
6. *Kang C.-S., Fujisawa K., Ko Y.-I. et al.* // Carbon. 2016. V. 107. P. 217. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.05.069>
7. *Andrade N.F., Vasconcelos T.L., Gouvea C.P. et al.* // Carbon. 2015. V. 90. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.04.001>
8. *Ковригин Д.А., Никитенкова С.П.* // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. Вып. 3. С. 595.
9. *Ravagnan L., Siviero F., Lenardi C. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. P. 285506. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.285506>
10. *Le Moel A., Duraud J.P., Balanzat E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1986. V. 18. Iss. 1–6. P. 59. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(86\)80012-X](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(86)80012-X)
11. *Duca M.D., Plosceanu C.L., Pop T.* // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 67. Iss. 13. P. 2125. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980328\)67:13<2125::AID-APP2>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980328)67:13<2125::AID-APP2>3.0.CO;2-G)
12. *Pesin L.A., Morilova V.M., Zhrebtsov D.A., Evsyukov S.E.* // Polym. Degrad. Stab. 2013. V. 98. Iss. 2. P. 666. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.11.007>
13. *Кувшинов А.М., Чеботарев С.С., Песин Л.А. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 2. С. 45.
14. *Chebotaryov S.S., Volegov A.A., Pesin L.A. et al.* // Physica E. 2007. V. 36. Iss. 2. P. 184. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2006.10.011>
15. *Chebotaryov S.S., Baitinger E.M., Volegov A.A. et al.* // Rad. Phys. Chem. 2006. V. 75. Iss. 11. P. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2005.12.051>
16. *Brzhezinskaya M.M., Morilova V.M., Baitinger E.M. et al.* // Polym. Degrad. Stab. 2014. V. 99. P. 176. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.11.009>
17. *Ross G.J., Watts J.F., Hill M.P., Morrissey P.* // Polymer. 2000. V. 41. P. 1685. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00328-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00328-1)
18. *Живулин В.Е., Москвина Н.А., Грибов И.В. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 9. С. 38.
19. *Живулин В.Е., Чернов В.М., Осипов А.А. и др.* // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. Вып. 7. С. 1387.
20. *Живулин В.Е., Песин Л.А., Иванов Д.В.* // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. Вып. 1. С. 87.
21. *Pesin L.A., Baitinger E.M., Kudryavtsev Yu.P., Evsyukov S.E.* // Appl. Phys. A. 1998. V. 66. Iss. 4. № 4. P. 469. <https://doi.org/10.1007/s003390050697>
22. *Песин Л.А., Чеботарев С.С., Кувшинов А.М. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 3. С. 37.
23. *Zhivulin V.E., Pesin L.A., Belenkov E.A. et al.* // Polym. Degrad. Stab. 2020. V. 172. 109059. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109059>
24. *Wojdyr M.* // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. Iss. 5. P. 1126. <https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>
25. *Pogorelov V., Bulavin L., Doroshenko I. et al.* // J. Mol. Struct. 2004. V. 708. P. 61. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.03.003>
26. *Pogorelov V., Yevglevsky A., Doroshenko I. et al.* // Superlattice Microst. 2008. V. 44. P. 571. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2008.01.014>
27. *Fukuie C., Ameno K., Ameno S. et al.* // Igaku No Ayumi. 1998. V. 143. Iss. 7. P. 657.
28. *Kuo T.L., Lin D.L., Liu R.H. et al.* // Forensic Sci. Int. 2001. V. 121. Iss. 1–2. P. 134. [https://doi.org/10.1016/S0379-0738\(01\)00463-7](https://doi.org/10.1016/S0379-0738(01)00463-7)

Changes in the Shape of the CH Absorption Band in the IR Spectra of the Chemically Dehydrofluorinated Poly(Vinylidene Fluoride) Film during Aging

V. E. Zhivulin^{1,2}, N. A. Zlobina¹, S. E. Evsyukov³, L. A. Pesin^{1,*}

¹South Ural State Humanitarian Pedagogical University, Chelyabinsk, 454080 Russia

²South Ural State University (national research university), Chelyabinsk, 454080 Russia

³Evonik Industries AG, Dossenheim, 69221 Germany

*e-mail: pesinla@mail.ru

The stability of atomic structure and physical and chemical properties of new materials is of crucial importance for their practical use. Long-term (more than 5×10^5 min) and regular monitoring of the molecular structure of the poly(vinylidene fluoride) film sample after its chemical dehydrofluorination and rinsing with ethanol has been performed by IR spectroscopy technique. Changes in the absorption spectra of the stretching oscillations of the CH and OH bonds in the wave number range $2500\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ are analyzed. The results of the study indicate the initial attachment of ethoxy groups to carbonized fragments of carbon chains and their subsequent detachment, accompanied by the sample oxidation. A feature with a center near $3090\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ is found to be in all spectra, the origin of which cannot be unambiguously identified at present. A previously unknown effect of a monotonous, but different-rate decrease in the contribution to the infrared absorption of stretching vibrations of the four molecular complexes of ethoxy groups has been revealed. The oscillation frequencies of three of them monotonously increase also at different rates.

Keywords: poly(vinylidene fluoride), chemical dehydrofluorination, long-term aging, IR spectroscopy, ethoxy groups.

УДК 544.653.23

СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ И ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНКИ АЛЮМОСИЛИКАТА НА ПОДЛОЖКЕ

© 2021 г. Е. Н. Грибанов^{а, *}, А. И. Горшков^а, Е. А. Сеницын^{б, с}, Ю. В. Хрипунов^а, Э. Р. Оскотская^а

^аОрловский государственный университет им. И.С. Тургенева, Орел, 302026 Россия

^бОЦ “Сириус”, лаборатория “Нанотехнологии”, Сочи, 354349 Россия

^сОАНО “Школа “Летово”, Москва, 108814 Россия

*e-mail: gribanovEN@gmail.com

Поступила в редакцию 04.02.2020 г.

После доработки 22.05.2020 г.

Принята к публикации 28.05.2020 г.

Показана возможность синтеза пленок алюмосиликатов на поверхности подложки электрохимическим методом. Методами РСМА, ИК- и КР-спектроскопии установлена природа образующихся соединений, сделано предположение об их типологии, близкой к структурным типам алюмосиликатов MFI и FAU. Определено влияние условий синтеза (напряжение, природа электролита) на текстурные параметры пленок: толщину, морфологию и удельную площадь поверхности, а также тип и линейные размеры ее характерных элементов. Предложен химизм протекающих процессов. Полученные данные представляют интерес при исследовании свойств низкоразмерных структур, а также при получении новых функциональных материалов на основе алюмосиликатов, обладающих улучшенным комплексом свойств (каталитических, сорбционных, оптических и т.д.).

Ключевые слова: алюмосиликаты, тонкие пленки, структурно-геометрические характеристики, анодирование.

DOI: 10.31857/S1028096021010076

ВВЕДЕНИЕ

Алюмосиликаты благодаря своей развитой поверхности и высокой стабильности нашли применение в качестве катализаторов и осушителей газов [1–3], при получении композиционных материалов [4], в химическом анализе на стадии разделения и концентрирования аналитов [5–8], при очистке объектов окружающей среды от токсикантов различной природы [9, 10] и т.д. Свойства данного минерала во многом зависят от его текстурных характеристик [3, 11]. Особенность структуры алюмосиликатов связана с наличием в них упорядоченной системы пор, в том числе молекулярного размера. Тем не менее, поры с малым диаметром (<1 нм) затрудняют транспорт более крупных молекул внутрь минерала, что приводит к снижению эффективности использования его поверхности и накладывает ограничения на области практического применения. Одним из способов нивелирования данного эффекта и интенсификации процессов с участием алюмосиликатов является переход от массивного тела к низкоразмерным системам, например, к микро- и нанопленкам, а также организованным на их основе материалам. В тонких пленках алюмосиликатов минимизированы затруднения на проникновение молекул по системе каналов к

активным центрам минерала в его объеме, возможно проявление размерного эффекта и связанные с ним изменения электронной структуры, химических и физических свойств. Известны работы [12–17], направленные на изучение возможности практического использования тонкопленочных материалов на основе алюмосиликатов в качестве высокоэффективных катализаторов, матрицы-носителя наночастиц различной природы и размера, защитных покрытий (в том числе для аэрокосмических сплавов) и микробиоцидных покрытий при изготовлении имплантов, в тонкопленочной хроматографии, а также при создании тест-систем и сенсоров.

Получение микро- и нанометровых пленок алюмосиликатов на подложке проводят следующими способами [18–20]: химическое осаждение из газовой фазы (CVD), золь-гель синтез с дальнейшим нанесением пленкообразующего раствора на подложку погружением (“dip-coating”) или центрифугированием (“spin-coating”), выращивание пленок на предварительно обработанной поверхности подложки. Эффективным и простым в исполнении способом одностадийного получения наноструктур является электрохимический метод. К его достоинствам можно отнести возможность

синтеза соединений с заданной природой и текстурными характеристиками путем варьирования состава электролита, состояния поверхности электродов, напряжения и температуры.

Целью настоящей работы является синтез пленок алюмосиликатов микро- и субмикронной толщины на поверхности подложки, систематическое изучение особенностей их текстурных характеристик в зависимости от величины приложенного напряжения и состава электролита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимическую реакцию проводили в двухэлектродной ячейке в потенциостатическом режиме с разделением анодного и катодного пространства солевым мостиком. Электроды из алюминиевой фольги (марка А99, толщина 100 мкм) были подготовлены согласно методике [21]. В качестве электролита выступали водные растворы силиката натрия (Na_2SiO_3) и гидроксида натрия (NaOH) различной концентрации. Для контроля напряжения и силы тока в системе использовали источник постоянного тока GPS 73303 и мультиметр АРРА 208. Эксперименты проводили при температуре окружающей среды $20 \pm 1^\circ\text{C}$. После получения пленки промывали дистиллированной водой и сушили в течение 120 минут при температуре $105 \pm 1^\circ\text{C}$.

Элементный состав образцов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), при этом использовалась энергодиспер-

сионная рентгеновская приставка INCA Energy-250 к электронному микроскопу JSM-6380LV. ИК-спектры регистрировали в области $4000\text{--}450\text{ см}^{-1}$ (ИК-фурье спектрометр ФСМ 2202) таблетированием с KBr. Спектры комбинационного рассеивания регистрировали с помощью спектрометра ИнСпектр R532+ в диапазоне $1000\text{--}140\text{ см}^{-1}$. Морфологию поверхности подложки изучали методами металлографии (микроскоп Альтами MET 1M) и атомно-силовой микроскопии (NanoEducator II, NT-MDT) в полуконтактном режиме сканирования с использованием кантилеверов серии Etalon HA_NC/W2C и радиусом острия иглы $\sim 10\text{ нм}$. Толщину определяли толщиномером Horstek TC 515, обеспечивающим разрешающую способность 100 нм и точность измерения $\pm 5\%$. Определение удельной площади поверхности проводили методом адсорбции метиленового синего [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было обнаружено, что при электролизе водных растворов Na_2SiO_3 и NaOH при постоянном напряжении в интервале от 8 до 30 В на поверхности подложки происходит формирование механически прочной пленки. Для каждого исследуемого образца пленки были получены РСМА-спектры его различных микроучастков (исследовали поверхностный и приповерхностный слой), где были обнаружены только Si, Al, O, Na (рис. 1). Картирование микроучастков изучаемых пленок

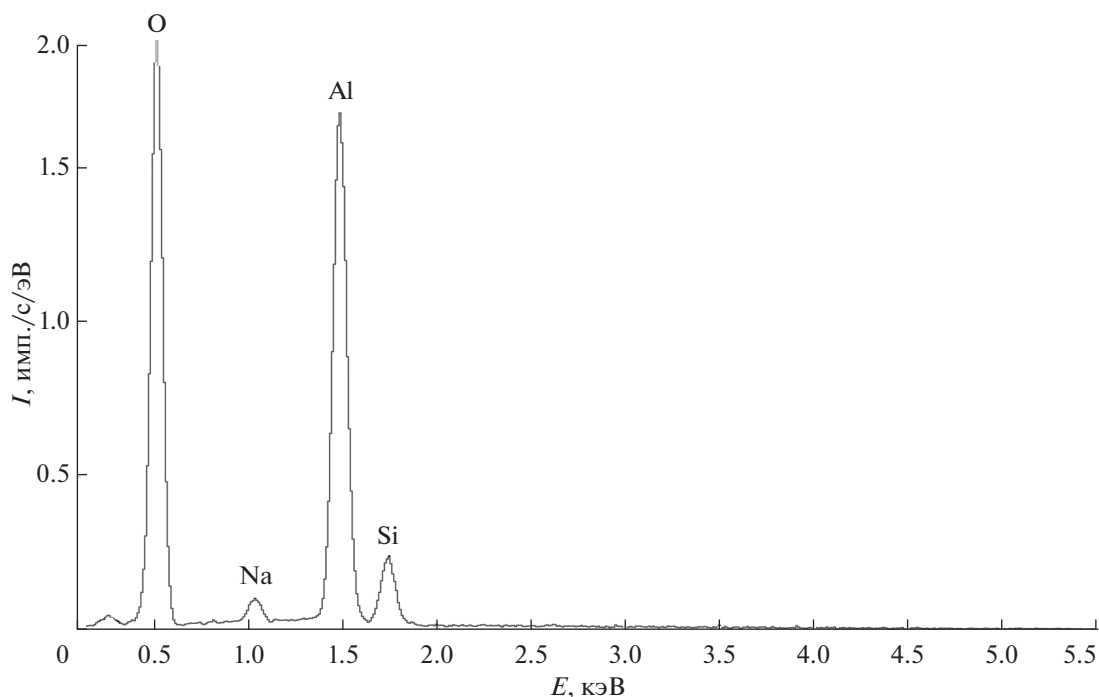


Рис. 1. Типичный РСМА-спектр пленки.

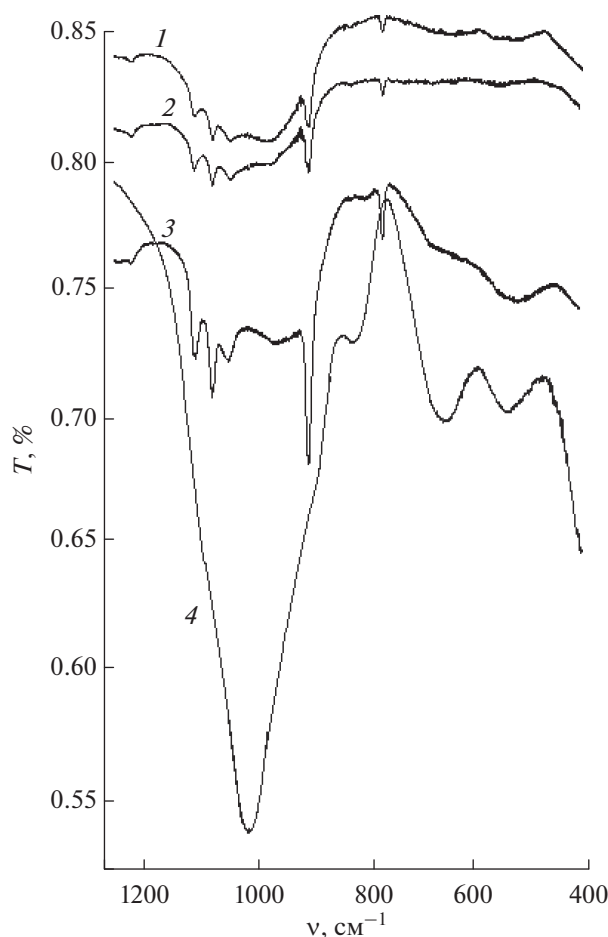


Рис. 2. ИК-спектр пленки, полученной электролизом при различном напряжении: 1 – 16, 2 – 26, 3 – 30, 4 – 8 В. Концентрации компонентов водного раствора электролита составляли: $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ M}$, $[\text{Na}_2\text{SiO}_3] = 0.5 \text{ M}$.

показало, что все образцы однородны по распределению данных элементов.

О природе образующегося покрытия судили, сравнивая полосы поглощения его ИК- и КР-спектров с характеристическими полосами поглощения алюмосиликатов.

В ИК-спектрах пленок (рис. 2) присутствуют интенсивные полосы поглощения в области частот $900\text{--}1250 \text{ cm}^{-1}$ и $400\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$, которые можно отнести к колебаниям внутри тетраэдров $[(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4]$ -каркаса. На положение этих полос влияет отношение Si/Al в минерале. Поглощение колебаний мостиковых связей $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Si}(\text{Al})$ представлено полосами с максимумами при $1163, 1130, 1092 \text{ cm}^{-1}$. Появление полос поглощения в области 953 cm^{-1} можно интерпретировать валентными колебаниями немостиковых $\text{Si}\text{--}\text{O}$ -связей. В данных алюмосиликатных системах полосы 940 и 913 cm^{-1} объясняются проявлением деформационных колебаний немостиковой связи $\text{Al}\text{--}\text{O}(\text{--}\text{H})$. Полоса поглоще-

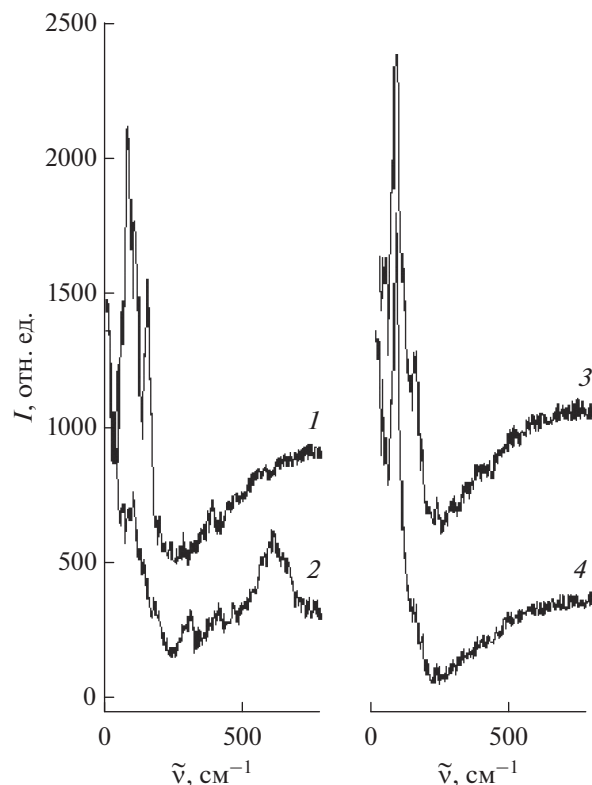


Рис. 3. КР-спектр пленки, полученной электролизом при различном напряжении: 1 – 8, 2 – 16, 3 – 26, 4 – 30 В. Концентрации компонентов водного раствора электролита составляли: $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ M}$, $[\text{Na}_2\text{SiO}_3] = 0.5 \text{ M}$.

ния при 872 cm^{-1} может быть отнесена к колебаниям OH -групп, принадлежащих $\text{Si}\text{--}\text{OH}$ или $\text{Si}\text{--}\text{O}(\text{H})\text{--}\text{Al}$. К различного рода колебаниям $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Al}$, $\text{O}\text{--}\text{Si}\text{--}\text{O}$, $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{H}$ групп относятся полосы поглощения при $705, 580$ и 452 cm^{-1} . Полоса поглощения в области $560\text{--}580 \text{ cm}^{-1}$, относящаяся к колебаниям по внешним связям тетраэдров $[\text{AlO}_4]^{5-}$ и $[\text{SiO}_4]^{4-}$ каркаса, обусловлена присутствием сдвоенных четырех, пяти и шестичленных колец в структуре. Чувствительным методом изучения каркасной структуры алюмосиликатов является КР-спектроскопия. КР-спектры пленок (рис. 3) содержат полосы поглощения в области $140\text{--}270 \text{ cm}^{-1}$, что характерно для алюмосиликатов с шести- и более членными циклами. На основании приведенных данных можно сделать предположение о типе образующихся алюмосиликатов, близком к структуре MFI и FAU.

Интенсивность гетерогенных процессов зависит от состояния поверхности раздела фаз. Важным параметром пленок алюмосиликатов является размер структурных образований (кристаллитов), формирующих их поверхность. С уменьшением размера кристаллита увеличивается удельная площадь поверхности и избыточная свободная энергия, что

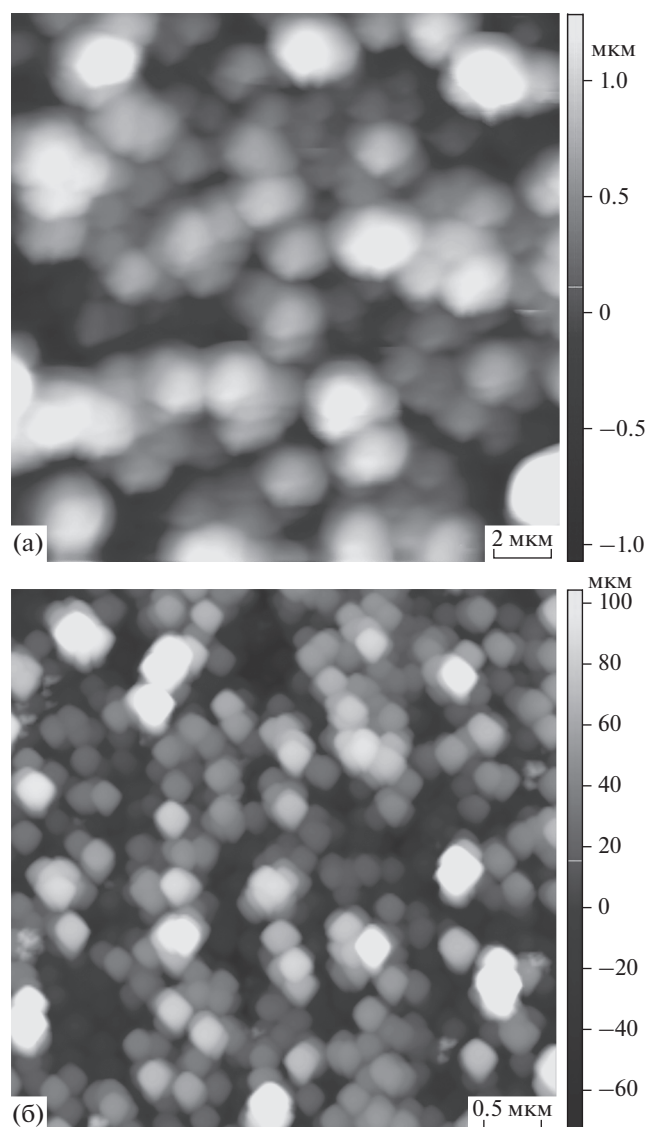


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности пленок алюмосиликата, полученных электролизом при различном напряжении: а – 8 В, размер изображения $20 \times 20 \times 2.2$ мкм; б – 30 В, размер изображения $4 \times 4 \times 0.2$ мкм. Концентрации компонентов водного раствора электролита составляли: $[\text{NaOH}] = 0.05$ М, $[\text{Na}_2\text{SiO}_3] = 0.5$ М.

приводит к росту химической активности системы. Типичные АСМ-изображения поверхности подложки после формирования на ней слоя алюмосиликата представлены на рис. 4. Характерными элементами поверхности являются объемные фигуры: глобулы или параллелепипеды, образующие единый каркас из пор, выступающих в качестве транспортных каналов при протекании гетерогенных процессов.

Пленки, полученные при напряжении 8 В, имеют глобулярную структуру, при этом диаметр глобул колеблется от 500 нм до 2.5 мкм. Наблюда-

емый перепад высот равен $\sim 3\text{--}5$ мкм, а средняя арифметическая шероховатость профиля R_a , отражающая неровность поверхности, составляет $\sim 270\text{--}310$ нм. В качестве структурных элементов пленок, полученных при напряжениях 16, 26 и 30 В, выступают параллелепипеды. Для пленок, полученных при большем напряжении, перепад высот не превышает 100–200 нм при значении $R_a \sim 10\text{--}50$ нм. При напряжении 30 В преобладают объемные фигуры, близкие к кубической форме параллелепипеды с углами $\sim 90^\circ\text{--}4^\circ$ (рис. 5а, 5в), при напряжении 16 В преобладают наклонные параллелепипеды с углами $105^\circ\text{--}120^\circ$ и $60^\circ\text{--}75^\circ$ (рис. 5б). При 26 В присутствуют параллелепипеды как первого, так и второго типа. Длина граней в данных структурных элементах поверхности колеблется в пределах 150–250 нм. Толщина алюмосиликатного покрытия на подложке колеблется в интервале от ~ 1.0 до ~ 18.5 мкм, а его удельная площадь поверхности по данным сорбции метиленового синего от ~ 250 до ~ 650 м²/г в зависимости от условий синтеза. Текстуры пленок в зависимости от условий их получения систематизированы в табл. 1. Из нее следует, что увеличение напряжения в системе приводит к повышению удельной площади поверхности и уменьшению толщины пленки. Увеличение концентрации NaOH в системе приводит к росту ее толщины.

Скорость роста пленки определяется ее ионной проводимостью. График зависимости плотности тока в системе от времени электролиза при постоянном напряжении – $j(t)$, представлен на рис. 6 и соответствует типичному виду при образовании самоорганизованных наноструктурированных оксидных пленок. В начальный момент времени формирования пленки потенциостатический режим является условным, так как перераспределение напряжения между катодом и анодом контролируется ростом высокоомного слоя алюмосиликата. Часть анодного потенциала приходится на электролит и слой пленки, другая часть – на электрохимическую реакцию и образование кислорода и водорода. Пульсации протекающего в цепи тока, связанные с образованием и всплытием пузырьков газа, отражают зависимости $j(t)$, на начальном этапе процесса (рис. 7). После прекращения пульсаций наблюдается резкое падение плотности тока, проходящее через минимум, затем j увеличивается до максимального значения и далее уменьшается по экспоненциальному закону (рис. 6). Медленное уменьшение плотности тока связано с ограниченной диффузией ионов электролита в каналах формирующейся пористой пленки алюмосиликата.

Можно предположить следующий химизм формирования пленки. Травление алюминиевой

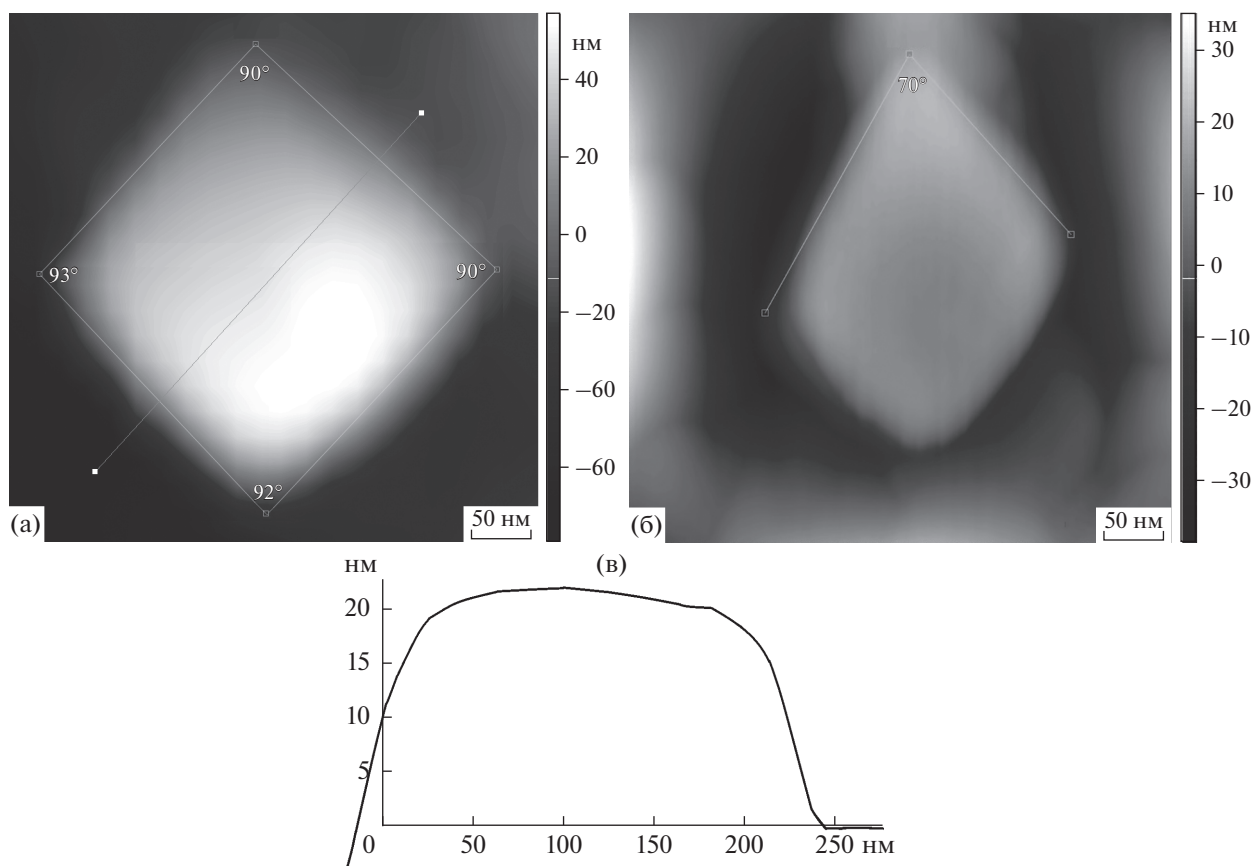
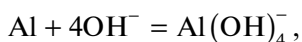


Рис. 5. АСМ-изображения параллелепипедов (размер изображения $450 \times 450 \times 90$ нм), полученных при различном напряжении протекания электролиза: а – 26 В, б – 16 В; концентрации компонентов водного раствора электролита составляли: $[\text{NaOH}] = 0.05$ М, $[\text{Na}_2\text{SiO}_3] = 0.5$ М; в – профиль сечения поверхности.

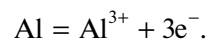
подложки в водных растворах NaOH приводит к образованию ионов AlO_2^- и $\text{Al}(\text{OH})_4^-$:



Происходит образование ямок травления, концентрация которых возрастает с увеличением приложенного напряжения и концентрации NaOH. Типичный вид поверхности алюминиевого электрода после его электрохимического травления в

водном растворе NaOH при разном напряжении в течение одинакового времени, полученный методом металлографической микроскопии, приведен на рис. 8.

Одновременно в результате анодного растворения алюминия происходит высвобождение катионов металла в электролит:



Здесь они могут вступить в реакцию с гидроксид- или силикат- ионами:

Таблица 1. Параметры синтезированных пленок и условия их получения

U, В	[NaOH] = 0.05 М			[NaOH] = 0.10 М		
	Толщина, мкм	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$R_a, \text{нм}$	Толщина, мкм	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$R_a, \text{нм}$
8	12.3 ± 0.4	246.9	281	18.5 ± 0.5	259.4	273
16	7.4 ± 0.3	290.3	18	9.6 ± 0.5	349.8	22
26	2.1 ± 0.6	585.2	16	2.1 ± 0.1	508.6	8
30	0.9 ± 0.4	648.3	55	1.0 ± 0.3	631.8	13

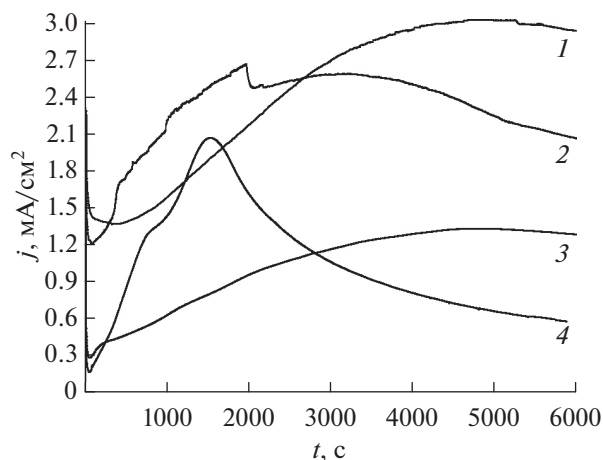


Рис. 6. Вид кривых анодирования при различном напряжении протекания электролиза: 1 – 26, 2 – 30, 3 – 16, 4 – 8 В. Концентрации компонентов водного раствора электролита составляли: [NaOH] = 0.1 М, [Na₂SiO₃] = 0.5 М.

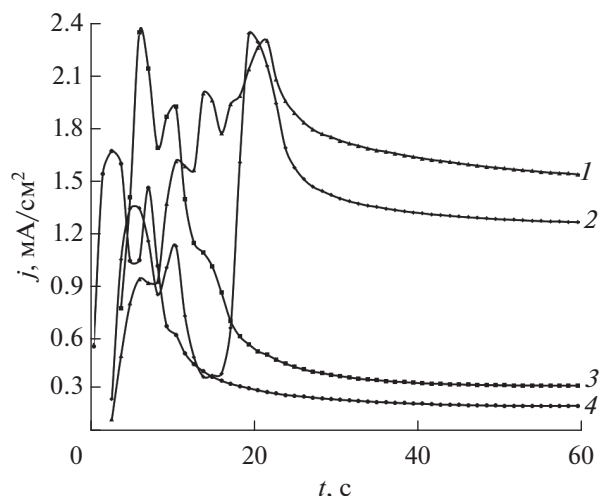
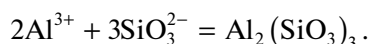
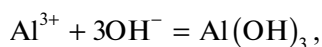
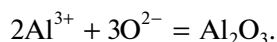
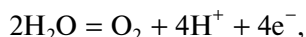


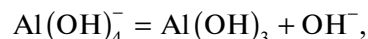
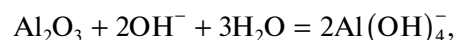
Рис. 7. Вид кривых анодирования в начальный этап электролиза при различном напряжении: 1 – 30, 2 – 26, 3 – 16, 4 – 8 В. Концентрации компонентов водного раствора электролита составляли: [NaOH] = 0.1 М, [Na₂SiO₃] = 0.5 М.



В результате окисления воды происходит выделение кислорода, который ионизируется с образованием анионов O^{2-} , мигрирующих к аноду, реагируя с катионами алюминия с образованием оксида алюминия:



Одновременно протекает реакция растворения оксида алюминия:



В катодном цикле происходит осаждение металла и выделение водорода:

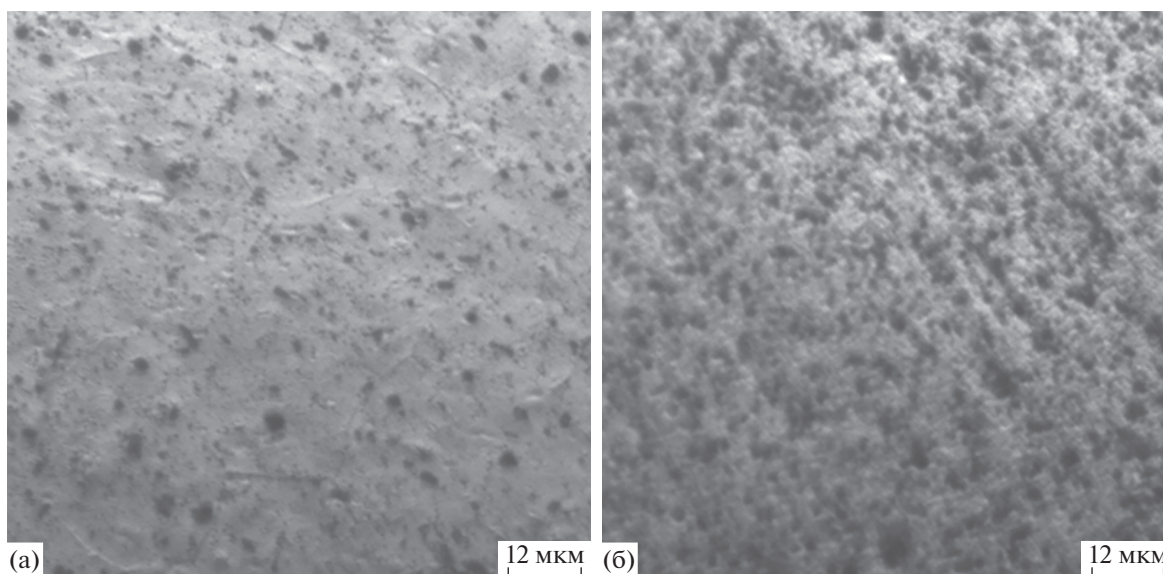
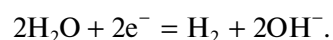
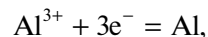


Рис. 8. Металлографическое изображение поверхности анода после травления в водном растворе 0.1 М-NaOH при 8 В (а) и 26 В (б) в течение 60 мин.

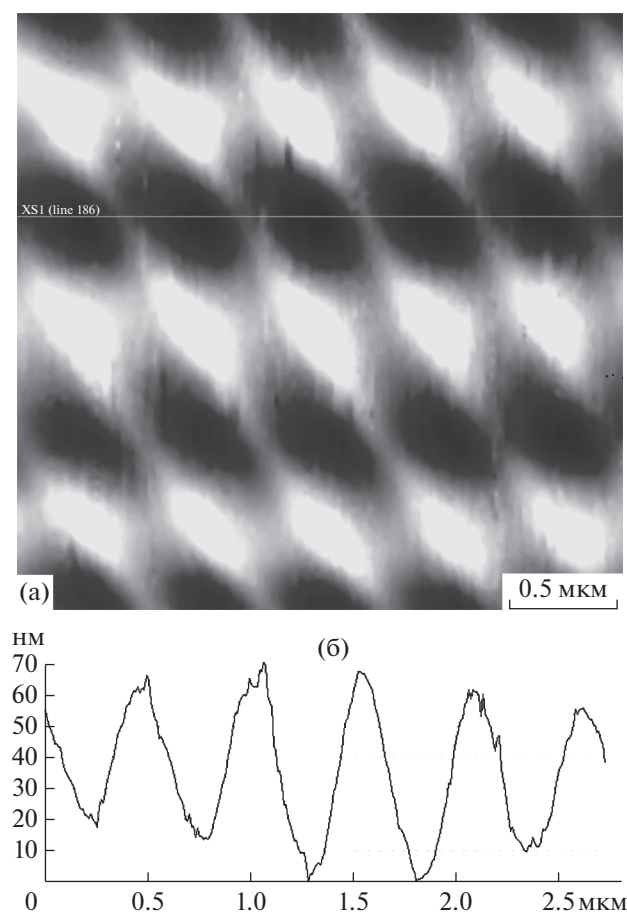


Рис. 9. АСМ-изображение (контактная мода, фазовый контраст) поверхности анода под плёнкой алюмосиликата, полученной электролизом при напряжении 26 В и концентрации компонентов водного раствора электролита: $[\text{NaOH}] = 0.1 \text{ М}$, $[\text{Na}_2\text{SiO}_3] = 0.5 \text{ М}$, размер изображения $3 \times 3 \times 0.07 \text{ мкм}$ (а); профиль сечения поверхности (б).

Таким образом, на поверхности анода формируется Al_2O_3 , выступающий в качестве основания для роста слоя алюмосиликатов. Данное предположение доказывает морфология поверхности подложки после механического снятия с нее пленки алюмосиликата (рис. 9а). Она представляет собой типичный вид пленки анодированного алюминия [24]: упорядоченная периодическая структура с узким распределением пор по размерам. При этом диаметр пор (рис. 9б) совпадает с максимальным размером диагонали параллелепипеда алюмосиликата. Следовательно, одновременно с ростом ячеек оксидного слоя Al_2O_3 происходят процессы, связанные с нуклеацией алюмосиликатов в приэлектродном пространстве, обусловленные наличием в нем алюминатов и силикатов [25, 26]. Можно предположить многослойную структуру пленок, в которой содержание фазы алюмосиликата возрастает от поверхности подложки к ее наружной части.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен и реализован способ электрохимического получения тонких пористых пленок алюмосиликатов микро- и субмикротолщины на алюминиевой подложке в силикатно-щелочном водном растворе. На основе данных РСМА, ИК- и КР-спектроскопии установлена природа образующихся соединений, сделано предположение об их типологии, близкой к структурным типам алюмосиликатов MF1 и FAU. Систематически изучено влияние напряжения электролиза в интервале 8–30 В и природы электролита на текстурные характеристики пленок. Установлено, что их толщина колеблется в интервале от ~1.0 до ~18.5 мкм, а удельная площадь поверхности от ~250 до ~650 м²/г в зависимости от условий синтеза. Методом атомно-силовой микроскопии изучена морфология поверхности пленок: аморфная глобулярная структура при напряжении 8 В и кристаллическая при большем напряжении. Предложен механизм формирования алюмосиликатного покрытия, заключающийся в формировании на поверхности анода ячеек Al_2O_3 , выступающих в качестве основания для роста слоя алюмосиликатов. Полученные пленки отличаются достаточной механической прочностью и представляют интерес при создании новых функциональных материалов, обладающих улучшенным комплексом свойств (каталитических, сорбционных, оптических и т.д.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Feng-Shou Xiao, Xiangju Meng. Zeolites in Sustainable Chemistry: Synthesis, Characterization and Catalytic Applications.* Berlin: Springer, 2016. 485 p.
2. *Доморощина Е.Н., Кравченко Г.В., Кузьмичева Г.М., Чумаков Р.Г. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2019. № 2. С. 56.
3. *Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах.* Т. 1. М.: Мир, 1980. 506 с.
4. *Lopes A.C., Martins P., Lanceros-Mendes S. // Prog. Surf. Sci.* 2014. V. 89. P. 239. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2014.08.002>
5. *Poniedzialek K., Bielicka-Daszkiwicz K., Sandomierski M., Voelkel A. // Anal. Lett.* 2017. V. 51. № 13. P. 2026. <https://doi.org/10.1080/00032719.2017.1407329>
6. *Jamshidi R., Afzali Z., Afzali K. // Asian J. Chem.* 2009. V. 21. № 5. P. 3381. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>
7. *Oskotskaya E.R., Gribanov E.N. // XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. V. 4: Abstracts.* Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016. P. 366.
8. *Оскотская Э.Р., Грибанов Е.Н., Саунина И.В. // Журн. аналит. химии.* 2017. Т. 72. № 2. С. 170.
9. *Huai-Te Shu, Danyun Li, Alfred A. Scala, Hua Ma Yi. // Sep. Purif. Technol.* 1997. V. 11. № 1. P. 27.

10. Crini G., Lichtfouse E. Green Adsorbents for Pollutant Removal: Fundamentals and Design. Switzerland: Springer International Publishing, 2018. 399 p.
11. Ruren Xu, Wenqin Pang, Jihong Yu and etc. Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure. Singapore: John Wiley & Sons (Asia), 2007. 679 p.
12. Lew C.M., Cai R., Yan Y. // Accounts Chem. Res. 2010. V. 43. № 2. P. 210.
<https://doi.org/10.1021/ar900146w>
13. Tiwari S.K., Mishra T., Gunjan M.K., Bhattacharyya A.S., Singh T.B., Singh R. // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 201. P. 7582.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.02.026>
14. Binions R., Davies H., Afonja A. et al. // J. Electrochem. Soc. 2009. V. 156. P. 46.
15. Vilaseca M., Coronas J., Cirera A. et al. // Catal. Today. 2003. V. 82. P. 179.
16. Hugon O., Sauvan M., Benech P. et al. // Sens. Actuat. B-Chem. 2000. V. 67. P. 235.
17. Hauck H., Schulz M. // Chromatographia. V. 57. 2003. P. 331.
18. Vernal N. Richards, Jason K. Vohs, Bradley D. Fahlman // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. № 7. P. 1973.
19. Adameczyk A. // Mat. Sci. 2015. V. 33 № 4. P. 732.
<https://doi.org/10.1515/msp-2015-0109>
20. Gutmann E., Levin A., Pommrich I. et al. // Cryst. Res. Technol. 2005. V. 40. № 1–2. P. 114.
<https://doi.org/10.1002/crat.200410314>
21. Jinsub Choi. Fabrication of monodomain porous alumina using nanoimprint lithography and its applications: Dissertation...Doktor-Ingenieur. 2004. 103 p.
22. Jacobs P., Derouane E., Weitkamp J. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1981. № 12. P. 591.
23. Yi Yu, Guang Xiong, Can Li et al. // Micropor. Mesopor. Mater. 2001. V. 46. № 1. P. 23.
24. Росляков И.В., Куратова Н.С., Кошкодаев Д.С., Хертида Мерино Д., Лукашин А.В., Напольский К.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 2. С. 39.
25. Almjasheva O.V., Gusarov V.V. // Nanosyst.-Phys. Chem. Math. 2014. V. 5. № 3. P. 405.
26. Valtchev V., Mintova S., Tsapatsis M. Ordered Porous Solids. France: Elsevier Science, 2008. 800 p.

Synthesis, Features of Morphology and Formation of Aluminosilicate Film on a Substrate

E. N. Gribanov^{1,*}, A. I. Gorshkov¹, E. A. Sinitsyn^{2,3}, Yu. V. Khripunov¹, E. R. Oskotskaya¹

¹Orel State University named after I.S. Turgenev, Orel, 302026 Russia

²Sirius, laboratory of nanotechnology, Sochi, 354349 Russia

³Letovo School, Moscow, 108814 Russia

*e-mail: gribanovEN@gmail.com

The possibility of aluminosilicate film synthesis on the surface of a substrate by the electrochemical method is shown. Assumptions about the nature of the resulting compounds were based on energy dispersive X-ray, IR, and Raman spectroscopy. The most likely we believe the aluminosilicate structure to be of type MFI and FAU. The influence of synthesis conditions (voltage, nature of the electrolyte) on the texture parameters of the films: thickness, morphology and specific surface area, as well as the type and linear dimensions of its characteristic elements is shown. Chemical nature of the ongoing processes is proposed. The obtained data are of the interest in the study of the properties of low-dimensional structures, as well as in the production of new functional materials based on aluminosilicates with an improved complex of properties (catalytic, sorption, optical, etc.).

Keywords: aluminosilicates, thin films, structural and geometric characteristics, anodizing.

УДК 539.2:543.421/.424:543.422.3-76:543.426:54-162.2:544.2:54-14/-16:548.3/5:548.73

РОСТ ИЗ ПАРА КРИСТАЛЛОВ *n*-СЕКСИФЕНИЛА И ЕГО ТРИМЕТИЛСИЛИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО

© 2021 г. В. А. Постников^{а, *}, А. А. Кулишов^а, О. В. Борщев^б, Е. А. Свидченко^б, Н. М. Сурин^б

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

^бИнститут синтетических полимерных материалов РАН, Москва, 117393 Россия

*e-mail: postva@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.01.2020 г.

После доработки 03.03.2020 г.

Принята к публикации 10.03.2020 г.

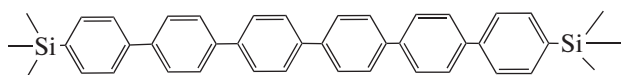
Крупные монокристаллические пленки *n*-сексифенила и его производного с концевыми триметилсилильными заместителями выращены в условиях парового физического транспорта. Структура монокристаллических пленок исследована методом рентгеновской дифракции. В сравнении с кристаллической структурой *n*-сексифенила в кристаллах триметилсилильного производного молекулярные π -системы значительно сдвинуты друг относительно друга внутри слоев (001) с “паркетно-елочным” типом упаковки. Получены и проанализированы спектры оптического поглощения и фотолюминесценции исследуемых веществ в растворах тетрагидрофурана. Установлено, что наличие концевых заместителей $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ в составе молекулы вызывает легкий батохромный сдвиг спектров поглощения и фотолюминесценции растворов.

Ключевые слова: *n*-сексифенил, рост органических кристаллов, рентгеноструктурный анализ, паровой физический транспорт, спектроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096021010131

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы линейных олигофенилов *nP* перспективны для разработки оптоэлектронных устройств, излучающих в синем диапазоне спектра света с высокой внешней квантовой эффективностью [1–5]. При выращивании кристаллов из растворов решающим фактором выступает растворимость олигомера в условиях роста. Однако по мере увеличения длины сопряжения *n* молекулы растворимость линейных олигофенилов снижается экспоненциально [6, 7]. Наличие разветвленных концевых заместителей в структуре сопряженного ядра молекулы может значительно повысить растворимость и тем самым улучшить характеристики роста из растворов [8–11]. Другой путь для получения монокристаллических образцов плохо растворимых кристаллов сопряженных олигомеров – это выращивание в условиях парового физического транспорта [4, 12]. В настоящей работе представлены результаты выращивания методом парового физического транспорта кристаллов *n*-сексифенила (*6P*) и его производного с концевыми триметилсилильными заместителями – $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (*TMS–6P–TMS*):



В работе также представлены результаты анализа спектров поглощения и фотолюминесценции растворов исследуемых веществ в тетрагидрофуране. Растворимость и рост из растворов кристаллов *TMS–6P–TMS*, а также их спектрально-люминесцентные свойства являются предметом дальнейшего исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые вещества были синтезированы по схемам реакций металлоорганического синтеза в условиях Сузуки (*6P*) и Кумады (*TMS–6P–TMS*) [6, 13].

Рост кристаллов

Выращивание кристаллических пленок *6P* и *TMS–6P–TMS* осуществляли методом парового физического транспорта на установке оригинальной разработки. В качестве инертного газа использовали азот марки 6. Управление потоком инертного газа в ростовой трубе в низкоинтенсивном режиме (0.1 л/ч) осуществляли с помощью контроллера-расходомера РРГ-12 с внешним интерфейсом управления РРГ-К (ООО “Элточприбор”, г. Зеленоград).

Таблица 1. Характеристики роста и структурные данные кристаллических пленок *6P* и *TMS-6P-TMS*

Вещество	M , г/моль	τ , ч	T , °C	L_m , мм	H_m , мкм	d_{001} , Å	l_0 , Å
<i>6P</i>	458.60	144	345	3	18	25.98	26.33 [14]
<i>TMS-6P-TMS</i>	602.97	161	350	5	9	23.20	32.03

Примечание. τ – период роста, T – температура в зоне источника вещества, L_m и H_m – соответственно, максимальная длина и толщина кристаллических пленок в опыте, d_{001} – межплоскостное расстояние, l_0 – длина молекулы, M – молярная масса соединения.

Оптическая и лазерная конфокальная микроскопия

Морфологию кристаллических пленок и их толщину изучали с помощью лазерного сканирующего конфокального микроскопа Olympus LEXT OLS 3100.

Рентгеновская дифракция

Дифракционные исследования монокристаллических пленок проведены на рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония), излучение $\text{CuK}\alpha$ (Ni-фильтр), $\lambda = 1.54178$ Å. Скорость записи 2 град/мин.

Спектры поглощения и фотолюминесценции

Спектры поглощения и фотолюминесценции растворов *6P* и *TMS-6P-TMS* в тетрагидрофуране (ТГФ) измерены в кварцевых кюветах на спектрофотометре UV2500 (SHIMADZU, Япония) и сканирующем спектрофлуориметре АЛС-01М (Россия, ИСПМ РАН). При измерении квантового выхода в качестве эталонов использовали *n*-терфенил и РОРОР.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рост кристаллов

Сведения о росте кристаллических пленок исследуемых веществ приведены в табл. 1. В приблизительно одинаковых условиях роста кристаллы *TMS-6P-TMS* в длину разрастаются не-

сколько быстрее, но с меньшей толщиной, чем кристаллы *6P*. Крупные кристаллические пленки исследуемых веществ имеют тенденцию к закручиванию (рис. 1а). На рис. 1б и 1в представлены оптические микроизображения кристаллических пленок *6P* и *TMS-6P-TMS* соответственно. Тонкие пленки с гладкой поверхностью легко ламинируются на стеклянные или полимерные подложки за счет электростатического взаимодействия (рис. 1б). У основной массы крупных кристаллических пленок на поверхности наблюдается скопление макроступеней роста (рис. 1в).

Рентгеноструктурный анализ

На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы крупных кристаллических пленок. Гало на дифрактограмме кристаллической пленки *6P* (рис. 2а) – результат отражения части излучения от поверхности кварцевой подложки. Дифрактограммы представляют собой набор узких пиков, расположенных вдоль горизонтальной оси кратно углам $2\theta_1 \approx 3.40^\circ$ для *6P* и $2\theta_2 = 3.81^\circ$ для *TMS-6P-TMS*. Согласно литературным сведениям [14] для *n*-сексифенила положение дифракционных максимумов при углах, кратных $2\theta_1$, соответствует отражению от плоскостей (00 l). Дифракционная картина для *TMS-6P-TMS* (рис. 2б), по всей видимости, также является следствием отражения от плоскостей (00 l). Съемку исследуемых кристаллов вели, начиная с угла 5° , и поэтому первый дифракционный максимум при малых уг-

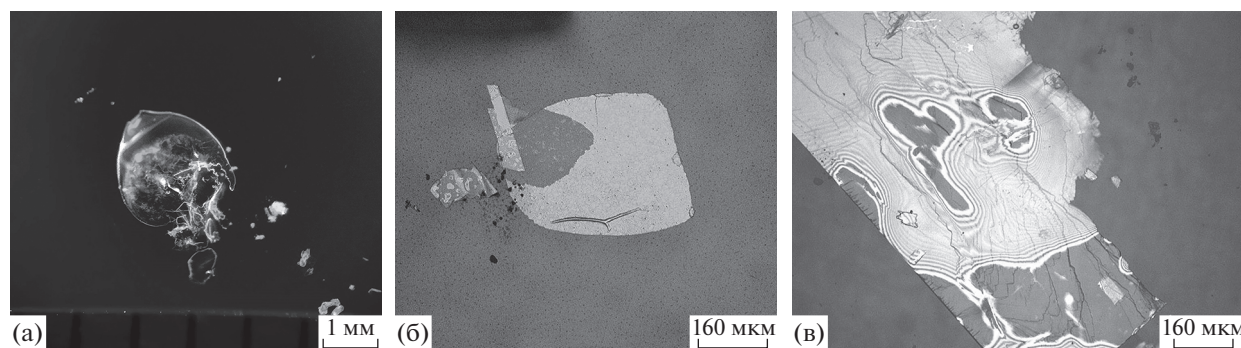


Рис. 1. Кристаллы *6P* под УФ-освещением (а); оптические микроизображения (в отраженных лучах) кристаллических пленок *6P* (б) и *TMS-6P-TMS* (в).

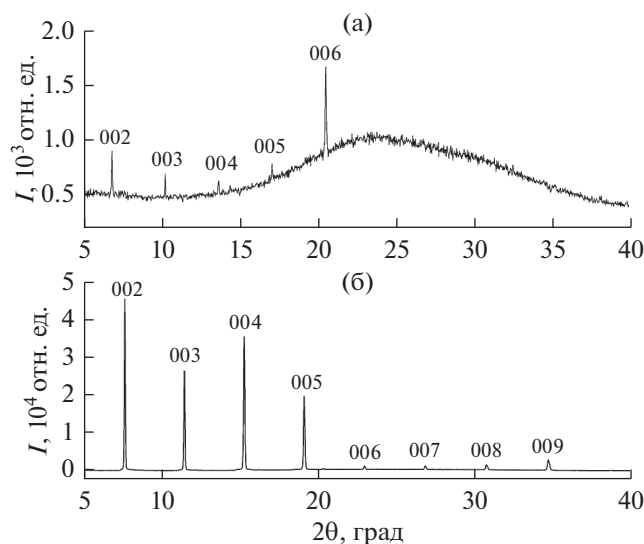


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы монокристаллических пленок *6P* (а) и *TMS-6P-TMS* (б).

лах не зафиксирован. Межплоскостные расстояния d_{001} (толщина мономолекулярного слоя) для кристаллов исследуемых веществ, найденные с помощью уравнения Вульфа–Брэгга, приведены в табл. 1.

По полученным рентгенодифракционным данным можно заключить, что как в структуре *6P*, так и в *TMS-6P-TMS* наблюдается подобный принцип упаковки молекул – в виде стопки эквивалентных мономолекулярных слоев (монослоев), параллельных (001). Согласно [14], в кристалле молекулы *6P* отклонены от нормали к плоскости монослоя (001) на угол $\chi_1 = 17.3^\circ$. Угол наклона молекул *TMS-6P-TMS* относительно плоскости слоя (001) можно приблизительно определить, как $\chi_2 = \arccos(d_{001}/l_0) \approx 44^\circ$, где l_0 – длина молекулы, которую можно оценить, как сумму длины молекулы *6P* с удвоенной суммой проекций длин связей группы $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (табл. 1). Таким образом, внутри монослоя (001) молекулы *TMS-6P-TMS* упакованы штабелями со значительным смещением друг относительно друга взаимодействующих π -систем. Подобная картина наблюдается и в кристаллической структуре триметилсилильного производного *n*-терфенила, у которого при 293 К молекулы наклонены на угол $\chi = 47.5^\circ$ к нормали плоскости слоя (001) [9].

Спектры поглощения и фотолюминесценции

Спектры поглощения и фотолюминесценции растворов *6P* и *TMS-6P-TMS* в ТГФ приведены на рис. 3. Спектральное распределение оптической плотности раствора *6P* в ТГФ соответствует известному из литературы [15]. Максимум в спек-

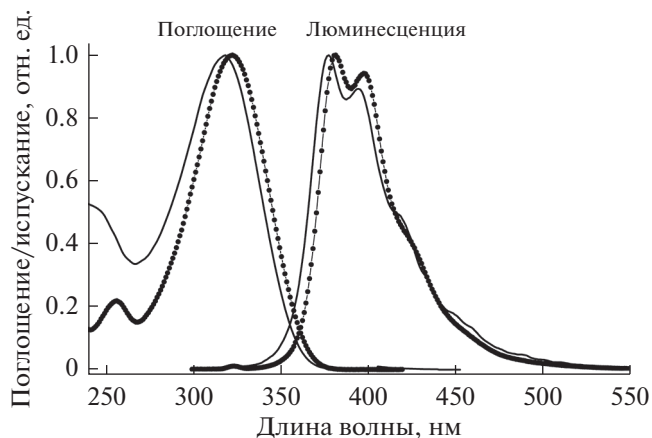


Рис. 3. Нормированные спектры поглощения и люминесценции пленок *6P* (сплошные линии) и *TMS-6P-TMS* (точки) в растворах ТГФ.

тре поглощения раствора *TMS-6P-TMS* в ТГФ смещен по отношению к максимуму в спектре *6P* на 400 см^{-1} в “красную” область (319 нм у *6P* и 323 нм у *TMS-6P-TMS*). Спектры фотолюминесценции, полученные при возбуждении в максимум полосы поглощения, схожи (рис. 3). Спектр раствора *TMS-6P-TMS* смещен на 380 см^{-1} в “красную” область относительно спектра *6P*. В спектрах фотолюминесценции обоих соединений проявляется колебательная структура. Пики расположены при длинах волн 378 и 395 нм в случае *6P* и 382 и 399 нм в случае *TMS-6P-TMS*. Квантовый выход фотолюминесценции исследуемых веществ в ТГФ в пределах погрешности одинаков и составляет $QY_{\text{фл}} = 98 \pm 2\%$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые представлены результаты выращивания кристаллов триметилсилильного производного *n*-сексифенила. В условиях парового физического транспорта кристаллы *6P* и *TMS-6P-TMS* формируются в виде тонких пленок длиной в несколько миллиметров. Согласно рентгенодифракционным экспериментам кристаллическая структура *TMS-6P-TMS* по типу молекулярной упаковки подобна структуре *n*-сексифенила, которую можно охарактеризовать как стопку эквивалентных мономолекулярных слоев, параллельных (001), внутри которых молекулы сложены в “паркетно-елочном” порядке. В сравнении со спектрально-люминесцентными свойствами растворов *6P* в ТГФ наличие концевых заместителей в структуре молекулы *TMS-6P-TMS* незначительно влияет на положение максимумов в спектрах поглощения и фотолюминесценции, а квантовый выход фотолюминесценции исследуе-

мых веществ приблизительно одинаков и близок к 100%.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-32-90145) в части выращивания из пара кристаллов *n*-сексифенила и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части выращивания кристаллов триметилсилильного производного *n*-сексифенила с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН (проект RFMEF162119X0035). Регистрация спектров поглощения и люминесценции проведена при поддержке Минобрнауки РФ с использованием научного оборудования ЦКП "Центр исследования полимеров" ИСПМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stampfl J., Tasch S., Leising G., Scherf U. // *Synthetic Metals*. 1995. V. 71. P. 2125. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)03195-C](https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)03195-C)
2. Nijegorodov N.I., Downey W.S., Danailov M.B. // *Spectrochim. Acta. A*. 2000. V. 56. P. 783. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(99\)00167-5](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(99)00167-5)
3. Cordella F., Quochi F., Saba M. et al. // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P. 2252. <https://doi.org/10.1002/adma.200701041>
4. Yanagi H., Tamura K., Tanaka Y., Sasaki F. // *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2014. V. 5. P. 045013. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/5/4/045013>
5. Yang X., Feng X., Xin J. et al. // *Organic Electronics*. 2019. V. 64. P. 236. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.10.023>
6. Постников В.А., Сорокина Н.И., Алексеева О.А. и др. // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 1. С. 152. <https://doi.org/10.7868/S0023476118010150>
7. Postnikov V.A., Sorokina N.I., Lyasnikova M.S. et al. // *Crystals*. 2020. V. 10. P. 363. <https://doi.org/10.3390/cryst10050363>
8. Postnikov V.A., Odarchenko Y., Iovlev A.V. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. P. 1726. <https://doi.org/10.1021/cg401876a>
9. Постников В.А., Сорокина Н.И., Алексеева О.А. и др. // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 5. С. 801. <https://doi.org/10.1134/S0023476118050247>
10. Постников В.А., Лясникова М.С., Кулишов А.А. и др. // *Журн. физ. химии*. 2019. Т. 93. № 9. С. 1362. <https://doi.org/10.1134/S0044453719090188>
11. Постников В.А., Кулишов А.А., Лясникова М.С. и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2020. № 6. С. 10. <https://doi.org/10.31857/S1028096020060187>
12. Kloc Ch., Simpkins P.G., Siegrist T., Laudise R.A. // *J. Crystal Growth*. 1997. V. 182. P. 416. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(97\)00370-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(97)00370-9)
13. Parashchuk O.D., Mannanov A.A., Konstantinov V.G. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. Iss. 21. P. 1800116. <https://doi.org/10.1002/adfm.201800116>
14. Baker K.N., Fratini A.V., Resch T. et al. // *Polymer*. 1993. V. 34. Iss. 8. P. 1571. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90313-Y](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90313-Y)
15. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии / Пер. с англ. М.: Мир, 1974. 296 с.

Growth of *p*-Sexiphenyl Crystals and Its Trimethylsilyl Derivative from Vapor Phase

V. A. Postnikov^{1,*}, A. A. Kulishov¹, O. V. Borshev², E. A. Svidchenko², N. M. Surin²

¹*Federal Research Center Crystallography and Photonics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia*

²*Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117393 Russia*

*e-mail: postva@yandex.ru

Large single-crystal films of *p*-sexiphenyl and its derivative with terminal trimethylsilyl substituents were grown under physical vapor transport conditions. The structure of single-crystal films was studied by X-ray diffraction. In the crystals of the trimethylsilyl derivative there is a significant shift of molecular π systems relative to each other inside the (001) layers with a "herringbone" packing in comparison with the crystal structure of *p*-sexiphenyl. The optical absorption and photoluminescence spectra of the studied substances in tetrahydrofuran solutions were obtained and analyzed. The presence of $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ terminal substituents in the molecule was found to cause a slight bathochromic shift in the absorption and photoluminescence spectra of solutions.

Keywords: *p*-sexiphenyl, organic crystal growth, X-ray diffraction analysis, physical vapor transport, spectroscopy.

УДК 535-34:53-07

ВРЕМЯРАЗРЕШАЮЩАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ МИКРОСКОПИЯ

© 2021 г. В. В. Лидер*, **

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Москва, 119993 Россия

*e-mail: lider@ns.crys.ras.ru

**e-mail: vallider@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.04.2020 г.

После доработки 22.05.2020 г.

Принята к публикации 25.05.2020 г.

Обзор посвящен времяразрешающей рентгеновской микроскопии, предназначенной для получения изображения исследуемого объекта в реальном пространстве в двух или трех измерениях с использованием элементов фокусирующей оптики. Описаны рентгеновский микроскоп полного поля зрения и сканирующий рентгеновский микроскоп, рассмотрены возможности их использования совместно с методами XANES-спектроскопии и рентгеновской флуоресценции для исследования зависящих от времени процессов, протекающих в конденсированных средах.

Ключевые слова: рентгеновские лучи, рентгеновская оптика, рентгеновская микроскопия, рентгеновская томография, XANES-спектроскопия, рентгеновская флуоресценция, *in situ*, *in operando*.

DOI: 10.31857/S102809602101009X

ВВЕДЕНИЕ

Временное разрешение позволяет выявить динамику и механизмы процессов, происходящих в микромире как неорганических, так и биологических объектов. Все эти процессы происходят в масштабе своего типичного времени: неорганические объекты и органические виды движутся в жидкостях в шкале времени от секунд до микросекунд, структурные изменения, такие как плавление или затвердевание твердого вещества, происходят в наносекундных или пикосекундных временных рамках, диссоциация молекул связана с фемтосекундными диапазонами, и, наконец, аттосекундное разрешение требуется для того, чтобы следить за движением электронов [1].

При описании времяразрешающих экспериментов часто используют термины *in situ* и *in operando*. Латинский термин *in situ* означает “на месте”, т.е. объект исследования (например, аккумулятор) не нужно взламывать для анализа структурных изменений внутри него, что потенциально предоставляет более надежную информацию, чем сценарий *ex situ* (“вне места”). *In operando* означает “во время работы”, так что в идеале аккумулятор контролируют в режиме реального времени. Например, периодическая остановка его работы для медленных измерений и повтор его запуска — это эксперимент *in situ*. Периодическое измерение параметров аккумулятора во время его работы является измерением *in operando* [2].

Сочетание времяразрешающего и нанометрового пространственного разрешения выглядит особенно привлекательным для мониторинга процессов, протекающих в материалах. Таким сочетанием обладают рентгеновская и рентгенофлуоресцентная микроскопия — два взаимодополняющих метода, получивших широкое применение в лабораториях и синхротронных центрах для исследований в различных областях науки и техники: биомедицине, материаловедении, окружающей среде, культурного наследия и так далее [3–6].

Цель настоящего обзора — описание возможностей рентгеновской и рентгенофлуоресцентной микроскопии для исследования зависящих от времени и быстропротекающих процессов в конденсированных средах.

ТИПЫ РЕНТГЕНОВСКИХ МИКРОСКОПОВ: РЕНТГЕНОВСКИЙ МИКРОСКОП ПОЛНОГО ПОЛЯ ЗРЕНИЯ И СКАНИРУЮЩИЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ МИКРОСКОП

Существуют два основных типа трансмиссионных рентгеновских микроскопов: обычные, часто называемые рентгеновскими микроскопами полного поля зрения, и сканирующие [5] (рис. 1). Обычный рентгеновский микроскоп состоит из конденсора и объективной линзы. Она создает в плоскости детектирования увеличенное изображение образца, которое регистрируют с помощью двухкоординатного пиксельного детектора (для

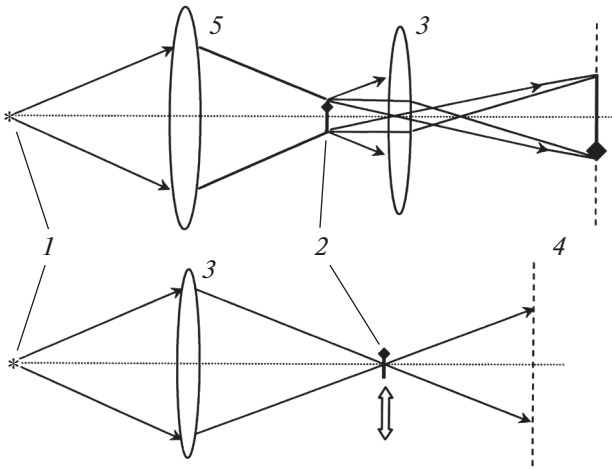


Рис. 1. Оптические схемы обычного (вверху) и сканирующего (внизу) рентгеновских микроскопов: 1 – источник излучения; 2 – исследуемый образец; 3 – объективная линза; 4 – плоскость детектирования; 5 – конденсор.

этой цели, как правило, используют прибор с зарядовой связью (ПЗС) [7–9]). В этом режиме предел пространственного разрешения устанавливается размером пикселя и световой оптикой детектора. В сканирующем микроскопе объективная линза фокусирует пучок рентгеновских лучей в пятно малого размера на образце, который сканируют растром, и интенсивность излучения на выходе из образца для каждой позиции сканирования регистрируют с помощью детектора. Большинство сканирующих рентгеновских микроскопов используют детекторы без пространственного разрешения, которые интегрируют прошедшее через образец излучение [9–12]. В этом случае пространственное разрешение определяется комбинацией размера фокуса и шага сканирования.

История возникновения и совершенствования рентгеновской микроскопии хорошо изложена в обзоре [3]. Заметим, что первые рентгеновские микроскопы использовали в качестве источника синхротронное излучение (СИ). Источники СИ благодаря своим особенностям (яркости, большому энергетическому диапазону, поляризации, временной структуре) являются предпочтительными источниками для большинства существующих сегодня рентгеновских микроскопов. Однако растет интерес к так называемым компактным приборам. Они используют рентгеновское излучение плазмы, генерируемой лазером [13], рентгеновские трубки с вращающимся анодом [14] или микрофокусом [15] и могут являться компактными устройствами, размещаемыми на оптическом столе, делая возможным проведение экспериментов в лабораторных условиях.

При использовании сканирующего микроскопа могут быть получены изображения произволь-

ных размеров в отличие от обычного микроскопа, в котором конденсор, как правило, освещает поле диаметром 10–50 мкм и большие поля изображений, могут быть получены только путем “сшивки” нескольких изображений. Одновременное освещение всех элементов образца открывает возможности для получения изображений с применением однократного интенсивного импульса. Однако для достижения хорошего пространственного разрешения и обеспечения требуемой плотности рентгеновских квантов необходима высокоэффективная нанофокусирующая рентгеновская оптика.

Объективная линза. Зонная пластинка Френеля

Из всех рентгенооптических элементов, основанных на дифракции, зонные пластинки Френеля имеют наивысшее пространственное разрешение, но при формировании с их помощью изображения возникает целый ряд проблем, которые решаются путем создания бесчисленного множества модификаций базовой модели [16]. Зонная пластинка Френеля состоит из серии концентрических круговых зон (рис. 2) с попеременным поглощением и пропусканием. Эффект фокусировки создается интерференцией волн, проходящих через непоглощающие зоны. Так как зонная пластинка – частный вид дифракционной решетки, следует ожидать, что существуют фокусы высших порядков. В каждой пропускающей (или поглощающей) области зонной пластинки существует m зон Френеля, которые приводят к взаимному погашению возмущений, если m – четное число. Поэтому результирующий фокус существует только в том случае, если m нечетно. Таким образом, имеет место бесконечное число положительных и отрицательных фокусов при значениях $m = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$. Кроме того, некоторая часть излучения не дифрагирует, что соответствует $m = 0$.

Описание дифракционных свойств зонных пластинок, их использование в рентгеновских микроскопах дано в [16–19]. Радиусы зон задаются формулой [17]:

$$r_n^2 = mn\lambda f_m + m^2 n^2 \lambda^2 / 4 \approx mn\lambda f_m, \tag{1}$$

где r_n – радиус n -й зоны, λ – длина волны, m – порядок дифракции, f_m – фокусное расстояние:

$$f_m = D\delta r_N / (\lambda m) = D^2 / (4\lambda N m). \tag{2}$$

Здесь δr_N – ширина внешней зоны, D – диаметр пластинки, N – общее число зон. Из формулы (2) следует, что диаметр пластинки зависит от ширины внешней зоны и числа зон:

$$D = 4N\delta r_N. \tag{3}$$

Типичные зонные пластинки имеют диаметр ~120–240 мкм, от 100 до 1000 зон, диаметр центральной заглушки 50–90 мкм, а ширина внешней

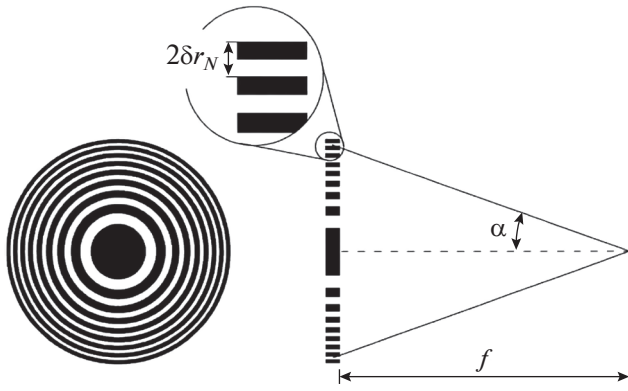


Рис. 2. Схематическое изображение зонной пластинки Френеля: δr_N — ширина внешней зоны; α — максимальный угол дифракции; f — фокусное расстояние.

зоны колеблется от 20 до 50 нм. Зонные пластинки Френеля работают как тонкие линзы, поэтому имеют дифракционный предел для поперечного разрешения d_m , рассчитанный Рэлеем для линзы с числовой апертурой NA :

$$d_m = 0.61\lambda/mNA. \quad (4)$$

Числовая апертура задается максимальным углом дифракции α (рис. 2), который, в свою очередь, задается шириной внешней зоны, длиной волны и дифракционным порядком:

$$NA = \sin \alpha = m\lambda/(2\delta r_N). \quad (5)$$

Из этих выражений следует, что дифракционный предел разрешения напрямую зависит от ширины δr_N внешней зоны N зонной пластинки:

$$d_m = 1.22\delta r_N/m. \quad (6)$$

Таким образом, зонная пластинка с малой шириной внешней зоны может обеспечить хорошее пространственное разрешение. Кроме того, может быть достигнуто в m раз лучшее пространственное разрешение с помощью более высокого порядка дифракции m . Недостатком изображений с использованием высоких дифракционных порядков является увеличение в m^2 раз времени экспозиции, так как эффективность дифракции P обратно пропорциональна m^2 : $P = 1/(m\pi)^2$ [18]. Эффективность зонной пластинки означает долю рентгеновских лучей, падающих на оптический элемент, которые сфокусированы, и получен желаемый дифракционный порядок. Эффективность простой зонной пластинки Френеля в первом дифракционном порядке в идеале равна π^{-2} , или около 10%. Из-за конструктивных особенностей микроскопов (исследуемый образец находится перед объективной пластинкой в обычном микроскопе и за ней в сканирующем) низкая эффективность зонной пластинки приводит к тому, что в отличие от обычного рентгеновского мик-

роскопа образец в сканирующем микроскопе подвергается значительно меньшим радиационным нагрузкам.

Конденсорная оптика

Цель конденсорной оптики — собрать как можно больше квантов и “доставить” их к образцу. Все рентгеновские микроскопы, использующие зонные пластинки Френеля как объективную линзу, нуждаются в конденсоре, который освещает поле объекта полым конусом рентгеновских лучей. Такое освещение, как правило, достигается с помощью заглушки в центральной части зонной пластинки конденсора. Это предотвращает освещение объекта лучами нулевого дифракционного порядка конденсора. Конденсор должен удовлетворять требованиям, касающимся угловой расходимости пучка, направляемого на образец для получения оптимального качества изображения. Можно характеризовать освещенность образца с помощью параметра согласованности, определяемого отношением числовых апертур конденсора NA_c и объектива NA_o : $\sigma = NA_c/NA_o$. Полной согласованности соответствует $\sigma = 0$, а полному отсутствию согласованности $\sigma \geq 1$; при $0 < \sigma < 1$ говорят о частичной согласованности [19]. Авторы [20] пришли к выводу, что для повышения разрешения величина σ должна быть между 0.4 и 0.7.

Традиционно конденсором служит зонная пластинка Френеля большого диаметра (~10 мм и выше) с десятками тысяч зон, так как она должна собирать по возможности большую часть излучения, идущего от рентгеновского источника. Например, в [21] описан рентгеновский микроскоп, использующий конденсорную зонную пластинку Френеля с $\delta r_N = 60$ нм, $N = 41700$, $D = 10$ мм и центральной заглушкой диаметром 5 мм и объективную зонную пластинку Френеля с параметрами: $\delta r_N = 25$ нм, $N = 300$, $D = 30$ мкм (рис. 3). Так как зонные пластинки являются дифракционными оптическими элементами, они не свободны от хроматических aberrаций, и качество изображения в значительной степени зависит от монохроматичности излучения, формирующего изображение. Чтобы обеспечить требуемую монохроматичность, диафрагму малого размера c помещают в непосредственной близости от образца (рис. 3). Эта диафрагма вместе с конденсорной зонной пластинкой действует как монохроматор. Спектральная полоса пропускания дается формулой $\Delta\lambda/\lambda = 2c/D$ [22].

В последнее время получили развитие альтернативные типы конденсора, в частности на основе монолитных полых стеклянных капилляров (рис. 4). Они находят применение при использовании как источников СИ, так и лабораторных источников [23]. Рентгеновские лучи отражаются от внутренней поверхности полого капилляра, который имеет эллипсоидальную или параболическую форму.

ческую форму. Эти оптические элементы ахроматические и, следовательно, не функционируют в качестве монохроматоров, как в случае зонной пластинки Френеля. Их числовая апертура ограничена только критическим углом полного внешнего отражения. Такие капилляры обеспечивают равномерное освещение образца полым конусом лучей и формирование фокусного пятна размером около 1 мкм [24]. Конденсорные капилляры имеют ряд преимуществ по сравнению с пластинкой-конденсором [19]. Они более доступны, позволяют осуществлять с помощью монохроматора перестройку энергии без необходимости перемещения конденсора. Их NA может соответствовать NA любой доступной в данный момент объективной зонной пластинки. Их эффективность в 3–15 раз больше эффективности зонной пластинки при отсутствии нежелательных высоких дифракционных порядков. Они более надежны, более долговечны, стойки к тепловой нагрузке или механическим повреждениям, не требуют установки диафрагмы вблизи фокуса для формирования необходимой полосы пропускания и, таким образом, не ограничивают размер держателя образца и возможность управления им.

ПОЛУЧЕНИЕ 2D-ИЗОБРАЖЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АМПЛИТУДНОГО И ФАЗОВОГО КОНТРАСТА

Если интенсивность пучка, падающего на слой вещества толщиной t , равна I_0 , то, согласно закону Бугера–Ламберта–Бера интенсивность пучка на выходе из слоя $I = I_0 \exp(-\mu t) = I_0 \exp(-\tau_m \rho t)$, где μ и τ_m – линейный и массовый коэффициенты поглощения соответственно, ρ – плотность вещества. Коэффициент поглощения в значительной степени зависит от длины волны и атомного номера Z : τ_m быстро возрастает по закону $\tau_m \sim Z^3 \lambda^3$. Амплитудный (абсорбционный) рентгеновский контраст связан с вариацией плотности и/или толщины соседних областей исследуемого объекта и позволяет изучать его морфологию и особенности внутреннего строения.

Получение изображений в режиме фазового контраста часто предпочтительно из-за возможности достижения более высокой контрастности, особенно при более высокой энергии рентгеновских лучей. Различия в фазовом сдвиге лучей для областей образца с различной плотностью значительно больше, чем различия в линейных коэффициентах поглощения. Следовательно, использование фазоконтрастного изображения может значительно улучшить диагностику из-за чувствительности рентгеновских лучей к малым изменениям структуры исследуемых объектов. Объект исследования может вызвать отклонение лучей от первоначальной траектории на угол θ . В случае плоской границы раздела сред с показате-

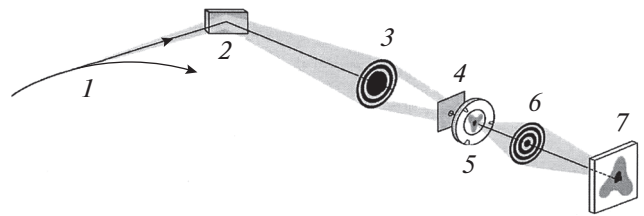


Рис. 3. Схема рентгеновского микроскопа, работающего на поворотном магните синхротронного накопителя [21]: 1 – траектория электронов, генерирующих СИ; 2 – зеркало; 3 – конденсорная зонная пластинка Френеля с центральной заглушкой; 4 – диафрагма для формирования пучка с заданной спектральной расходимостью; 5 – держатель образца; 6 – объективная зонная пластинка Френеля; 7 – детектор.

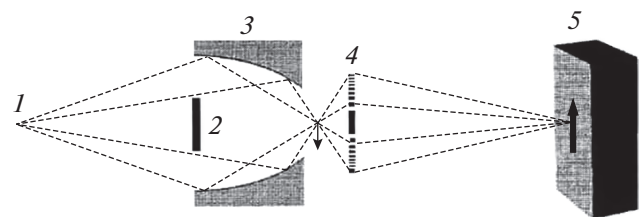


Рис. 4. Схема рентгеновского микроскопа с эллипсоидальным капилляром в качестве конденсора: 1 – источник излучения; 2 – заглушка; 3 – капилляр; 4 – объективная зонная пластинка Френеля; 5 – детектор [24].

лями преломления n_1 и n_2 лучи, падающие под углом θ_i , в соответствии с законом Снеллиуса отклонятся от первоначального направления на угол $\theta \approx (n_1 - n_2) \operatorname{tg} \theta_i$. При криволинейной границе угол θ_i плавно меняется, что приведет к дивергенции (конвергенции) лучей на выходе из образца.

Один из способов получения фазового контраста заключается в использовании метода Цернике [25]. Полый конус рентгеновских лучей, освещающий образец, ориентирован на узкое кольцо в задней фокальной плоскости зонной пластинки Френеля (рис. 5). Толщину фазового кольца выбирают так, чтобы изменить фазу рентгеновских лучей, не отклоненных образцом, на $\pm \pi/2$. Однако лучи могут отклоняться образцом (дифрагировать на нем). В этом случае они достигают детектора, не проходя через фазовое кольцо. В результате интерференция между оптическими сигналами двух типов дает на детекторе изображение фазовых вариаций в образце [14, 19].

РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Поглощение рентгеновского излучения веществом связано с взаимодействием фотонов с электронами внутренних оболочек атома. При превышении энергии связи электрона с ядром (порога возбуждения) электрон может быть удален из ато-

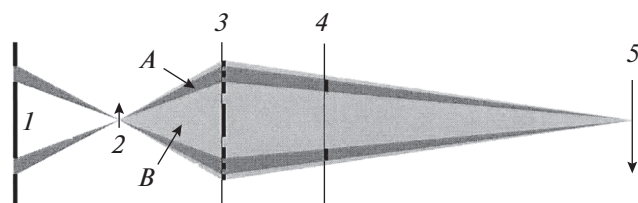


Рис. 5. Оптическая схема рентгеновского микроскопа, работающего в режиме фазового контраста Цернике: 1 – сформированный конденсором полый конический пучок рентгеновских лучей; 2 – образец; 3 – объективная зонная пластинка Френеля; 4 – фазовое кольцо; 5 – плоскость детектирования; А – недифрагированное излучение; В – дифрагированное излучение [14].

ма, что приводит к резкому возрастанию (скачку) поглощения рентгеновского излучения (рис. 6). Длину волны, соответствующую энергии порога возбуждения, называют краем поглощения данного элемента. Край поглощения является характеристической величиной для каждого химического элемента, что позволяет однозначно определять элемент по его положению на абсолютной энергетической шкале. В зависимости от диапазона значений энергии спектроскопия поглощения разделяется на две части: низкоэнергетическую область, в которой существенным оказывается многократное рассеяние фотоэлектрона, называемую ближней, или околопороговой, тонкой структурой – XANES (X-ray absorption near edge structure); высокоэнергетическую область, называемую протяженной, или дальней, тонкой структурой – EXAFS (extended X-ray absorption fine structure), где главный вклад в поглощение дает однократное рассеяние фотоэлектрона. Как правило, спектральная область XANES простирается от ~ 10 эВ ниже и ~ 40 эВ выше K -края поглощения.

В режиме XANES в процесс рассеяния вовлекается существенно большее количество атомов окружения, чем в режиме EXAFS, причем в рассеянии участвуют атомы не только из первой координационной сферы, но и из сфер, находящихся на значительных расстояниях от поглощающего атома. Анализ спектров XANES позволяет получать информацию о геометрии локального окружения поглощающего атома [26]. Пространственное распределение соответствующего элемента по образцу может быть восстановлено при сравнении двух изображений, полученных при значениях энергии выше и ниже края поглощения. Этот прием применим для образцов, содержащих химические элементы, края поглощения которых не перекрываются.

Сканирующий рентгеновский микроскоп можно использовать для количественного элементного анализа с субмикронным разрешением,

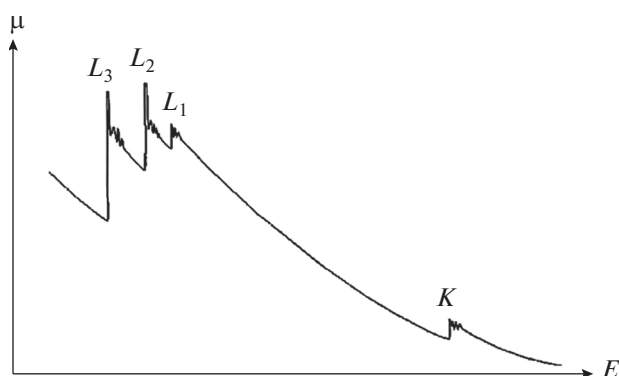


Рис. 6. Схематическое представление коэффициента поглощения рентгеновских лучей как функции энергии первичного фотона E для четырех краев поглощения (K , L_1 , L_2 и L_3) [26].

если эталонные XANES-спектры получены с точными шкалами массовых коэффициентов поглощения [27]. Объединение рентгеновских абсорбционных изображений, полученных при двух или более значениях энергии (если есть разница в рентгеновском поглощении материалов), приводит к системе линейных уравнений, которые могут быть решены, если количество полученных изображений равно или превышает количество компонентов. Таким образом, массив коэффициентов аппроксимации для данного компонента, полученный путем сравнения (подгонки) индивидуальных спектров с линейной комбинацией эталонных спектров, дает количественную химическую карту компонента [28]. Известно, что положение края поглощения рентгеновских лучей сильно зависит от степени окисления поглощающего атома: с увеличением степени окисления он смещается в область более высоких энергий. Сравнение спектра образца со спектром соединения, содержащего поглощающий атом с известной степенью окисления, позволяет сделать вывод о зарядовом состоянии данного атома в исследуемом соединении.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЗАВИСЯЩИХ ОТ ВРЕМЕНИ ПРОЦЕССОВ

Изучение динамики процессов в электрических батареях

Большое поле зрения, большой поток фотонов, хорошее пространственное и временное разрешение делают методику рентгеновской микроскопии в сочетании со структурной спектроскопией (XANES) перспективной для изучения динамики процессов, происходящих в батареях и аккумуляторах, позволяющей изучать корреляцию между эволюцией морфологии и структурными изменениями (фазовых превращениях) в

условиях *in situ* и *in operando*. Рентгеновский микроскоп обеспечивает пространственное разрешение 30–50 нм, временное разрешение 10 с и глубину зондирования 20–50 мкм с применением СИ в диапазоне перестраиваемой энергии 5–12 кэВ. С его помощью возможно изучение последовательного изменения материалов анода, катода и электролита во время цикла зарядки–разрядки батареи [29]. Для рентгеновской визуализации используют как абсорбционный [30–40], так и фазовый контраст Цернике [41–43].

Шредер с соавторами [44] продемонстрировали способность рентгеновского микроскопа в режиме *in situ* к изучению различных аккумуляторных систем, таких как цинк–кислород, натрий–кислород и металл–сера. Приведены общие рекомендации по использованию микроскопа для изучения батарей, например, учета необходимых аспектов в эксперименте и проблем, с которыми могут столкнуться исследователи во время анализа. Рентгеновский микроскоп дает возможность фиксировать соответствующую динамику во времени с точностью до доли секунды, позволяя, например, изучать реакции катализа [45], электрохимического синтеза [46] и коррозии [47]. Успехи, достигнутые в изучении динамики процессов, протекающих в литий-ионных аккумуляторах (в частности, структуры электродов до и после литирования/делитирования), описаны в обзоре [43].

В [35] исследовано поведение поверхности электрода Pb/PbSO₄ в свинцово-кислотной батарее. Визуализацию *in situ* проводили при энергии излучения 8 кэВ с большим полем зрения 40 × 40 мкм и временем экспозиции 20 с для каждого изображения. Очевидно, что сбор данных для спектральной характеристики батареи даже при увеличении его скорости может потребовать значительно большего времени. Так, для отслеживания фазовых превращений в катоде FeF₃ авторами [34] была собрана полная серия изображений в каждом состоянии разряда и заряда. Использовали поле зрения размером 40 × 40 мкм и ПЗС-камеру (2048 × 2048 пикселей). Каждая серия изображений была получена при сканировании *K*-края поглощения Fe (7112 эВ) от 7091 до 7285 эВ с шагом 2 эВ и с одним рентгеновским изображением на каждом шаге; серия содержала 512 × 512 спектров XANES. Спектры XANES в каждом пикселе создавали, строя зависимость коэффициента поглощения, нормализованного на контрольные спектры стандартных соединений (Fe³⁺F₃, Fe²⁺F₂ и Fe) для определения соотношения между различными Fe-содержащими фазами. Время экспозиции для каждого изображения составляло 4 с, создание каждой химической фазовой карты занимало 8 мин.

По мнению авторов [48] в случае сканирующего рентгеновского микроскопа время измерения одного пикселя исследуемого образца может быть равно примерно 1 мс. Если весь спектр XANES из-

меряют сразу, подразумевая, что 100-точечный спектр эффективно требует 100 мс/пиксель, изображение 64 × 64 пикселей при игнорировании дополнительного мертвого времени занимает ~7 мин. Тогда при размере рентгеновского зонда 30 нм поле зрения микроскопа будет ~2 × 2 мкм. Для визуализации фазовой эволюции в монокристаллических частицах LiFePO₄ авторы [49] при сканировании образца при энергии 704, 708.7 и 710.6 эВ в области *L*₃-края поглощения Fe с шагом 20 нм и с фокусом рентгеновских лучей 30 нм вынуждены были ограничиться полем зрения 7 × 2 мкм. По-видимому, из-за малого поля зрения времяразрешающая сканирующая рентгеновская микроскопия используется редко [37, 49, 50].

Картографический XANES в режиме *in situ* в значительной степени ограничен двумерным наблюдением, так как полученный сигнал обычно пространственно интегрируют по глубине. Довольно часто при изучении анизотропных фазовых превращений в технологически важных материалах метод не способен точно улавливать фазовую эволюцию. Трехмерная (томографическая) рентгеновская микроскопия появилась в качестве метода изображения, который может выявить трехмерную микроструктуру широкого ряда материалов. Неразрушающая природа рентгеновских лучей сделала технику чрезвычайно привлекательной для изучения динамики различных процессов в батареях в режиме реального времени [32, 51–54]. При сборе данных для томографической реконструкции в идеале держатель образца должен обеспечивать его вращение вокруг оси, нормальной к направлению распространения первичного пучка минимум на 180°. Конечное пространственное разрешение улучшается с увеличением количества проекций.

В [54] изучалось перераспределение фосфорной кислоты в высокотемпературном полимерном электролитном топливном элементе (НТ-PEFC) за счет миграции электролита от катода к аноду. Схема установки рентгеновской томографии показана на рис. 7. Монохроматический рентгеновский пучок СИ 1 фокусируется эллиптическим капилляром 2 на образце, установленном на держателе 4 с вертикальной осью вращения. Возбужденное в образце флуоресцентное характеристическое излучение с помощью объективной зонной пластинки Френеля 5 формирует на двухкоординатном детекторе 6 изображение облучаемой области образца. При повороте образца на 180° с шагом 0.09° и энергии пучка 20 кэВ было получено 2001 изображение. Экспозиция каждого изображения составляла 13 мс, в результате время каждого томографического сканирования было равно 26 с. Проекция были реконструированы с помощью эффективного алгоритма, основанного на методе Фурье [55].

Для изучения эволюции частиц фазы LiFePO₄ в литий-железо-фосфатном аккумуляторе в [54]

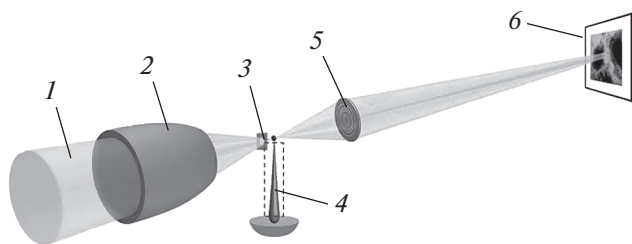


Рис. 7. Схема установки рентгеновской томографии: 1 – монохроматический пучок СИ; 2 – эллиптический капилляр; 3 – формирующая диафрагма; 4 – держатель образца; 5 – объективная зонная пластинка Френеля; 6 – двухкоординатный детектор [54].

была получена серия изображений XANES на разных стадиях зарядки в процессе делитирования при сканировании K -края поглощения Fe от 7092 до 7192 эВ с шагом 2 эВ и одним изображением на каждом шаге энергии. Каждое изображение было собрано в течение 10 с. Набор из 46 энергозависимых проекций сформировал массив данных, в котором каждый из $256 \times 256 \times 256$ вокселей содержал собственный спектр XANES. Подгонка полученных спектров XANES к линейной комбинации спектров двух стандартных фосфатных фаз (LiFePO_4 и FePO_4) для всех вокселей дала трехмерную карту распределения фаз по объему образца. При повторении этой процедуры в процессе зарядки аккумулятора была визуализирована 3D эволюция химического фазового превращения как функция времени зарядки (рис. 8).

Изучение процессов в магнитных структурах

В поисках новых высокоплотных и сверхбыстрых энергонезависимых устройств хранения данных исследователи сфокусировали внимание на

магнитных доменных стенках и вихрях. Они могут перемещаться на высоких скоростях как при возбуждении полем, так и под воздействием тока, синусоидального или импульсного. Именно управление магнитными вихрями посредством спина ученые рассматривают в качестве основы электроники будущего – спинтроники. В спинтронике для хранения и обработки информации важно не перемещение электронов, не перетекание электрических зарядов – ключевую роль играет спин и перемещение электронов с определенным спином, т.е. спиновый ток. Информацию может передавать не заряд, а спин. Совсем необязателен перенос заряженных частиц – они могут оставаться на месте, но их спины будут поворачиваться, передавая информацию “по цепочке”.

Использование рентгеновской микроскопии в стробоскопическом режиме накачка–зонд (магнитной рентгеновской микроскопии) открывает возможность высокого пространственно-временного разрешения спиновых картин, что необходимо для изучения магнетодинамики [56, 57]. Режим накачка–зонд относится к широко используемому режиму сбора данных для сверхвысокого временного разрешения. Накачка – короткий импульс магнитного поля, синхронизированный с периодичностью рентгеновского импульса синхротрона – зонда. Варьируя время задержки между импульсом накачки и зондирующим излучением, можно в реальном пространстве наблюдать временную эволюцию магнитной конфигурации. Длительность событий в режиме накачка–зонд составляет порядка длительностей импульсов накачки и зонда, которые обычно определяют временное разрешение этого метода (менее 100 пс [56, 58], экспериментальный “рекорд” – 70 пс [59, 60]). С целью получения достаточно хорошего отношения сигнал/шум накачка–зонд может повторяться многократно с фиксированными временными

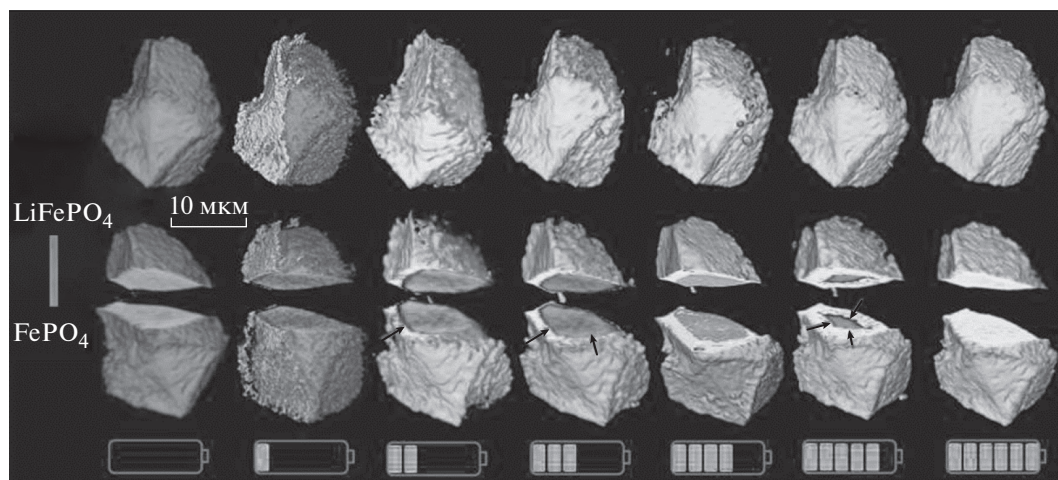


Рис. 8. Распределение фаз LiFePO_4 и FePO_4 в частице фосфата лития-железа в литий-железо-фосфатном аккумуляторе LiFePO_4 как функция времени зарядки. Разрезы частицы показывают изменение положения фазовой границы [54].

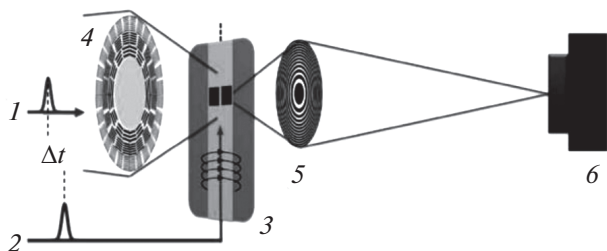


Рис. 9. Схема магнитного рентгеновского микроскопа: 1 – зондирующий импульс СИ; 2 – электрический импульс, “запускающий” накачку; 3 – образец; 4 – секториальный решетчатый конденсор; 5 – объективная зонная пластинка Френеля; 6 – двухкоординатный детектор; Δt – время задержки [64].

задержками, так что временное разрешение не зависит от скорости сбора данных детектором. Поэтому в режиме накачка–зонд успешно используют как обычные [56, 58, 60–65], так и сканирующие рентгеновские микроскопы [57, 59, 66–68].

В магнитной рентгеновской микроскопии в качестве контрастного механизма для визуализации структур используют эффект рентгеновского магнитного кругового дихроизма, т.е. зависимость коэффициента поглощения кругового поляризованного излучения от направления намагниченности в ферромагнетике. Схема стробоскопического рентгеновского микроскопа, описанного в [64], показана на рис. 9. Для обеспечения равномерного освещения образца пятном диаметром 20 мкм используются секториальный решетчатый конденсор 4 [69], состоящий из 940 дифракционных решеток размером 25×25 мкм. Образец отображается с 700-кратным увеличением на двумерный пиксельный детектор 6 с помощью зонной пластинки Френеля 5 диаметром 80 мкм и шириной внешней зоны 50 нм, обеспечивающей пространственное разрешение прибора до 65 нм. Для возбуждения магнитной структуры короткие импульсы электрического тока 2 индуцируют в образце 3 импульсы магнитного поля длительностью 186 пс. Возбуждение синхронизировано с рентгеновскими импульсами синхротрона 1, которые зондируют намагниченность в разные моменты времени Δt после накачки.

В [68] представлены прямые изображения с разрешением по времени процесса перемагничи-

вания элемента пермаллоя ($\text{Ni}_{78}\text{Fe}_{22}$) микронного размера с использованием магнитного сканирующего рентгеновского микроскопа (рис. 10). Элемент возбуждается микроволновым сигналом, наложенным на поле прямоугольного импульса электрического тока длительностью 2 нс. Область собственной резонансной частоты магнитного элемента идентифицируется с изменением частоты микроволнового возбуждения. Энергия рентгеновского излучения была настроена на край поглощения $L_3\text{Ni}$ (852.7 эВ), где для пермаллоя эффект рентгеновского магнитного кругового дихроизма дает наибольший магнитный контраст.

РЕНТГЕНОВСКАЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ МИКРОСКОПИЯ

Рентгеновская флуоресцентная микроскопия позволяет получать информацию о пространственном распределении различных химических элементов, а также об их химических состояниях и локальных конфигурациях атомов в материале. Принцип работы рентгеновского флуоресцентного микроскопа связан с фотовозбуждением электронов в освещенном рентгеновскими лучами объеме образца. Если энергия первичного рентгеновского кванта, поглощаемая связанным электроном, больше, чем энергия связи электрона, поглощающий электрон будет выбит с атомной орбитали. В последующий момент электрон, занимающий более высокий энергетический уровень, перейдет на освобожденную орбиталь, испуская квант с энергией, равной разности значений энергии между двумя состояниями. Поскольку энергия флуоресцентного кванта зависит только от энергии электронных уровней, а они являются характерными для каждого элемента, возникает характеристическое рентгеновское излучение. Так как каждый атом имеет конечное число уровней, между которыми возможны переходы только определенного типа, характеристическое рентгеновское излучение дает дискретный спектр, являющийся “отпечатком пальцев” конкретного элемента.

Важный параметр – безразмерная величина скачка поглощения S , которая находится как отношение линейных коэффициентов ослабления слева и справа от края поглощения. Скачок поглощения слабо зависит от порядкового номера

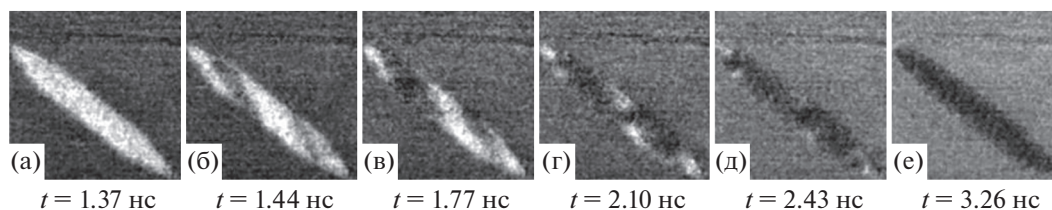


Рис. 10. Изображения процесса перемагничивания в элементе пермаллоя размером 4×0.4 мкм [68].

элемента ($S \sim 1/Z^{1/2}$). Например, для алюминия ($Z = 13$) скачок поглощения для K -серии $S_K = 12.6$, а для свинца ($Z = 82$) $S_K = 5.4$. Для атомных номеров от 47 до 92 скачки поглощения L -оболочки изменяются в пределах 1.23–1.11 (S_{L1}), 1.47–1.31 (S_{L2}) и 3.55–2.22 (S_{L3}) [70]. Доля возбужденных атомов, испускающих фотон, определяется с помощью безразмерного параметра ω , называемого выходом флуоресценции. Выход флуоресценции растет с атомным номером Z и с глубиной залегания оболочки. Так, для K -оболочки элементов с Z от 20 до 80 ω растет от 0.13 до 0.95, для L -оболочки тех же элементов – от 0.01 до 0.38. Интенсивность i -й линии флуоресцентного спектра I_i может быть описана приближенной формулой [70]:

$$I_i \sim \omega_q (\lambda_0/\lambda_i) (1 - 1/S_q) p_i c_A t, \quad (7)$$

где ω_q – выход флуоресценции, S_q – скачок поглощения q -уровня, λ_0 и λ_i – длины волн, соответственно, первичного излучения и регистрируемой i -й линии флуоресцентного излучения, p_i – доля интенсивности i -й линии от суммарной интенсивности всех линий q -серии химического элемента A с концентрацией c_A , t – глубина выхода флуоресцентного излучения:

$$t \approx (\mu_0/\sin \beta_0 + \mu_i/\sin \beta_\phi)^{-1}. \quad (8)$$

Здесь μ_0 , μ_ϕ – линейные коэффициенты поглощения первичного и флуоресцентного излучения, β_0 и β_ϕ – углы между направлениями входа первичного пучка и выхода флуоресцентного излучения и поверхностью образца. Ясно, что при $\lambda_0 > \lambda_q$ (λ_q – длина волны q -края поглощения) вакансия на q -оболочке не может возникнуть, и $I_i = 0$. Наибольшее значение I_i имеет при $\lambda_0 \approx \lambda_q$, если, конечно, $\lambda_0 < \lambda_q$. С дальнейшим уменьшением λ_0 величина I_i довольно быстро спадает. Таким образом, для обеспечения наибольшей интенсивности флуоресцентного излучения определенного элемента нужно выбрать такую длину волны первичного (возбуждающего) излучения, которая была бы как можно ближе к q -краю поглощения возбуждаемого элемента с коротковолновой стороны от этого края [70].

Рентгенофлуоресцентная микроскопия полного поля зрения

Для рентгеновской флуоресцентной визуализации, как правило, используют сканирующий рентгеновский микроскоп [6]. Распространить эту технику на времяразрешающие эксперименты нелегко, потому что сканирование приводит к длительному времени измерений. Напротив, рентгеновский флуоресцентный микроскоп полного поля зрения – очень удобный инструмент для элементного анализа в реальном времени. В нем первичный рентгеновский пучок не фокусируется, а непосредственно освещает исследуемую

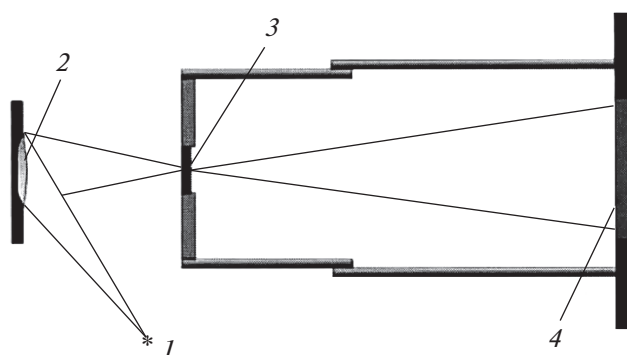


Рис. 11. Оптическая схема рентгеновского флуоресцентного микроскопа: 1 – источник рентгеновских лучей; 2 – исследуемая область образца; 3 – малое отверстие; 4 – pnCCD-детектор [71].

область образца. В результате образец испускает флуоресцентные лучи, которые после прохождения через отверстие малого размера попадают на детектор (рис. 11). Аналогично фотографической камере-обскуре отверстие создает перевернутое рентгеновское изображение образца [71, 72]. Детектором является энергодисперсионная ПЗС-камера (pnCCD), которая работает в режиме регистрации одиночных фотонов [7, 73, 74] и выбирает экспозицию таким образом, чтобы вероятность попадания на тот же самый пиксель детектора более одного фотона была незначительна. В этом случае сигнал будет пропорционален энергии попадающего на него фотона флуоресценции. Поэтому pnCCD объединяет хорошее пространственное и энергетическое разрешение.

В течение многих лет возможность изучения динамики процессов в химических системах оставалась мечтой для ученых. Так как химические реакции связаны с транспортировкой и перераспределением элементов, такая возможность была бы отличным инструментом для выяснения многих неизвестных явлений, например, в медицине и промышленности. Идея захвата движущихся изображений (стоп-кадров) с применением рентгеновского флуоресцентного микроскопа впервые была осуществлена в [75, 76] и получила дальнейшее развитие в [77–80]. В [80] были записаны многоэлементные рентгеновские изображения процесса роста дендритов цинка при электроосаждении с использованием СИ, камеры-обскуры с диаметром отверстия 50 мкм и металлооксидной полупроводниковой камеры. Для получения кинофильма каждые 2 мин регистрировали картину распределения цинка с использованием характеристической спектральной линии ZnK_α (рис. 12). В камере-обскуре изображение формируется так же, как в глазу человека. Но можно выбрать другой аналог – фасеточный глаз насекомого [81]. В режиме рентгеновского излучения такая система может быть реализована при расположении между образцом и детектором коллимирующих тру-

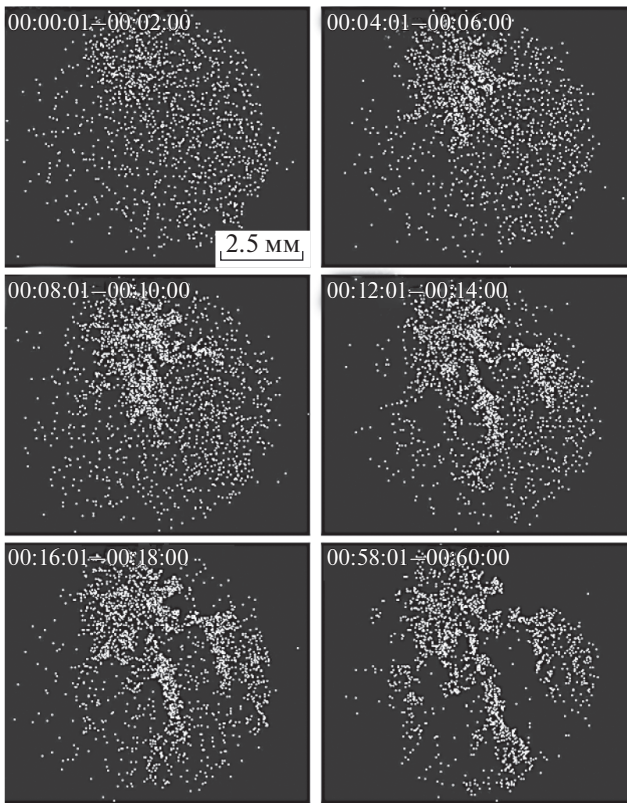


Рис. 12. Стоп-кадры кинофильма, отражающие динамику роста дендритов цинка при электроосаждении. Флуоресцентное излучение ZnK_{α} (текст) [80].

бок, каждая из которых направляет излучение из “своей” области образца в соответствующую область детектора, подавляя лучи из соседних областей [82].

Авторы [83] для флуоресцентной визуализации образца использовали микроканальную пластину из синтетического кварца, подобную двумерному коллиматору, толщиной $t = 1$ мм с многочисленными отверстиями диаметром $r = 6$ мкм (рис. 13б). В этом случае угловая расходимость составляет 6 мрад. Пространственное разрешение рентгеновской флуоресцентной визуализации определяется произведением угловой расходимости и расстояния от образца до детектора d . Например, при $d = 2.5$ мм может быть получено пространственное разрешение около 15 мкм. Заметим, что в отличие от камеры-обскуры на детектор проецируется прямое изображение образца (рис. 13). Предложенная схема визуализации может улучшить отношение сигнал/фон в десятки раз [84, 85].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ: ПЕРСПЕКТИВЫ И ВЫВОДЫ

Рентгеновская микроскопия с временным разрешением набирает обороты в гонке за универсальным высоким разрешением измерений для исследования сложной динамики наноразмерных явлений. Техника станет все более актуальной при решении научных задач широкого класса, для которых понимание локальных динамических реакций в реальном пространстве является ключом к использованию различных коллективных явлений. Чтобы реализовать потенциал рентгеновской микроскопии с временным разрешением, необходимо непрерывное улучшение пространственного и временного разрешения, которое будет в значительной степени зависеть от улучшения параметров источников рентгеновского излучения и контрольно-измерительных приборов конечных станций, использующих как СИ, так и лазе-

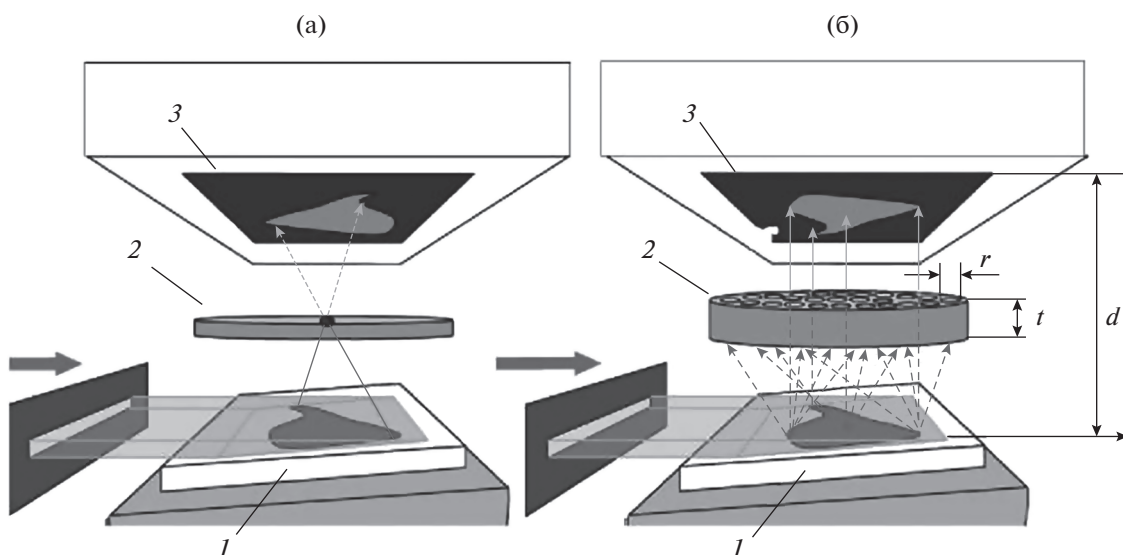


Рис. 13. Схемы рентгеновских флуоресцентных микроскопов, использующих в качестве оптического элемента малое отверстие (а) и многоканальную пластинку (б): 1 – исследуемый образец; 2 – пластинка с малым отверстием (а) и многоканальная пластинка толщиной t и диаметром каналов r (б); 3 – изображение на детекторе [84].

ры на свободных электронах. Рентгеновские импульсы будущих источников СИ с повышенными на несколько порядков яркостью и когерентностью значительно улучшат наноразмерное разрешение изображения и скорость передачи данных структурной динамики с временным разрешением ~100 пс.

Рентгеновская микроскопия во временной области с улучшенной яркостью и когерентностью излучения даст возможность сбора многомерных данных с чрезвычайно высокой скоростью. Ожидается, что хранение данных, память и вычислительные ресурсы, необходимые для анализа массивных наборов данных, полученных с помощью рентгеновских изображений с временным разрешением, усложнит вычислительную инфраструктуру на будущих источниках света. Нетрадиционные методы анализа, которые используют последние разработки в области сбора данных, как ожидается, дополняют традиционные алгоритмы реконструкции изображений, особенно в случаях, когда требуется быстрая обратная связь с экспериментом в реальном времени. Потенциал рентгеновской визуализации с разрешением во времени для будущих исследований материалов должен быть рассмотрен в контексте ограничений дозы облучения из-за возможности радиационного повреждения, которое в некоторых системах может быть сопоставимо с повреждением электронным пучком.

Таким образом, рентгеновская микроскопия с временным разрешением является важным инструментом для характеристики наноразмерной динамики в материалах. Дальнейшие разработки на модернизированных крупномасштабных рентгеновских установках улучшат пространственно-временное разрешение при исследовании наноразмерных процессов в реальном времени и обеспечат прогнозирование свойств материалов с высоким временным и пространственным разрешением [86].

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Helk T., Zürich M., Spielmann C.* // Struct. Dyn. 2019. V. 6. P. 010902.
2. *Wu Y., Liu N.* // Chem. 2018. V. 4. P. 438.
3. *Kirz J., Jacobsen C.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2009. V. 186. P. 012001.
4. *Janssens K., De Nolf W., Van Der Snickt G. et al.* // TrAC (Trends in Analytical Chemistry). 2010. V. 29. P. 464.
5. *Лидер В.В.* // УФН. 2017. Т. 187. С. 201.
6. *Лидер В.В.* // УФН. 2018. Т. 188. С. 1081.
7. *Strüder L.* // High Speed Imaging and Spectroscopy with Low Energy X-Rays, in *Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers* / Ed. Jaeschke E.J. et al. Cham: Springer, 2015. P. 1.
8. *Rocha J.G., Ramos N.F., Lanceros-Mendez S. et al.* // Sens. Actuators. A. 2004. V. 110. P. 119.
9. *Strüder L.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2000. V. 454. P. 73.
10. *Palmer J. R., Morrison G. R.* // Rev. Sci. Instrum. 1992. V. 63. P. 828.
11. *Cesareo R., Gigante G.E., Castellano A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1999. V. 428. P. 171.
12. *Hitchcock A.P., Toney M.F.* // J. Synchr. Rad. 2014. V. 21. P. 1019.
13. *Müller M., Mey T., Niemeyer J., Mann K.* // Opt. Express. 2014. V. 22. P. 23489.
14. *Tkachuk A., Diewer F., Cui H. et al.* // Z. Kristallogr. 2007. V. 222. P. 650.
15. *Sakdinawat A., Attwood D.* // Nature Photonics. 2010. V. 4. P. 840.
16. *Лидер В.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2017. № 11. С. 7.
17. *Kirz J., Jacobsen C., Howells M.* // Q. Rev. Biophys. 1995. V. 28. P. 33.
18. *Wu S.-R., Hwu Y., Margaritondo G.* // Materials. 2012. V. 5. P. 1752.
19. *Howells M., Jacobsen C., Warwick T., Bos A.* // Principles and Applications of Zone Plate X-Ray Microscopes, in *Science of Microscopy* / Ed. Hawkes P.W., Spence J.C.H. N.Y.: Springer, 2007. P. 835.
20. *Heck J.M., Attwood D.T., Meyer-Ilse W., Anderson E.H.* // J. X-Ray Sci. Technol. 1998. V. 8. P. 95.
21. *Chao W., Anderson E., Denbeaux G. et al.* // Opt. Lett. 2003. V. 28. P. 2019.
22. *Niemann B., D. Rudolph D., Schmahl G.* // Opt. Commun. 1974. V. 12. P. 160.
23. *Zeng X., Diewer F., Feser M. et al.* // Appl. Opt. 2008. V. 47. P. 2376.
24. *Guttman P., Zeng X., Feser M. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2009. V. 186. P. 012064.
25. *Zernike F.* // Z. Techn. Physik. 1935. B. 16. S. 454.
26. *Rehr J.J., Albers R.C.* // Rev. Mod. Phys. 2000. V. 72. P. 621.
27. *Koprinarov I.N., Hitchcock A.P., McCrory C.T., Childs R.F.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 21. P. 5358.
28. *Hitchcock A.P., Morin C., Heng Y. M. et al.* // J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 2002. V. 13. P. 919.
29. *Yang N.-H., Song Y.-F., Liu R.-S.* // Front. En. Res. 2018. V. 6. P. 56.
30. *Wang J., Chen-Wiegart Y.K., Wang J.* // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 6480.
31. *Wang J., Chen-Wiegart Y.K., Wang J.* // Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 4570.
32. *Weker J.N., Liu N., Misra S. et al.* // En. Environ. Sci. 2014. V. 7. P. 2771.
33. *Yang F., Liu Y., Martha S.K. et al.* // Nano Lett. 2014. V. 14. P. 4334.
34. *Li L., Chen-Wiegart Y.K., Wang J. et al.* // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 6883.
35. *Knehr K.W., Eng Ch., Chen-Wiegart Y.K.* // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. P. A255.
36. *Chen C.J., Pang W.K., Mori T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 8824.
37. *Lim J., Li Y., Alsem D.H. et al.* // Science. 2016. V. 353. P. 566.
38. *Xu Y., Hu E., Zhang K. et al.* // ACS En. Lett. 2017. V. 2. P. 1240.

39. *Alemu T., Wang F.-M.* // *J. Synchr. Rad.* 2018. V. 25. P. 151.
40. *Bak S.-M., Shadike Z., Lin R. et al.* // *NPG Asia Mater.* 2018. V. 10. P. 563.
41. *Chao S.-C., Yen Y.-C., Song Y.-F. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2011. V. 158. P. A1335.
42. *Chao S.-C., Song Y.-F., Wang C.-C. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P. 22040.
43. *Yang N.-H., Song Y.-F., Liu R.-S.* // *ACS En. Lett.* 2018. V. 3. P. 1911.
44. *Schröder D., Bender C.L., Arlt T. et al.* // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2016. V. 49. P. 404001.
45. *Gonzalez-Jimenez I. D., Cats K., Davidian T. et al.* // *Angew. Chem.* 2012. V. 124. P. 12152.
46. *Tay S.E.R., Goode A.E., Weker J.N. et al.* // *Nanoscale.* 2016. V. 8. P. 1849.
47. *Koronfel M.A., Goode A.E., Weker J.N. et al.* // *NPJ Mater. Degrad.* 2018. V. 2. P. 8.
48. *De Groot F.M.F., de Smit E., van Schooneveld M.M. et al.* // *ChemPhysChem.* 2010. V. 11. P. 951.
49. *Ohmer N., Fenk B., Samuelis D. et al.* // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. P. 6045.
50. *De Smit E., Swart I., J. Creemer F. et al.* // *Nature.* 2008. V. 456. P. 222.
51. *Liu Y., Wang J., Azuma M. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. P. 043108.
52. *Eberhardt S.H., Marone F., Stampanoni M. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. P. F842.
53. *Yermukhambetova A., Tan C., Daemi S.R. et al.* // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 35291.
54. *Wang J., Chen-Wiegart Y.K., Eng C. et al.* // *Nat. Commun.* 2016. V. 7. P. 12372.
55. *Marone F., Stampanoni M.* // *J. Synchr. Rad.* 2012. V. 19. P. 1029.
56. *Stoll H., Puzic A., van Waeyenberge B., Fischer P.* // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. P. 3328.
57. *Puzic A., Van Waeyenberge B., Chou K.W. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. P. 10E704.
58. *Fischer P., Kim D.H., Mesler B.L. et al.* // *J. Magn. Mater.* 2007. V. 310. P. 2689.
59. *Chou K.W., Puzic A., Stoll H. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. P. 08F305.
60. *Kasai S., Fischer P., Im M.-Y. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 101. P. 237203.
61. *Fischer P.* // *IEEE Trans. Magn.* 2008. V. 44. P. 1900.
62. *Bocklage L., Krüger B., Eiselt R. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 78. P. 180405(R).
63. *Wortmann D., Koch J., Reininghaus M. et al.* // *J. Laser Appl.* 2012. V. 24. P. 042017.
64. *Wessels P., Ewald J., Wieland M. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2014. V. 90. P. 184417.
65. *Woo S., Song K.M., Han H.S. et al.* // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. P. 15573.
66. *Vansteenkiste A., De Baerdemaeker J., Chou K.W. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. P. 144420.
67. *Vansteenkiste A., Chou K., Weigand M. et al.* // *Nature Phys.* 2009. V. 5. P. 332.
68. *Rao S., Rhensius J., Bisig A. et al.* // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 10695.
69. *Vogt U., Lindblom M., Charalambous P. et al.* // *Opt. Lett.* 2006. V. 31. P. 1465.
70. *Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н.* Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 207 с.
71. *Silva A.L.M., Oliveira C.A.B., Gouvêa A.L. et al.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2009. V. 395. P. 2073.
72. *Romano F.P., Caliri C., Cosentino L. et al.* // *Anal. Chem.* 2014. V. 86. P. 10892.
73. *Strüder L., Bräuninger H., Maier M. et al.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 1990. V. 288. P. 227.
74. *Strüder L.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2000. V. 454. P. 73.
75. *Sakurai K., Eba H.* // *Anal. Chem.* 2003. V. 75. P. 355.
76. *Sakurai K., Mizusawa M.* // *AIP Conf. Proc.* 2004. V. 705. P. 889.
77. *Tack P., Garvoet J., Bauters S. et al.* // *Anal. Chem.* 2014. V. 86. P. 8791.
78. *Nakata A., Fukuda K., Murayama H. et al.* // *Electrochem.* 2015. V. 83. P. 849.
79. *Zhao W., Sakurai K.* // *ACS Omega.* 2017. V. 2. P. 4363.
80. *Zhao W., Sakurai K.* // *J. Synchr. Rad.* 2019. V. 26. P. 230.
81. *Wroblewski T.* // *Rad. Phys. Chem.* 2001. V. 61. P. 329.
82. *Wroblewski T.* // *Synchr. Rad. News.* 1996. V. 9. P. 14.
83. *Eba H., Sakurai K.* // *Appl. Surf. Sci.* 2006. V. 252. P. 2608.
84. *Sakurai K., Zhao W.* // *Adv. X-Ray Chem. Anal. Jpn.* 2018. V. 49. P. 83.
85. *Zhao W., Hirano K., Sakurai K.* // *J. Anal. At. Spectr.* 2019. V. 34. P. 2273.
86. *Wen H., Cherukara M.J., Holt M.V.* // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2019. V. 49. P. 389.

Time-Resolved X-Ray Microscopy

V. V. Lider*,**

Shubnikov Institute of Crystallography, FRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 119333 Russia

**e-mail: lider@ns.crys.ras.ru*

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

The review is devoted to time-resolved X-ray microscopy, designed to obtain an image of an object under study in real space in two or three dimensions using elements of focusing optics. A full-field X-ray microscope and a scanning X-ray microscope are described, and the possibilities of their use together with XANES and X-ray fluorescence methods for studying time-dependent processes in condensed media are considered.

Keywords: X-rays, X-ray optics, X-ray microscopy, X-ray tomography, XANES, X-ray fluorescence, *in situ*, *in operando*.

УДК 538.9

МЕТОД РЕФЛЕКТО-ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ НА БАЗЕ ЛАБОРАТОРНОГО ОСТРОФОКУСНОГО ИСТОЧНИКА

© 2021 г. М. А. Воеводина^{а, *}, С. С. Лятуна^а, А. А. Баранников^а, И. И. Лятуна^а,
И. И. Снигирева^{б, **}, А. А. Снигирев^{а, ***}

^аБалтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, Калининград, 236014 Россия

^бEuropean Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, 38000 France

*e-mail: voevodina.mariia@gmail.com

**e-mail: irina@esrf.fr

***e-mail: anatoly.snigirev@gmail.com

Поступила в редакцию 06.03.2020 г.

После доработки 25.04.2020 г.

Принята к публикации 30.04.2020 г.

Представлен новый метод рефлекто-интерферометрии на базе лабораторного источника рентгеновского излучения для исследования тонкопленочных структур с использованием составных преломляющих линз. Одним из основных преимуществ предлагаемого метода является простота оптической схемы, когда сфокусированный рентгеновский пучок, отраженный от параллельных плоских поверхностей, создает интерференционную картину в широком угловом диапазоне. Благодаря этому интерференционная картина может быть получена за один снимок без необходимости проведения процедуры сканирования путем наклона образца или детектора. Возможности нового метода были экспериментально продемонстрированы на базе лабораторного острофокусного источника MetalJet компании Excillum, на характеристической линии GaK_{α} (9.25) кэВ. Была получена серия интерференционных картин для тестового образца – свободно висящей мембраны Si_3N_4 толщиной 500 нм. На основании полученных результатов показаны основные преимущества метода: высокое временное и пространственное разрешение, а также предложены возможные применения рефлекто-интерферометра как на лабораторных, так и на синхротронных источниках излучения.

Ключевые слова: пространственное разрешение, временное разрешение, интерферограммы, рефлекто-интерферометрия, составные преломляющие рентгеновские линзы, рентгеновская рефлектометрия.

DOI: 10.31857/S1028096021010155

ВВЕДЕНИЕ

Стремительное развитие в микро- и наноэлектронике требует все более совершенных методов исследования тонкопленочных и многослойных структур. Метод рентгеновской рефлектометрии (XRR) является классическим методом исследования структуры и внутреннего строения тонкопленочных и многослойных систем, а также поверхностей раздела сред для широкого круга прикладных задач [1, 2]. Но несмотря на это, данная методика сегодня имеет целый ряд ограничений, которые предъявляют высокие требования к качеству поверхности и геометрическим параметрам образцов. Кроме того, классический метод XRR подразумевает использование сложных оптических схем и проведения сравнительно длительных экспериментов на базе лабораторного оборудования. Появление новых лабораторных и синхротронных источников рентгеновского из-

лучения, а также новых элементов рентгеновской оптики существенно расширяют возможности для развития метода рентгеновской рефлектометрии.

В 1996 г. была экспериментально продемонстрирована первая преломляющая линза для фокусировки жесткого рентгеновского излучения. Сегодня рентгеновские преломляющие линзы являются наиболее динамично развивающимся видом рентгеновской оптики. Составные преломляющие линзы (CRL) быстро завоевали популярность у пользователей синхротронного излучения благодаря их простоте в эксплуатации и возможности применения в широком диапазоне энергий [3, 4]. Сегодня такой вид оптики набирает все большую популярность использования в лабораторных условиях на микрофокусных источниках рентгеновского излучения нового поколения [5–7]. Сочетание новых рентгенооптических элементов с источниками рентгеновского



Рис. 1. Отражение и преломление рентгеновского излучения на поверхности материала.

излучения последнего поколения открывает целый ряд возможностей для исследования тонкопленочных структур, позволяя преодолеть ограничения классических методик, а также реализовать некоторые исследовательские методы в лаборатории, которые ранее были возможны только на синхротронных источниках [8].

В данной работе мы представляем новый метод рентгеновской рефлекто-интерферометрии (XRI) с использованием преломляющей рентгеновской оптики (CRL) на базе лабораторного микрофокусного источника рентгеновского излучения. Благодаря фокусирующим свойствам преломляющих линз, новый XRI обладает как минимум двумя очевидными преимуществами: высоким пространственным и временным разрешением. Возможности метода были экспериментально продемонстрированы на базе лабораторного острофокусного источника MetalJet компании Excillum. В результате эксперимента была получена серия интерференционных картин для тестового образца – свободно висящей мембраны Si_3N_4 толщиной 500 нм. На основании полученных результатов показаны основные преимущества, а также предложены будущие возможные применения рефлекто-интерферометра.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТО-ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ

Классический метод рентгеновской рефлектометрии основан на измерении интенсивности рентгеновских лучей, отраженных от поверхности исследуемого объекта, в зависимости от угла падения. XRR позволяет получить достаточно подробную информацию о геометрических и физических свойствах исследуемой структуры: толщине и плотности материала, а также шероховатости поверхности и интерфейсов [9, 10]. При падении

электромагнитной волны на поверхность образца образуются зеркально отраженные и диффузно рассеянные волны, а также возможно возникновение преломленной волны, которая будет распространяться во второй среде (рис. 1) [11, 12].

Направление распространения преломленных волн в материале описывается уравнением Снеллиуса [13]. В общем случае показатель преломления материала n для электромагнитных волн может быть записан в следующем виде [14]:

$$n = 1 - \delta + i\beta, \quad (1)$$

где δ – декремент показателя преломления, β – индекс поглощения. Известно, что рентгеновские лучи полностью отражаются в случае, когда электромагнитная волна падает на плоскую поверхность материала под углом скольжения меньше критического угла θ_c . Критический угол для большинства материалов чрезвычайно мал, поскольку δ в области жесткого рентгеновского излучения имеет значения около 10^{-5} – 10^{-6} , а критический угол может быть оценен по закону Снеллиуса как $\theta_c \approx (2\delta)^{1/2}$, где θ_c – значение критического угла. Причем θ_c в диапазоне энергий от 5–30 кэВ для большинства материалов, как правило, не превышает 8.7 мрад. Стоит отметить, что отражательная способность рентгеновских лучей быстро уменьшается с увеличением угла падения $\theta > \theta_c$, причем интенсивность отраженных рентгеновских лучей уменьшается пропорционально θ^{-4} . При углах падения рентгеновских лучей, больших критического угла полного внешнего отражения, часть излучения отражается от поверхности исследуемого объекта, и часть излучения преломляется, проникая внутрь структуры [15]. В случае свободно висящей тонкой пленки отражение происходит как от верхней, так и от нижней границы раздела двух сред. В результате отраженные рентгеновские лучи интерферируют между собой, формируя интерференционную картину в широком угловом диапазоне отраженных углов, представляющую собой развертку полос равного наклона (осцилляции Киссинга [16]). Из оптики видимого света известно, что тонкопленочная структура постоянной толщины, освещенная сходящимся пучком монохроматического света, позволяет получить кривую рефлектометрии (осцилляции Киссинга) без сканирования образца. Аналогичным образом, фокусируя пучок рентгеновского излучения с помощью составной преломляющей линзы на поверхности тонкой пленки, часть кривой рентгеновской рефлектометрии, необходимой для анализа, можно получить сразу.

Рассмотрим процесс формирования кривой рентгеновской рефлектометрии подробнее. В результате интерференции рентгеновского излучения от границ раздела сред на кривой рефлектометрии формируются максимумы и минимумы

интенсивности, расстояние между которыми связано с толщиной исследуемой структуры. Номер осцилляции m отсчитывается от первого интерференционного максимума или минимума, находящегося вблизи критического угла. Положение интерференционного максимума m_i для разности хода лучей $\Delta = m\lambda$ можно определить следующим образом [17]:

$$\Delta = m\lambda = 2d \left(\sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta_c \right)^{\frac{1}{2}} \approx 2d \left(\theta_m^2 - 2\delta \right)^{1/2}, \quad (2)$$

при $m \in N$

$$\theta_m^2 \approx m^2 \frac{\lambda^2}{4d^2} + 2\delta = \frac{m^2 \lambda^2}{4d^2} + \theta_c^2, \quad (3)$$

где d – толщина исследуемой структуры, θ_m – положение m_i -максимума.

В случае, когда подложка является оптически более плотной средой, чем пленка, на отражающей границе раздела сред пленка/подложка возникает разность фаз π , и вместо m используется $m + 1/2$. Используя уравнение (3) и зная разницу между соседними максимумами или минимумами, можно определить толщину исследуемой пленки следующим образом:

$$d = \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\sqrt{\theta_{m+1}^2 - \theta_c^2} - \sqrt{\theta_m^2 - \theta_c^2}} \approx \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\theta_{m+1} - \theta_m}, \quad (4)$$

если $\theta_m \gg \theta_c$.

Согласно формуле (4), наибольшее угловое расстояние $\Delta\theta = \theta_{m+1} - \theta_m$ между двумя следующими друг за другом интерференционными полосами при условии $\theta_m \gg \theta_c$, может быть оценено как:

$$\Delta\theta = \lambda/2d. \quad (5)$$

Как было сказано ранее, использование преломляющей оптики позволяет наблюдать часть кривой рефлектометрии без проведения процедуры сканирования образца по углу θ . Диапазон падающих углов определяется числовой апертурой рентгеновских преломляющих линз (Numerical Aperture), которую можно оценить по формуле:

$$N.A. = A_{\text{eff}}/L_1, \quad (6)$$

где A_{eff} – эффективная апертура, L_1 – расстояние от линз до объекта исследования. Из этого следует, что минимальное количество полос, наблюдаемых с помощью рефлекто-интерферометра на базе CRL, может быть выражено как $N.A./\Delta\theta$. Полученная формула (5) позволяет сделать оценки минимальной и максимальной толщины пленки, которую можно исследовать методом рентгеновской рефлектометрии на основе составной преломляющей оптики.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Апробация метода рентгеновской рефлекто-интерферометрии была выполнена на базе лабораторного микрофокусного источника рентгеновского излучения MetalJet компании Excillum, входящего в состав уникальной научной установки (УНУ) “Научно-образовательный тренировочный комплекс подготовки и проведения синхротронных исследований” БФУ им. И. Канта. Отличительной особенностью данного источника является использование струи жидкого металла (индий-галлиевого сплава) в качестве анода, где максимум интенсивности в спектре излучения источника приходится на характеристическую линию GaK_{α} . Сфокусированный микроразмерный электронный луч ударяется в струю металлического расплава, что вызывает генерацию рентгеновского излучения с энергией 9.25 кэВ ($\lambda = 1.34 \text{ \AA}$) [18]. Основным преимуществом источника подобного типа является его малый размер ($\sim 5 \text{ мкм}$). Максимальное значение спектральной яркости такого источника $\sim 10^{11-13}$ фотонов/(с · мм² · мрад² · кэВ). Эксперимент был выполнен при размере источника $20 \times 15 \text{ мкм}$ (FWHM) в вертикальном и горизонтальном направлениях соответственно. На рис. 2 представлена принципиальная оптическая схема для проведения эксперимента в режиме рентгеновской рефлекто-интерферометрии на базе преломляющей оптики.

Для генерации сходящегося рентгеновского пучка были использованы преломляющие бериллиевые линзы в количестве 28 штук с радиусом параболы $R = 50 \text{ мкм}$. Фокусное расстояние такого объекта для длины волны $\lambda = 1.34 \text{ \AA}$ составило $f = 0.22 \text{ м}$, а значение эффективной апертуры равнялось $A_{\text{eff}} = 276 \text{ мкм}$ [19]. При планировании оптического эксперимента на лабораторном источнике рентгеновского излучения необходимо также учитывать тот факт, что интенсивность (помимо поглощения на воздухе) ослабевает как r^2 , где r – расстояние от источника. Поэтому для того, чтобы минимизировать потери интенсивности необходимо использовать наиболее компактную оптическую схему.

Рассчитаем минимальные расстояния L_0 и L_1 , для этого запишем формулу тонкой линзы $1/f = 1/L_0 + 1/L_1$ и выразим значение для $L_1 = fL_0/(L_0 - f)$. Очевидно, что общая длина оптической схемы L при фокусировке будет равна сумме L_1 и L_0 : $L = L_0 + fL_0/(L_0 - f)$.

Для нахождения минимальных размеров оптической схемы приравняем значение производной функции L к нулю и заменим L_0 на x для удобства вычислений: $L' = (x + (fx/(x - f)))' = 0$. Указанное равенство будет выполняться при условии, что $x = 2f$, соответственно, $L_0 = L_1 = 2f$. Согласно ре-

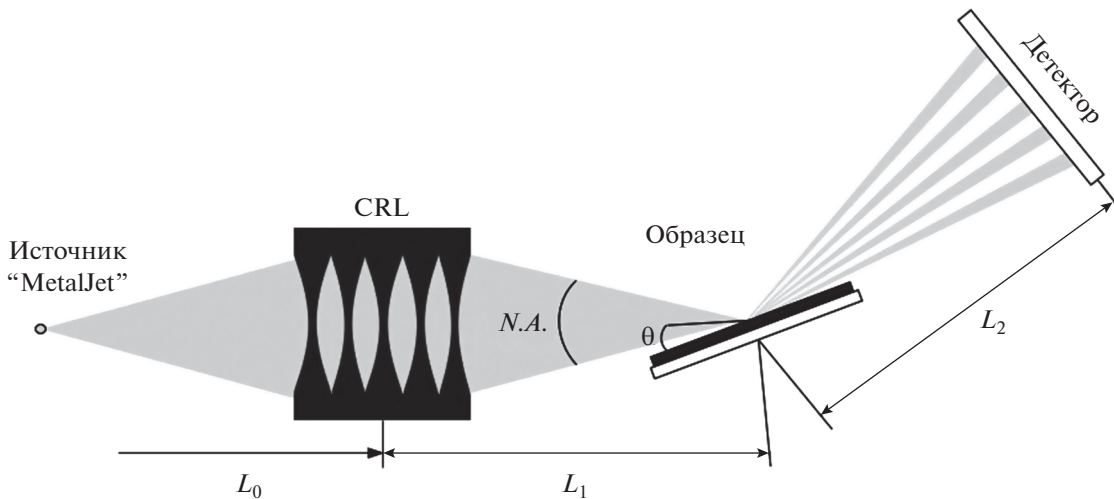


Рис. 2. Схематическое изображение рефлекто-интерферометра.

зультатам расчетов, набор двумерных бериллиевых линз был установлен на расстоянии 0.44 м от источника, а за линзами – тестовая структура на расстоянии 0.44 м. Стоит также отметить, что поскольку $L_0 = L_1$, то экспериментальное увеличение размера источника $M = 1$. Зная расстояние L_1 и эффективную апертуру линз, можно оценить диапазон падающих углов по формуле (9): $N.A. = (276 \times 10^{-6})/0.44 = 6.27 \times 10^{-4}$ рад.

В качестве исследуемой структуры для метода рефлекто-интерферометрии была использована коммерчески доступная тонкопленочная мембрана нитрида кремния компании Silson Ltd [20]. Образцы подобного типа изготавливаются путем нанесения пленки аморфного Si_3N_4 на объемную монокристаллическую кремниевую подложку с последующим травлением окна в Si до пленки Si_3N_4 , формируя тем самым свободно висящую мембрану, закрепленную на Si-раме. Для эксперимента была выбрана мембрана с размером кремниевой несущей рамы, равным 10×10 мм, окно мембраны составило 5×5 мм, а толщина мембраны Si_3N_4 – 500 нм (рис. 3). Стоит отметить, что критический угол θ_c материала Si_3N_4 для энергии 9.25 кэВ равняется 4.1 мрад.

Рефлекто-интерферограммы были записаны на двумерный высокоразрешающий CCD детектор Photonic Science с размером пикселя 6.5 мкм. Оценка расстояния между исследуемым образцом и детектором была проведена исходя из необходимости соблюдения условия: на одну интерференционную полосу должно быть приходится не менее 10 пикселей. Для этого сначала необходимо рассчитать период интерференционных полос по формуле: $\arcsin\theta = \lambda/2d$, тогда искомое расстояние от образца до детектора можно выразить как $L_2 = (t \times 10)/\text{tg}\theta$, где t – размер пикселя

детектора, равный 6.5 мкм. Тогда минимальное значение расстояния $L_2 = 0.48$ м, однако для повышения детализации регистрируемых картин рефлекто-интерферометрии было использовано расстояние $L_2 = 1.0$ м. Зная числовую апертуру объектива и угловой размер интерференционной полосы $\Delta\theta$, можно оценить количество наблюдаемых интерференционных полос N в методе рентгеновской рефлекто-интерферометрии: $N = N.A./\Delta\theta = (6.27 \times 10^{-4})/(1.34 \times 10^{-4}) = 4.6 \approx 5$ полос.

Первым шагом для получения рефлекто-интерферограмм является настройка CRL и определение их точного фокусного расстояния и размера фокусного пятна. CRL, установленные на моторизованных подвижках со всеми необходимыми поступательными и вращательными перемещениями, были введены на пути рентгеновского излучения и центрированы вдоль оптической оси. Измерения фокусного пятна проводились с использованием CCD-детектора, который находился на расчетном фокусном расстоянии. Изображения фокусного пятна были записаны и измерены (FWHM – полная ширина на уровне половины амплитуды) путем сканирования детектором вдоль оптической оси в пределах глубины фокуса объектива. Расстояние, на котором был обнаружен минимальный размер фокусного пятна, соответствует расстоянию от линзы до исследуемой структуры L_1 .

Следующим шагом для получения интерференционных картин методом рефлекто-интерферометрии является выравнивание образца, которое полностью аналогично, как и для метода классической рефлектометрии. Мембрана, расположенная горизонтально на гониометре, поднимается вертикально вверх до тех пор, пока образец не пересечет первичный пучок рентгенов-

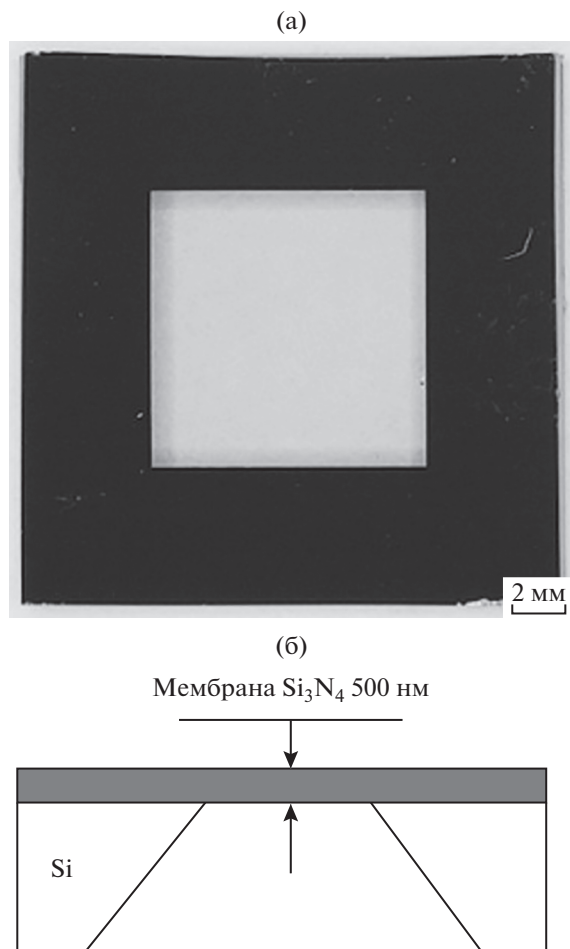


Рис. 3. Оптическое изображение тестовой мембраны Si_3N_4 (а) и схематическое изображение (б).

ского излучения так, что на детекторе будет зафиксирована половина интенсивности пучка. Затем производится сканирование образцом по оси θ . Начиная с исходного углового положения, образец наклоняется в направлении, позволяющем наблюдать один из двух краев мембраны, далее образец наклоняется в противоположном направлении, чтобы увидеть второй край мембраны на детекторе. Среднее угловое значение между двумя этими угловыми положениями соответствует условию параллельности первичного пучка и поверхности образца. Для поиска более точного положения мембраны, при котором $\theta = 0^\circ$, необходимо повторить два последних шага несколько раз. Стоит отметить, что тестовый образец не обязательно должен располагаться горизонтально, но возможно вертикальное положение, поскольку используемая оптическая система, в частности преломляющая рентгеновская оптика, не накладывает никаких ограничений на строгую ориентацию образца в пространстве.

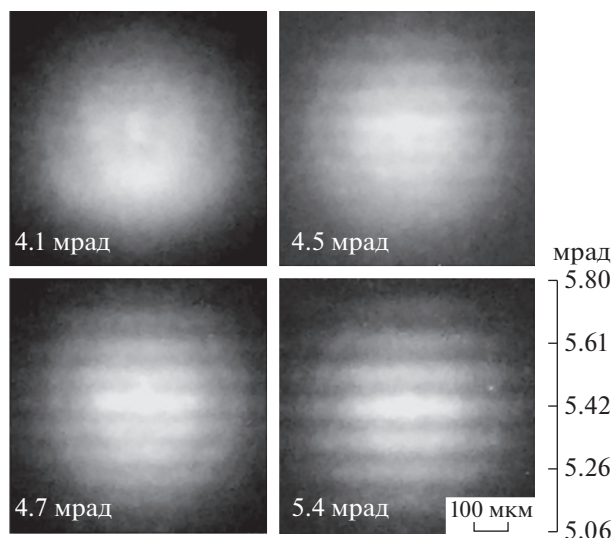


Рис. 4. Серия интерференционных картин, полученная для мембраны толщиной 500 нм.

Далее в результате эксперимента была получена серия интерференционных картин для мембраны нитрида кремния толщиной 500 нм. Интерферограммы были получены при разных углах наклона мембраны от 4.1 до 5.4 мрад, время получения интерференционных картин варьировалось от 20 до 40 с из-за уменьшения отражательной способности при увеличении угла наклона мембраны (рис. 4).

Как упоминалось ранее, период интерференционной картины обратно пропорционален толщине исследуемой структуры. Оценка толщины исследуемого образца была выполнена по периоду полученной интерференционной картины согласно формуле (6). С этой целью из полученной интерференционной картины при угле наклона 5.4 мрад были отобраны профили интенсивности и построены графики зависимости интенсивности отраженного излучения от угла наклона мембраны (рис. 5). Далее были определены положения максимумов, значения которых были подставлены в формулу (6) для оценки толщины исследуемой структуры. По экспериментальным данным толщина составила $d = 498 \pm 3$ нм.

Для более точного определения толщины исследуемой структуры нами была получена часть экспериментальной кривой отражательной способности путем комбинирования индивидуальных интерферограмм (рис. 6а), полученных при анализе мембраны Si_3N_4 толщиной 500 нм в диапазоне углов от 5.2 до 5.6 мрад. Кривая рентгеновской рефлекто-интерферометрии была сформирована с использованием следующих шагов: сечение профиля интенсивности было снято с каждой интерференционной картины, после чего интенсивность фона фокусирующих линз была вычте-

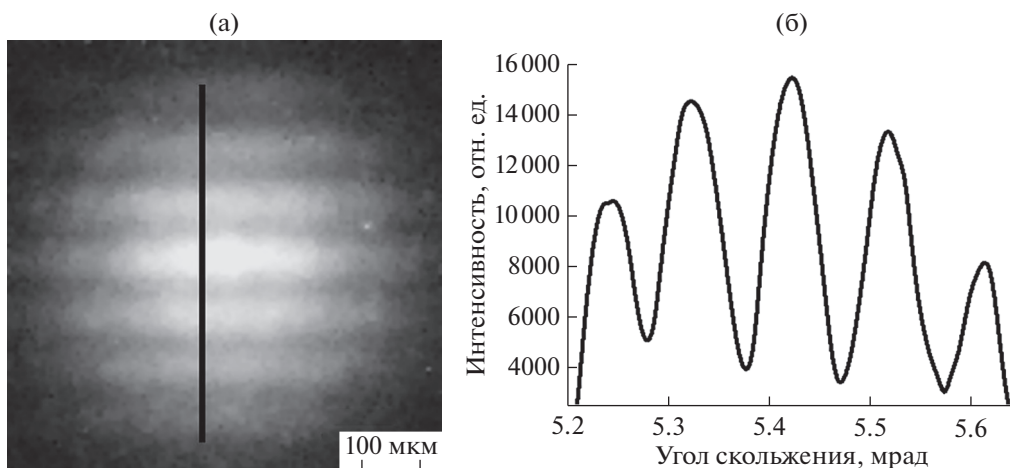


Рис. 5. Интерференционная картина, полученная в результате эксперимента, угол наклона составляет 5.4 мрад (а). Профиль распределения интенсивности в интерференционной картине (б).

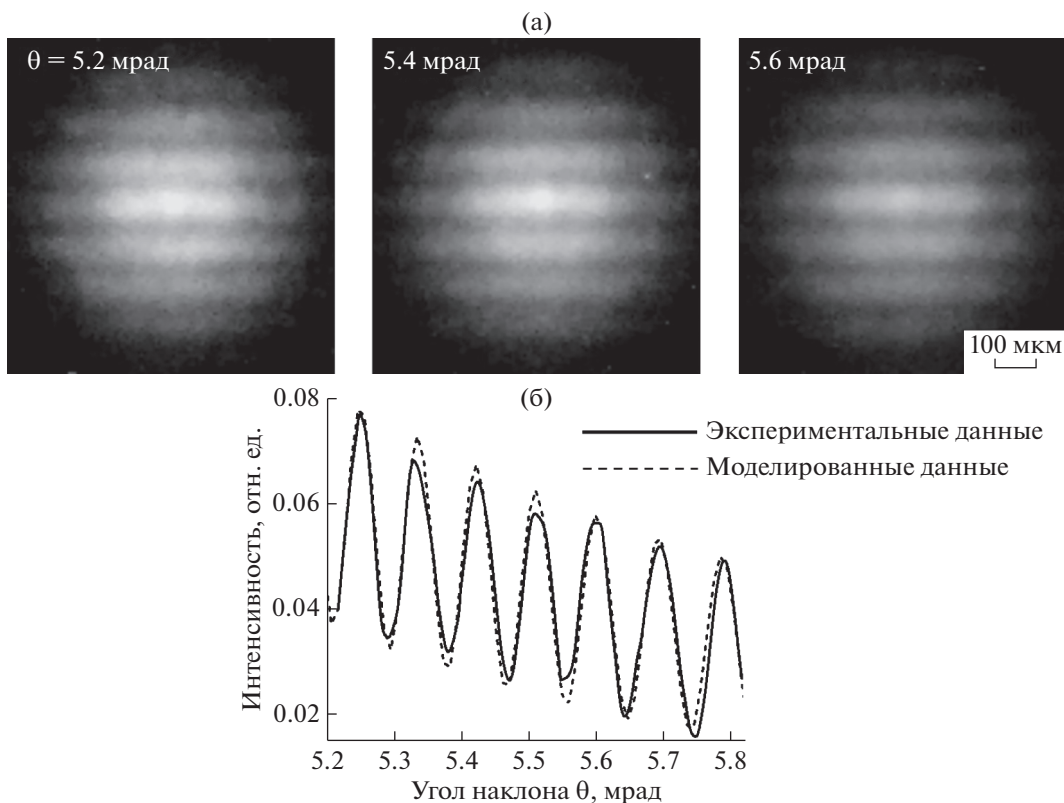


Рис. 6. Интерференционная картина мембраны нитрида кремния толщиной 500 нм при различных углах наклона (а). Экспериментальная кривая отражения, полученная путем объединения интерферограмм, записана при углах наклона мембраны от 5.2 до 5.5 мрад (б).

на из интенсивности полученных профилей, затем они были сшиты. Полученная часть кривой рефлекто-интерферометрии была профитирована (экспериментальная кривая на рис. 6б) с использованием стандартного ПО для анализа

XRR-данных от компании BRUKER DIFFRAC. Leptos [21].

Анализируя полученные данные (рис. 6б) мы можем видеть, что период интерференционных максимумов на экспериментальной кривой соот-

ветствует периоду, полученному при фитировании экспериментальных данных теоретической кривой с толщиной слоя Si_3N_4 500 нм. Небольшая разница в контрасте полос на экспериментальной и теоретической кривых отражения может быть объяснена шероховатостью мембраны, поскольку в теоретической модели граница раздела абсолютно гладкая.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе был успешно продемонстрирован новый метод рентгеновской рефлекто-интерферометрии на базе рентгеновской преломляющей оптики с применением лабораторного микрофокусного рентгеновского источника. Основная идея предлагаемого метода – это получение картины рефлектометрии без сканирования (посредством освещения поверхности исследуемой структуры сфокусированным рентгеновским пучком). Апробация метода была выполнена на базе лабораторного источника рентгеновского излучения MetalJet компании Excillum с использованием тестовой тонкопленочной мембранной структуры нитрида кремния толщиной 500 нм. В результате исследований была получена серия интерференционных картин. По полученным данным была рассчитана толщина исследуемой мембранной структуры, экспериментальные результаты которой хорошо согласуются с заявленными характеристиками, что подтверждает корректную работу метода.

XRI обладает очевидными преимуществами благодаря использованию составных преломляющих рентгеновских линз для создания конусного пучка. Во-первых, исследования методом рентгеновской рефлекто-интерферометрии не требуют использования сложных оптических схем и могут проводиться без необходимости вращения образца и/или детектора, что существенно расширяет спектр возможных образцов и вариантов их позиционирования. Фокусировка излучения на поверхности исследуемой структуры позволяет получить существенный выигрыш в интенсивности падающего излучения, а использование скоростных высокочувствительных детекторов позволяет получить высокое временное разрешение. Запись интерференционной картины за один снимок открывает возможность быстрого анализа радиационно не стойких материалов, включая биологические и органические структуры. А также позволяет проводить in-situ исследования, получая информацию о толщине, шероховатости и плотности пленки или структуры в режиме реального времени. Очевидно, что временное разрешение данного метода ограничено только чувствительностью детектора, с помощью которого происходит запись интерференционной картины.

Во-вторых, преимущество предлагаемого метода – высокое пространственное разрешение, которое достигается благодаря использованию преломляющей рентгеновской оптики. Это открывает новые возможности в исследовании тонкопленочных структур со сложной морфологией поверхности и/или с высокой шероховатостью. Кроме того, область анализа образца можно легко варьировать путем изменения размера фокального пятна на поверхности образца.

Метод рефлекто-интерферометрии может быть осуществлен как на синхротронных, так и на лабораторных микрофокусных источниках [22]. Кроме того, он обеспечивает преимущества по сравнению с классической рентгеновской рефлектометрией, так как позволяет проводить исследования с принципиально новым пространственным и временным разрешением.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (Проект № 19-72-30009). Закупка тонкопленочных мембран была финансирована из средств программы повышения конкурентоспособности в БФУ им. И. Канта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gibaud A., Hazra S.* // Current Science. 2000. V. 78. P. 1467.
2. *Lekner J.* Theory of Reflection. Dordrecht: Martinus Nijhoff, 1987.
3. *Snigirev A., Kohn V., Snigireva I., & Lengeler B.* // Nature. 1996. V. 384. № 6604. P. 49. <https://doi.org/10.1038/384049a0>
4. *Lengeler B., Schroer C., TuÈmmler J., Benner B., Richwin M., Snigireva A., Snigireva I., Drakopoulos M.* // Journal of Synchrotron Radiation. 1999. V. 6. №. 6. P. 1153. <https://doi.org/10.1107/S0909049599009747>
5. *Serebrennikov D.A., Dudchik Y.I., Barannikov A.A., Klimova N.B., Snigirev A.A.* // Advances in Laboratory-based X-Ray Sources, Optics, and Applications VI. International Society for Optics and Photonics, 2017. V. 10387. P. 103870H. <https://doi.org/10.1117/12.2274736>
6. *Petrov A.K., Bessonov V.O., Abrashitova K.A., Kokareva N.G., Safronov K.R., Barannikov A.A., Ershov P.A., Klimova N.B., Lyatun I.I., Yunkin V.A., Polikarpov, M., Snigireva I., Fedyanin A.A., Snigirev A.F.* // Optics Express. 2017. V. 25. №. 13. P. 14173. <https://doi.org/10.1364/OE.25.014173>
7. *Polikarpov M., Kononenko T., Ralchenko V., Ashkinazi E., Konov V., Ershov P., Kuznetsov S., Yunkin V., Snigirev A.* // Advances in X-Ray/EUV Optics and Components XI. International Society for Optics and Photonics. 2016. V. 9963. P. 99630Q. <https://doi.org/10.1117/12.2238029>

8. Roth T., Alianelli L., Lengeler D., Snigirev A., & Seiboth F. // MRS Bulletin. 2017. V. 42. № 06. P. 430. <https://doi.org/10.1557/mrs.2017.117>
9. Chason E., Mayer T.M. // Critical Reviews in Solid State and Material Sciences. 1997. V. 22. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1080/10408439708241258>
10. Russell T.P. // Materials Science Reports. 1990. V. 5. № 4. P. 171. [https://doi.org/10.1016/S0920-2307\(05\)80002-7](https://doi.org/10.1016/S0920-2307(05)80002-7)
11. Parratt L.G. // Physical Review. 1954. V. 95. № 2. P. 359. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.95.359>
12. Born M., Wolf E. Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light. Elsevier, 2013.
13. Shirley J.W. // American Journal of Physics. 1951. V. 19. № 9. P. 507. <https://doi.org/10.1119/1.1933068>
14. Thompson A., Vaughan D. X-ray Data Booklet. Berkeley, CA: Lawrence Berkeley National Laboratory, 2001.
15. Yasaka M. // The Rigaku J. 2010. V. 26. № 2. P. 1.
16. Kiessig H. // Annalen der Physik. 1931. B. 402. № 6. S. 715. <https://doi.org/10.1002/andp.19314020607>
17. Holy V., Baumbach T., Pietsch U. High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers. Springer, 1999.
18. Otendal M., Tuohimaa T., Vogt U., Hertz H.M. // Review of Scientific Instruments. 2008. V. 79. № 1. P. 016102. <https://doi.org/10.1063/1.2833838>
19. Kohn V., Snigireva I., Snigirev A. // Optics Communications. 2003. V. 216. № 4–6. P. 247. [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(02\)02285-X](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(02)02285-X)
20. Silson Ltd, “Standard silicon nitride membrane windows,” <http://www.silson.com/index.html?content=standard>.
21. Ulyanenkov A. // Advances in Computational Methods for X-Ray and Neutron Optics. International Society for Optics and Photonics, 2004. V. 5536. P. 1. <https://doi.org/10.1117/12.563302>
22. Lyatun S., Zverev D., Ershov P., Lyatun I., Konovalov O., Snigireva I., Snigirev A. // J. Synchrotron Radiation. 2019. V. 26. № 5. P. 1572. <https://doi.org/10.1107/S1600577519007896>

X-Ray Reflecto-Interferometry Technique Using a Microfocus Laboratory Source

M. A. Voevodina^{1,*}, S. S. Lyatun¹, A. A. Barannikov¹, I. I. Lyatun¹, I. I. Snigireva^{2,**}, A. A. Snigirev^{1,***}

¹Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041 Russia

²European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, 38043 France

*e-mail: voevodina.mariia@gmail.com

**e-mail: irina@esrf.fr

***e-mail: anatoly.snigirev@gmail.com

An X-ray interferometry technique using an X-ray microfocus laboratory source for thin-film structure research based on compound refractive lenses has been proposed. The main advantage of this technique is to use a very simplified experimental setup where a focused X-ray beam reflected from parallel flat surfaces creates an interference pattern in a wide angular range. Due to this, the interference pattern can be obtained in a single shot without the need to rotate the specimen or the detector. The applicability of this technique has been demonstrated using the Metal Jet Excillium micro-focus laboratory source, which has GaK α emission line at 9.25 keV. As a result, a series of interference patterns for test sample – free-standing thin-film membrane thick of 500 nm were observed. Based on the obtained results the main advantages of this technique such as high spatial and temporal resolution are shown, and also possible application of the reflecto-interferometry both at the laboratory and synchrotron radiation X-ray sources are proposed.

Keywords: spatial resolution, temporal resolution, interferograms, reflecto-interferometers, compound refractive lenses, X-ray interferometry.

УДК 537.533

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА ПО РЕНТГЕНОВСКИМ ФОТОЭЛЕКТРОННЫМ СПЕКТРАМ С 1s МЕТОДОМ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТ

© 2021 г. В. Г. Бешенков^{a, *}, С. М. Пестов^b

^aИнститут проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^bРТУ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119571 Россия

*e-mail: besh@iptm.ru

Поступила в редакцию 17.03.2020 г.

После доработки 11.04.2020 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

Для интерпретации изменений, возникающих в рентгеновских фотоэлектронных спектрах С 1s при модификации поверхности полиэфирэфиркетона, предложен метод главных компонент в двойственной постановке. Совместное отображение спектров и их спектральных интенсивностей на двойственных графиках использовалось при построении модели пиковой структуры спектров С 1s для их последующего разложения на составляющие. Показано, что при обработке поверхности полиэфирэфиркетона пучками ионных и нейтральных кластеров атомов аргона в спектрах С 1s появляются пики 288.3 и 285.5 эВ, характеризующие наличие карбоксильных функциональных групп и алифатического углерода в модифицированном приповерхностном слое.

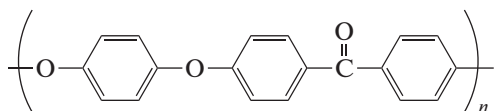
Ключевые слова: поверхность, полиэфирэфиркетон, модификация поверхности, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, метод главных компонент, двойственные графики, биплоты.

DOI: 10.31857/S1028096021010052

ВВЕДЕНИЕ

Полиэфиркетоны – ароматические полимеры, состоящие из фениленовых циклов, карбонильных групп и мостиковых простых эфирных групп. Применяются в медицине для изготовления: оборудования, требующего периодической стерилизации; инструментов или крепежных элементов, находящихся под воздействием рентгеновского излучения; медицинских имплантов с уникальными свойствами.

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК):



является биосовместимым, схожим по эластичности с костью, рентгенопрозрачным, но инертным пластиком и поэтому он плохо интегрируется в организм человека. В настоящее время усилия направлены на повышение биологической активности ПЭЭК путем модификации его поверхности пучками ускоренных ионов или нейтральных атомов [1–10].

Обработка поверхности ПЭЭК кластерным пучком ускоренных нейтральных атомов аргона считается самой перспективной в настоящее время вследствие формирования на поверхности тонкого (порядка 3–5 нм) модифицированного слоя пластика [4, 6]. За пределами приповерхностного слоя пластик остается неповрежденным. В пределах модифицированного слоя и его границы с неповрежденным ПЭЭК разрушения образца не происходит.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭ-спектры) С 1s и О 1s с расшифровкой их составляющих (химических состояний элементов) для необработанного ПЭЭК хорошо известны [6–10]. Отмечается рост отношения интенсивностей О/С после обработки, сами спектры С 1s и О 1s заметно изменяются. Составляющие в спектрах обработанного ПЭЭК в виде отдельных пиков могут быть выделены так же, как и для исходного необработанного ПЭЭК. Представлены литературные данные по относительным интенсивностям отдельных пиков для исходной (контрольной) и обработанной поверхности ПЭЭК [6–10]. Декларируется рост числа карбоксильных и гид-

роксильных функциональных групп при обработке поверхности ПЭЭК.

Пик сателлита “встряски” при больших энергиях связи относительно основного пика $C 1s$ обусловлен наличием перехода в электронной подсистеме $\pi-\pi^*$ ароматического кольца [8]. В сравнении с необработанной поверхностью ПЭЭК интенсивность сателлита “встряски” заметно падает после обработки, что, по-видимому, связано с разрывом ароматического кольца [6–10]. Уменьшение интенсивности сателлита “встряски” очевидно сопровождается уменьшением интенсивности основного пика $C 1s$.

Таким образом, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия позволяет проводить количественные оценки относительного содержания различных химических состояний кислорода и углерода, тем самым полностью характеризуя процесс модификации полимера. Возможность регистрации спектров под различными углами выхода (относительно поверхности пластика) позволяет оценить толщину нарушенного слоя.

Цель настоящего исследования состояла в построении модели пиковой структуры РФЭ-спектров $C 1s$ модифицированной поверхности ПЭЭК. Необходимо было определить число новых пиков и их энергетическое положение в условиях заметного перекрытия этих пиков с уже имеющимися, в том числе для пиков малой интенсивности. Использование программного обеспечения, которым оснащены спектрометры для подгонки совокупности лоренциан-гауссовых пиков к регистрируемым спектрам, не представляется достаточно надежным, особенно при наличии фона вторичных электронов. Существует риск включения в модель ложных пиков с энергетическим положением, не имеющим отношения к реальности, или пропуска пиков, наблюдающихся в действительности. Для интерпретации изменений, возникающих в спектрах $C 1s$ при модификации поверхности ПЭЭК, в настоящей работе предложен метод главных компонент в двойственной постановке [11, 12]. Этот метод в рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхности ПЭЭК использован впервые.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Модельные РФЭ-спектры $C 1s$ ПЭЭК

На начальном этапе исследования численно моделировалась последовательность РФЭ-спектров $C 1s$, включающих как пики, характерные для необработанной поверхности ПЭЭК, так и новые пики, возникающие при модификации поверхности пластика, при наборе дозы облучения в течение 10 временных интервалов (10 мин). Интенсивность пиков необработанной поверхности равномерно убывала до значений, составляющих 0.5 от начальных, тогда как интенсивность новых пиков нарастала до значений, характерных для ко-

нечного состояния (рис. 1). Исключение составлял пик карбонильной группы, удвоивший свою интенсивность при обработке поверхности пластика.

В спектре $C 1s$ необработанной поверхности ПЭЭК отображаются отдельными пиками атомы углерода с энергиями связи 284.7 эВ (атом углерода ароматического кольца, пик $C1$ – основной, наиболее интенсивный пик), 286.3 эВ (атом углерода, соединенный с атомом кислорода эфирной мостиковой группы, пик $C2$), 287.1 эВ (атом углерода карбонильной группы, пик $C3$) [6]. Отображаются также сателлит “встряски” (291.6 эВ) [6] и фон неупруго рассеянных электронов, сопровождающий эмиссию фотоэлектронов, текущее значение которого пропорционально “накопленной” интенсивности в спектре со стороны меньших энергий связи [13].

При обработке поверхности пластика пики, соответствующие атомам углерода с энергиями связи 284.7 эВ (атом углерода ароматического кольца, пик $C1$) и 286.3 эВ (атом углерода, соединенный с атомом кислорода эфирной мостиковой группы, пик $C2$), уменьшают свою интенсивность, пик 287.1 эВ (атом углерода карбонильной группы, пик $C3$), наоборот, увеличивает свою интенсивность, появляются новые пики с энергиями связи 285.5 эВ ($C7$) и 288.4 эВ ($C8$) [6]. Сателлит “встряски” (291.6 эВ) уменьшает свою интенсивность пропорционально пикам $C1, C2$ (рис. 1).

Заметим, что новый пик $C7$ визуально не проявлен в спектре $C 1s$ (в отличие от пика $C8$). Необходимость включения этого пика ($C7$) в процедуру подгонки лоренциан-гауссовых кривых к экспериментальным данным не очевидна [6]. Так, пик в этом месте спектра может быть индуцирован погрешностью вычитания фона. Действительно, различие результатов, используемых на практике линейного вычитания фона и вычитания фона методом Ширли, здесь значительно [13].

Первым в последовательности модельных спектров $C 1s$ располагается спектр необработанной поверхности (нулевое время обработки), второй – при обработке в течение 1 мин, последний спектр соответствует максимальному времени обработки 10 мин. Из последовательности спектров была сформирована матрица данных, состоящая из 11 упорядоченных столбцов-спектров по 150 строк-интенсивностей в каждом.

Методы исследования

Рассматривается представление спектров, измеренных на поверхности материала, в виде точек в многомерных векторных пространствах. Следуя методу главных компонент [11, 12], в качестве координат точек-спектров принимаются значения элементов первых двух столбцов h_{ij} ($i = 1, \dots, l, j = 1, 2$) матрицы H собственных векторов, полученных при диагонализации ковариационной $l \times l$ матрицы $S = Y^T Y$ (здесь $Y - n \times l$ мат-

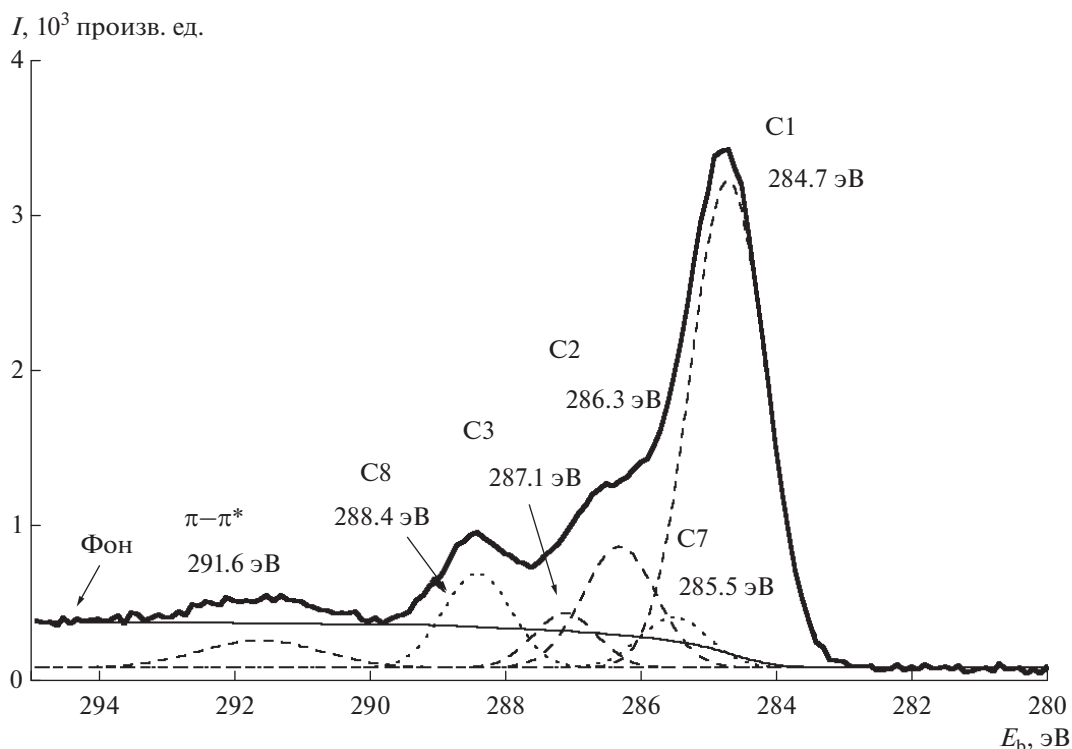


Рис. 1. Модельный спектр C 1s для обработанной поверхности ПЭЭК.

рица данных, составленная из исходных спектров u , и $n > l$, n – число интенсивностей в спектре, l – число спектров в наборе, T – обозначает операцию транспонирования матриц). Если двух измерений недостаточно, то добавляется еще одна плоскость (h_{ij} , $i = 1, \dots, l$, $j = 1, 3$), ортогональная предыдущей, и так далее.

В настоящей работе метод главных компонент адаптирован к потребностям рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для РФЭ-спектров рассматриваются также главные компоненты [11, 12], а именно первые столбцы матрицы $R = YH$, нормированные на соответствующие им собственные числа ковариационной матрицы.

Таким образом, метод главных компонент используется в двойственной постановке [12]. Далее проводится совместное построение элементов первых k столбцов матриц R и H на одном графике (так называемые двойственные графики). Получаемые картины точек допускают, как правило, содержательную интерпретацию. Число k определяется размерностью векторного пространства (количеством используемых в анализе главных компонент). Значение k можно найти, например, из спектра собственных чисел ковариационной матрицы S [11].

Двойственные графики (биplotты) строятся, чтобы представить наряду со спектрами, как в обычном методе главных компонент, также и спектральные интенсивности в том же самом

пространстве, соответствующим образом сбалансировав оба представления. Если (мысленно) соединить точки первого представления, соответствующие отдельным спектрам, с началом координат, то можно видеть (рис. 2), что часть точек второго представления, отображающих спектральные интенсивности (по всем спектрам в целом), будет располагаться вблизи определенных векторов (и далеко от начала координат), которым отвечают характерные особенности геометрической конфигурации точек-спектров (кластеры, сгущения точек, тренды). Такие спектральные интенсивности имеют большие положительные значения нагрузок по соответствующему вектору-спектру. Чтобы разместить спектры и спектральные интенсивности на одном рисунке, главные компоненты нужно домножить на квадратные корни соответствующих им собственных значений [12].

Результаты исследования модельных РФЭ-спектров C 1s ПЭЭК

Размерность пространства главных компонент k для модельного набора спектров C 1s очевидно равна двум. Первая и вторая главные компоненты являются линейными комбинациями как исходных пиков, уменьшающих свою интенсивность, так и новых пиков, увеличивающих свою интенсивность при обработке поверхности пластика. Фоно-

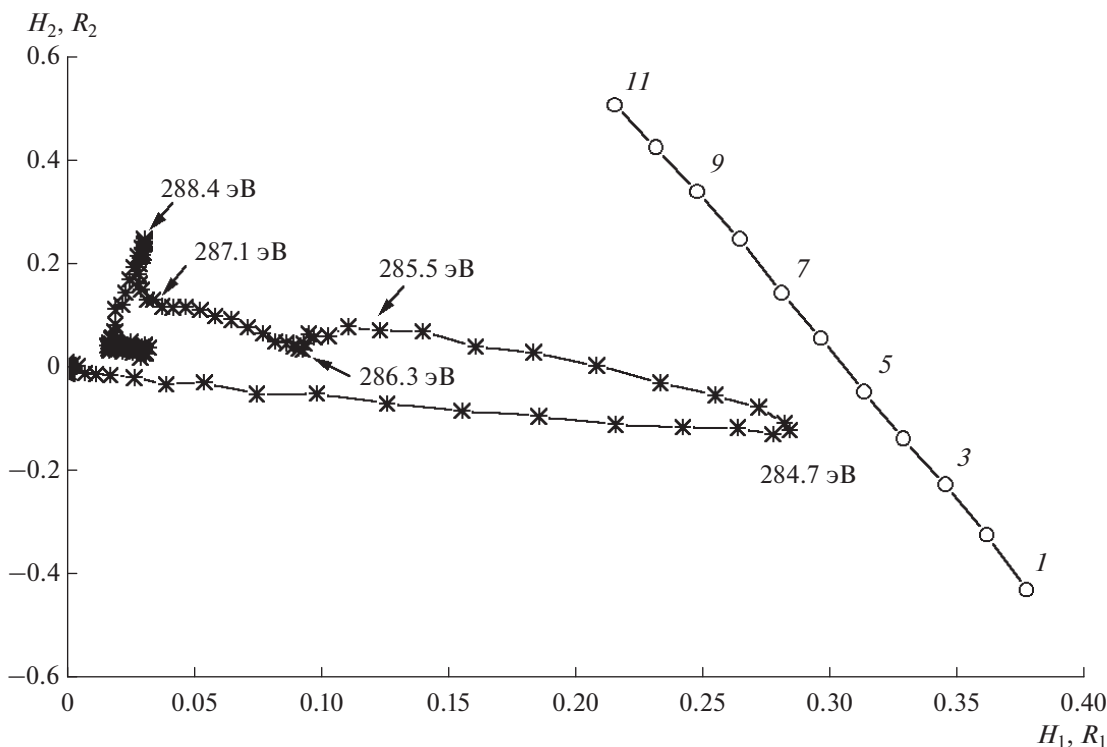


Рис. 2. Двойственный график, представляющий модельные спектры $C 1s$ и их спектральные интенсивности в пространстве первой и второй главных компонент. Указаны энергии связи и номера спектров.

вые составляющие перераспределяются между этими компонентами.

Наблюдаемое на двойственном графике (рис. 2) перемещение точек-спектров по мере роста времени обработки от 1-й к 11-й обусловлено постепенной сменой вклада исходных особенностей вблизи 284.7, 286.3 и 287.1 эВ на совокупный вклад новых особенностей в районе 285.5 и 288.4 эВ. Это “разнонаправленные” особенности – вниз и вверх рисунка. Энергии связи (отмечены стрелками) в отображаемых спектральных интенсивностях точно характеризуют положение максимумов пиков в модельных спектрах. Заметим, что бесструктурный фон неупруго рассеянных электронов не повышает размерность пространства и не влияет на энергетическое положение указанных особенностей.

При исключении спектров 2–10 из рассмотрения (присутствуют спектры только начального и конечного состояний) наблюдаемая картина распределения спектральных интенсивностей сохраняет свой вид, становясь лишь более зашумленной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ АНАЛИЗ

Экспериментальные РФЭ-спектры $C 1s$ были получены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре РНИ 5500 VersaProbe II, используя монохроматизированное рентгеновское AlK_{α} -излучение ($h\nu = 1486.6$ эВ). Обработка поверхности

ПЭЭК осуществлялась пучками как однозарядных ионных кластеров атомов аргона, так и нейтральных кластеров. В первом случае кластеры создавались аргоновой кластерной ионной пушкой модели $Ar_{2500}^{+} GCIB$ в предварительной камере спектрометра, во втором – в специальной экспериментальной установке [6]. Кластеры состояли из 2500 атомов аргона и имели энергию 20 кэВ. Обработанные поверхности ПЭЭК в течение суток подвергались экспозиции на воздухе. Спектры $C 1s$ необработанной (1) и обработанной (2–5) поверхности ПЭЭК (обработка ионным кластерным пучком в течение 10, 30, 60 мин и пучком нейтральных кластеров) вследствие зарядки поверхности различались по энергетическому положению основного пика, которое составляло 283.0, 283.6, 283.2, 283.2, 283.2 эВ соответственно, а также имели различную амплитуду. После всех видов обработки наблюдалось уменьшение интенсивности сателлита “встряски” 291.6 эВ.

Наиболее интенсивному пику в спектре $C 1s$ поверхности ПЭЭК до обработки было присвоено значение энергии связи 284.7 эВ. Далее спектры необработанной и обработанной поверхности ПЭЭК были совмещены друг с другом по правому краю со стороны меньших энергий связи (рис. 3). Таким образом, основной пик в спектре $C 1s$ поверхности ПЭЭК до обработки и при малом времени обработки (10 мин) получил значение 284.7 эВ в максимуме, но после обработки 30

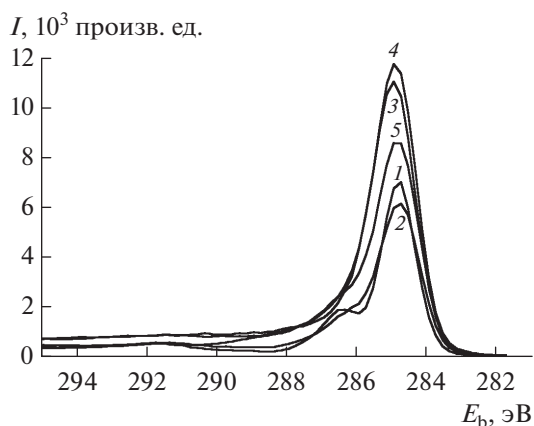


Рис. 3. Спектры C 1s для необработанной (1), обработанной ионным кластерным пучком атомов аргона (2–4) и нейтральным кластерным пучком атомов аргона (5) поверхности ПЭЭК.

и 60 мин оказался сдвинут на 0.2 эВ в сторону больших энергий связи. Можно предположить, что сдвиг спектров, соответствующих большому времени обработки 30 и 60 мин, связан с ростом интенсивности нового пика (С7), расположенного вблизи пика 284.7 эВ (С1) при больших энергиях связи.

Представленный на рис. 4 для экспериментальных спектров 1–5 двойственный график сохраняет особенности двойственного графика, соответствующего модельным спектрам 1–11, с учетом инверсии “верх–низ” (возникает при реализации программы диагонализации ковариационных матриц). Энергетическое положение особенностей на обоих графиках совпадает в пределах шага сканирования 0.2 эВ, с которым велась запись спектров.

Выраженные особенности в картинах спектральных интенсивностей соответствуют: для необработанной поверхности пластика – энергиям связи 284.7, 286.5, 291.7 эВ, т.е. соотносятся с пиками модели С1, С2 и сателлитом “встряски” $\pi-\pi^*$, для модифицированной – энергиям связи 285.5 и 288.3 эВ и пикам модели С7 и С8. Отсутствие особенности 287.1 эВ на двойственном графике вероятно связано с малой интенсивностью и незначительной изменчивостью соответствующего ей пика (пик С3, см. рис. 1). Поскольку пик с энергией связи 287.1 эВ присутствует в спектрах необработанного пластика [6], то этот пик и после обработки должен учитываться при разложении спектров C 1s на составляющие, которое осуществляется путем подгонки лоренциан-гауссовых кривых к наблюдаемым спектрам.

На рис. 5 представлены разложения РФЭ-спектров C 1s на составляющие для исходной и обработанной ионным кластерным пучком поверхности ПЭЭК. Исходное состояние поверхности представлено пиками С1, С2, С3 и сателлитом “встряски” $\pi-\pi^*$. Состояние поверхности после

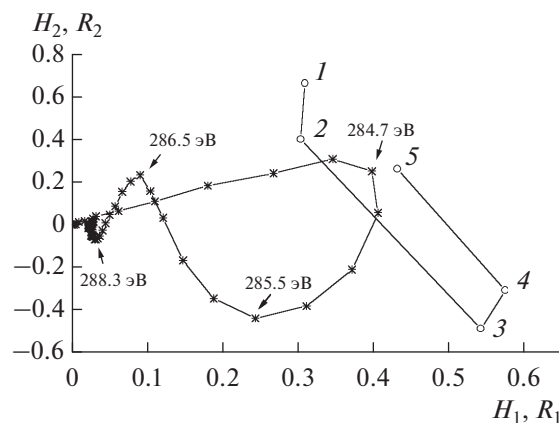


Рис. 4. Двойственный график, представляющий экспериментальные спектры C 1s и их спектральные интенсивности в пространстве первой и второй главных компонент. Указаны энергии связи и номера спектров.

30 мин обработки – пиками С1, С7 и совокупностью пиков С2, С3, С8. Из-за неоптимальной настройки процедуры вычитания фона для краевого участка спектра (при энергии связи большей 287.1 эВ) не удалось выделить пик С8 в значимом количестве. Однако, пик С8, как показывает двойственный график (рис. 4), несомненно присутствует в спектрах модифицированной поверхности пластика. Недостатки существующих методов разложения спектров на составляющие очевидны, они неоднократно отмечались в литературе [13–15].

Стоит отметить, что пик С7 с энергией связи 285.5 эВ рассматривался только в работе [6], тогда как в [7–9] этот пик был пропущен. Настоящее исследование подтверждает наличие пика 285.5 эВ, соотношенного в работе [6] с алифатическим углеродом, образующимся при разрыве ароматического кольца.

Рассматривая положение точек, которыми отображаются спектры 1–5 по отношению к началу координат, легко оценить степень модификации поверхности пластика (рис. 4). Видим, что обработка ПЭЭК нейтральным кластерным пучком является более щадящей по сравнению с обработкой ионным кластерным пучком в течение продолжительного времени 30 и 60 мин: на рис. 4 точка 5 расположена внутри сектора, ограниченного направлениями на 1–2 и 3–4 точки. Если принять положение точек 3 и 4 как соответствующее максимуму модификации поверхности пластика, то обработка нейтральными кластерами составляет примерно 40% максимально достигаемой в настоящей работе.

В завершение отметим устойчивость картины размещения спектральных интенсивностей и, напротив, высокую чувствительность положения спектров на двойственных графиках при неточном совмещении отдельных спектров. Из этого

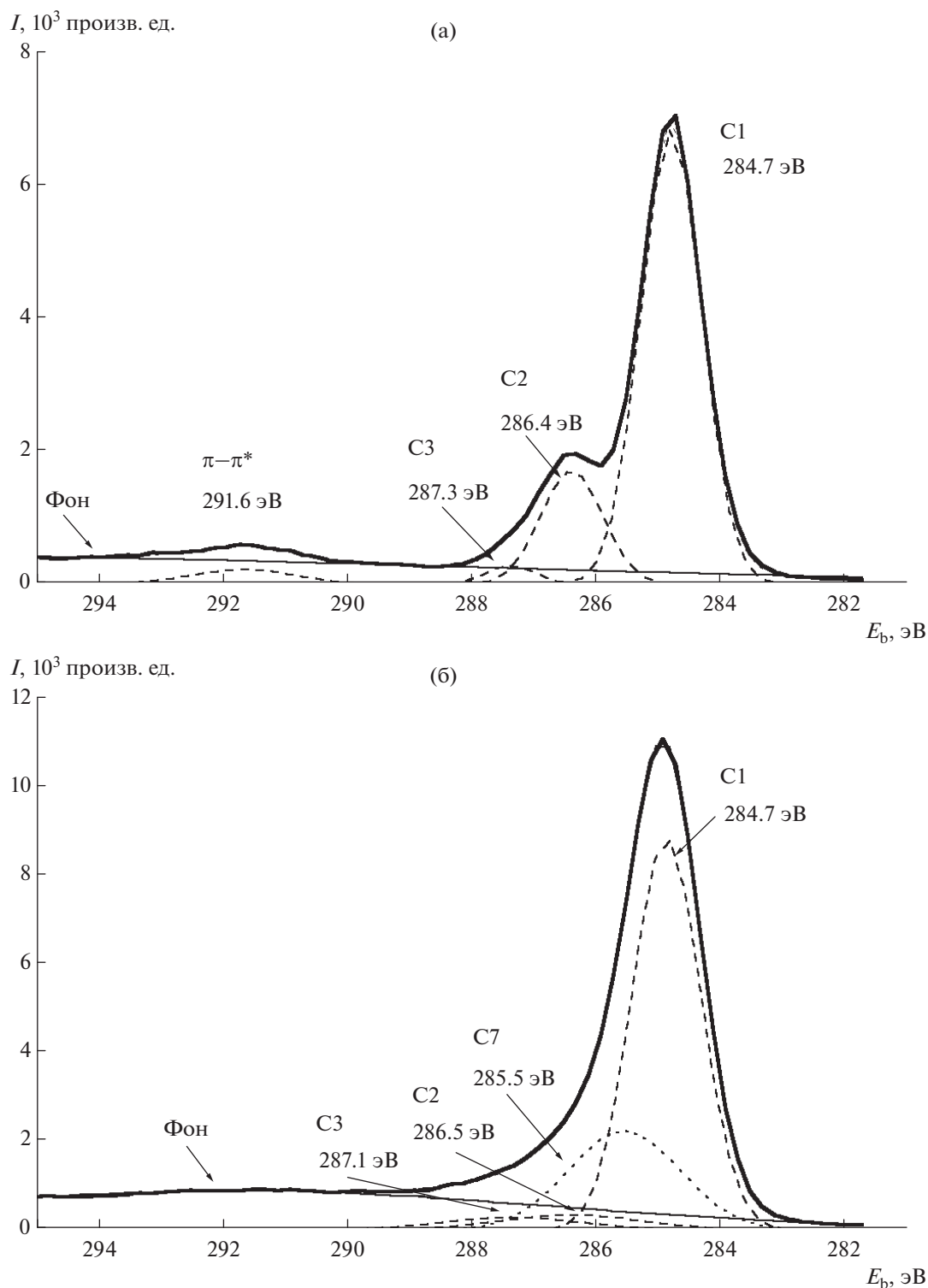


Рис. 5. Спектры C 1s для необработанной (а) и обработанной (б) поверхности ПЭК с разложением на составляющие.

наблюдения следует, что для оценивания степени модификации поверхности пластика необходимо уменьшать шаг сканирования при записи спектров, например, до 0.1 эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые для интерпретации изменений в РФЭ-спектрах поверхности ПЭК предложен метод главных компонент в двойственной поста-

новке. Получены двойственные графики представления спектров и спектральных интенсивностей в виде точек в пространстве главных компонент. Дано подробное описание двойственных графиков, принципов их построения, характерных картин распределения точек. Выявленные в двойственных графиках особенности распределения спектральных интенсивностей, рассматриваемые одновременно со спектрами, использованы для построения модели пиковой структуры спектров при последующем их разложении на составляющие. Показано, что при обработке поверхности полиэфирэфиркетона пучками ионных и нейтральных кластеров атомов аргона в РФЭ-спектрах C 1s появляются пики 288.3 и 285.5 эВ, характеризующие наличие карбоксильных функциональных групп и алифатического углерода в модифицированном приповерхностном слое.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была поддержана Министерством высшего образования и науки (идентификатор проекта: RFMEFI-57417X0136. Соглашение 14.574.21.0136).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singh S., Prakash C., Wang H. et al. // Eur. Polym. J. 2019. V. 118. P. 561. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.06.030>
2. Panayotov I.V., Orti V., Cuisinier F. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2016. V. 27. P. 118. <https://doi.org/10.1007/s10856-016-5731-4>
3. Kashirina A., Yao Y., Liu Y. et al. // Biomater. Sci. 2019. V. 7. Issue 10. P. 3961. <https://doi.org/10.1039/c9bm00664h>
4. Kurtz S.M., Devine J.N. // Biomaterials. 2007. V. 28. Issue 32. P. 4845. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.07.013>
5. Ma R., Tang T. // Int. J. Mol. Sci. 2014. V. 15. P. 5426. <https://doi.org/10.3390/ijms15045426>
6. Khoury J., Maxwell M., Cherian R.E. et al. // J. Biomed. Mater. Res. Part B. 2015. V. 105B. P. 534. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33570>
7. Jama C., Dessaux O., Goudmand P. et al. // Surf. Interface Anal. 1992. V. 18. P. 751.
8. Ha S., Hauert R., Ernst K. et al. // Surf. Coat. Technol. 1997. V. 96. P. 293.
9. Ramsey W.S., Hertl W., Nowlan E.D. et al. // In Vitro. 1984. V. 20. P. 802.
10. Nakamura T., Nakamura H., Noguchi T. et al. // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. P. 740. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.003>
11. Malinowski E.R., Howery D.G. Factor Analysis in Chemistry. N.Y.: Wiley, 1980. 251 p.
12. Справочник по прикладной статистике. Т. 2 / Ред. Э. Лойд и др. М.: Финансы и статистика, 1990. 526 с.
13. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Ред. Д. Бриггс, М.П. Сих. М.: Мир, 1987. 600 с.
14. Лубенченко А.В., Батраков А.А., Шуркаева И.В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 7. С. 64. <https://doi.org/10.7868/S0207352818070107>
15. Pylypenko S., Artyushkova K., Fulghum J.E. // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 256. P. 3204. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.006>

Determination of the Bonding State of the Modified Surface of Polyetheretherketone from C 1s XPS Spectra by Principal Component Analysis

V. G. Beshenkov^{1, *}, S. M. Pestov²

¹*Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

²*MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119571 Russia*

*e-mail: besh@iptm.ru

To interpret the changes in the C 1s X-ray photoelectron spectra arising from the modification of the surface of polyetheretherketone, a method of principal component analysis in a dual formulation was proposed. The distribution of the spectral intensities, considered together with the spectra on dual graphs, were used to construct the model of the peak structure of the C 1s spectra for their subsequent decomposition into components. It was shown that after the treatment of the surface of polyetheretherketone with accelerated ion and neutral beams of argon atom clusters, the peaks of 288.3 and 285.5 eV appear in the C 1s spectra, which characterize the presence of carboxyl functional groups and aliphatic carbon in the modified surface layer.

Keywords: surface, polyetheretherketone, surface modification, X-ray photoelectron spectroscopy, principal component analysis, dual graphs, biplots.

УДК 537.533.35

ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТОДАМИ РЭМ–РСМА ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА УРАНСОДЕРЖАЩИХ МИКРОЧАСТИЦ

© 2021 г. А. В. Жуков^{a, b, *}, А. В. Кучкин^{a, **}, А. С. Бабенко^a,
М. В. Ломакин^a, В. А. Стебельков^a

^aНП “Лаборатория анализа микрочастиц”, Москва, 117218 Россия

^bРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

*e-mail: a.zhukov@lma.su

**e-mail: a.kuchkin@lma.su

Поступила в редакцию 11.01.2020 г.

После доработки 07.02.2020 г.

Принята к публикации 10.02.2020 г.

Представлены результаты применения методов растровой электронной микроскопии и рентгено-спектрального микроанализа (РЭМ–РСМА) для исследования состава и внутренней структуры микрочастиц тетрафторида урана после травления поверхности образцов ионным пучком. Показано, что точностные показатели анализа рельефных образцов могут быть существенно улучшены, если их рельеф предварительно сгладить ионным пучком. Стандартное отклонение измеренного массового содержания урана в микрочастицах тетрафторида урана после сглаживания их поверхности ионным пучком уменьшается с (6.1–8.7) до (1.3–2.7)%.

Ключевые слова: тетрафторид урана, уранилфторид, сферические микрочастицы, морфология, элементный анализ, рельеф поверхности, ионный пучок, повышение точности.

DOI: 10.31857/S1028096021010180

ВВЕДЕНИЕ

При расследовании инцидентов, связанных с незаконным оборотом ядерных и других радиоактивных материалов (ЯРМ) [1–3], а также при осуществлении других видов контроля ядерной деятельности для ответа на вопросы об области применения ЯРМ и об источнике их происхождения часто требуется определить элементный состав этих материалов [4–8]. Важным, а в случае, если на месте инцидента обнаруживаются только следы материалов, то и единственным источником информации о них являются микрочастицы микронных и субмикронных размеров [6, 7, 9–11]. При этом точность определения элементного состава материала микрочастиц может иметь решающее значение.

При безэталонном анализе методами РЭМ–РСМА массивных образцов с гладкой поверхностью стандартная программа, предназначенная для расчета содержания составляющих вещество элементов, обеспечивает приемлемую (2–3%) погрешность измерений для микрочастиц с размерами, большими 10 мкм [12].

В работе [13] для частиц оксида урана неправильной формы с размерами 2–5 мкм, имеющих

неровную поверхность, добились повышения точности анализа элементного состава методами РЭМ–РСМА за счет снижения энергии зонда и сглаживания рельефа частиц ионным пучком. Погрешность определения концентрации урана в микрочастицах оксида урана была снижена с 10 до 2%.

Как отмечалось в работе [14] для частиц правильной формы, например, сферы с гладкой поверхностью, при накоплении спектра используется неподвижный зонд с сечением, меньшим, чем ее диаметр, направленный в центр сферы. Если частица такой формы однородна по составу, а глубина пробега электронов меньше ее диаметра, то рентгеновские спектры, получаемые при повторных анализах, практически одинаковы.

На практике же большое значение имеет получение корректных результатов анализа для частиц любой формы и структуры поверхности, в том числе, для частиц неоднородных как по глубине, так и по поверхности. Если поверхность микрочастицы неоднородна по составу и имеет заметные неровности, регистрируемый спектр существенно варьируется при любом изменении поло-

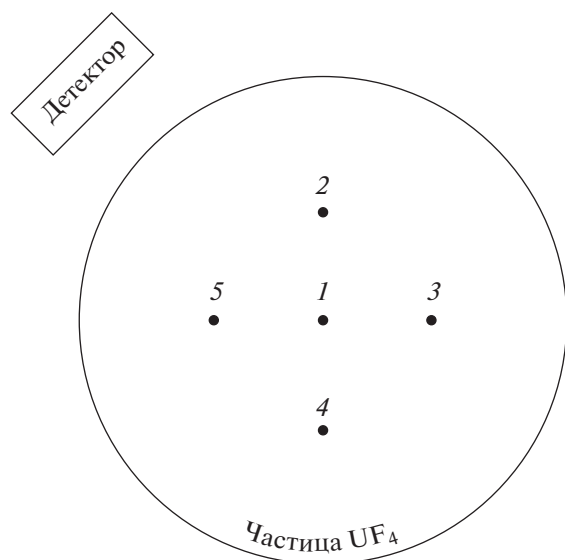


Рис. 1. Схема измерения элементного состава материала частицы, где 1–5 – области фокусировки электронного зонда.

жения зонда на ее поверхности, что заметно влияет на результаты анализа.

Кроме того, поскольку элементный состав поверхности урансодержащих микрочастиц может быть отличен от элементного состава внутри микрочастиц, удаление поверхностного слоя также может повысить точность микроанализа [8, 15].

Целью настоящей работы являлось установление влияния ионного травления поверхности и ускоряющего напряжения на повышение точности микроанализа сферических микрочастиц уран- и фторсодержащих материалов (на примере тетрафторида урана, полученного восстановлением гексафторида урана во фтороводородном пламени).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являлись микрочастицы продукта восстановления гексафторида урана во фтороводородном пламени сферической формы с размерами около 5 мкм. Согласно данным рентгеновского фазового анализа, выполненного на дифрактометре D2 Phaser (Bruker), материал, основу которого составлял тетрафторид урана (UF_4), содержал также около 3% фазы уранилфторида ($UO_2F_2 \cdot 1.5H_2O$) [16].

Исследуемые микрочастицы наносили на подложку из монокристаллического кремния и фиксировали при помощи полиизобутилена, растворенного в гептане, после чего подложку сушили при $350^\circ C$.

Морфологию и элементный состав частиц определяли при помощи растрового электронного микроскопа Tescan “LYRA 3”, оснащенного системой микроанализа X-MAX 80 Oxford Instruments

Измерения элементного состава проводили в пяти областях частицы, указанных на схеме (рис. 1). После первого измерения в пяти областях частицу поворачивали на 90° и повторно проводили измерения в областях согласно схеме, цикл измерений повторяли четыре раза для каждой частицы. Предварительно ось вращения предметного столика совмещали с центром частицы (область № 1). Таким образом, для одной частицы проводили 20 измерений элементного состава.

Предложенная схема измерений позволяла (помимо учета неоднородности состава частиц) изучить влияние на результаты анализа положения электронного зонда относительно детектора.

Измерения элементного состава с поверхности микрочастиц проводили при двух значениях ускоряющего напряжения электронного зонда 5 и 15 кВ, после чего поверхности выбранных микрочастиц сглаживали ионным пучком и еще раз определяли их элементный состав по приведенной выше схеме.

Ионное травление поверхности микрочастиц осуществляли при помощи ионной колонны с жидкометаллическим источником ионов галлия.

Ток эмиссии был равен 2 мкА, ускоряющее напряжение составляло 30 кэВ, угол между плоскостью подложки и ионным пучком составлял приблизительно 3 градуса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты элементного анализа во многом зависят от качества сглаженной поверхности, поэтому важно выбрать правильный режим при ионном травлении. В связи с этим предварительно был проведен подбор оптимальной апертуры для ионного травления микрочастиц. В данной работе силу тока ионного пучка изменяли при использовании апертур 50 и 200 мкм.

Результаты сопоставления поверхности частиц при разных апертурах приведены на рис. 2.

Использование ионного тока большей величины (апертура 200 мкм) сокращало время, затрачиваемое на сглаживание поверхности. Однако при этом полученная поверхность среза оказалась шероховатой и недостаточно ровной. Более гладкая и ровная поверхность частиц получалась при меньшем токе (апертура 50 мкм) ионного пучка (рис. 2д, 2е). Поэтому в дальнейших экспе-

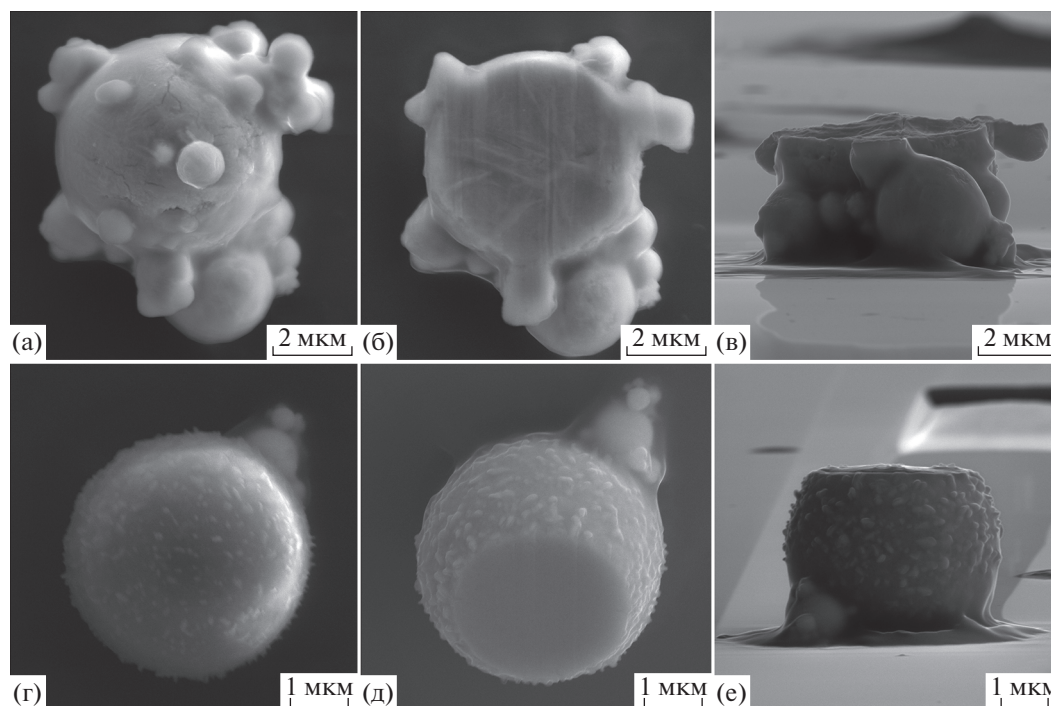


Рис. 2. Фотографии частиц UF_4 до (а, г) и после (б, в, д, е) ионного травления с апертурой 200 (а–в) и 50 мкм (г–е).

риментах для сглаживания поверхности микро-частиц мы использовали апертуру 50 мкм.

На рис. 3 представлены выбранные для исследований шесть микрочастиц материала размера-ми 4.2–5.2 мкм до и после их ионного травления. Продукт восстановления гексафторида урана представлен сферическими микрочастицами, отличающиеся между собой поверхностью: некото-рые частицы гладкие, другие имеют выпуклости и трещины. После ионного травления на микроча-стицах наблюдается достаточно плоский срез с гладкой поверхностью, параллельной подложке. На рис. 4 представлен снимок микрочастицы U2 под малым углом от оси электронного пучка, де-монстрирующий качество поверхности после ионного травления.

В материале частиц определяли содержание трех элементов: урана, фтора и кислорода. Коли-чественные результаты по урану при ускоряющем напряжении 5 и 15 кВ представлены в виде круго-вых диаграмм (рис. 5 и 6 до (а) и после (б) травле-ния). Для каждой частицы на круговой диаграмме выделен сектор, образованный четырьмя лучами, соответствующими повороту частицы на 90 гра-дусов. На каждом луче отложены области содер-жания урана, соответствующие пяти положениям электронного зонда на поверхности частиц (схе-ма на рис. 1).

Анализ результатов измерения элементного состава микрочастиц до травления показал, что разброс значений содержания урана велик как при ускоряющем напряжении 5 кВ, так и при 15 кВ. При изменении положения зонда и враще-нии частиц относительно детектора разброс в значениях содержания урана в частицах достигает 26.4 масс. %. Необходимо отметить, что даже в центральной точке сферической частицы (об-ласть 1, рис. 1) разброс измеренных значений со-ставлял более 10 масс. %. Расчетное номинальное значение содержания урана в материале частиц составляет 75.7 масс. %. Наиболее значительное отклонение в содержании урана от расчетного значения в большую сторону наблюдается для об-ластей 3 и 4 (рис. 1), находящихся в “тени” по от-ношению к детектору.

Результаты измерения количества урана, по-лученные с гладкой плоскости среза тех же частиц при ускоряющем напряжении 5 и 15 кВ, показы-вают, что разброс значений значительно снизил-ся и не превышает 8.1 и 3.7 масс. % в области № 1 (рис. 5 и рис. 6 (б)). Разброс значений содержания урана при обоих ускоряющих напряжениях при-мерно одинаков, однако систематическое откло-нение от номинального значения содержания урана значительно ниже при ускоряющем напря-жении 15 кВ.

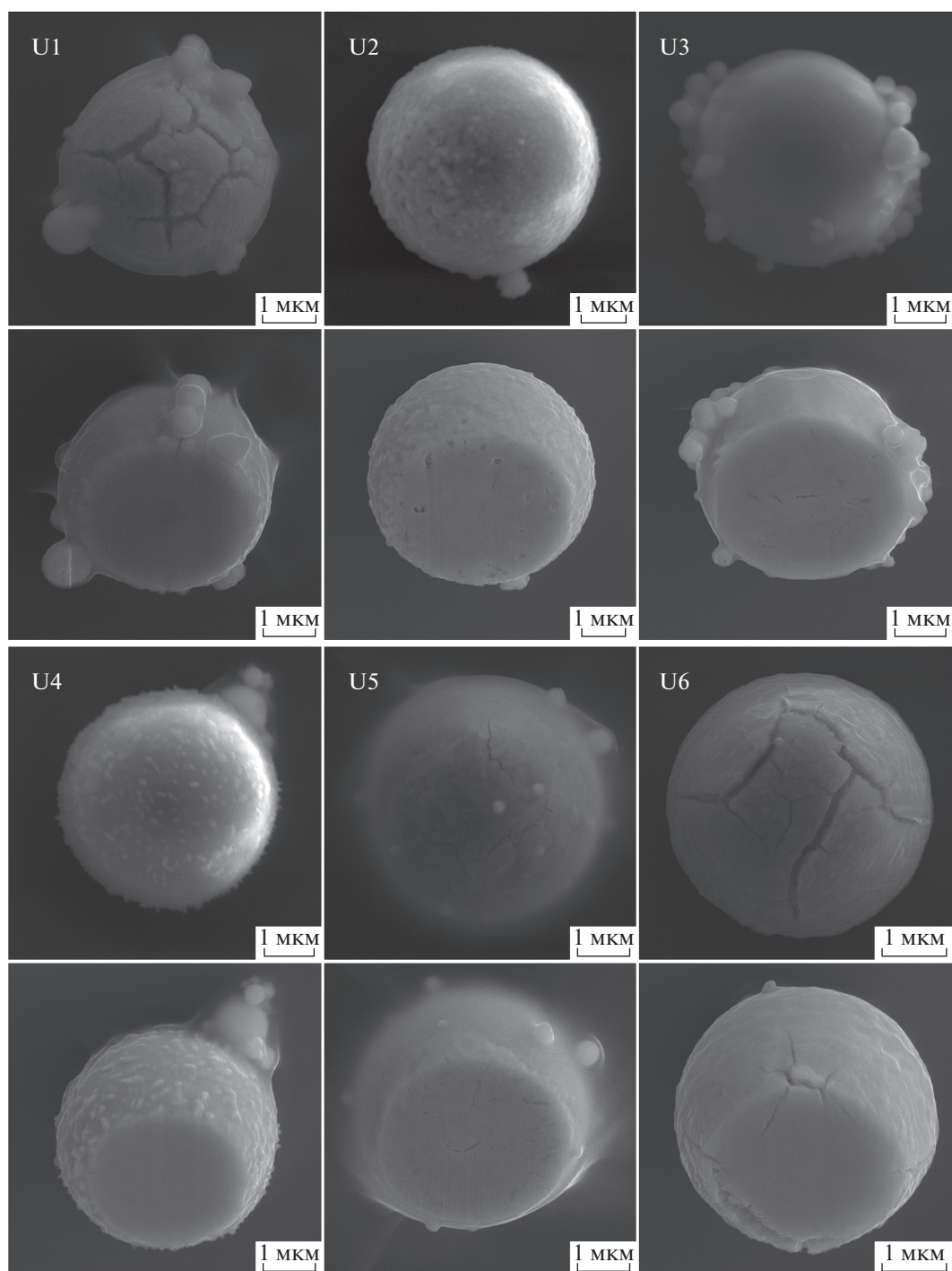


Рис. 3. Микрофотографии частиц тетрафторида урана до и после ионного травления.

В табл. 1 приведена информация о среднем содержании \bar{x} и стандартном отклонении s элементов в микрочастицах тетрафторида урана до и после ионного травления поверхности при разном ускоряющем напряжении. Среднее содержание и стандартное отклонение вычисляли для каждой частицы по всем 20 измерениям элементного состава. Можно видеть, что после ионного травления

при 15 кВ среднее содержание урана снижается с 82.7 до 77.8 масс. %, а фтора и кислорода возрастает с 16.5 и 0.7 до 19.7 и 2.4 масс. % соответственно. Ионное травление позволяет уменьшить стандартное отклонение содержания урана и фтора в среднем в 4 раза.

В то же время после ионного травления при 5 кВ не наблюдается приближения среднего зна-

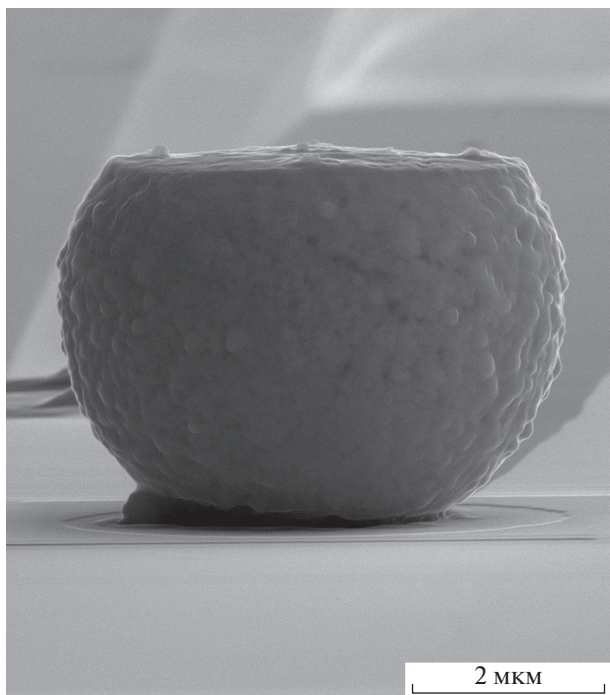


Рис. 4. Микрофотография частицы U2 после сглаживания ее рельефа ионным пучком с ориентацией первичного пучка под углом 3°.

чения содержания урана к номинальному значению, систематическое отклонение продолжает быть значительным.

Таким образом, статистическая обработка данных показывает, что для частиц тетрафторида урана до и после ионного травления поверхности наиболее близкие к номинальному составу значения были получены в серии измерений при ускоряющем напряжении зонда 15 кВ (рис. 7).

Необходимо отметить, применение ионного травления позволило обнаружить повышенное (в 1.7–5.2 раза) внутри микрочастиц (по сравнению с поверхностью) содержание кислорода что, по видимому, связано образованием примеси уранилфторида вследствие особенностей технологического процесса при получении тетрафторида урана из гексафторида урана во фтороводородном пламени.

Полученные данные свидетельствуют о том, что из-за наличия рельефа поверхности сферических частиц происходит искажение формы накапливаемых спектров, и как следствие не обеспечивается приемлемая точность анализа (даже в центральной точке микрочастицы). Сглаживание поверхности ионным пучком позволяет увеличить точность анализа и определить состав внутри микрочастиц тетрафторида урана.

Наиболее близкий к номинальному состав микрочастиц тетрафторида урана удалось получить на гладкой поверхности среза при ускоряющем напряжении 15 кВ.

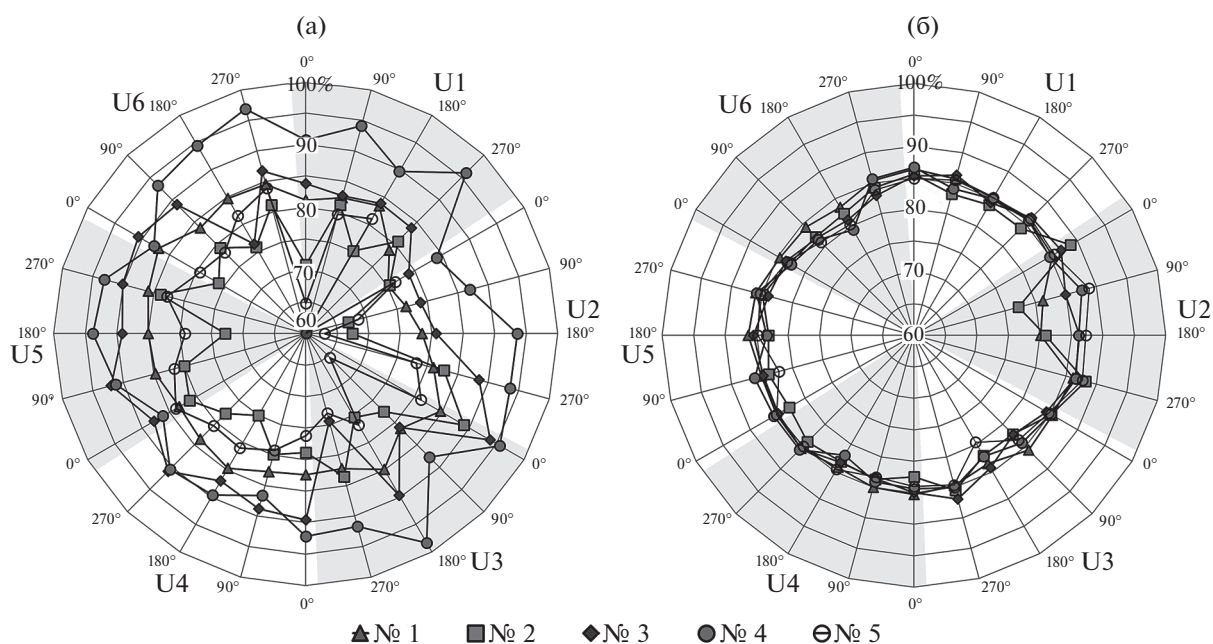


Рис. 5. Содержание урана в микрочастицах тетрафторида урана при ускоряющем напряжении 5 кВ, определенное до (а) и после (б) ионного травления.

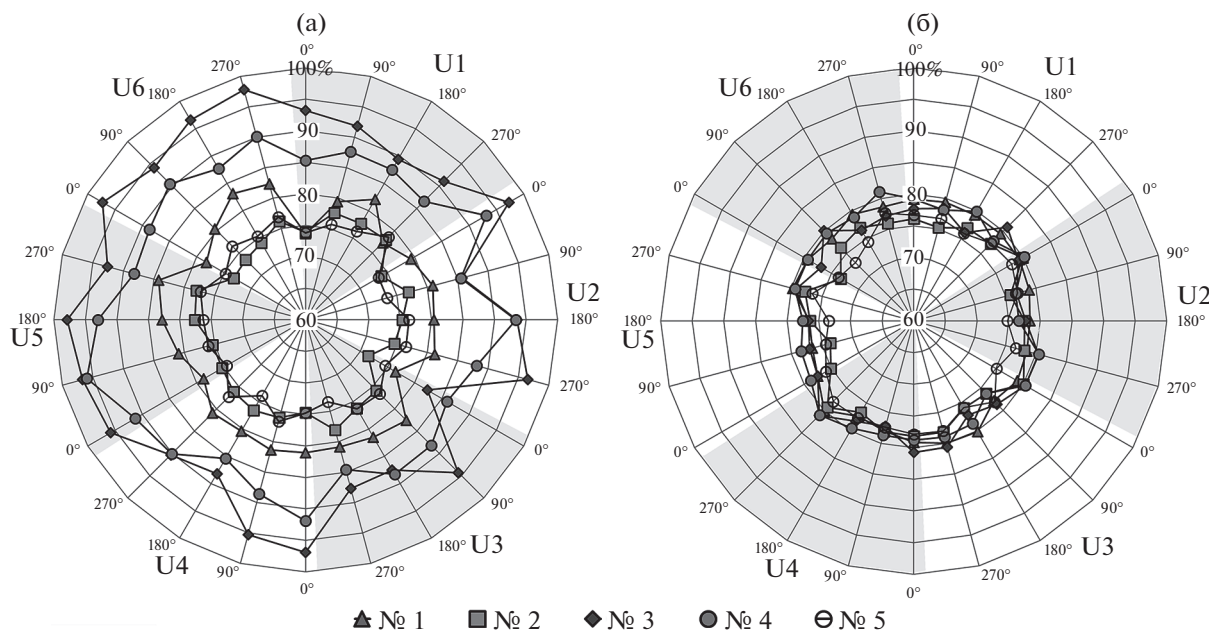


Рис. 6. Содержание урана в микрочастицах тетрафторида урана при ускоряющем напряжении 15 кВ, определенное до (а) и после (б) ионного травления.

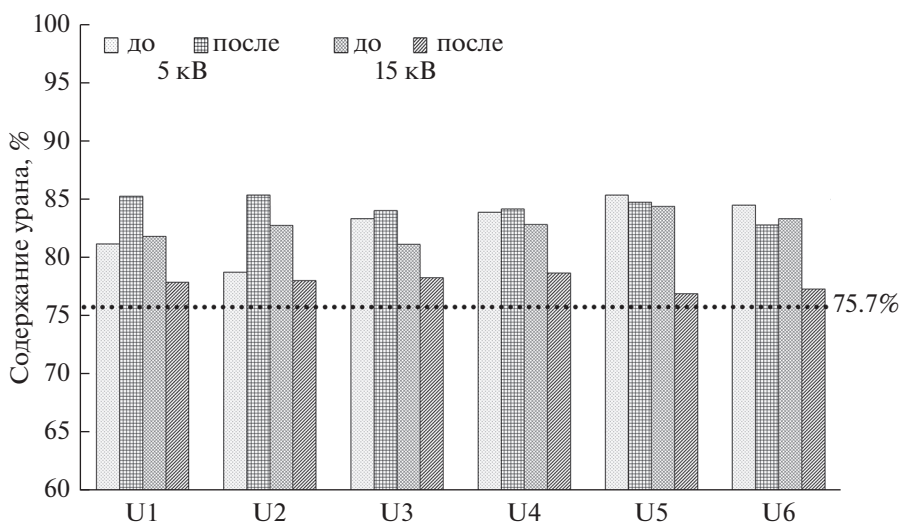


Рис. 7. Сравнение среднего содержания урана в микрочастицах тетрафторида урана, определенного при ускоряющих напряжениях 5 и 15 кВ, до и после ионного травления, с номинальным расчетным значением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты количественного анализа сферических микрочастиц тетрафторида урана размером около 5 мкм, выполненного при ускоряющем напряжении 5 и 15кВ с помощью комплекса методов РЭМ–РСМА при использовании программы для расчета концентраций в массивных объектах, имеют достаточно большую погрешность. Стандартное отклонение измеренных значений весового содержания урана и фтора

при незначительном изменении положения неподвижного зонда и при изменении ориентации частиц составляет до 8.7% (в среднем 7.5%).

Анализ тех же частиц при тех же условиях возбуждения, но после сглаживания рельефа анализируемой поверхности пучком ионов галлия позволяет получить результаты со стандартным отклонением не более 3.3% (в среднем 1.9%). При этом результаты, наиболее близкие к номиналь-

Таблица 1. Элементный состав частиц тетрафторида урана до и после ионного травления (масс. %)

№	Ионное травление	U		F		O	
		\bar{x}	<i>s</i>	\bar{x}	<i>s</i>	\bar{x}	<i>s</i>
5 кВ							
U1	До	81.2	8.7	13.3	8.5	5.5	2.6
	После	85.3	1.0	11.5	1.4	3.2	0.7
U2	До	78.8	8.3	19.0	7.7	2.2	1.3
	После	85.4	3.1	11.8	4.1	2.8	1.6
U3	До	83.4	8.3	15.3	7.9	1.3	0.5
	После	84.0	1.7	14.9	1.7	1.1	0.3
U4	До	83.9	5.3	13.9	5.1	2.2	0.7
	После	84.2	1.0	12.6	2.9	2.7	0.6
U5	До	85.4	5.3	13.0	5.1	1.6	0.5
	После	84.8	1.2	12.8	1.9	2.5	0.8
U6	До	84.5	6.2	13.8	5.9	1.7	0.9
	После	82.8	1.7	15.8	1.6	1.4	0.4
15 кВ							
U1	До	81.8	6.6	17.2	6.0	1.0	0.6
	После	77.9	1.6	18.9	1.3	3.2	1.3
U2	До	82.8	8.3	15.9	7.4	1.3	0.9
	После	78.5	2.7	17.8	3.3	3.7	2.3
U3	до	81.2	6.1	18.3	6.0	0.5	0.2
	После	78.3	1.7	20.7	1.6	1.0	0.2
U4	До	82.8	7.4	16.6	7.1	0.6	0.4
	После	78.7	1.3	18.3	1.4	3.0	0.4
U5	До	84.4	8.5	15.2	8.4	0.4	0.2
	После	76.9	1.8	21.1	1.9	2.0	0.6
U6	До	83.3	8.7	15.9	8.5	0.8	0.3
	После	77.3	2.3	21.4	2.2	1.3	0.3

ному расчетному содержанию урана, получены при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Применение ионного травления также позволило выявить различие элементного состава внутри и на поверхности микрочастицы, обусловленное особенностями технологического процесса. Более высокое содержание кислорода внутри микрочастиц связано с образованием примеси уранилфторида в процессе его синтеза из гексафторида урана во фтороводородном пламени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уголовный кодекс Российской Федерации от 13 июня 1996 г. N 63-ФЗ (УК РФ) (ред. от 04.11.2019), статья 220.
2. Nuclear Security Recommendations on Nuclear and Other Radioactive Materials out of Regulatory Control. Vienna: IAEA, 2011. 38 p. https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1488_web.pdf.
3. Nuclear Forensics in Support of Investigations. Vienna: IAEA, 2015. 67 p. <https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1687web-74206224.pdf>.
4. *Buck B.J., Brock A.L., Johnson W.H. et al.* // Soil Sediment. Cont. 2004. V. 13. P. 545. <https://doi.org/10.1080/10588330490519437>
5. *Murakami T., Sato T., Ohnuki T.* // Chem. Geol. 2005. V. 221. P. 117. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.04.004>
6. *Kaltofen M.* // Environ. Eng. Sci. 2019. V. 36. P. 1. <https://doi.org/10.1089/ees.2018.0036>
7. *Kaltofen M., Alvarez R., Hixson L.W.* // Appl. Radiat. Isot. 2018. V. 136. P. 143. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.02.020>
8. *Martin P.J.* The 2011 Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident. Springer, 2019. 326 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-17191-9>
9. *Abe Y., Iizawa Y., Terada Y. et al.* // Anal. Chem. 2014. V. 86. P. 8521. <https://doi.org/10.1021/ac501998d>
10. *Vlasova I.E., Kalmykov S.N., Sapozhnikov Y.A. et al.* // Radiochemistry. 2006. V. 48. P. 613. <https://doi.org/10.1134/S1066362206060154>
11. *Kaltofen M., Gundersen A.* // Sci. Total Environ. 2017. V. 607. P. 1065. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.091>
12. ГОСТРИСО 22309–2015.
13. *Дюков В.Г., Митюхляев В.Б., Стебельков В.А., Хорошилов В.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 9. С. 58.
14. *Small J.A.* // J. Res. National Instit. Stand. Technol. 2002. V. 107. P. 555.
15. *Friedman H., Reich S., Popovitz-Biro R. et al.* // Ultrasonics Sonochemistry. 2013. V. 20. P. 432. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.08.009>
16. *Zhukov A.V., Chizhevskaya S.V., Magomedbekov E.P., Polenov G.D., Klimenko O.M.* // Atomic Energy. 2015. V. 118. P. 196.

Improving the Accuracy of Determination of the Elemental Composition of Uranium-Containing Microparticles by the SEM–EDS Method

A. V. Zhukov^{1,2,*}, A. V. Kuchkin^{1,**}, A. S. Babenko¹, M. V. Lomakin¹, V. A. Stebelkov¹

¹*Laboratory for Microparticle Analysis, Moscow, 117218 Russia*

²*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia*

**e-mail: a.zhukov@lma.su*

***e-mail: a.kuchkin@lma.su*

The results of applying the method of scanning electron microscopy with an X-ray microanalyzer with energy dispersion (SEM–EDS) in combination with etching the surface of the microparticles with an ion beam to study the composition and internal structure of single microparticles of uranium tetrafluoride. It is shown that the accuracy of the analysis of relief samples can be significantly improved if their relief is pre-smoothed by an ion beam. The standard deviation in the determination of the uranium weight content in microparticles of uranium tetrafluoride after smoothing their surface with an ion beam decreases from (6.1–8.7) to (1.3–2.7) wt %

Keywords: uranium tetrafluoride, uranyl fluoride, spherical microparticles, morphology, elemental analysis, surface topography, ion beam, improved accuracy, SEM–EDS.

УДК 538.911,538.971

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ СТРУКТУРЫ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА МАРКИ ВТ1-0 ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ И ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ ИМПУЛЬСАМИ НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

© 2021 г. С. С. Манохин^{a, *}, А. Ю. Токмачева-Колобова^{a, b}, Ю. Ю. Карлагина^c, В. И. Бетехтин^d,
А. Г. Кадомцев^d, М. В. Нарыкова^d, Ю. Р. Колобов^a

^aИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^bНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, 119049 Россия

^cУниверситет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101 Россия

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

*e-mail: manohin@bk.ru

Поступила в редакцию 10.02.2020 г.

После доработки 03.03.2020 г.

Принята к публикации 05.03.2020 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии исследованы особенности изменения структуры образцов субмикроструктурного (СМК) технически чистого титана марки ВТ1-0 после длительных отжига в широком интервале температур (150–700°C), продолжительностью от 0.5 до 1008 ч, а также после воздействия лазерными импульсами наносекундной длительности. Установлено, что микроструктура исследуемого материала остается стабильной при отжигах в течение одного часа в интервале температур 150–400°C. Длительные (более 1000 ч) низкотемпературные отжики в интервале 150–190°C также не приводят к значительному изменению размеров элементов структуры. Воздействие наносекундным лазерным облучением вызывает дополнительное измельчение исходной СМК-структуры в приповерхностных слоях материала до глубины порядка 1 мкм.

Ключевые слова: титан, микроструктура, термическая стабильность, длительный отжиг, наносекундное лазерное облучение.

DOI: 10.31857/S1028096020120195

ВВЕДЕНИЕ

Титан и сплавы на его основе находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности, в частности в качестве материалов для изготовления медицинских имплантатов, благодаря их высокой биосовместимости, хорошей коррозионной стойкости и другим положительным для биоматериалов свойствам. Известно, что для обеспечения требуемой биохимической совместимости титановых имплантатов предпочтительными при выборе материала имплантатов являются чистый или технически чистый титан (например, марки ВТ1-0), а также малолегированные титановые сплавы (например, широко используемый в настоящее время в стоматологии зарубежный сплав типа Grade 4). Такие сплавы не содержат вредных для живого организма элементов (Al и V), что является их существенным преимуществом в сравнении с широко применяющимися в настоящее время во всем мире медицинскими сплавами системы Ti–Al–V [1]. Однако по проч-

ностным характеристикам нелегированные титановые сплавы значительно уступают легированным α и $(\alpha + \beta)$ – титановым сплавам и тем более высокопрочным сталям.

В последние годы активно исследуются и используются на практике металлы и сплавы в наноструктурированном (НС) с размером элементов зеренной-субзеренной структуры (далее – зерен) порядка или менее 0.1 мкм, субмикроструктурном (СМК) (размер зерен в интервале 0.1–1 мкм) и ультрамелкозернистом (УМЗ) с размером зерен 1–10 мкм состояниях, полученные воздействием пластической деформацией в сочетании с традиционными способами термомеханической обработки. На примере сплава ВТ1-0 показана возможность существенного повышения его характеристик прочности, в том числе в условиях малого и многоциклового усталости до уровня, необходимого для широкого применения данного сплава в качестве материала для медицинских имплантатов [1, 2].

Как известно, СМК-структура представляет развитую систему внутренних поверхностей раздела. В СМК и НС металлических материалах, полученных воздействием пластической деформацией, данная система представляет собой зеренно-субзеренную смесь и характеризуется наличием внутренних напряжений, источниками которых являются границы зерен деформационного происхождения, дислокации и дислокационные субграницы. Наличие таких напряжений увеличивает трудоемкость получения изделий и может приводить к их короблению. В обзоре [1] отмечено, что остаточные напряжения первого рода (именно они могут вызывать коробление изделий) в СМК-титане полностью устраняются после отжига при температуре 350°C в течение 3 ч. Такой отжиг не приводит к существенному уменьшению прочности или снижению пластичности рассматриваемых материалов.

Известным недостатком СМК-материалов является низкая термическая стабильность их структуры в отношении процессов рекристаллизации [3–6]. В таких материалах процессы зарождения и роста зерен могут протекать при комнатной или умеренных температурах, особенно в условиях циклического нагружения [7, 8]. Причиной этого является высокий уровень латентной энергии, связанный с наличием СМК-структуры, полученной указанным выше способом. Отчетливо это проявляется на примере технически чистого титана с СМК-структурой, сформированной пластическим деформированием при криогенных температурах (процесс криоизмельчения зерен) в работе [5]. В то же время в [9] было обнаружено, что рассматриваемый материал обладает достаточно высокой термостабильностью, превышающей соответствующую для металлов с близкой температурой плавления, например, никеля. Такой титан не рекристаллизуется до температур 350–400°C в условиях свободного изотермического отжига. Было показано, что причиной этого является образование в данном сплаве наноразмерных частиц карбидов непосредственно в ходе процесса формирования СМК-структуры [1, 10].

В работе [11] исследована термическая стабильность микроструктуры приповерхностного слоя титанового сплава системы Ti–Al–Mo–Cr–(X) (ТС17) после обработки лазером с наносекундной длительностью импульсов. Обнаружено, что формирующаяся в результате указанной обработки структура так же, как и в рассмотренном выше случае, остается стабильной до 400°C. В то же время в [12] отмечается, что лазерная обработка отрицательно сказывается на термической стабильности псевдо-альфа титанового сплава системы Ti–Al–Sn–Zr–(X) (Ti834) по причине образования большого количества дефектов кристаллического строения в приповерхностном слое материала.

В связи с изложенным выше актуальной для практики задачей является улучшение служебных характеристик и возможности оценки ресурса работы НС и СМК медицинских титановых сплавов в условиях, близких к соответствующим для реальных условий эксплуатации. Для этого необходимы исследования термической стабильности структуры и механических свойств рассматриваемых материалов после длительных отжигов при температурах, как можно более близких к соответствующим в живой биологической среде.

Другой, близко примыкающей к охарактеризованной выше проблеме, является нанесение защитных покрытий, а также обработка поверхности и тонких приповерхностных слоев рассматриваемых материалов без их существенного разогрева. Подавляющее большинство применяющихся в практике способов реализации поверхностных обработок связаны со значительным разогревом, в ходе которого в НС и СМК-структурах интенсивно развиваются процессы возврата и рекристаллизации, что приводит к потере всех положительных эффектов упрочнения, связанных с наличием указанных структур. Избежать этого позволяет активно развиваемый (в том числе в ранее опубликованных работах авторов статьи) перспективный метод обработки поверхностей металлических материалов лазерными импульсами короткой (пико-, нано- и субнаносекундной) и ультракороткой (субпико- и фемтосекундной) длительности [2, 13].

Указанная длительность импульсов позволяет без прогрева на большую глубину (толщина модифицированного слоя составляет не более 0.3 мкм) сформировать развитый поверхностный рельеф с многомасштабной шероховатостью и связанными с ней уникальными свойствами поверхности, например, супергидрофильностью и супергидрофобностью [14, 15]. Ранее с участием авторов настоящей работы на примере СМК-титанового сплава VT1-0 показано, что в результате многоимпульсного фемтосекундного лазерного воздействия происходит формирование одномерной квазипериодической структуры в виде нанорешеток с периодом, многократно меньшим длины волны возбуждающего излучения (порядка 0.2–0.4 мкм) [16]. При этом на глубину до 1 мкм в приповерхностных слоях материала наблюдается измельчение структуры до наномасштабного уровня [21].

Таким образом, исследование стабильности СМК-структуры приповерхностных слоев рассматриваемых материалов при проведении обработок лазерными импульсами с целью микроstructuring поверхности, формирующего, как отмечалось выше, многомасштабный поверхностный рельеф с экстремальными характери-

Таблица 1. Химический состав титана марки VT1-0

Сплав VT1-0	Содержание элементов, масс. %, Ti-основа						
	Al	Fe	Si	O	C	N	H
Требование	≤0.7	≤0.25	≤0.1	≤0.2	≤0.07	≤0.04	≤0.006
Фактически	0.01	0.12	0.002	0.143	0.004	0.003	0.0008

стиками смачиваемости является важным с научной и практической точек зрения.

Целью настоящей работы являлось исследование эволюции микроструктуры субмикроструктурного технически чистого титана марки VT1-0 в процессе длительных отжигов в широком интервале температур, а также в результате воздействия наносекундного лазерного излучения.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве материала исследований был выбран технически чистый титан марки VT1-0, химический состав которого приведен в табл. 1.

Образцы для исследований изготавливали из прутков сплава VT1-0 диаметром 8 мм, полученных с использованием продольной, поперечной винтовой и сортовой прокатки (ТУ 1825-001-02079230-2009), которые подвергали финишному отжигу при температуре 673 К в течение 3 ч для снятия внутренних напряжений первого рода. Далее проводили серию отжигов в лабораторных печах Naberherm при температурах 150–400°C в течение 0.5–1008 ч.

Для структурных исследований использовали просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) Tecnai G2 F20 S-TWIN, FEI TecnaiOsiris при ускоряющем напряжении 200 кВ. Подготовка тонких фольг для ПЭМ (ламелл, которые вырезаются перпендикулярно к поверхности образца) осуществлялась методом ионного утонения, сфокусированным ионным пучком в колонне растрового электронно-ионного микроскопа FEI Scios. При этом ламеллы вырезались из области, где не наблюдалось плавление.

Для наносекундной лазерной обработки использовали титан-сапфировый лазер “Минимаркер-2” с центральной длиной волны $\lambda \approx 1064$ нм, длительностью импульса около 100 нс в области взаимодействия, энергией в импульсе до 10^{-3} Дж и частотой следования импульсов 50 кГц. Обработку проводили под слоем воды толщиной 2 мм с мощностью $F = 2 \times 10^9$ Вт/см² и скоростью сканирования 1500 мм/с. Площадь обработанной поверхности составляла ~ 1 см².

Средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры определяли методом секущих с последующим построением гистограмм распределения зерен/субзерен по размерам и их матема-

тической обработкой. Подробно методика определения среднего размера элементов структуры описана в работах [17, 18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура исходного СМК-сплава марки VT1-0 и гистограмма распределения зерен по размерам приведены на рис. 1а. Такое структурное состояние можно характеризовать как субмикроструктурное, поскольку основная доля элементов зеренно-субзеренной структуры (зерен) находится в интервале значений 0.1–1 мкм (доля зерен размером 100 нм и менее составляет порядка 15%). Средний размер структурных элементов составляет 193 ± 11 нм.

Для сравнения термической стабильности структуры исследуемого сплава VT1-0 и сплава Grade 4 (по данным работы [19]) в настоящей работе построена зависимость изменения среднего арифметического размера зерен от температуры отжига в интервале температур 20–750°C для титана марки VT1-0 (рис. 2а). Как можно видеть, представленные зависимости для титана марок VT1-0 и Grade4 имеют подобный характер. В обоих случаях активный рост зерен начинается при температурах порядка 400–450°C.

Как отмечалось выше, актуальным для оценки ресурса работы рассматриваемых материалов является изучение кинетики роста зерен при температурах, максимально близких к рабочей температуре.

Длительные (более 1000 ч) отжиги изучаемого сплава проводились в интервале температур ниже 200°C. Изображения микроструктуры исследуемого материала после отжигов при различных температурах приведены на рис. 1б–1г. Было обнаружено, что уже при температуре отжига 190°C длительностью более 1000 ч изменения значения среднего арифметического, среднего геометрического, медианы и моды распределения по размерам элементов зеренно-субзеренной структуры остаются в пределах погрешностей измерений (рис. 2б). То есть при более низких температурах (например, при температуре биологических тканей живого организма) можно считать сформированную микроструктуру достаточно устойчивой.

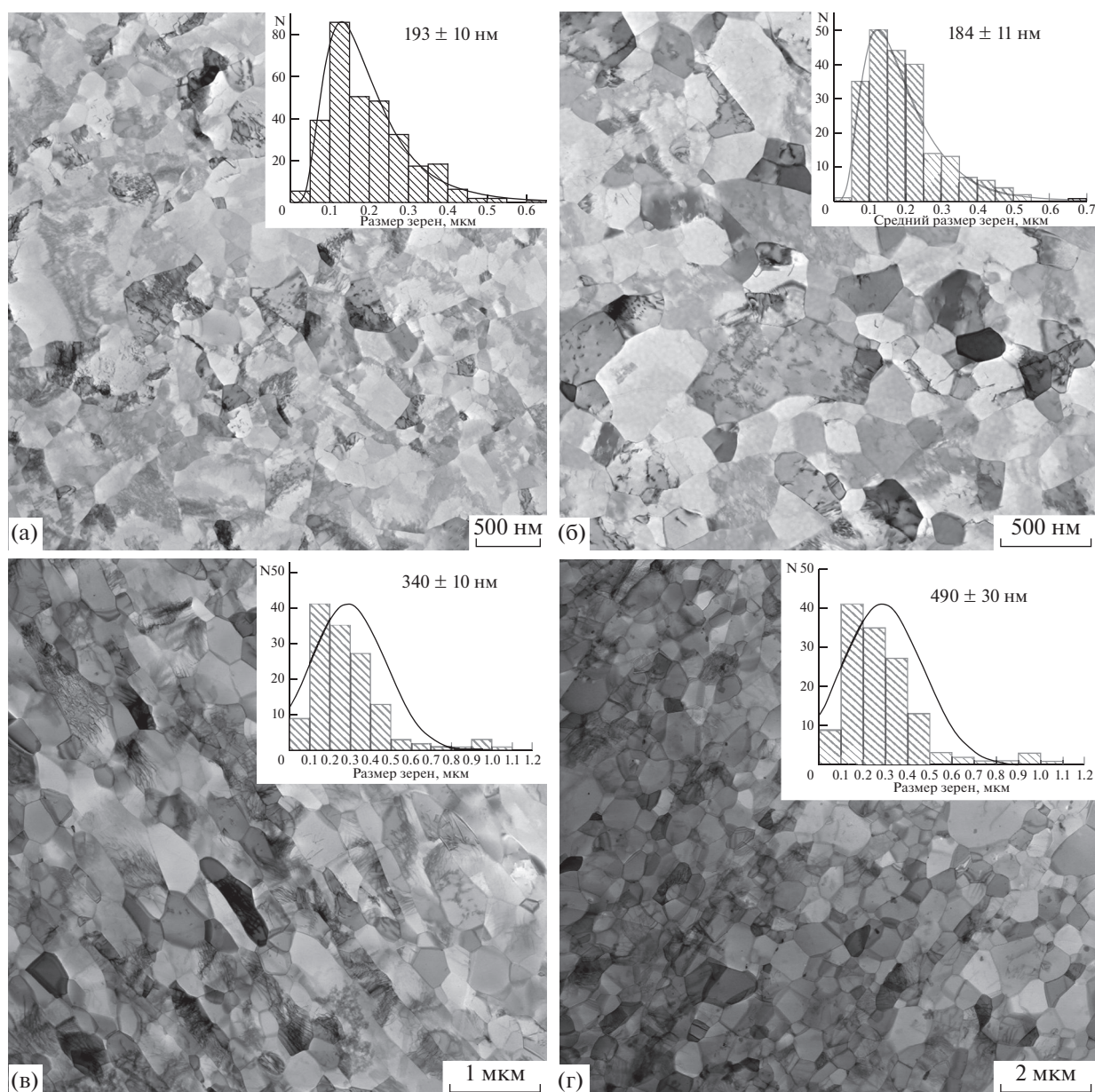


Рис. 1. ПЭМ-изображение микроструктуры сплава марки ВТ1-0 и гистограммы распределения зерен по размерам состояний: а – исходного, б – после отжига 190°C , 1008 ч, в – 350°C , 92 ч, г – 350°C , 504 ч.

Известно, что обработка импульсным лазерным излучением позволяет минимизировать толщину и степень разогрева приповерхностных слоев материалов [12]. Для оценки такого воздействия в данной работе исследовали микроструктуру образцов субмикроструктурного технического чистого титана после обработки наносекундным лазерным облучением (НЛО) под слоем воды толщиной порядка 2 мм.

Исследование микроструктуры тонких фольг (ламелл) в просвечивающем электронном микроскопе показало, что в результате указанного воздействия лазерным пучком происходит модифи-

кация приповерхностного слоя на глубину порядка 1 μm (рис. 3), связанная, как известно, с распространением ударных волн с поверхности материала [20]. В указанном слое наблюдается дальнейшее измельчение исходной СМК-структуры до наноструктурированного состояния, представляющего собой зеренно-субзеренную смесь с размером элементов структуры менее 100 нм. Электрограмма, полученная с указанной области, имеет квазикольцевой вид. Наблюдаемое азимутальное размытие некоторых рефлексов, свидетельствует о наличии микронапряжений 2 рода, связан-

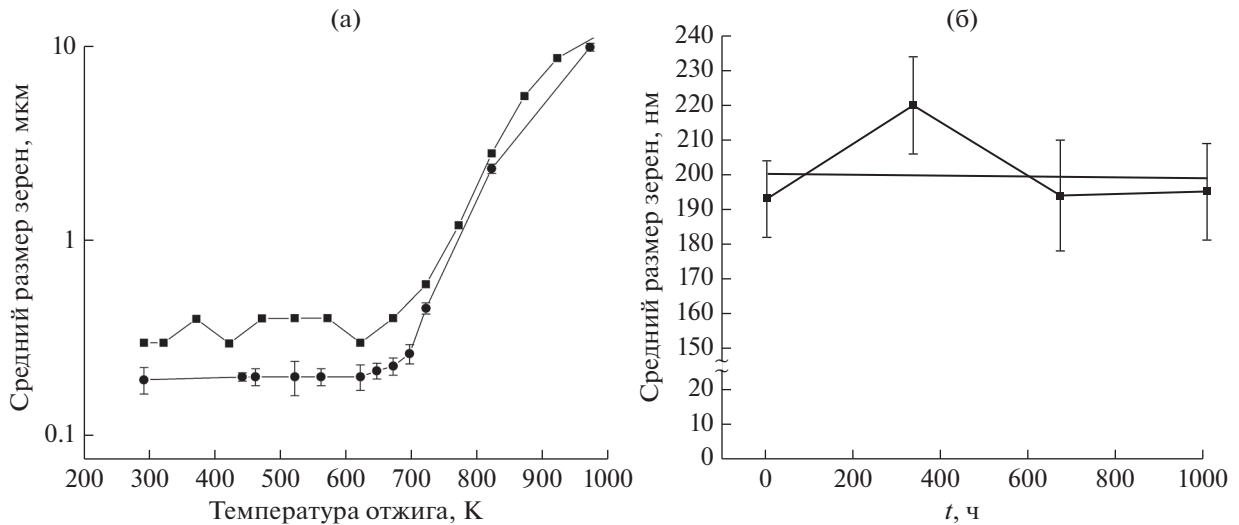


Рис. 2. Влияние температуры отжига на средний размер зерна (■ – Grade 4 [13], ● – экспериментально полученные данные) (а); зависимость среднего размера зерен СМК титана марки ВТ1-0 от времени при отжиге при температуре 190°C (б).

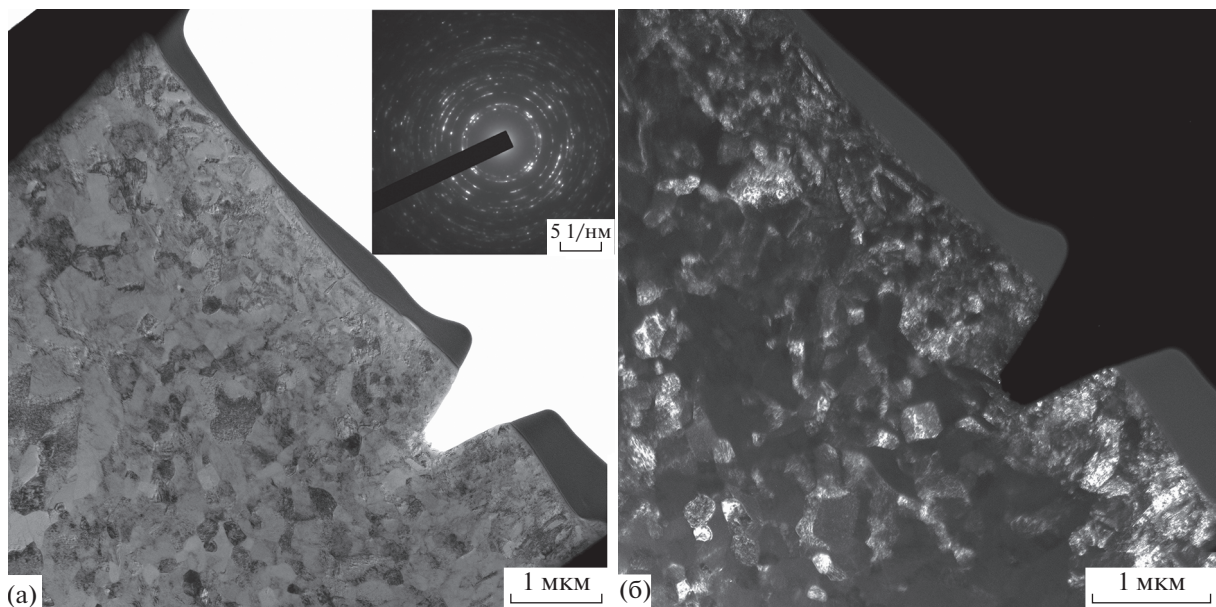


Рис. 3. ПЭМ-изображение микроструктуры субмикроструктурированного титана марки ВТ1-0 после наносекундного лазерного облучения под водой: а – светлопольное изображение и микродифракция, б – темнопольное изображение.

ных с повышенной плотностью дефектов кристаллического строения.

Ранее с участием авторов настоящей работы на примере образцов СМК-титана марки ВТ1-0 с полученным методом микродугового оксидирования прозрачным для лазерного пучка покрытием также было показано, что в результате НЛО происходит наноструктурирование приповерхностного слоя [21].

Вместе с этим, как было установлено авторами ранее, измельчение микроструктуры тонкого приповерхностного слоя имеет место и при фемтосекундном лазерном облучении. На примере титанового сплава Ti–6Al–4V в крупнозернистом состоянии было показано, что в результате фемтосекундного лазерного облучения формируется градиентная структура, состоящая из оксидного слоя на поверхности материала, наноструктурированного приповерхностного слоя толщиной поряд-

ка 1 мкм, далее плавно переходящего в крупнозернистую структуру в объеме материала [22].

Таким образом, если даже исходная СМК или НС-структура в тонком приповерхностном слое исследуемого материала будет деградировать при минимальном термическом лазерном воздействии, то это не повлияет на механические и другие свойства такого слоя, поскольку его наноструктурирование вне зависимости от исходного состояния происходит в процессе лазерного воздействия и сохраняется после его прекращения. В будущем авторы планируют исследовать термическую стабильность формирующихся в результате лазерной обработки структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами просвечивающей электронной микроскопии исследована эволюция микроструктуры образцов субмикроструктурированного технически чистого титана марки ВТ1-0 в ходе изотермических отжигов в широком интервале температур. Установлено, что до температур отжига 400°C в течение 1 ч микроструктура субмикроструктурированного титана марки ВТ1-0 остается стабильной. Длительные отжиги при температурах 190°C и ниже длительностью 1000 ч и более не приводят к существенным изменениям размеров зерен.

Можно утверждать, что при использовании на практике титана марки ВТ1-0 в субмикроструктурированном состоянии, при температурах до 190°C (такая температура удовлетворяет условиям стерилизации медицинского инструмента при автоклавировании), микроструктура материала будет сохраняться в течение длительного времени, тем более при температурах, близких к соответствующим для живого организма (при использовании материала в качестве имплантатов в медицине и ветеринарии).

Показано, что в субмикроструктурированном технически чистом титане происходит измельчение микроструктуры тонких приповерхностных слоев до наноразмерного масштаба в условиях ударно-волнового воздействия при наносекундном лазерном облучении под слоем воды. При этом толщина модифицированного слоя составляет порядка 1 мкм.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данное исследование в основной части, посвященной изучению термической стабильности субмикроструктурированной структуры сплава ВТ1-0, поддержано РФФИ (проект № 19-12-00221) и в дополнительной части, связанной с изучением микроструктуры после наносекундного лазерного воздействия, тематической картой ИПХФ РАН № АААА-А19-119100800130-0.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП “Технологии и Материалы НИУ “БелГУ” и ЦКП “Структурная диагностика материалов” ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН (ИК РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kolobov Y.R. // Russian Physics J. 2018. V. 61. № 4. P. 611. <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1440-4>
2. Колобов Ю.П. // Российские нанотехнологии. Научные обзоры. 2009. Т. 4. № 11–12. С. 19.
3. Andrievski R.A., Glezer A.M. // Scripta Materialia. 2001. V. 44. № 8–9. P. 1621. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)00786-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00786-2)
4. Hoseini M., Pourian M. H., Bridier F. et al. // Materials Science and Engineering. 2012. V. 532. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.062>
5. Sun F., Zuniga A., Rojas P. et al. // Metallurgical and Materials Transactions A. 2006. V. 37. P. 2069. <https://doi.org/10.1007/BF02586127>
6. Contieria R.J., Zanollob M., Carama R. // Materials Science and Engineering A. 2010. V. 527. P. 3994. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.03.023>
7. Funk M.F. Microstructural Stability of Nanostructured Fcc Metals during Cyclic Deformation and Fatigue. KIT Scientific Publishing. 2014. 214 p.
8. Zhao P., Chen B., Kelleher J., Yuan G. et al. // Acta Materialia. 2019. V. 174. P. 29. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.05.038>
9. Бушнев Л.С., Чернова Л.В., Гурсова Н.В. // ФММ. 2001. Т. 92. № 3. С. 44.
10. Иванов М.Б., Манохин С.С., Нечаенко Д.А., Колобов Ю.П. // Изв. ВУЗов. Физика. 2011. № 7. С. 19.
11. Yang Y., Zhou K., Zhang H. et al. // J. Alloys and Compounds. 2018. V. 767. P. 253. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.030>
12. Jia H., Zhao H., Hong Q. // Materials Characterization. 2016. V. 117. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.04.019>
13. Ionin A.A., Kudryashov S.I., Samokhin A.A. // Physics–Uspekhi. 2017. V. 60. № 2. P. 149. <https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.09.037974>
14. Kudryashov S., Kolobov Yu., Ligachev A. // Photonics. 2014. V. 3. № 45. P. 14.
15. Veiko V.P., Odintsova G.V., Gazizova M.Y. et al. // Laser Physics. 2018. V. 28. № 8. P. 086002. <https://doi.org/10.1088/1555-6611/aac05a>
16. Golosov E.V., Ionin A.A., Kolobov Y.R. et al. // J. Experimental and Theoretical Physics. 2011. V. 113. № 1. P. 14. <https://doi.org/10.1134/S1063776111050025>
17. Колобов Ю.П., Иванов М.Б., Манохин С.С., Ерубачев Е. // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 2. С. 159.

18. Иванов М. Б., Колобов Ю.Р., Манохин С.С., Голосов Е.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. № 1. 2012. С. 43.
19. Dyakonov G.S., Mironov S., Enikeev N. et al. // Materials Science and Engineering: A. 2019. V. 742. P. 89–101. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.10.122>
20. Yang Y., Zhang H., Qiao H. // J. Alloys and Compounds. 2017. V. 722. P. 509. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.127>
21. Kolobov Yu.R., Tokmacheva-Kolobova A.Yu., Manokhin S.S. et al. // Proceedings of the Eighteenth Israeli-Russian Bi-National Workshop 17–22 February 2019. EinBokek, Israel P. 95–104. ISBN 978-965-7632-26-0
22. Kolobov Yu.R., Golosov E.V., Verzhinina T.N. et al. // Applied Physics A: Materials Science and Processing. 2015. V. 119. № 1. P. 241. <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8954-6>

Investigation of Changes in the Structure of Submicrocrystalline Titanium Brand VT1-0 under Thermal Treatment and Laser Processing with Nanosecond Pulses

S. S. Manokhin^{1,*}, A. Yu. Tokmacheva-Kolobova^{1,2}, Yu. Yu. Karlagina³, V. I. Betekhtin⁴,
A. G. Kadomtsev⁴, M. V. Narykova⁴, Yu. R. Kolobov¹

¹*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia*

²*National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, 119049 Russia*

³*ITMO University, Saint Petersburg, 197101 Russia*

⁴*Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021 Russia*

*e-mail: manohin@bk.ru

Abstract: Using methods of transmission electron microscopy the features of changes in the structure of samples of submicrocrystalline (SMC) commercially pure titanium brand VT1-0 after long annealing in a wide temperature range (150–700°C) and annealing duration (0.5–1008 h) and after exposure of laser pulses with nanosecond duration were investigated. It was found that the microstructure of the material under study remains stable during annealing for one hour in the temperature range of 150–400°C. Long-term (more than 1000 h) low-temperature annealing at temperatures in the range of 150–190°C does not lead to significant changes in the size of the structure elements. Exposure of nanosecond laser irradiation leads to additional grinding of the original SMC structure in the near-surface layers of the material to a depth of about 1 μm.

Keywords: titanium, microstructure, thermal stability, long-term annealing, nanosecond laser irradiation.

УДК 537.311.5

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ИЗГОТОВЛЕНИЯ АКТИВНЫХ УСТРОЙСТВ ФЕРРОМАГНЕТИК/КРЕМНИЙ И ИХ ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. А. В. Лукьяненко^{a, b}, А. С. Тарасов^{a, b}, Л. В. Шанидзе^{a, b}, М. Н. Волочаев^a, Ф. В. Зеленов^b, И. А. Яковлев^a, И. А. Бондарев^{a, b, *}, Н. В. Волков^{a, b}

^aИнститут физики им. Л.В. Киренского, Федеральный исследовательский центр КНЦ СО РАН, Красноярск, 660036 Россия

^bИнститут инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, Красноярск, 660041 Россия

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

Поступила в редакцию 09.02.2020 г.

После доработки 14.03.2020 г.

Принята к публикации 17.03.2020 г.

Полупроводниковые нанопроволоки представляют собой уникальные материалы для изучения явлений на наноуровне, а возможность формирования кремниевых нанонитей в нисходящем процессе с использованием объемных подложек кремния-на-изоляторе (КНИ) дает этой технологии возможность полного внедрения в интегрированные электронные системы. Помимо всего прочего, использование ферромагнитных контактов в сочетании с хорошим качеством границ ферромагнетик–полупроводник открывают перспективы применения таких структур для использования в устройствах спинтроники, в частности при проектировании спинового транзистора. Продемонстрирован простой подход к созданию активных устройств на основе полупроводниковых нанопроволок, а именно полевых транзисторов Шоттки с нижним затвором и металлическим (Fe) истоком и стоком, синтезированных на подложке КНИ, а также получены их транспортные характеристики.

Ключевые слова: кремний-на-изоляторе, транзистор, барьер Шоттки, электронная литография, нанопроволока, реактивно-ионное травление, электронный транспорт.

DOI: 10.31857/S1028096021010106

ВВЕДЕНИЕ

Полевые транзисторы на основе кремниевых нанопроволок находят все большее применение не только в области фундаментальных исследований физических процессов, но и в качестве высокочувствительных сенсоров для детектирования широкого спектра молекул. Датчики на основе МОП-структур (МОП – металл–оксид–полупроводник) наиболее широко распространены как коммерческие, но рассматриваемые в настоящей работе датчики типа полевых транзисторов имеют больше преимуществ по сравнению с традиционными, благодаря их уменьшенной форме, размеру и более низкой себестоимости. Кремниевые нанопроволоки обладают уникальными свойствами, такими как собственные малые диаметры и квазиодномерный перенос тока [1]. Кроме того, высокое отношение площади поверхности к объему нанопроволоки делает их электронные свойства чувствительными к заряду на поверхности и у поверхности. Поэтому нанопроволоки имеют

большие перспективы для приложений, начиная от газовых сенсоров до нанобиоэлектроники [2, 3].

Для формирования наноразмерного проводящего токового канала существуют два подхода: “снизу–вверх” и “сверху–вниз”. Подход “снизу–вверх” подразумевает использование процессов самосборки [4]. В ряде экспериментальных работ [5, 6] приборы на основе кремниевых нанопроволок были изготовлены с использованием подхода “снизу–вверх”. При таком подходе часто возникают трудности контроля процесса легирования и формирования контактов, в то время как приборы на основе кремниевых нанопроволок, изготовленные с использованием подхода “сверху–вниз”, показывают лучший контроль и воспроизводимость этих параметров. В рамках простой интеграции и возможности последующего внедрения наиболее перспективным выглядит использование подхода “сверху–вниз” с применением существующих кремниевых технологий.

На данный момент основное внимание уделяется традиционным структурам полевого транзи-

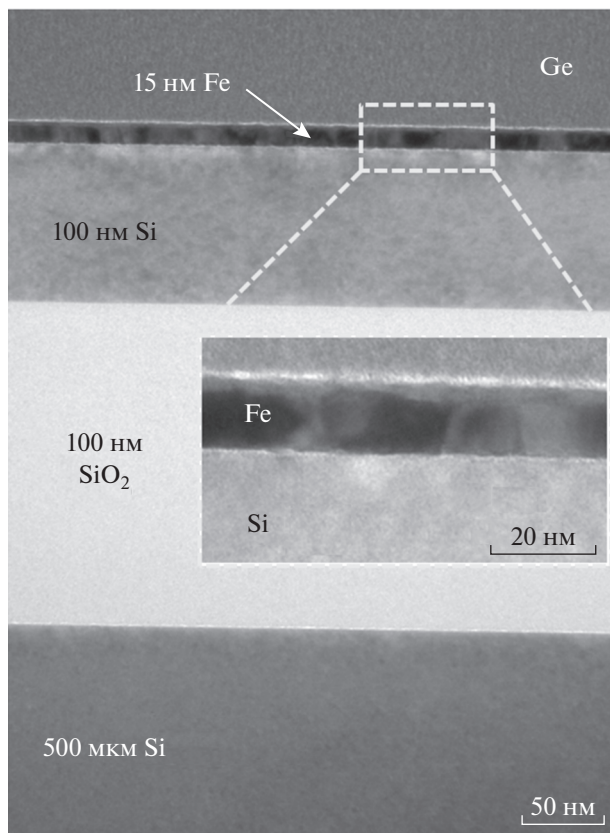


Рис. 1. ПЭМ-изображение поперечного среза структуры Fe/КНИ с обозначением материала слоев и толщин.

стора с *n-p-n*-легированием, что требует сложных технологических этапов легирования [7, 8]. Полевые транзисторы с барьером Шоттки обладают рядом преимуществ, включая простой и низкотемпературный процесс изготовления, а также исключается необходимость легирования и последующих этапов активации [9]. Такой подход к геометрии устройства позволяет заменить переходы источник–сток на переходы металл–полупроводник, оставляя нанопроволоку нелегированной [10]. Эти особенности особенно желательны для нанопроволочных устройств, поскольку они позволяют обойти сложные проблемы изготовления, такие как точное управление типом и уровнем легирования, а также формирование надежных омических контактов.

Геометрия нанопроволочного транзистора с нижним затвором хорошо подходит для использования его в качестве высокочувствительного сенсора, так как токовый канал остается открытым для реализации химического зондирования широкого спектра соединений. В рамках настоящей работы показано, что нанопроволоки с контактами Шоттки могут использоваться в качестве полевых транзисторов и стать основой для высокочувствительных электрических датчиков или

служить базой для проектирования спинового транзистора. Возможность формирования кремниевых нанопроволок в нисходящем процессе с использованием объемных подложек из кремния-на-изоляторе (КНИ) дает возможность полной интеграции в электронные системы [11].

МЕТОДИКА

Для последующего литографического процесса на подложке КНИ была выращена пленка Fe методом термического испарения в сверхвысоком вакууме. Для синтеза использовали коммерчески доступные, легированные бором пластины КНИ (SIMOX SOI) с удельным сопротивлением $18 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (допирование 10^{15} см^{-3}) с толщиной приборного слоя кремния 100 нм ориентации (100) и захороненного оксида 200 нм. Перед загрузкой в ростовую камеру подложки были химически очищены с помощью метода [12]. До начала процесса осаждения железа для удаления естественного оксида с поверхности кремния пластины отжигали в сверхвысоком вакууме (10^{-8} Па) при температуре 400°C в течение 30 мин. На рис. 1 показаны изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) поперечного среза синтезированной структуры, полученные с помощью микроскопа HT-7700 (Hitachi). Структура содержит следующие слои: Fe толщиной 15 нм, Si – 100 нм, SiO_2 – 200 нм, Si – 500 мкм. Из рис. 1 следует, что пленка железа состоит из крупных кристаллитов размером около 20–30 нм, а также наблюдается ровная и резкая граница раздела между Fe и Si.

Топологию верхнего слоя кремния и железа формировали методом электронной литографии на установке Voyager (Raith) и жидкого и сухого травления. Анизотропное реактивно-ионное травление осуществляли при помощи фторной плазмы, генерируемой системой RIE-1701 (Nordson MARCH) из газа CF_4 . По окончании технологического процесса готовые устройства исследовали методами атомно-силовой (АСМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) (микроскоп TM-3000, Hitachi). Одновременно проводили элементный анализ методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Транспортные свойства активных устройств исследовали в криогенной зондовой станции EMPX-HF 2 (Lakeshore) при температурах от 4.2 до 300 К с помощью двухканального источника-измерителя SourceMeter 2634b (Keithley) на постоянном токе и LCR-метра E4980A (Agilent) на переменном токе в частотном диапазоне от 20 Гц до 2 МГц. Дополнительные измерения проводимости осуществляли на оригинальной установке с использованием приборов SourceMeter 2430 (Keithley) и Model 6517B (Keithley) [13–15].

Устройства изготавливали в несколько этапов, основные отражены на рис. 2а. С помощью специа-

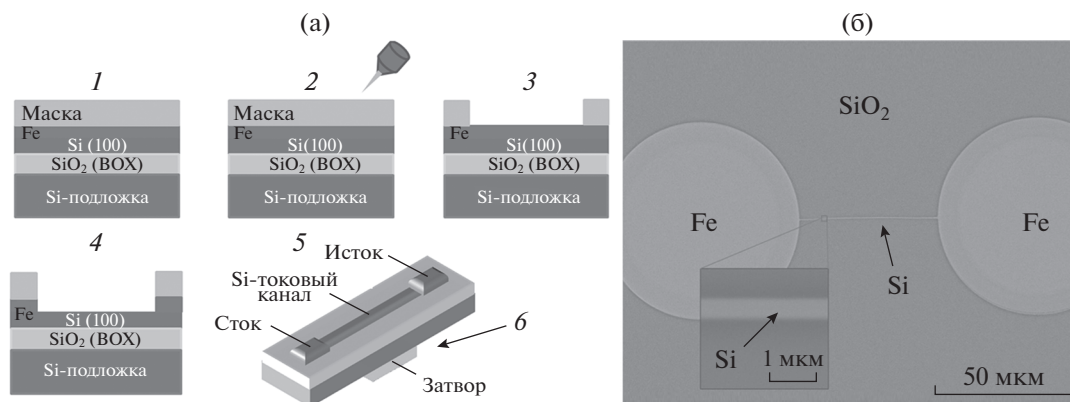


Рис. 2. Схема изготовления нанопроволочного устройства (а): нанесение резиста (1); экспонирование электронным лучом согласно шаблону (2); проявление резиста (3); жидкое химическое травление Fe в растворе соляной кислоты (4); реактивное ионное травление Si (5); формирование электрода затвора (6). РЭМ-изображение в режиме ЭДС (б).

лизированного программного обеспечения был разработан шаблон, задающий форму устройств. Он представлял собой набор изображений, содержащий прямоугольники и круги, которые выполняли роль контактных площадок, и перемычки между ними, задающие кремниевый токовый канал. Ширина канала в пределах ряда варьировалась от 300 нм до 3 мкм, а длина 48 мкм была постоянной. Далее на поверхность структуры Fe/КНИ наносили негативный электронный резист марки AZ 2035 nLoF толщиной 300 нм методом центрифугирования с последующей обработкой при 112°C в течение 1.5 мин. После образец экспонировали электронным лучом согласно заданному шаблону, проводили еще одну обработку резиста при температуре 112°C в течение 1.5 мин и смывали незащеченные участки в проявителе ПП-051МС. В результате была сформирована химически и механически стойкая маска. Далее образец был обработан в водном растворе соляной кислоты для травления пленки Fe. На данном этапе образец специально передерживали в растворе, чтобы добиться изотропного проникновения кислоты под маску на глубину около 1 мкм. Такой способ позволил растворить железо в области перемычки и в то же время сохранить его на контактных площадках. Время выдержки составило 50 с при концентрации водного раствора соляной кислоты 5%. Затем при использовании той же маски было проведено сухое реактивно-ионное травление для удаления кремниевого слоя. В результате описанного технологического процесса был получен массив кремниевых нанопроволок с металлическими контактными площадками из пленки железа. Были сформированы два контакта устройства. Третий контакт был изготовлен при помощи нанесения индия на нижнюю сторону подложки КНИ.

РЭМ-изображение одного готового устройства в режиме ЭДС показано на рис. 2б, на кото-

ром видны железо на контактах сток—исток, кремниевая перемычка, являющаяся токовым каналом транзистора, и оксид кремния, открывшийся на подложке после сухого ионно-плазменного травления. Также из этих данных можно оценить толщину провода, она составляет около 400 нм. Более детально размеры определены и сопоставлены с шаблоном с помощью АСМ. Установлено, что ширина провода отклоняется от маски не более чем на 5%, а высота остается неизменной и составляет 100 нм, что соответствует начальной толщине кремниевого слоя. Это свидетельствует о том, что маска полностью защищает элементы устройства на втором этапе травления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После процесса изготовления были проведены исследования электронных транспортных свойств нанопроволочных устройств. На рис. 3а, 3б показаны трансферные и вольтамперные характеристики (ВАХ) для устройства с шириной токового канала 400 нм. При развертке напряжения на затворе V_{GD} происходит резкий рост тока в канале I_{SD} , т.е. наблюдается открытие транзистора. Максимальное отношение тока “включенного” и “выключенного” транзистора составляет пять порядков. Устройство демонстрирует амбиполярные характеристики, т.е. практически не зависит от полярности затвора. Это свидетельствует в пользу того, что реализуется и *n*-, и *p*-тип проводимости. При отрицательном V_{GD} происходит аккумуляция дырок, а при положительном V_{GD} включается режим инверсии, что также было подтверждено с помощью вольт-фарадных характеристик сток—затвор. Поскольку контакты стока и истока сформированы из железа непосредственно на кремнии с концентрацией примесей 10^{15} см^{-3} , на границе раздела металл—полупроводник должен образо-

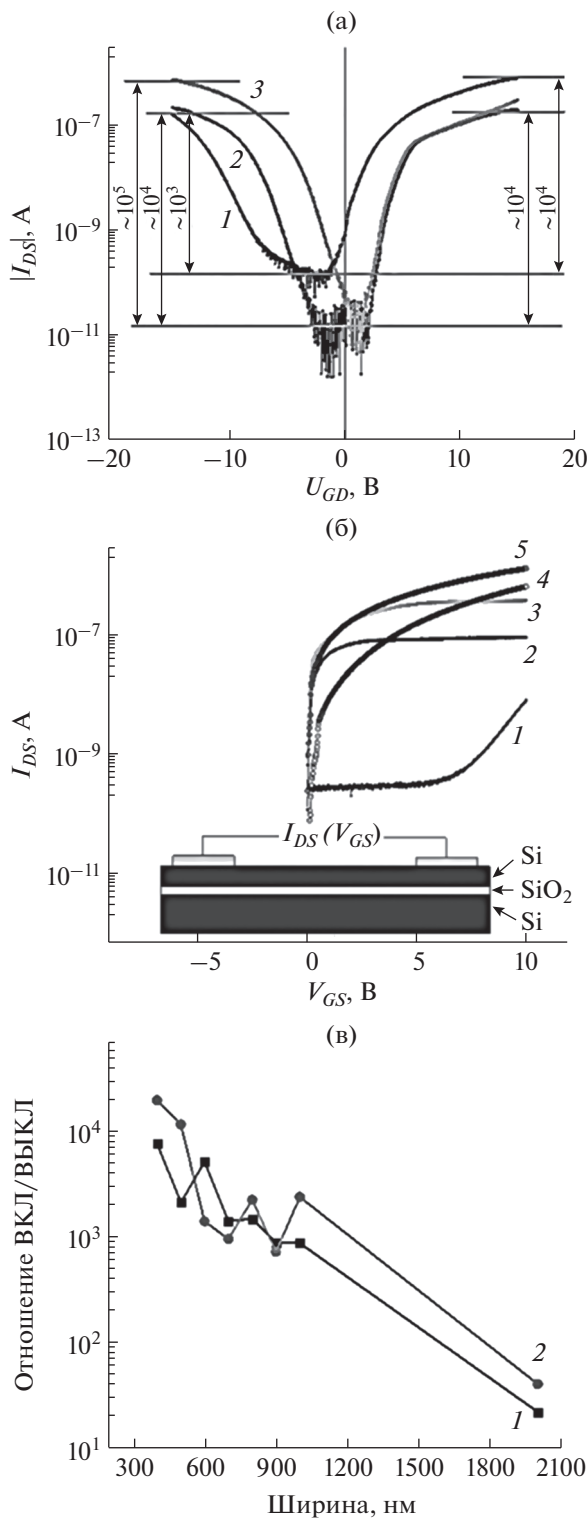


Рис. 3. Зависимость тока сток–исток (а) при 300 К и ширине транспортного канала 400 нм от напряжения на нижнем затворе при различных смещениях на стоке: -5 (1); 3 (2); 7 В (3). Вольт-амперные характеристики сток–исток (б) при различных смещениях на затворе: 0 (1); 10 (2); 15 (3); -10 (4); -15 В (5). Зависимость отношения токов “включенного” и “выключенного” транзистора от ширины канала при “включенном” напряжении: +15 В (1); -15 В (2).

ываться барьер Шоттки. Действительно, при нулевом напряжении на затворе ток в канале транзистора очень низкий, менее 10^{-10} А. Это обусловлено тем, что сток и исток, по сути, представляют собой два диода Шоттки, включенных навстречу друг другу, ток через такую конструкцию определяется обратной ветвью ВАХ диода. Кроме того, как видно из рис. 3б, при $|V_{GD}| > 0$ ВАХ сток–исток, во-первых, нелинейны, а во-вторых, отличаются для положительных и отрицательных V_{GD} .

Рассмотрим процессы, происходящие в устройстве. При развертке отрицательного V_{GD} в канале происходит аккумуляция основных носителей (дырки), вследствие чего барьер Шоттки для дырок существенно сужается, одновременно снижаясь за счет напряжения V_{GD} . В результате к току через тонкий и узкий барьер Шоттки, формирующийся за счет термоэлектронной эмиссии, добавляется туннельный ток. При отрицательном напряжении на затворе реализуется режим инверсии, т.е. генерируются неосновные носители (электроны). В этом случае все вышеизложенные рассуждения будут верны, за исключением того, что проводящий канал будут формировать электроны. Разница в ВАХ сток–исток для разной полярности V_{GD} обусловлена тем, что в режиме инверсии ток выходит на насыщение вследствие ограниченной скорости генерации неосновных носителей, которыми в допированного бором Si являются электроны. В то же время при обратном смещении V_{GD} в режиме аккумуляции дырочный ток должен неограниченно возрастать как в случае термоэлектронной эмиссии, так и при квантово-механическом туннелировании через барьер Шоттки, что и наблюдается в эксперименте.

Как было указано выше, были изготовлены устройства с шириной нанопроволоки от 300 нм до 3 мкм, и для всех были измерены транспортные характеристики. Все особенности транспортных и вольт-амперных кривых, наблюдающиеся и описанные для проволоки шириной 400 нм, повторяются и для более крупных устройств. Отсюда можно предположить, что основные транспортные процессы не зависят от ширины канала транзистора. Однако при анализе зависимости отношения тока “включенного” и “выключенного” транзистора от ширины проволоки обнаруживается, что наименьшее устройство демонстрирует наилучшие показатели (рис. 3в). Это, в первую очередь, связано со значительным снижением тока сток–исток в узком канале при нулевом смещении на затворе. В то же время при $|V_{GD}| = 15$ В ток сток–исток для всего ряда устройств различается лишь на порядок. Другими словами, плотность тока практически не зависит от площади сечения канала в состоянии “включено”, что ожидаемо. Снижение тока утечки в состоянии “выключено” непропорционально уменьше-

нию геометрических размеров транзистора может быть обусловлено наличием дефектов вблизи границы раздела металл–полупроводник. Такие дефекты образуют локализованные энергетические состояния в запрещенной зоне кремния, туннельный транспорт через которые увеличивает обратный ток через барьер Шоттки. Неравномерное распределение дефектов может привести к нелинейной зависимости их концентрации от площади контакта металл–полупроводник, а, следовательно, и плотности тока утечки. Для более конкретных выводов требуются дальнейшие исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предложен простой технологический процесс изготовления трехтерминальных устройств, представляющих собой нанопроволочный транзистор с нижним затвором. Подход включает в себя однослойную электронную литографию, жидкостное и сухое травление. Структурная характеристика показала хорошую точность, повторяемость и масштабируемость разработанного метода. Посредством исследования электронных транспортных свойств установлено, что в устройстве реализуется и *n*-, и *p*-тип проводимости. При отрицательном V_{GD} происходит аккумуляция дырок, а при положительном V_{GD} включается режим инверсии. Показано, что на контактах стока и истока образуется барьер Шоттки, в результате транзистор оказывается нормально закрытым. Все особенности трансферных и вольт-амперных кривых повторяются для всех изготовленных устройств. Максимальное отношение тока “включенного” и “выключенного” транзистора, составляющее пять порядков, наблюдается для транзистора с шириной токового канала 400 нм. Это, в первую очередь, связано с низким током утечки в узком канале при нулевом смещении на затворе. Надеемся, что предложенная технология будет полезна для развития и создания новых электронных устройств. Кремниевые нанопроволоки имеют малый размер, сопоставимый с размером молекул, и высокое отношение площади поверхности к объему. Эти преимущества в сочетании с недорогим процессом изготовления позволяют использовать транзисторы на основе нанопроволок в качестве сверхчувствительных электронных датчиков. Когда дело доходит до сенсорных устройств, небольшое напряжение позволит эффективно контролировать потенциал нанопроволоки даже при очень малом входном сигнале, что делает это устройство очень чувствительным, особенно для химического зондирования и биосенсорики.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, Президиума РАН (Программа № 32 “Наноструктуры: Физика, Химия, Биология, Основы Технологий”), а также РФФИ, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки (проект № 18-42-243022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Riel H., Wernersson L.-E., Hong M., del Alamo J.A. // MRS Bull. 2014. V. 39. Iss. 8. P. 668. <https://doi.org/10.1557/mrs.2014.137>
2. Huang X.J., Choi Y.K. // Sensors Actuators. B. 2007. V. 122. № 2. P. 659. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.06.022>
3. Noy A. // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 7. P. 807. <https://doi.org/10.1002/adma.201003751>
4. Wang H., Zepeda-Ruiz L.A., Gilmer G.H., Upmanyu M. // Nature Commun. 2013. V. 4. P. 1956. <https://doi.org/10.1038/ncomms2956>
5. Cui Y., Zhong Z., Wang D. et al. // Nano Lett. 2003. V. 3. № 2. P. 149. <https://doi.org/10.1021/nl0258751>
6. Cui H., Cruz-Correa M., Giardiello F.M. et al. // Science. 2003. V. 299. № 5613. P. 1753. <https://doi.org/10.1126/science.1080313>
7. Allibert F., Ernst T., Pretet J. et al. // Solid-State Electron. 2001. V. 45. № 4. P. 559. [https://doi.org/10.1016/S0038-1101\(01\)00074-0](https://doi.org/10.1016/S0038-1101(01)00074-0)
8. Hu S.-F., Wu Y.-C., Sung C.-L. et al. // IEEE Transac. Nanotechnol. 2004. V. 3. № 1. P. 93. <https://doi.org/10.1109/TNANO.2003.820784>
9. Koo S.M., Edelstein M.D., Li Q et al. // Nanotechnol. 2005. V. 16. № 9. P. 1482. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/9/011>
10. Mikolajick T., Heinzig A., Trommer J. // Phys. Stat. Sol. (RRL). 2013. V. 7. № 10. P. 793. <https://doi.org/10.1002/pssr.201307247>
11. Colinge J.P., Lee C.W., Afzalian A. et al. // Nature Nanotechnol. 2010. V. 5. № 3. P. 225. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.15>
12. Yakovlev I.A., Varnakov S.N., Belyaev B.A. et al. // JETP Lett. 2014. V. 99. № 9. P. 527. <https://doi.org/10.1134/S0021364014090124>
13. Volkov N.V., Tarasov A.S., Smolyakov D.A. et al. // AIP Adv. 2017. V. 7. № 1. P. 015206. <https://doi.org/10.1063/1.4974876>
14. Tarasov A.S., Rautskii M.V., Lukyanenko A.V. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 688. P. 1095. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.138>
15. Tarasov A.S., Lukyanenko A.V., Rautskii M.V. et al. // Semicond. Sci. Technol. 2019. V. 34. № 3. P. 035024. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab0327>

Technological Process for Fabrication of Active Ferromagnetic/Silicon Devices and Their Transport Properties

A. V. Lukyanenko^{1,2}, A. S. Tarasov^{1,2}, L. V. Shanidze^{1,2}, M. N. Volochaev¹, F. V. Zelenov²,
I. A. Yakovlev¹, I. A. Bondarev^{1,2,*}, N. V. Volkov^{1,2}

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

²*Institute of Engineering Physics and Radio Electronics, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia*
**e-mail: bia@iph.krasn.ru*

Semiconductor nanowires represent unique materials for studying nanoscale phenomena, and the possibility of forming silicon nanowires in a downstream process using bulk silicon on insulator (SOI) substrates allows this technology to be fully integrated into electronic systems. Among other things, the use of ferromagnetic contacts in combination with the good quality of the ferromagnetic–semiconductor interfaces open up prospects for the use of such structures in spintronics devices, in particular, in designing a spin transistor. A simple approach to creating active devices based on semiconductor nanowires, namely, Schottky field-effect transistors with a lower gate and a metal (Fe) source and drain, synthesized on a SOI substrate, is demonstrated, and their transport characteristics are obtained.

Keywords: silicon on insulator, transistor, Shottky barrier, electronic lithography, nanowire, reactive ion etching, electronic transport.

УДК 537.9;548.734

СПЕКТРОМЕТР НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ INDIGO (INDIRECT GEOMETRY) НА КОМПАКТНОМ ИСТОЧНИКЕ НЕЙТРОНОВ ИМПУЛЬСНОГО ТИПА DARIA

© 2021 г. А. Е. Павлова^{a, b, *}, А. О. Петрова^b, П. И. Коник^{b, **}, К. А. Павлов^{a, b}, С. В. Григорьев^{a, b}

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

^bПетербургский институт ядерной физики, Гатчина, 188301 Россия

*e-mail: pavlovanastasia668@gmail.com

**e-mail: 104pet104@gmail.com

Поступила в редакцию 10.03.2020 г.

После доработки 22.05.2020 г.

Принята к публикации 30.05.2020 г.

Проведена оценка характеристик спектрометра в обратной геометрии и возможностей его создания на компактном источнике нейтронов импульсного типа в условиях его низкой светосилы. Предложена конфигурация вторичного спектрометра с позиционно-чувствительным детектором и с изогнутым кристаллическим анализатором, что обеспечивает захват рассеянных нейтронов в наибольшем телесном угле. Аналитически рассчитаны основные параметры установки. Исходя из технических требований к параметрам установки, была построена численная модель и проведены расчеты методом Монте-Карло функции приборного разрешения в зависимости от переданной энергии. Аналитическая функция и функция, полученная в результате моделирования, показали хорошее совпадение при учете вклада от длительности импульса. Получена оценка нейтронного потока на образце. Показана принципиальная возможность реализации метода нейтронной спектроскопии в условиях компактного источника.

Ключевые слова: нейтронная спектроскопия, спектрометр в обратной геометрии, компактный источник нейтронов, метод Монте-Карло.

DOI: 10.31857/S102809602101012X

ВВЕДЕНИЕ

Нейтронная спектроскопия — метод исследования динамических процессов в веществе путем регистрации квазиупругого и неупругого рассеяния нейтронов на атомах решетки и на их коллективных колебаниях. Задачей спектрометрии является измерение переданной образцу (или отданной образцом) энергии и регистрация переданного импульса (зависящего от угла рассеяния).

Спектрометр неупругого рассеяния строится под определенные задачи. На переданных энергиях от 80 до 300 мэВ проводятся исследования структуры биологических макромолекул, твердых тел, коллоидных систем, жидкостей, функциональных материалов и др. Нейтронная спектроскопия решает множество задач в изучении таких объектов, как биологические материалы. Белки, пептиды, ферменты и ДНК всегда окружены водой, без которой их биологическая активность невозможна. Поэтому протонная динамика в биологических системах напрямую связана с биологической активностью [1]. Например, такие свойства лекарств, как токсичность, рас-

творимость и биологическая активность, напрямую связаны с динамикой молекулярных фрагментов и водородных связей в растворе или твердом теле [2].

Одной из тенденций в области нейтронного приборостроения на сегодняшний день является разработка так называемых компактных источников нейтронов [3–5]. Это установки, предназначенные для формирования одного или нескольких пучков медленных нейтронов, на которых могут размещаться экспериментальные станции, реализующие различные нейтронные методы. Такой комплекс может являться лабораторией в университете или крупном научном институте — то есть, заменить морально и физически устаревшие ядерные реакторы малой и средней мощности, занимавшие эту нишу в конце XX в. В основе компактных источников, как правило, лежат реакции получения свободных нейтронов путем бомбардировки легких ядер низкоэнергетичными заряженными частицами. Как следствие, плотность потока производимых в мишени нейтронов низка по сравнению с потоками современных нейтронных источ-

ников мега-класса. Возникает вопрос о принципиальной возможности (или неосуществимости) реализации того или иного нейтронного метода на компактных источниках нейтронов. Для нейтронной спектроскопии эта проблема стоит особенно остро, так как спектроскопия является одним из наиболее требовательных к светосиле методов нейтронного рассеяния.

Цель данной работы – показать, что нейтронный спектрометр может быть реализован в условиях компактного источника, и предложить экспериментальную схему для его реализации.

ТИПЫ НЕЙТРОННЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ

Рассмотрим общие принципы реализации метода нейтронной спектроскопии. На сегодняшний день разработано несколько основных методик определения величины переданной энергии. В большинстве нейтронных спектрометров (за исключением спектрометров спин-эхо) измерение величины переданной энергии реализуется путем физического задания, а затем сравнения начальной и конечной энергий нейтронов.

Процесс определения (задания) начальной энергии называют монохроматизацией, а конечной энергии – анализом. И монохроматизация, и анализ могут быть реализованы двумя способами.

Первый из них основан на дифракции на монокристалле. Согласно закону Брэгга–Вульфа (1), от плоскостей решетки кристалла отражаются только те нейтроны, длина волны которых удовлетворяет соотношению

$$n = 2d\sin\theta, \quad (1)$$

где n – порядок дифракционного максимума, λ – длина волны, d – межплоскостное расстояние, θ – угол отражения (брэгговский угол). Таким образом, межплоскостное расстояние и угол отражения задают длину волны отраженных нейтронов, а совершенство кристалла – ширину спектральной линии.

Второй возможный способ монохроматизации и анализа – определение энергии по методу времени пролета. Время пролета определяется разницей времени начала отсчета t_0 (прохождения нейтронов начала пролетной базы) и времени прибытия нейтрона на детектор t_1 . При этом разное время прибытия нейтронов на детектор обусловлено разными энергиями нейтронов. Кроме того, в спектрометре необходимо фиксировать энергию либо падающих, либо рассеянных нейтронов. Чтобы определить начальную и конечную энергию нейтронов по времени пролета, необходимо придать пучку импульсную структуру во времени. Это осуществляется либо механическими прерывателями, если источник постоянный,

либо естественным образом, если источник импульсный.

Так как для реализации метода спектроскопии необходимы и монохроматизация, и анализ, причем каждый из этих процессов можно проделать любым из двух способов, возможны четыре различных принципиальных схемы установки:

1. Кристалл-монохроматор расположен перед узлом образца, а кристалл-анализатор расположен между узлом образца и детектором (трехосные спектрометры, спектрометры обратного рассеяния). Сильная сторона трехосных спектрометров состоит в возможности “фокусироваться” на отдельных точках обратного пространства, что полезно при исследовании конкретных особенностей дисперсионных кривых.

2. Монохроматизация происходит с помощью каскада дисковых прерывателей до узла образца, с его же помощью пучку придается импульсная структура, а после рассеяния монохроматического импульса регистрируется время пролета нейтронов (времяпролетные спектрометры в прямой геометрии). Такие спектрометры обеспечивают возможность “коврового” сканирования возбуждений, что особенно ценно при исследованиях новых образцов, когда неизвестно, какие именно области обратного пространства представляют наибольший интерес. Каскад прерывателей также обеспечивает непревзойденную гибкость в выборе начальной энергии и разрешения.

3. Кристалл-монохроматор расположен до узла образца, а детектор регистрирует время пролета нейтронов после рассеяния монохроматического пучка нейтронов на образце (гибридные времяпролетные спектрометры) (рис. 1а). Такие спектрометры обладают схожими возможностями с предыдущим типом, но обладают меньшей гибкостью в выборе начальной энергии.

4. До образца пучку придается импульсная структура, импульсы не монохроматизируются, а между узлом образца и детектором расположен кристалл-анализатор, фиксирующий конечную энергию (рис. 1б). Детектор регистрирует время пролета, тем самым определяя энергию нейтронов до рассеяния на образце (времяпролетные спектрометры в обратной геометрии). За счет освещения образца белым пучком достигается значительный выигрыш в светосиле на образце (рис. 2).

При выборе типа спектрометра на компактном источнике нейтронов DARIA необходимо руководствоваться тремя основными соображениями:

- 1) эффективное использование импульсной структуры источника;
- 2) достижение максимально возможной светосилы на образце;
- 3) простота конструкции и эксплуатации.

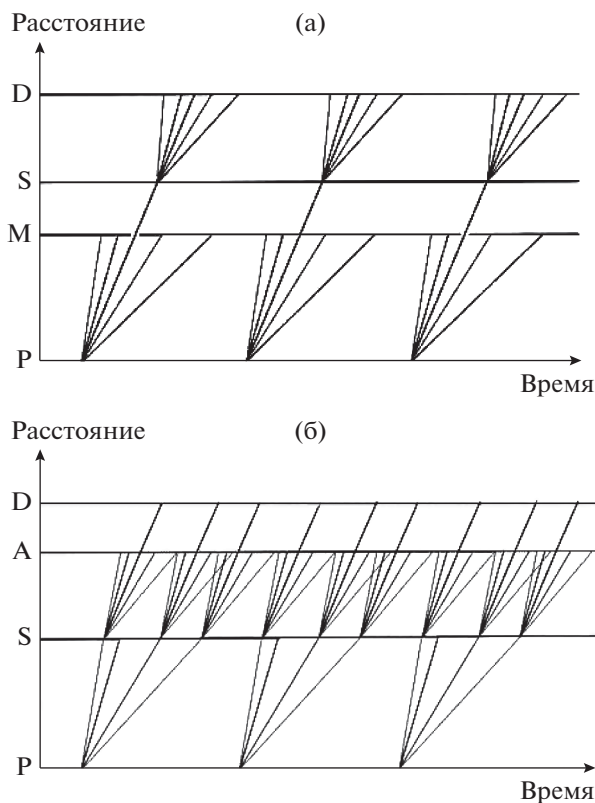


Рис. 1. Иллюстрация принципа работы прямой (а) и обратной (б) геометрии: а – пучок из источника (Р) монохроматизируется, рассеивается на образце (S) и детектируется (D); б – пучок из источника (Р) рассеивается на образце (S) и попадает на кристалл-анализатор (А), где анализируется определенная длина волны (А–D) и попадает на детектор (D).

Исходя из этого, для реализации следует предпочесть спектрометр в обратной геометрии всем другим типам спектрометров.

НЕЙТРОННЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ ОБРАТНОЙ ГЕОМЕТРИИ

Примерами времяпролетных спектрометров в обратной геометрии являются спектрометры TOSCA (ISIS) [6–8], NERA (ОИЯИ, Дубна) [9, 10], CAMEA (ESS) [11]. Несмотря на то, что все эти спектрометры работают по одному принципу, существуют заметные различия в конструкции вторичного спектрометра.

Например, спектрометр TOSCA имеет времяпролетную базу 17 м, прерыватель расположен на расстоянии 8 м от замедлителя для предотвращения наложения спектров и подавления нежелательного фона [6–8]. Вторичный спектрометр устроен таким образом, что все отраженные анализатором нейтроны, имеющие энергию в диапазоне 3.5–4.1 мэВ, проходят расстояние от анализатора до детектора ($L_1 \sim 620$ мм) за одно и то же

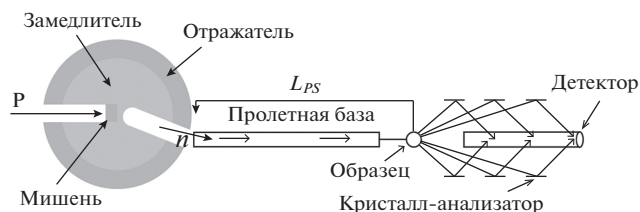


Рис. 2. Принципиальная схема спектрометра нейтронов в обратной геометрии. Протоны выбивают из мишени нейтроны, которые после холодного замедлителя, попадают в нейтронвод. Каскад прерывателей придает пучку импульсную структуру. Далее белый пучок коллимируется, а после рассеяния на образце пучок дифрагирует на системе из кристаллов-анализаторов и попадает на детектор.

время. При этом все нейтроны, отраженные от одной кристаллографической плоскости анализатора, фокусируются в одной и той же точке, которая соответствует определенной детекторной трубке. Анализ энергии нейтронов проходит при помощи двух модулей, каждый из которых состоит из пяти блоков кристаллов-анализаторов PG (002) трапецевидной формы, которые расположены под углами рассеяния 45° и 135° . Каждый модуль состоит из 140 детекторных трубок, заполненных ^3He . Благодаря особому взаимному расположению образца, анализатора и детектора, где образец и детектор лежат в одной плоскости, а анализатор ориентирован так, что его отражающая кристаллографическая плоскость оказывается параллельной им [6–8], каждая детекторная трубка связана с определенной энергией рассеянных нейтронов. Поэтому спектрометр TOSCA имеет высокое разрешение порядка 1–1.5%, низкий уровень сигнал/шум. Взаимодополняемость с инфракрасной и рамановской спектроскопией делает этот прибор одним из популярных и доступных спектрометров в области нейтронной спектроскопии для начинающих пользователей.

Спектрометр NERA создавался как спектрометр высокого разрешения, поэтому его пролетная база составляет 109 м, так как для достижения высокого разрешения важным фактором является длина пролетной базы [9, 10]. Установка оборудована двумя прерывателями, что обеспечивает низкий фон быстрых нейтронов. Вторичный спектрометр представляет собой бочкообразную конструкцию, разделенную на два блока. Каждый блок имеет восемь секций для нейтронного неупругого и квазиупругого рассеяния и одну секцию для дифракционных измерений. Комбинация бериллиевого фильтра, который охлаждается жидким азотом, и анализатора на основе пиролитического графита обеспечивает энергетическое разрешение в области упругого рассеяния ~ 0.7 мэВ с хорошей интенсивностью в диапазоне энергий до ~ 120 мэВ. Спектрометр NERA позволяет прово-

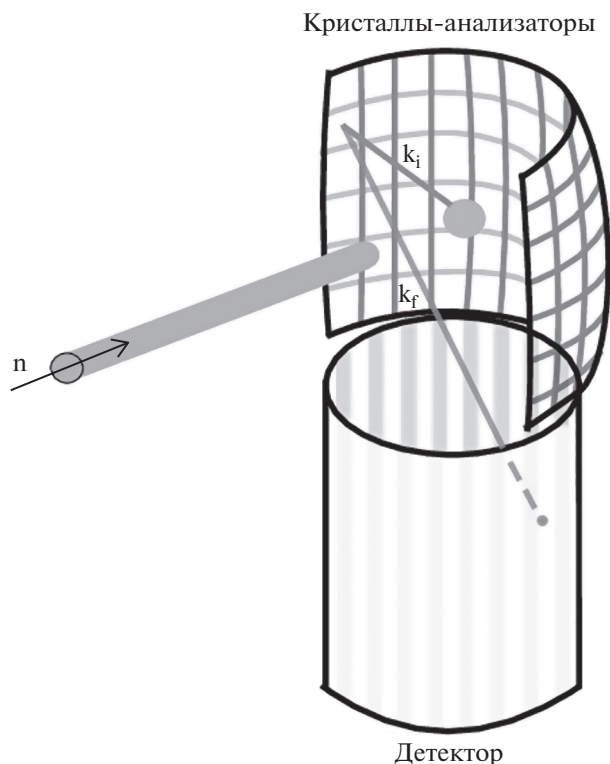


Рис. 3. Конфигурация вторичного спектрометра. Пучок нейтронов рассеивается на образце, анализируется системой из кристаллов-анализаторов и попадает на позиционно-чувствительный детектор.

дить эксперименты по неупругому рассеянию и дифракции при низких температурах (5–300 К) и высоком давлении (до 400 МПа). Детекторы представляют собой сборки из пяти пропорциональных счетчиков ^3He , расположенных в шахматном порядке. В настоящий момент спектрометр проходит глубокую модернизацию, что даст ему возможности успешно конкурировать со своими зарубежными аналогами.

SAMEA — уникальный проект времяпролетного спектрометра в обратной геометрии, так как его вторичный спектрометр устроен таким образом, что достигается максимально эффективная регистрация рассеянных нейтронов [11]. Вторичный спектрометр SAMEA состоит из 15 клиньев шириной 9° , охватывающих горизонтальный угол рассеяния 3° – 135° . Каждый клин состоит из 10 анализаторов пиролитического графита, расположенных друг за другом, причем каждый анализатор работает с различной конечной энергией нейтронов и пристыкован к трем линейным позиционно-чувствительным детекторам. Таким образом, вторичный спектрометр SAMEA состоит из десяти концентрических дуг-анализаторов, работающих при десяти конечных энергиях нейтронов. Еще одна особенность спектрометра заключается в возможности исследовать образцы объемом ме-

нее 1 мм^3 , что недостижимо на других подобных установках [11].

Все вышеперечисленные спектрометры имеют высокую светосилу на образце, а благодаря конструкции вторичного спектрометра — высокое разрешение. Основная задача всех спектрометров обратной геометрии — захват как можно большего телесного угла вторичного спектрометра для эффективного использования пучка. В идеале, вторичный спектрометр должен покрывать всю сферу 4π , однако это традиционно сложно ввиду финансовых и конструктивных ограничений.

Высокое разрешение спектрометров обуславливает хитрая конструкция вторичного спектрометра на высокопоточных источниках нейтронов. Таким образом, задачей данной работы является оценка возможностей установки спектрометра в обратной геометрии на компактном источнике в условиях его низкой светосилы.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОМЕТРА INDIGO

Спектрометр INDIGO является частью проекта DARIA [12]. Этот проект направлен на создание сети компактных источников в федеральных университетах, что позволит сделать доступными исследования с помощью нейтронного рассеяния. Так как компактный источник DARIA импульсный, то времяпролетная методика реализуется естественным образом. Таким образом, при создании оптимального вторичного спектрометра возможна реализация относительно недорогой и функциональной установки.

Основной характеристикой спектрометра с обратной геометрией является телесный угол, в пределах которого осуществлена регистрация рассеянного излучения. Как уже говорилось ранее, из-за сложности реализации целая сфера 4π не может быть захвачена в полной мере. Поэтому вторичный спектрометр INDIGO составлен из двух полусфер, состоящих из множества кристаллов-анализаторов.

Позиционно-чувствительный детектор располагается под системой из кристаллов-анализаторов и имеет цилиндрическую форму (рис. 3).

Энергетическое разрешение спектрометра является также одной из главных характеристик прибора. Энергетическое разрешение времяпролетных спектрометров практически полностью определяется временным разрешением. С развитием нейтронной спектроскопии выражения для расчета энергетического разрешения усложнялись, появлялись все более сложные зависимости величин, вклады которых сильно влияли на конечный результат. Так в работе [13] был предложен метод расчета энергетического разрешения по следующей формуле:

$$\delta(h\omega) = 2E_1 \left[\frac{\delta L_1 - v_0 \delta t}{L_1 - Z_0} + \left(\frac{1}{L_1} + \frac{1}{Z_0} + \frac{T}{Z_2} \right) \delta A + \right. \\ \left. + \left(\frac{1}{Z_0} + \frac{T}{Z_2} \right) (2\delta B + \delta C) \right] - \frac{E_0 \text{ctg} \theta}{Z_2} \delta R_2, \quad (3)$$

где выделены основные вклады в разрешение от длительности импульса δt , длины пролетной базы δL_1 , толщины образца δA , толщины анализатора δB , толщины детектора δC , конечные поперечные размеры образца и детектора δR .

Здесь $T = (1/2) \text{ctg}^2 \theta (E_0/E_1)$, $Z_0 = L_1 (E_0/E_1)^{1/2}$, $E_1 = h\omega + E_0 \text{csc}^2 \theta$, $\delta Z_2 = (1/2) \delta A + 2\delta B + \delta C$.

Данный метод был взят за основу расчетов энергетического разрешения спектрометра INDIGO.

В программном пакете McStas была смоделирована принципиальная схема времяпролетного спектрометра с обратной геометрией со следующими параметрами:

а) длина пролетной базы от генератора импульсов до образца составляет 24.2 м, прерыватель с частотой вращения 100 Гц генерирует импульсы длительностью 60 мкс;

б) расстояние от образца до кристалл-анализатора 0.4 м и от образца до детектора 0.4 м;

в) кристалл-анализатор (PG 002) отбирает нейтроны с конечной энергией 3.6 мэВ под углом 45° .

При моделировании эксперимента была зафиксирована конечная энергия нейтронов, а переданная энергия менялась в диапазоне от 10 до 320 мэВ.

Геометрия эксперимента в McStas была следующей. Перед генератором импульсов расположен TOF-монитор, который фиксирует длительность импульса в начальной точке пролетной базы. Перед образцом располагается такой же монитор с аналогичной функцией — длительностью импульса на конце пролетной базы. По показаниям этих двух мониторов вычисляется вклад от длительности импульса.

На рис. 4 представлена зависимость относительного энергетического разрешения от переданной энергии. Аналитическая зависимость относительного разрешения от переданной энергии нейтронов была построена на основе выражения (3) с использованием параметров, указанных для принципиальной схемы времяпролетного спектрометра. Зависимость, полученная с помощью численного моделирования методом Монте-Карло (в программном пакете McStas), хорошо совпадает с кривой, рассчитанной аналитически, на больших переданных энергиях (рис. 4). На малых же переданных энергиях аналитическая кривая значительно превышает значения кривой, полученной численно, так как при моделировании эксперимента мы учли лишь вклад от длительности импульса и не учитывали других вкладов.

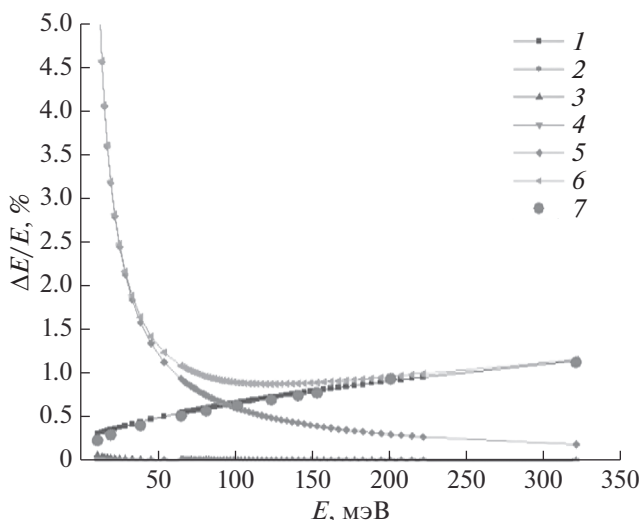


Рис. 4. Зависимость относительного энергетического разрешения от переданной энергии. 1 — вклад от времени пролета, 2 — вклад от толщины образца, 3 — вклад от толщины анализатора, 4 — вклад от толщины детектора, 5 — вклад от конечных поперечных размеров детектора и образца, 6 — вклад, рассчитанный аналитически, 7 — вклад, смоделированный методом Монте-Карло.

Также на графике показаны аналитически рассчитанные вклады, которые влияют на общий вид кривой энергетического разрешения. Вклад от L_1 равен нулю, так как пролетная база расположена под углом 90° к плоскости модератора на компактном источнике нейтронов DARIA.

Неопределенность длительности импульса является наибольшим слагаемым в разрешении на большей части диапазона. Этот вклад возрастает с увеличением переданной энергии нейтронов. На малых переданных энергиях основной вклад вносит неопределенность от R_2 , который определяется конечными размерами образца и детектора. Наименьший вклад вносят неопределенности от толщины детектора и образца. На данном этапе неопределенность, связанная с толщиной анализатора, не вносит существенного вклада, но при реализации в программе McStas-мультианализаторной системы из множества кристаллов (с учетом роста общей площади анализатора) данный вклад будет играть большую роль.

Одно из преимуществ импульсного источника DARIA: экспериментатор может подстраивать некоторые характеристики источника под свой эксперимент, например, управлять энергией нейтронов. Соответственно, если необходимы холодные нейтроны, то в качестве замедлителя будет выступать мезитилен с температурой 150 К. Яркость источника при этом составляет $B = 6.93 \times 10^{10}$ н/с/см²/стер. В этом случае для диапазона длин волн 0.5–4.7 Å и частоты генерации импуль-

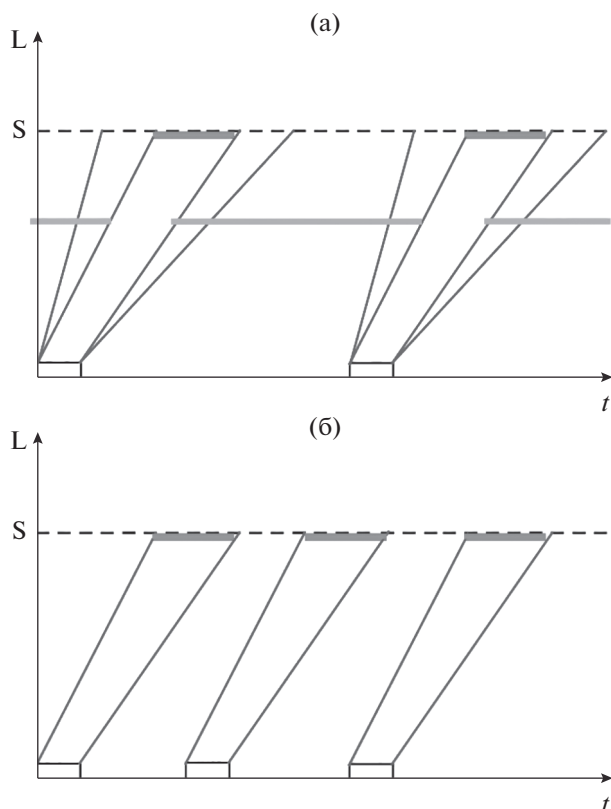


Рис. 5. а – изменение диапазона длин волн с помощью каскада-прерывателей, б – изменение диапазона длин волн и увеличение частоты генерации импульса на КИИ DARIA.

сов 38 Гц плотность потока составляет $\Phi = 1.8 \times 10^6$ н/с/см². Это на один порядок меньше, чем на времяпролетном спектрометре TOSCA (ISIS) [14]. Но подобные спектрометры при необходимости сузить падающий спектр длин волн используют каскад прерывателей (рис. 5а), при этом теряется интенсивность в два раза, пучок нейтронов используется неэффективно за счет вырезания ненужных длин волн. На КИИ DARIA исследователь имеет возможность не только изменять диапазон длин волн на желаемый, но и увеличивать частоту генерации импульсов (рис. 5б). Так, при использовании теплового замедлителя при температуре 300 К и диапазона длин волн от 0.5 до 1 Å и увеличении частоты импульсов до 320 Гц и яркости источника $B = 9.63 \times 10^{10}$ н/с/см²/стер, плотность потока составляет $\Phi = 1.5 \times 10^7$ н/с/см², что соответствует плотности потока на TOSCA. Однако, длительность импульсов на INDIGO составляет 60 мкс, а на TOSCA – 50 мкс, и энергетическое разрешение соответственно хуже, чем на европейском спектрометре.

Таким образом, благодаря возможности управлять параметрами источника, спектрометр не-

упругого рассеяния INDIGO имеет высокие показатели плотности потока на образце.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы возможности создания спектрометра неупругого рассеяния нейтронов на компактном источнике нейтронов. Для детального рассмотрения выбрана обратная геометрия инструмента. Выбраны основные параметры спектрометра, проведено его численное моделирование методом Монте-Карло. Получены оценки светосилы на образце, позволяющие сделать вывод о принципиальной реализуемости прибора в рамках проекта DARIA.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-01074.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stanley H.E., Buldyrev S.V., Kumar P., Mallamace F., Mazza M.G., Stokely K., Xu L., Franzese G. // *J. Non Cryst. Solids*. 2011. V. 357. № 2. P. 629. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.07.029>
2. Tsapatsaris N., Kolesov B.A., Fischer J., Boldyreva E.V., Daemen L., Eckert J., Bordallo H.N. // *Molecular Pharmaceutics*. 2014. V. 11. № 3. P. 1032. <https://doi.org/10.1021/mp400707m>
3. Baxter D.V., Rinckel T. // *IL Nuovo Cimento*. 2016. V. 38. № 6. P. 1. <https://doi.org/10.1393/ncc/i2015-15183-1>
4. Wei J., Chen H.B., Huang W.H., Tang C.X., Xing Q.Z., Loong C.-K., Fu S.N., Tao J.Z., Guan X.L., Shimizu H.M. // *In Particle Accelerator Conference TU6PFP035 (Vancouver, 2009)*. 2009.
5. Yamagata Y., Hirota K., Ju J., Wang S., Morita S., Kato J., Otake Y., Taketani A., Seki Y., Yamada M., Ota H., Bautista U., Jia Q. // *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2015. V. 305. № 3. P. 787. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4059-8>
6. Parker S.F., Fernandez-Alonso F., Ramirez-Cuesta A.J., Tomkinson J., Rudic J., Pinna R.S., Gorini G., Castañón J.F. // *J. Physics: Conference Series*. IOP Publishing. 2014. V. 554. № 1. P. 012003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/554/1/012003>
7. Colognesi D., Celli M., Cilloco F., Newport R.J., Parker S.F., Rossi-Albertini V., Sacchetti F., Tomkinson J., Zoppi M. // *Appl. Phys. A*. 2002. V. 74. № 1. P. 64. <https://doi.org/10.1007/s003390101078>
8. Pinna R.S., Rudic S., Zanetti M., Zacek D., Parker S.F., Gorini G., Fernandez-Alonso F. // *STFC*. 2017. № RAL-TR-2017-013.
9. Natkaniec I., Bragin S.I., Brankowski J., Mayer J. // *Proceedings of ICANS-XIII, Abingdon, RAL Report 94-025*. 1993. V. 1. P. 89.
10. Natkaniec I., Chudoba D., Kazimirov V. Y., Krawczyk J., Sashin I.L., Zalewski S. // *J. Physics: Conference Series*. IOP Publishing. 2014. V. 554. № 1. P. 012002. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/554/1/012002>

Inelastic Neutron Scattering Spectrometer INDIGO (Indirect Geometry) at the DARIA Compact Neutron Source

A. E. Pavlova^{1,2,*}, A. O. Petrova², P. I. Konik^{2,**}, K. A. Pavlov^{1,2}, S. V. Grigoriev^{1,2}

¹*St. Petersburg State University, St. Petersburg, Petergof, Saint-Petersburg, 198504 Russia*

²*Petersburg Institute of Nuclear Physics, Gatchina, 188300 Russia*

**e-mail: pavlovanastasia668@gmail.com*

***e-mail: 104pet104@gmail.com*

The characteristics of the spectrometer in indirect geometry and the possibilities of its creation on a compact pulsed neutron source under conditions of its low luminosity are estimated. The configuration of a secondary spectrometer with a position-sensitive detector and a curved crystal analyzer is proposed, which ensures the capture of scattered neutrons in the largest solid angle. The main parameters of the installation have been calculated analytically. Due to the technical requirements for the installation parameters, the numerical simulation was built and Monte Carlo calculations were performed for the instrument resolution function depending on the transferred energy. The analytical function and the function obtained from the simulation showed a good fit when considering the contribution from the pulse width. An estimate of the neutron flux on the sample was obtained. The principle possibility of neutron spectroscopy method implementation under conditions of a compact source is shown.

Keywords: neutron spectroscopy, indirect geometry spectrometer, compact neutron source, Monte Carlo method.

УДК 661.847.2:621.793.18

ПРОЗРАЧНЫЕ ПРОВОДЯЩИЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ ZnO, ПОЛУЧЕННЫЕ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ КОМПОЗИТНОЙ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКОЙ МИШЕНИ ZnO:Ga–Zn: ЧАСТЬ 1

© 2021 г. А. Х. Абдуев^а, А. К. Ахмедов^а, А. Ш. Асваров^{а, б, *}, А. Э. Муслимов^б, В. М. Каневский^б

^аИнститут физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала, 367015 Россия

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

*e-mail: abil-as@list.ru

Поступила в редакцию 23.02.2020 г.

После доработки 30.03.2020 г.

Принята к публикации 07.04.2020 г.

Проведено сравнительное осаждение слоев ZnO:Ga методом магнетронного распыления керамической мишени ZnO:Ga(3 моль %) и композитной металлокерамической мишени ZnO:Ga(3 моль %)–Zn(20 мас. %) в режиме постоянного тока при температурах подложек 50 и 200°C. Исследование процессов формирования, структуры и функциональных характеристик слоев, полученных при распылении мишеней обоих типов в среде Ar, показывает, что увеличение содержания цинка в потоке реагентов при нагреве подложки до 200°C способствует улучшению структурного совершенства слоев и проводимости при сохранении высокого коэффициента оптического пропускания.

Ключевые слова: ZnO, пленка, прозрачный электрод, магнетронное распыление, мишень, керамика, металлокерамика, структура, проводимость, коэффициент пропускания.

DOI: 10.31857/S1028096021010027

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивный поиск путей совершенствования характеристик прозрачных электродов на основе широкозонных оксидов обусловлен в первую очередь возрастающими требованиями разработчиков к структуре, электрическим и оптическим характеристикам функциональных слоев, используемых при создании дисплеев и солнечных панелей новых поколений [1]. Основное внимание уделяется установлению всего комплекса действующих факторов, влияющих на структуру и свойства слоев.

Известно, что парциальное давление кислорода в камере оказывает значительное влияние на механизмы роста, структуру, стехиометрию и функциональные свойства слоев оксида цинка [2–4]. Ключевым фактором, определяющим механизмы формирования и свойства прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка при ионно-плазменных методах осаждения, является соотношение парциальных давлений цинка и кислорода вблизи поверхности роста [5–7]. Исследования проводили при инжекции в атмосферу заданного количества кислорода. Это обусловлено тем, что высокой проводимости слоев на основе ZnO можно достичь, добавляя легирующие

донорные примеси, а также за счет наличия собственных дефектов в виде кислородных вакансий [8, 9]. Однако для достижения максимальной электрической проводимости важно не уменьшение, а увеличение отношения парциальных давлений цинка и кислорода [10–12]. В [10] было показано, что одновременное магнетронное распыление керамической мишени ZnO:Ga и металлического Zn приводит к существенному росту электрической проводимости и кристаллического совершенства слоев. Высокая вероятность десорбции избыточного цинка при температурах выше 200°C исключает осаждение двухфазных систем ZnO–Zn [11, 13].

В настоящей работе получены слои ZnO:Ga при магнетронном распылении керамической мишени ZnO с 3 моль % Ga (ZnO:Ga) и композитной металлокерамической мишени ZnO:Ga–Zn(20 мас. %) и изучено влияние температуры подложки на микроструктуру и функциональные свойства таких слоев.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Осаждение слоев проводили на установке “Магнетрон” (Россия) с вращающимся держателем подложек барабанного типа и протяженным

распылительным магнетроном, расположенным вдоль оси барабана. Нагрев подложек осуществляли с помощью блока инфракрасного нагрева, установленного снаружи барабана, параллельно ее образующей. Скорость вращения барабана составляла 30 об./мин, а минимальное расстояние от мишени до подложки в момент ее прохождения над магнетроном 150 мм.

Распыляемые мишени размером $300 \times 76 \times 4$ мм были изготовлены методом искрового плазменного спекания [14]. В качестве исходных реагентов использовали порошки ZnO и Zn чистотой 99.95% и металлический галлий чистотой 99.999%. На первом этапе в прогреваемой шаровой мельнице расплавленный галлий в количестве 3 моль % равномерно распределяли по поверхности порошка ZnO, после чего в условиях повышенных влажности (~90%) и температуры проводили окисление галлия. Полученную оксидную порошокую смесь использовали для изготовления керамической (К) мишени ZnO:Ga(3 моль %). Для синтеза металлокерамической (МК) мишени ZnO:Ga(3 ат. %)–Zn(20 мас. %) к порошку фазы оксида добавляли порошок металлического цинка (20 мас. % металла), и полученная смесь подвергалась восьмичасовой механической обработке в шаровой мельнице в атмосфере инертного газа [15]. Плотность изготовленных мишеней составляла 99% от расчетной плотности для данного состава, их удельная проводимость ($\sigma > 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) допускала распыление в режиме постоянного тока.

Перед началом распыления мишеней рабочую камеру установки откачивали до остаточного давления 5×10^{-4} Па. Слои осаждали на стеклянные подложки (Corning 1737) размером $25 \times 76 \times 1.1$ мм и подложки из термически окисленного кремния размером $30 \times 10 \times 0.4$ мм. Распыление мишеней проводили в среде аргона при рабочем давлении 0.1 Па и плотности тока разряда 3 мА/см². Длительность процесса осаждения составляла 60 мин. В данных условиях распыления и в отсутствие внешнего инфракрасного нагрева держателя подложки ее температура в ходе напыления слоя не поднималась выше 50°C. Таким образом были синтезированы тонкопленочные образцы четырех типов: два при температуре $T_{\text{подл}} = 50^\circ\text{C}$ (образцы К-50 и МК-50) и два при температуре $T_{\text{подл}} = 200^\circ\text{C}$ (образцы К-200 и МК-200). Образцы К-50 и К-200 были получены при распылении керамической мишени, а образцы МК-50 и МК-200 – металлокерамической.

Морфологию поверхности, толщину и химический состав слоев, выращенных на подложках окисленного кремния, определяли с использованием растрового электронного микроскопа Leo-1450 (Carl Zeiss), оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром (EDX INCA Energy-250, Oxford Instruments). Микроструктуру,

электрические и оптические характеристики исследовали на тонкопленочных образцах, осажденных на стеклянные подложки. Рентгеноструктурные исследования проводили на порошковом дифрактометре Empyrean Series 2 (PANalytical) с источником CuK_α -излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Электрическое сопротивление слоев измеряли стандартным четырехзондовым методом (ИУС-3, Россия), концентрацию и подвижность свободных носителей определяли методом Холла при комнатной температуре. Оптические спектры пропускания в диапазоне от 250 до 1650 нм регистрировали при комнатной температуре с использованием спектрофотометра UV-3600 (Shimadzu).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено выше, проводили сравнительные исследования слоев, осажденных при распылении традиционной керамической и металлокерамической мишеней при двух температурах подложек: 50 и 200°C. Очевидно, что в первом случае из-за низкой вероятности повторного испарения адатомов с растущей поверхности состав формируемого слоя будет близок к составу потока реагентов, образующегося при распылении мишени. Действительно, в случае часового распыления мишени МК в среде чистого аргона при 50°C на подложках формируются темные малопрозрачные слои толщиной 515 нм со средним коэффициентом оптического пропускания T в видимой области спектра (400–800 нм) менее 2%, в то время как слои, синтезированные в аналогичных условиях при распылении мишени К, имели толщину ~390 нм и существенно более высокое оптическое пропускание в видимом диапазоне ($T = 88.1\%$). Это свидетельствует о более высокой скорости осаждения слоев при распылении мишени МК и о том, что при 50°C избыточный цинк, образующийся при ее распылении, в значительной степени встраивается в растущие слои.

Согласно данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), в случае распыления мишени обоих типов при 50°C в формируемых слоях наблюдается структура, состоящая из расширяющихся кверху столбов (рис. 1а, 1б). Отличительной особенностью слоев, полученных при распылении мишени МК, является меньшая однородность структуры и размеров столбов. Исследования образцов методом рентгеновской дифракции показали, что оба слоя, напыленных при $T_{\text{подл}} = 50^\circ\text{C}$, представляют собой нанокристаллическую фазу ZnO со структурой вюрцита (рис. 2а). Как видно из рисунка, на дифрактограммах слоев К-50 и МК-50 доминирует широкий рефлекс 002 ZnO, что свидетельствует о текстуре с преимущественной ориентацией оси c нанокристаллитов ZnO перпендикулярно поверхности подложки, причем в слое, синтезированном при распылении

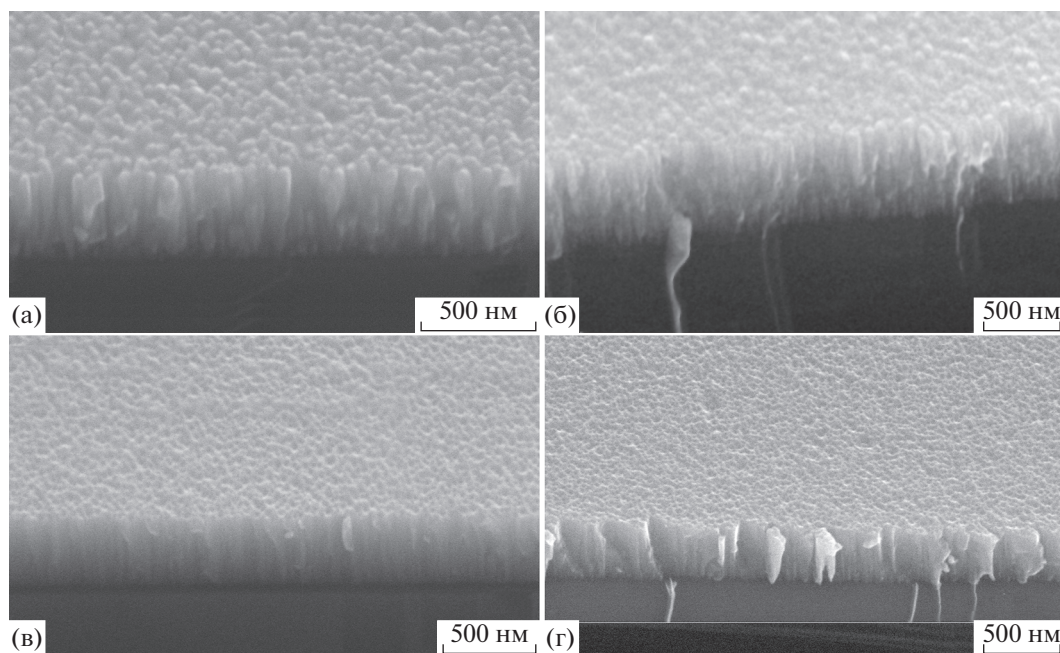


Рис. 1. РЭМ-изображения слоев, напыленных при 50 (а, б) и 200°C (в, г) с использованием мишеней К (а, в) и МК (б, г).

мишени К, текстура более выражена. Примечательно, что на дифрактограмме слоев МК-50 отсутствуют рефлексы, соответствующие кристаллической фазе цинка. Избыточный цинк в данных слоях, по всей вероятности, находится в аморфном виде, а также частично внедрен в междоузлия кристаллической решетки ZnO. Согласно рентгенодифракционным данным (табл. 1), в условиях избытка цинка в потоке реагентов и его активного встраивания в растущий слой (слой МК-50), рефлекс 002 ZnO имеет меньшую интенсивность I_{002} , большую интегральную ширину β_{002} и сильно сдвинут в область меньших углов $2\theta_{002}$, что свидетельствует о формировании сильно разупорядоченной дефектной структуры нанокристаллической фазы ZnO с увеличенным параметром кристаллической решетки $c = 0.5260$ нм. Оценка вклада в уширение рефлексов, проведенная по методике Вильямсона–Холла [16] с использованием рефлексов 002 и 004 фазы ZnO, показала, что избыток цинка в потоке реагентов в случае низкотемпературного роста приводит к уменьшению среднего размера нанокристаллитов ZnO D_{002} и росту микроискажений $\Delta d/d$ внутри них.

Удельные сопротивления ρ слоев, синтезированных при 50°C при распылении мишеней обоих типов примерно равны и составляют $\sim 3 \times 10^{-3}$ Ом · см. Слой МК-50 характеризуется более высокой концентрацией свободных носителей заряда $n \approx 10^{21}$ см⁻³, что почти в два раза выше, чем в слоях, полученных при распылении керамической мишени К ($n = 5.1 \times 10^{20}$ см⁻³ для слоя К-50). Это обусловлено высокой концентрацией собствен-

ных дефектов донорного типа (межузельный цинк, вакансии кислорода) в слое МК-50, сформированном в условиях избыточного содержания цинка в потоке реагентов при относительно низких температурах. Однако высокая концентрация таких дефектов приводит к существенному снижению холловской подвижности носителей заряда в слоях, синтезированных из мишеней МК ($\mu = 2.2$ В · см² · с⁻¹) относительно их подвижности в слоях, синтезированных при распылении мишени К ($\mu = 3.8$ В · см² · с⁻¹).

Дальнейшие сравнительные исследования процессов роста слоев из керамической и металлокерамической мишеней показали, что снижение вероятности встраивания в растущий слой избыточного металлического компонента в потоке реагентов за счет увеличения температуры подложки существенно изменяет наблюдаемую картину. При увеличении температуры подложки до 200°C скорость роста слоя из мишени К уменьшается незначительно (толщина слоя К-200 составляла 380 нм), а в случае распыления мишени МК наблюдается существенное снижение скорости осаждения распыленного материала по сравнению со скоростью осаждения при 50°C (толщина слоя МК-200-0 была 390 нм). Оба слоя, синтезированных при 200°C в среде аргона, характеризуются средним коэффициентом оптического пропускания T в видимой области более 91%. Наблюдаемое уменьшение скорости роста и увеличение прозрачности с ростом температуры подложки в случае распыления мишени МК свидетельствует о том, что избыточный цинк, присутствующий в

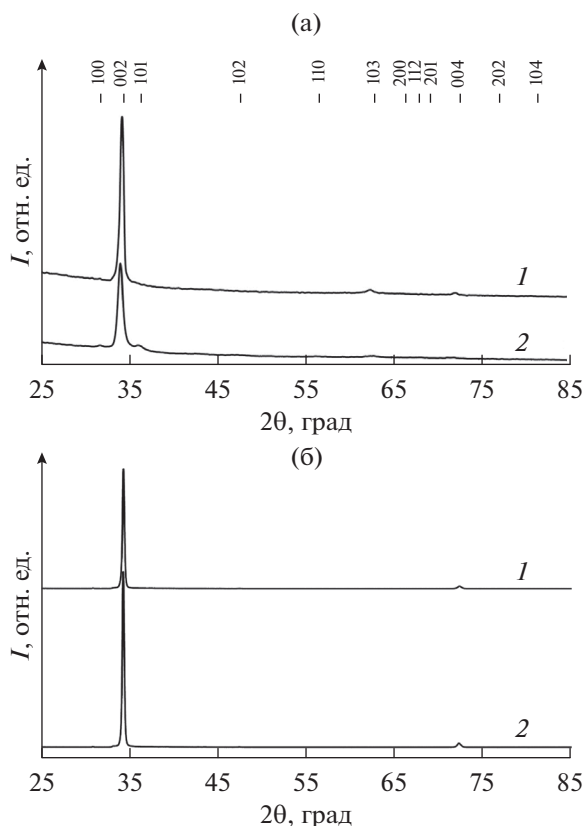


Рис. 2. Дифрактограммы слоев, напыленных с использованием мишеней К (1) и МК (2) при температуре подложки 50 (а) и 200°С (б).

потоке реагентов, при температуре подложки $T \geq 200^\circ\text{C}$ перестает встраиваться в растущий слой.

Исследования РЭМ показали, что увеличение температуры синтеза при распылении мишеней обоих типов приводит к уменьшению шероховатости поверхности и формированию плотных слоев, состоящих из плотно подогнанных столбов с поперечным размером ~ 50 нм (рис. 1в, 1г). Наблюдаемый температурный эффект согласуется со структурной зонной моделью Торнтонна [17]. Значительных морфологических различий между слоями МК-200 и К-200 не наблюдается. Исследование химического состава слоев методом

рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии показало, что соотношение Ga/Zn в слоях МК-200-0 и К-200-0 равно 0.033, что близко к соотношению в исходной керамической мишени ZnO:Ga(3 ат. %).

Согласно рентгенодифракционным данным, увеличение температуры подложки до 200°C при распылении мишеней обоих типов приводит к повышению степени кристалличности слоев по сравнению с синтезом в отсутствие нагрева (рис. 2, табл. 1). На дифрактограммах наблюдается увеличение интенсивностей рефлексов 002 и 004 ZnO и подавление остальных рефлексов, уменьшение интегральной ширины доминирующих рефлексов и сдвиг их углового положения в сторону больших значений. В случае слоя МК-200 интенсивность рефлекса 002 ZnO заметно выше, а его интегральная ширина меньше, чем в случае образца К-200, что свидетельствует о формировании более совершенных слоев при наличии избыточных паров цинка у растущей поверхности (распыление мишени МК) и существенном снижении вероятности встраивания избыточного цинка в растущий слой (нагрев подложки $T \geq 200^\circ\text{C}$). Из представленных в табл. 1 данных можно видеть, что в результате синтеза в данных условиях слой МК-200 характеризуется большими по сравнению с К-200 средним размером D_{002} кристаллитов и величиной микроискажений $\Delta d/d$ кристаллической решетки ZnO.

Рентгеновские данные коррелируют с результатами измерения электрических характеристик слоев МК-200 и К-200. Удельные сопротивления слоев МК-200 и К-200 равны 3.7×10^{-4} и 4.9×10^{-4} Ом·см соответственно. Слой, синтезированный в условиях избытка металлического компонента в потоке реагентов, характеризуется более высокой концентрацией носителей и большей их подвижностью ($n = 11.8 \times 10^{20}$ см $^{-3}$ и $\mu = 14.3$ В·см 2 ·с $^{-1}$ для слоя МК-200, $n = 10.2 \times 10^{20}$ см $^{-3}$ и $\mu = 12.4$ В·см 2 ·с $^{-1}$ для слоя К-200). Таким образом, сравнительное исследование свойств слоев, осажденных при магнетронном распылении керамической и металло-керамической мишеней, показало, что наличие избыточного металлического компонента в потоке реагентов к подложке в условиях, препятству-

Таблица 1. Данные обработки дифрактограмм слоев

Слой	$T_{\text{подл}}, ^\circ\text{C}$	I_{002} , ипм.	$2\theta_{002}$, град	β_{002} , град	c , нм	D_{002} , нм	$\Delta d/d$, %
К-50	50	6920	34.25	0.43	0.5232	23	0.28
МК-50	50	3517	34.06	0.53	0.5260	17	0.49
К-200	200	327602	34.32	0.19	0.5221	80	0.18
МК-200	200	494724	34.30	0.18	0.5224	82	0.19

Примечание. I_{002} , $2\theta_{002}$, β_{002} – интенсивность, угловое положение и интегральная ширина рефлекса 002 ZnO, c – рассчитанный параметр кристаллической решетки, D_{002} – средний размер кристаллитов, $\Delta d/d$ – величина микроискажений кристаллической решетки.

ющих встраиванию избыточного металла в растущий слой, способствует улучшению функциональных характеристик прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка.

Ранее было показано, что наличие избыточного цинка в потоке реагентов приводит к увеличению длины миграции осаждаемых атомов на растущей поверхности, что способствует улучшению структуры пленок [11, 12, 18]. Механизм улучшения может быть связан с фактом того, что при избытке паров цинка резко увеличивается скорость испарения оксида цинка [19]. Можно предположить, что наблюдаемое улучшение структуры слоев происходит за счет многократных актов осаждения материала и его повторного испарения с поверхности роста, что положительно сказывается на подвижности и времени миграции адатомов на поверхности роста. Рост структурного совершенства приводит к снижению потенциальных барьеров на границах зерен и, как следствие, к увеличению холловской подвижности носителей заряда в слоях. Рост концентрации носителей заряда в слоях МК-200 может быть связан как с ростом концентрации собственных донорных центров, обусловленных дефицитом кислорода, так и ростом степени ионизации примеси, обусловленным увеличением подвижности адатомов на поверхности роста. Рост миграционной способности адатомов на растущей поверхности способствует более эффективному встраиванию атомов галлия в катионные узлы кристаллической решетки оксида цинка ($\text{Ga}_{\text{Zn}} + e^-$).

ВЫВОДЫ

Сравнительные исследования процессов роста, микроструктуры, электрических и оптических свойств прозрачных проводящих слоев на основе ZnO, полученных методом магнетронного распыления традиционной керамической мишени ZnO:Ga и металлокерамической мишени ZnO:Ga–Zn, показали следующее. Магнетронное распыление металлокерамической мишени обеспечивает поток реагентов к подложке с избыточным содержанием цинка. Наличие избыточного цинка в потоке реагентов и создание условий, препятствующих его активному встраиванию в растущий слой, способствуют улучшению структурных и функциональных характеристик прозрачных проводящих слоев ZnO:Ga.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено в рамках Государственных заданий ДФИЦ РАН и ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-12099 мк, 20-02-00373а) с использованием оборудования ДФИЦ РАН и ЦКП ФНИЦ “Кри-

сталлография и фотоника” РАН при поддержке Минобрнауки России (проект RFMEFI62119X0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ellmer K.* // Nature Photon. 2012. V. 6. P. 809. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.282>
2. *Liu C.Y., He F., Zhang Y.F. et al.* // Mater. Technol. 2015. V. 30. № 4. P. 249. <https://doi.org/10.1179/1753555715Y.0000000001>
3. *Kang S.-J., Shin H.-H., Yoon Y.-S.* // J. Korean Phys. Soc. 2007. V. 51. № 1. P. 183.
4. *Fairose S., Ernest S., Daniel S.* // Sens. Imaging. 2018. V. 19. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s11220-017-0184-5>
5. *Kim S., Jeon J., Kim H.W. et al.* // Cryst. Res. Technol. 2006. V. 41. № 12. P. 1194.
6. *Osada M., Sakemi T., Yamamoto T.* // Thin Solid Films. 2006. V. 494. P. 38.
7. *Iwata K., Sakemi T., Yanada A. et al.* // Thin Solid Films. 2003. V. 445. P. 274.
8. *Afre R.A., Sharma N., Sharon M. et al.* // Rev. Adv. Mater. Sci. 2018. V. 53. P. 79.
9. *Hu Y.M., Li J.Y., Chen N.Y. et al.* // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. № 8. P. 085302. <https://doi.org/10.1063/1.4977104>
10. *Abduev A.K., Asvarov A.S., Akhmedov A.K. et al.* // Zinc Oxide – A Material for Micro- and Optoelectronic Applications. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry / Ed. Nickel N.H., Terukov E. Dordrecht: Springer, 2005. P. 194.
11. *Abduev A.K., Akhmedov A.K., Asvarov A.S.* // Tech. Phys. Lett. 2014. V. 40. P. 618. <https://doi.org/10.1134/S1063785014070153>
12. *Zhou L.Q., Dubey M., Simões R. et al.* // J. Electron. Mater. 2015. V. 44. P. 682. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3529-z>
13. *Song P.K., Watanabe M., Kon M. et al.* // Thin Solid Films. 2002. V. 411. P. 82.
14. *Asvarov A.S., Muslimov A.E., Akhmedov A.K. et al.* // Instrum. Exp. Tech. 2019. V. 62. P. 726. <https://doi.org/10.1134/S0020441219050038>
15. *Asvarov A.S., Akhmedov A.K., Abduev A.K. et al.* // Crystallogr. Rep. 2017. V. 62. P. 144. <https://doi.org/10.1134/S1063774517010059>
16. *Bhardwaj R., Bharti A., Singh J.P. et al.* // Heliyon. 2018. V. 4. № 4. P. e00594. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00594>
17. *Thornton J.A.* // J. Vac. Sci. Technol. 1974. V. 11. № 4. P. 666. <https://doi.org/10.1116/1.1312732>
18. *Abduev A.K., Asvarov A.S., Akhmedov A.K. et al.* // Tech. Phys. Lett. 2017. V. 43. P. 1016. <https://doi.org/10.1134/S1063785017110153>
19. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.

ZnO-Based Transparent Conductive Layers Deposited by Magnetron Sputtering of a Composite Cermet Target ZnO:Ga–Zn: Part 1

A. Kh. Abduev¹, A. K. Akhmedov¹, A. Sh. Asvarov^{1, 2, *}, A. E. Muslimov², V. M. Kanevsky²

¹*Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Federal Research Center of Russian Academy of Sciences, Makhachkala, 367015 Russia*

²*Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics", Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia*

**e-mail: abil-as@list.ru*

Comparative deposition of ZnO:Ga films has been carried out by dc magnetron sputtering of a ceramic ZnO:Ga(3 mol %) target and a composite cermet target ZnO:Ga(3 mol %)–Zn(20 wt %) at a substrate temperature of 50 and 200°C. A study of the formation processes, structure, and functional characteristics of films deposited by sputtering targets of both types in an Ar atmosphere shows that an increase in the zinc content in the reagent flow upon heating the substrate to 200°C improves the structural perfection and conductivity of the films while maintaining a high optical transmittance.

Keywords: ZnO, film, transparent electrode, magnetron sputtering, target, ceramics, cermet, structure, conductivity, transmittance.

УДК 533.537

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК MoO₃ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ И ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКЕ

© 2021 г. Г. Х. Аллаярова^а, Д. А. Ташмухамедова^{а, *}, Р. Джаббарганов^б, Б. Е. Умирзаков^{а, б, **}

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

^бИнститут ионно-плазменных и лазерных технологий им. У. Арифова, Ташкент, 100125 Узбекистан

*e-mail: fmet@mail.ru

**e-mail: fmet@rambler.ru

Поступила в редакцию 12.01.2020 г.

После доработки 28.02.2020 г.

Принята к публикации 03.03.2020 г.

Методом термического окисления и ионной имплантации на поверхности монокристалла Mo получены наноразмерные пленки MoO₃. Определены оптимальные режимы ионной имплантации (парциальное давление кислорода, энергия и доза ионов, температура отжига) для формирования однородных, с хорошей стехиометрией пленок MoO₃/Mo толщиной от 30 до 100 Å. Установлено, что при низких дозах ионов кислорода ($D \leq 10^{16}$ см⁻²) на поверхности кристалла Mo образуются наноразмерные фазы MoO₃. Определена зависимость степени покрытия поверхности Mo кластерными фазами MoO₃ от дозы ионов. Пленки толщиной ~100 Å получены последовательной имплантацией ионов O₂⁺ с энергией 5, 3 и 1 кэВ. С использованием комплекса методов (оже- и фотоэлектронной спектроскопии, вторичной электронной эмиссии и вторичной ионной масс-спектрометрии) исследованы состав, электронная структура, эмиссионные и оптические свойства наноразмерных фаз и пленок MoO₃.

Ключевые слова: ионная имплантация, доза ионов, глубина выхода электронов, эмиссионные свойства, степень покрытия, профили распределения.

DOI: 10.31857/S1028096021010040

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к тонким пленкам оксидов Mo прежде всего связан с широким применением их в создании новых видов дисплеев, органических солнечных элементов, сенсоров, транзисторов, интегральных схем [1–4]. Эти пленки в основном получены методами термического испарения порошкообразного MoO₃ на подложки из стекла и анодного оксидирования [5, 6]. Поэтому в настоящее время хорошо изучены оптические, эмиссионные и электрофизические свойства тонких пленок оксида Mo и их изменение при облучении фотонами, электронами и ионами [7–10]. Результаты исследований, проведенные в последние годы [11–13], показали, что низкоэнергетическая имплантация ионов в сочетании с отжигом является эффективным средством создания сверхтонких наноструктур на поверхности материалов различной природы. В частности, в [14] имплантацией ионов O₂⁺ в Si с последующим отжигом по-

лучены сплошные однородные нанопленки SiO₂ толщиной 20–100 Å.

В настоящей работе приведены результаты исследования формирования наноразмерных фаз и пленок MoO₃ при термическом окислении и имплантации ионов O₂⁺ в монокристаллические образцы Mo(111).

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили в сверхвысоковакуумном ($P \approx 10^{-7}$ Па) приборе, состоящем из двух камер. В первой камере проводили термический отжиг, ионную бомбардировку, термическое окисление Mo, а во второй камере — исследования состава, структуры и свойств исследуемых образцов с использованием методов оже- и фотоэлектронной спектроскопии, вторичной ионной масс-спектрометрии и измерения энергетических зависимостей

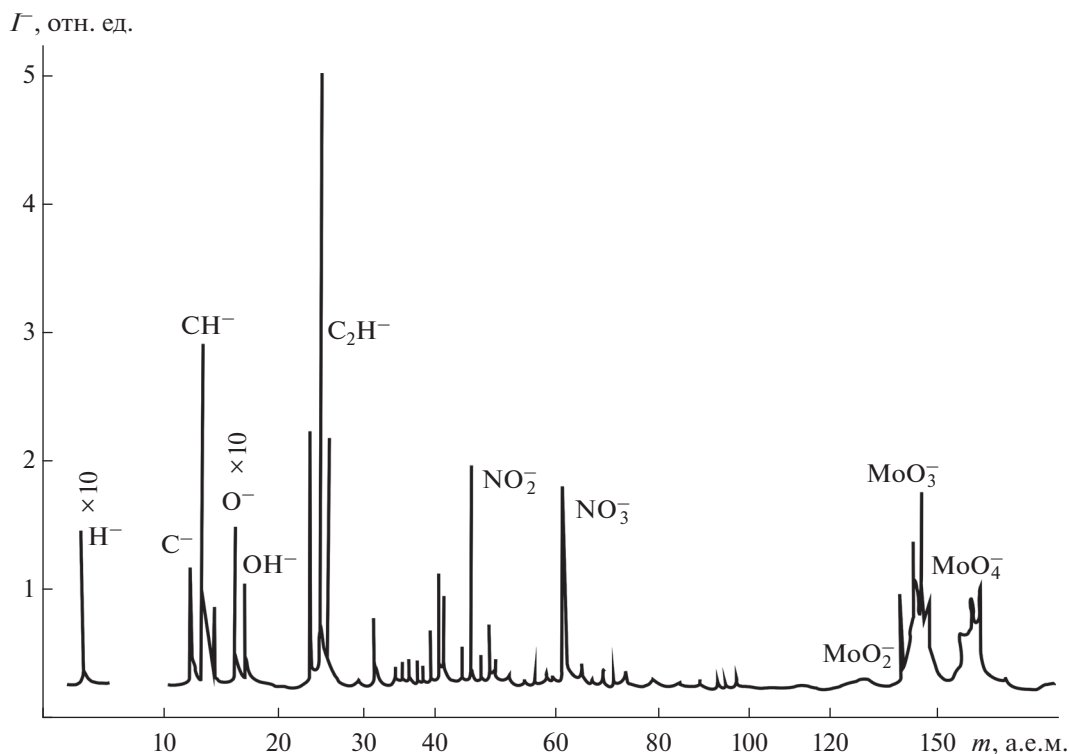


Рис. 1. Масс-спектр отрицательно заряженных вторичных ионов, распыленных с поверхности Mo(111) ионами Ar^+ с энергией 13 кэВ.

коэффициента вторичной электронной эмиссии σ , квантового выхода фотоэлектронов. Профили распределения атомов по глубине образцов измеряли методом электронной оже-спектроскопии в сочетании с травлением поверхности ионами Ar^+ . Перед термическим окислением и ионной имплантацией образцы Mo(111) очищали в ходе температурного отжига сначала при $T = 1700\text{--}1800$ К в течение 20–25 ч, затем путем многократного кратковременного отжига при $T \approx 2200$ К. Результаты вторичной ионной масс-спектрометрии, полученные до отжига, показали, что на поверхности Mo наряду с интенсивными пиками H, O, C и их соединений с кислородом четко выделяются пики тяжелых масс Mo_2 , MoO_3 и MoO_4 (рис. 1). После отжига поверхность полностью очищается от атомов водорода и от двухкомпонентных примесей, и на поверхности содержатся только атомы кислорода и углерода, общая концентрация которых не превышает 1.5–2 ат. %. После достижения вакуума $\sim 10^{-7}$ Па в отсек ионной пушки напускали кислород до $P_{\text{O}_2} \approx 10^{-2}$ Па. Термическое окисление и ионную бомбардировку проводили при температуре $\sim 850\text{--}900$ К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведена зависимость толщины d пленки MoO_3 от времени t термического окисления Mo(111) в атмосфере кислорода при давлении 10^{-2} и 10^{-3} Па. В обоих случаях однородное окисление наблюдалось начиная с $d \approx 15\text{--}20$ Å. В случае $P_{\text{O}_2} = 10^{-3}$ Па в интервале $t = 5\text{--}50$ мин d росла практически линейно, скорость роста составляла ~ 1.5 Å/мин. Однако в пленке MoO_3 содержались молекулы нестехиометрического оксида. Их концентрация при $t = 50$ мин составляла $\sim 10\text{--}15$ ат. %. Наиболее совершенные (однородные по глубине и поверхности), с хорошей стехиометрией пленки MoO_3 получены при $P_{\text{O}_2} \approx 10^{-2}$ Па. Из кривой 2 (рис. 2) видно, что в интервале от 5 до 20 мин толщина пленки растет линейно, в интервале 20–30 мин скорость роста немного уменьшается и при $t = 30$ мин составляет $\sim 75\text{--}80$ Å. При $t > 30$ мин с ростом t толщина пленки монотонно увеличивается со скоростью $\sim 0.7\text{--}0.8$ Å/с.

Известно [14], что при малых дозах ионов $D \leq 10^{15}$ см $^{-2}$ на поверхности исследуемых образцов формируются отдельные кластерные фазы. Отношение площади ионно-имплантированных участ-

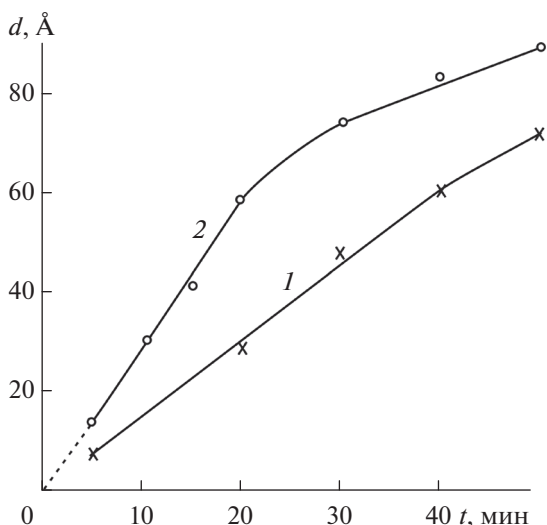


Рис. 2. Зависимость толщины пленки MoO₃ от времени термического окисления Mo(111) в атмосфере кислорода при давлении P_{O₂}, Па: 1 – 10⁻³; 2 – 10⁻².

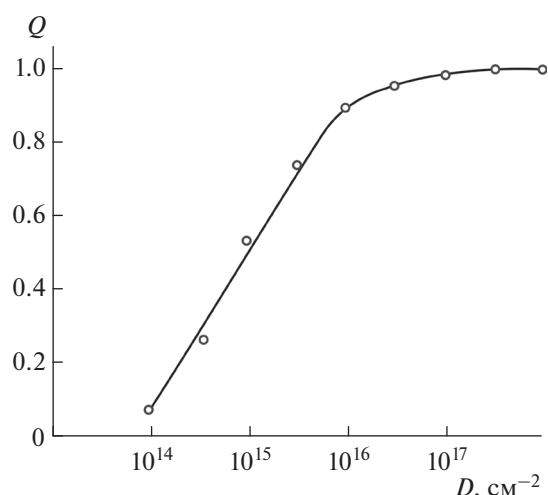


Рис. 3. Зависимость степени покрытия поверхности кристалла молибдена пленкой MoO₃ от дозы облучения ионов кислорода. Энергия ионов 1 кэВ, температура подложки 850 К.

ков (кластерных фаз) к общей площади поверхности называется степенью покрытия Q поверхности. С ростом D площадь нанокластерных фаз увеличивается. На рис. 3 приведена зависимость Q для поверхности кристалла Mo, покрытого пленкой оксида MoO₃ при имплантации O₂⁺ с энергией 1 кэВ, от дозы облучения. Видно, что до D ≈ 10¹⁵ см⁻² Q линейно растет до ~0.5, затем скорость роста замедляется, при D ≈ 10¹⁷ см⁻² достигает единицы и с дальнейшим ростом D практически не меняется. Из этого следует, что при D ≈ 10¹⁷ см⁻² границы соседних кластерных фаз начинают перекрывать друг друга, и формируется сплошная однородная пленка MoO₃.

На рис. 4 приведены профили распределения атомов кислорода по глубине кристалла Mo, имплантированного ионами O₂⁺ с энергией 1 и 3 кэВ при D ≈ 2 × 10¹⁷ см⁻². Имплантацию проводили при температуре подложки 850 К. Видно, что в случае E₀ = 1 кэВ концентрация O на поверхности составляет ~70–75 ат. % и практически не меняется до глубины ~30 Å, т.е. формируется сплошная однородная пленка MoO₃ толщиной ~30 Å. В случае E₀ = 3 кэВ формируется пленка оксида молибдена толщиной 55–60 Å. Однако концентрация O₂ от поверхности до глубины ~25–30 Å меньше, чем 70–75 ат. %, т.е. в этих слоях наряду с MoO₃ может содержаться нестехиометрический оксид молибдена. Для получения однородных пленок толщиной 60 Å имплантацию проводили сначала с энергией 3 кэВ, а затем с 1 кэВ (рис. 3, кривая 3). Таким же способом получены пленки

толщиной 90–100 Å. Для этого имплантацию ионов O₂⁺ проводили в следующей последовательности: 5, 3 и 1 кэВ. Однородные по глубине пленки MoO₃ толщиной более 120–150 Å с хорошей стехиометрией методом ионной имплантации невозможно было получить.

Были изучены эмиссионные и оптические свойства нанопленок MoO₃/Mo(111) разной толщины, полученные термическим окислением и ионной имплантацией. В табл. 1 приведены мак-

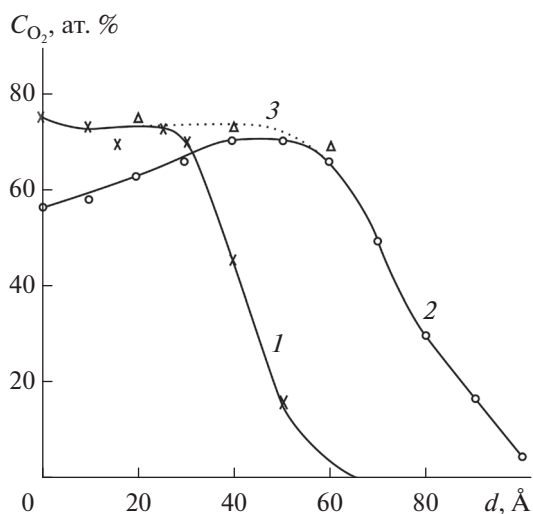


Рис. 4. Концентрационные профили распределения атомов кислорода по глубине пленок MoO₃ разной толщины, полученных имплантацией ионов кислорода (D = 2 × 10¹⁷ см⁻²) в монокристалл Mo с энергией: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 3 и 1 кэВ.

Таблица 1. Эмиссионные и оптические свойства нанопленок $\text{MoO}_3/\text{Mo}(111)$ разной толщины

Параметры	$d, \text{Å}$ (термическое окисление)				$d, \text{Å}$ (ионная имплантация)		
	60	100	300	600	30	60	90
σ_{max}	2.2	2.6	3.2	3.4	1.9	2.3	2.6
$E_{p\text{max}}, \text{эВ}$	650	700	800	800	600	650	700
$R (\lambda = 600 \text{ нм})$	–	0.1	–	0.06	0.15	–	0.1
$x', \text{Å}$	–	–	250	250	–	–	–

Примечание: d – толщина пленки; σ_{max} – коэффициент вторичной электронной эмиссии; $E_{p\text{max}}$ – энергия первичных электронов, соответствующая значению σ_{max} ; R – коэффициент отражения света; x' – глубина зоны выхода истинно вторичных электронов.

симальные значения коэффициента вторичной электронной эмиссии σ_{max} , энергия первичных электронов $E_{p\text{max}}$, соответствующая значению σ_{max} , коэффициент отражения света R и глубина зоны выхода истинно вторичных электронов x' для системы MoO_3/Mo . Из табл. 1 видно, что коэффициент отражения света с увеличением толщины пленки d уменьшается, что связано с влиянием подложки: $R_{\text{Mo}} > R_{\text{MoO}_3}$. Значение σ_{max} и $E_{p\text{max}}$ при $d \leq 300 \text{ Å}$ с ростом d существенно увеличивается. Это обусловлено тем, что, во-первых, эмиссионная эффективность слоев MoO_3 больше, чем эмиссионная эффективность слоев Mo , во-вторых, с ростом d увеличивается глубина выхода истинно вторичных электронов x' . Начиная с $d \approx \approx 300 \text{ Å}$ значения σ_{max} и $E_{p\text{max}}$ заметно не меняются. Глубина выхода истинно вторичных электронов достигает своего максимального значения, которая называется глубиной зоны выхода x' . Значения $x' = 250 \text{ Å}$ удовлетворительно согласуются с данными, рассчитанными по формуле [15]:

$$x' [\text{см}] = \frac{5.2 \times 10^{-6} A (Z_{\text{эф}})}{\rho Z_{\text{эф}}} E_{p\text{max}}^{1.4},$$

ρ – плотность MoO_3 [$\text{г}/\text{см}^3$], A – атомная масса, $Z_{\text{эф}}$ – эффективный порядковый номер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в процессе термического окисления можно получить однородные, с хорошей стехиометрией пленки MoO_3 толщиной от 50–60 до 600–700 Å, а в ходе ионной имплантации – пленки толщиной от 25–30 до 100 Å. Показано, что глубина зоны выхода истинно вторичных электронов для MoO_3 составляет $\sim 250 \text{ Å}$; максимальное значение коэффициента вторич-

ной эмиссии электронов 3.4, коэффициента отражения света с длиной волны $\lambda = 600 \text{ нм}$ составляет 0.06.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев В.Н., Никитин С.Е., Климов В.А., Козырев С.В., Лецев Д.В., Штельмах К.Ф. // ФТТ. 2001. Т. 43. № 4. С. 755. <http://journals.ioffe.ru/articles/38146>.
2. Yao J.N., Yang Y.A., Loo B.N. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 11. P. 1856. <https://doi.org/10.1021/jp972217u>
3. Shakir I., Shahid M., Yang H.W., Kang D.J. // Electrochem. Acta. 2010. V. 56. P. 376. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.028>
4. Миннеханов А.А., Вахрина Е.В., Константинова Е.А., Кашкаров П.К. // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. Вып. 4. С. 270. <https://doi.org/10.7868/S0370274X18040124>
5. Бугерко Л.Н., Борисова Н.В., Суrowая В.Э., Еремеева Г.О. // Ползуновский вестн. Общая и теор. химия. 2013. № 1. С. 77. http://elib.altstu.ru/journals/Files/pv2013_01/pdf/077bugerko.pdf.
6. Гаврилов С.А., Белов А.Н. Электрохимические процессы в технологии микро- и наноэлектроники. М.: Высшее образование, 2009. 272 с.
7. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 11. С. 2120. <https://elibrary.ru/item.asp?id=11533000>.
8. Yang Y.A., Cao Y.W., Loo B.N., Yao J.N. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 9392. <https://doi.org/10.1021/jp9825922>
9. Arnoldussen T.C. // J. Electrochem. Sol.: Solid-State Sci. Technol. 1976. V. 123. P. 527.
10. Scanlon D.O., Watson G.W., Payne D.J., Atkinson G.R., Egdell R.G., Law D.S.L. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 4636. <https://doi.org/10.1021/jp9093172>
11. Донаев С.Б., Умирзаков Б.Е., Таимухамедова Д.А. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 10. С. 148–151. <http://journals.ioffe.ru/articles/42348>.
12. Эраишов Ё.С., Таимухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. ис-

- след. 2017. № 4. С. 104.
<https://doi.org/10.7868/S0207352817040084>
13. Юсупжанова М.Б., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 4. С. 148–150.
<http://journals.ioffe.ru/articles/42980>
14. Эргашов Ё.С., Ташмухамедова Д.А., Раббимов Э. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. ис- след. 2015. № 4. С. 38.
<https://doi.org/10.7868/S0207352815040083>
15. Бронштейн И.М., Фрайман Б.С. Вторичная элек- тронная эмиссия. М.: Наука, 1969. 305 с.

Study of Processes of Formation of Nanosized MoO₃ Films by Thermal Oxidation and Ion Bombardement

G. X. Allayarova¹, D. A. Tashmukhamedova^{1,*}, R. Djabbarganov², B. E. Umirzakov^{1,2,**}

¹Tashkent State Technical University Named after Islama Karimova, Tashkent, 100095 Uzbekistan

²Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Academy of Sciences of Uzbekistan, Tashkent, 100125 Uzbekistan

*e-mail: ftmet@mail.ru

**e-mail: ftmet@rambler.ru

Nanosized MoO₃ thin films were obtained by thermal oxidation and ion implantation on the surface of a Mo single crystal. The optimal modes of ion implantation (oxygen partial pressure, ion energy and dose, annealing temperature) were determined for the formation of homogeneous, with good stoichiometry, MoO₃/Mo films with a thickness of 30 to 100 Å. At low doses of oxygen ions ($D \leq 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), nanosized MoO₃ phases were found to be formed on the Mo crystal surface. The dependence of the degree of Mo surface coverage by the MoO₃ cluster phases on the ion dose are determined. Films with a thickness of ~100 Å were obtained by sequential implantation of O₂⁺ ions with energies of 5, 3, and 1 keV. Using a complex of methods (Auger and photoelectron spectroscopy, secondary electron emission, and secondary ion mass spectrometry), the composition, electronic structure, emission and optical properties of nanoscale phases and MoO₃ films were studied.

Keywords: ion implantation, ion dose, electron exit depth, emission properties, degree of coverage, distribution profiles.

УДК 621.793.184

ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Ti–Al–N С АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

© 2021 г. А. А. Маслов^а, *, Р. Ш. Нагимов^а, А. Ю. Назаров^а, Э. Л. Варданян^а

^аУфимский государственный авиационный технический университет,
Уфа, 450022 Россия

*e-mail: alexey.maslov2011@gmail.com

Поступила в редакцию 21.03.2020 г.

После доработки 16.04.2020 г.

Принята к публикации 20.04.2020 г.

Проведен анализ методов формирования аморфных и кристалло-аморфных материалов и покрытий. Изучены факторы, влияющие на формирование аморфной структуры в материалах. На образцы из быстрорежущей стали нанесены покрытия из плазмы вакуумно-дугового разряда с двух однокомпонентных катодов из титана и алюминия. С помощью рентгеноструктурного анализа определено влияние расположения образца в камере относительно центра на степень кристалличности структуры покрытия. Проведены исследования влияния скорости вращения рабочего стола вокруг оси на процентное содержание аморфной фазы в интерметаллидных покрытиях. Установлено, что наибольшее содержание аморфной составляющей наблюдается у образцов, наиболее удаленных от оси стола. Это связано с тем, что образцы находились в условиях относительно быстрого охлаждения. По результатам исследований разработана технология нанесения покрытий на основе интерметаллидов системы (Ti, Al)N с аморфно-кристаллической структурой из плазмы вакуумного дугового разряда с двух однокомпонентных катодов.

Ключевые слова: аморфная структура, аморфно-кристаллическая структура, интерметаллиды, защитные покрытия, режущий инструмент, дуговой разряд, плазма.

DOI: 10.31857/S1028096020110114

ВВЕДЕНИЕ

Стремительное развитие промышленности влечет за собой рост требований к процессу обработки материалов, в особенности к режущему инструменту. Распространение труднообрабатываемых жаропрочных материалов диктует необходимость применения износостойкого и высокопроизводительного режущего инструмента [1, 2]. Одним из методов повышения долговечности инструментов является нанесение защитных покрытий при помощи ионно-плазменного осаждения. Особый интерес представляют собой покрытия с аморфной структурой, поскольку отсутствие в ней дефектов, что предполагает более высокие прочностные характеристики [3] аморфных покрытий и их химическую стойкость [4].

Аморфное состояние металлов в сплавах является метастабильным состоянием [4], поэтому существуют термодинамические стимулы перехода его в кристаллическое состояние. Процесс перехода аморфной фазы в кристаллическую связан с преодолением энергетического барьера, поэтому энергия активации этого процесса зависит от

природы кристаллизующей фазы. На сегодняшний день существует большое количество технологий получения аморфно-кристаллической структуры: различные виды закалки из расплава [6], тепловое или деформационное воздействие [7], импульсная фотонная и лазерная обработка [8], ионная имплантация и ряд других. Однако данные способы получения аморфно-кристаллической структуры малоприменимы к нанесению защитных покрытий на режущий инструмент.

Нанесение износостойких покрытий на рабочую поверхность инструмента является наиболее эффективным способом обеспечения оптимального сочетания “твердость–пластичность” [9, 10]. Наиболее распространенным на сегодняшний день является покрытие на основе интерметаллидов системы (Ti, Al)N. Нанесение такого покрытия позволяет повысить износостойкость и работоспособность режущего и долбежного инструмента при сохранении его точности [11, 12].

Целью данной работы является исследование влияния режимов осаждения на содержание аморфной составляющей в покрытиях на основе интерметаллидов системы (Ti, Al)N, полученных из плазмы вакуумно-дугового разряда.

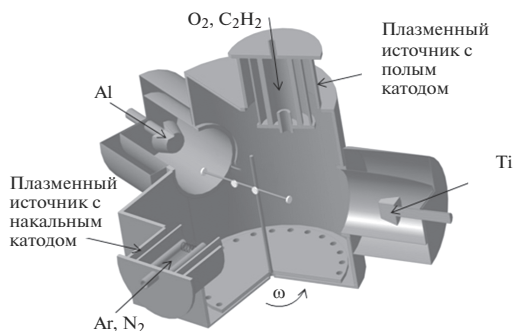


Рис. 1. Модернизированная установка ННВ-6.6 И1.

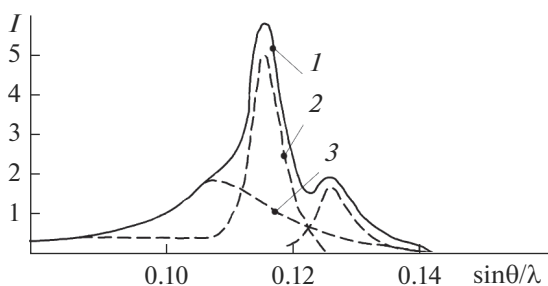


Рис. 2. Кривая распределения интенсивности рентгеновских лучей при дифракции с поверхности исследуемых образцов: 1 – результирующая кривая, 2 – рассеяние на кристаллитах, 3 – рассеяние на аморфных областях.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследования аморфно-кристаллической структуры покрытий использовались образцы из быстрорежущей стали P12Φ2K8M3-МП, на поверхность которых было нанесено покрытие (Ti, Al)N при помощи модернизированной установки ННВ-6.6 И1. Нанесение покрытий проводилось в среде азота.

Схема проведения эксперимента при одновременном осаждении покрытия из двух электродуговых испарителей с однокомпонентными катодами с вращением рабочего стола вокруг своей оси при различных скоростях ($\omega = 1-14$ об./мин) и с ассистированием процесса плазменным источником с накаливаемым катодом представлена на рис. 1. Один образец был закреплен в центре рабочего стола (R_1), еще три образца крепились на различных радиусах от его оси – 8 (R_2), 15 (R_3), 22 см (R_4).

Для выявления аморфной структуры проводился рентгеноструктурный анализ на установке Rigaku IV: использовалось CuK_{α} -излучение при напряжении 30 кВ и токе 20 мА. Угловой интервал съемки $2\theta = 10^{\circ}-100^{\circ}$.

После осаждения покрытия из двух электродуговых испарителей с однокомпонентными като-

дами были произведены рентгеноструктурный анализ, а также расчеты степени кристалличности для всех образцов. Наиболее надежно определяется степень кристалличности рентгеновским методом.

Ионно-плазменные покрытия после напыления имеют быстрозакаленную структуру и содержат значительный объем аморфной фазы, о чем свидетельствует наличие аморфного гало помимо четких рефлексов на дифрактограммах образцов с покрытиями.

Для того, чтобы оценить, какую долю объема покрытия занимают кристаллические области, используют оценку степени кристалличности. Рассмотрим образец с покрытием, имеющего массу m . Пусть масса всех кристаллических областей в этом образце равна m_k , а масса всех аморфных – m_a .

Тогда

$$m = m_k + m_a.$$

Отсюда следует, что

$$\rho V = \rho_k V_k + \rho_a V_a, \quad \rho = \rho_k V_k / V + \rho_a V_a / V.$$

Очевидно, что выражение $V_k / V = x$ представляет собой объемную долю кристаллических областей в полимере. Величина x , называемая степенью кристалличности, может принимать значения, заключенные между 1 (полностью кристаллическим материалом) и 0 (полностью аморфный материал). Величина $V_a / V = 1 - x$ показывает относительную величину объема, занятого аморфными областями [13].

Так как на рентгенограмме образцов с интерметаллидным покрытием кроме рефлексов имеется аморфное гало, то обычно полагают, что интегральная интенсивность аморфного гало пропорциональна массовой доле аморфных областей.

Поэтому кривую интенсивности рассеянных покрытием рентгеновских лучей разделяют на несколько кривых, характеризующих рассеяние от кристаллических и аморфных областей. Площадь под этими кривыми пропорциональна интегральной интенсивности рассеяния рентгеновских лучей. Измерив эти площади, можно по отношению интегральных интенсивностей определить степень кристалличности. При помощи полученных графиков можно определить площадь аморфной и кристаллической фазы (рис. 2) [14, 15].

Степень кристалличности определяется по формуле:

$$x = 100\% \times \frac{S_{кр}}{S_{кр} + S_a},$$

где $S_{кр}$ – площадь кристаллической структуры, S_a – площадь аморфной структуры.

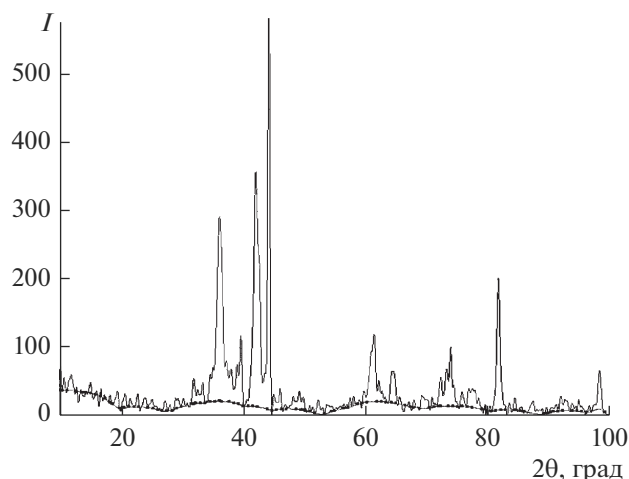


Рис. 3. Дифрактограмма образца с наименьшим содержанием аморфной фазы.

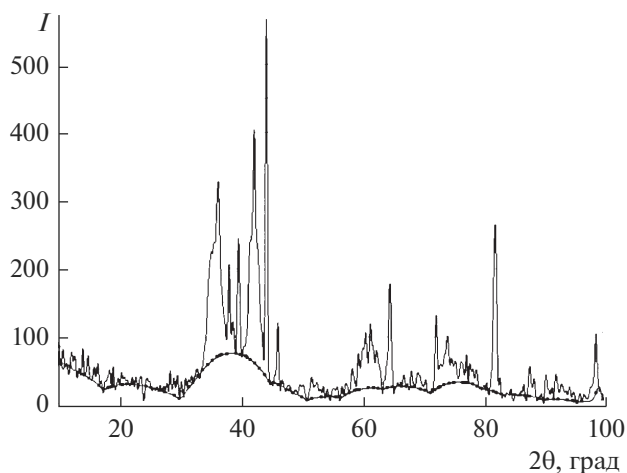


Рис. 4. Дифрактограмма образца с наибольшим содержанием аморфной фазы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы образцов с интерметаллидными покрытиями, полученными осаждением с двух однокомпонентных катодов из плазмы дугового разряда, представлены на рис. 3, 4.

Из результатов рентгеноструктурного анализа следует, что при увеличении расстояния от оси стола степень кристалличности нанесенного материала падает, кроме того, согласно данным рентгеноструктурного анализа, высокое содержание аморфной структуры наблюдается в диапазоне оборотов $\omega = 3-7$ об./мин.

Результаты расчетов степени кристалличности покрытий, осажденных в среде N_2 , от угловой скорости стола и расстояния от его центра приведены в табл. 1.

Зависимости степени кристалличности от угловой скорости и расстояния от центра стола представлены на рис. 5.

В результате вычислений установлено, что наибольшей степенью кристалличности обладает покрытие на образце, полученном при следующих условиях: скорость вращения стола: $\omega = 14$ об./мин, радиус закрепления образца $R = 8$ см.

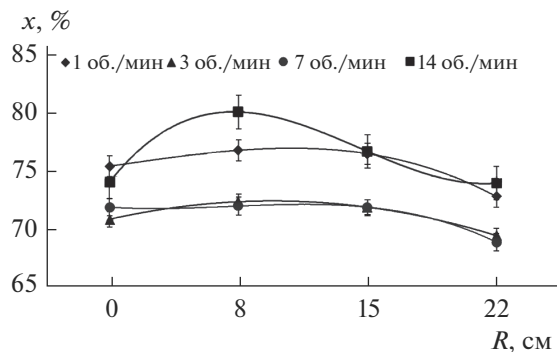


Рис. 5. Зависимость степени кристалличности структуры x покрытий от угловой скорости и расстояния от центра рабочего стола R .

Наибольшее содержание аморфной составляющей выявлено у образцов со следующими параметрами нанесения покрытия:

1. Скорость вращения стола составляет $\omega = 3$ об./мин, радиус закрепления образца – $R = 22$ см;

2. Скорость вращения стола – $\omega = 7$ об./мин, радиус закрепления образца – $R = 22$ см.

Таблица 1. Степень кристалличности покрытий, осажденных из плазмы вакуумно-дугового разряда

Скорость вращения стола ω , об./мин	Расстояние от центра стола R , см			
	0	8	15	22
1	76.94	78.39	78.08	74.16
3	72.09	73.7	73.2	70.6
7	73.2	73.3	73.2	70
14	75.5	81.9	78.3	75.4

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ методов формирования аморфных и кристалло-аморфных материалов и покрытий. Изучены факторы, влияющие на формирование аморфной структуры в материалах. Напыление покрытий проводилось из плазмы вакуумно-дугового разряда с двух однокомпонентных катодов из титана и алюминия. Проведены расчеты степени кристалличности образцов с покрытиями. С помощью рентгеноструктурного анализа определено влияние расположения образца в камере относительно центра на степень кристалличности структуры покрытия. Проведены исследования влияния скорости вращения рабочего стола вокруг оси на процентное содержание аморфной фазы в интерметаллидных покрытиях. Установлено, что наибольшее содержание аморфной составляющей наблюдается у образцов, наиболее удаленных от оси стола. Это связано с тем, что образцы находились в условиях относительно быстрого охлаждения. По результатам проведенных исследований разработан способ получения аморфно-кристаллических покрытий (Ti, Al)N из плазмы вакуумно-дугового разряда. Разработанная технология может быть применена для повышения эксплуатационных свойств металлорежущих инструментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Локтев Д., Ямашкин Е.* // Наноиндустрия. 2007. № 4. С. 18.
2. *Григорьев С.Н.* Методы повышения стойкости режущего инструмента: учебник для студентов вузов. М.: Машиностроение, 2009. 368 с.
3. *Kou H., Lu J., Li Y.* // *Advanced Materials*. 2014. V. 26. № 31. С. 5518. <https://doi.org/10.1002/adma.201401595>
4. *Ножеников М.В.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2015. № 5. С. 100.
5. *Asami K. et al.* // *Corrosion Science*. 1976. V. 16. № 12. С. 909. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(76\)80010-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(76)80010-8)
6. *Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г., Толочко О.В.* // Физика твердого тела. Т. 43. № 10. С. 1815.
7. *Зельдович В.И., Фролова Н.Ю., Пилюгин В.П., Гундырев В.М., Пацелов А.М.* // Физика металлов и металловедение. 2005. Т. 99. № 4. С. 90.
8. *Balla V.K., Bandyopadhyay A.* // *Surface and Coatings Technology*. 2010. V. 205. № 7. С. 2661. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.029>
9. *Григорьев С.Н., Табаков В.П., Волосова М.А.* // Старый Оскол: ТНТ. 2011. Т. 379.
10. *Гуревич Я.Л.* Режимы резания труднообрабатываемых материалов: Справочник. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1986. 240 с.
11. *Варданыан Э.Л.* Композиционные покрытия на основе интерметаллидов системы Ti–Al и технологии их нанесения из плазмы вакуумно-дугового разряда: Дис. ... канд. техн. наук: 05.16.06. М.: Рос. гос. технол. ун-т им. КЭ Циолковского (МАТИ), 2015. 133 с.
12. *Шехтман С.Р.* Разработка новых материалов для защитных ионно-плазменных покрытий с СМК структурой и технологий их нанесения на лопатки ГТД: Дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.06. М.: Рос. гос. технол. ун-т им. К.Э. Циолковского (МАТИ), 2015. 294 с.
13. *Аверко-Антонович Ю.И., Бикмуллин Р.Т.* Методы исследования структуры и свойств полимеров. КГТУ. Казань, 2002. 604 с.
14. *Лебедев Ю.А., Королев Ю.М., Поликарпов В.М., Игнатьева Л.Н., Антипов Е.М.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 651.
15. *Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Холстинина Н.Н.* // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 3. С. 417.

Ti–Al–N Amorphous-Crystalline Coatings Deposition Technology

A. A. Maslov^{1,*}, R. Sh. Nagimov¹, A. U. Nazarov¹, E. L. Vardanyan¹

¹Ufa State Aviation Technical University, Ufa, 450022 Russia

*e-mail: alexey.maslov2011@gmail.com

In the paper analysis of methods for the formation of amorphous and crystal-amorphous materials and coatings is presented. The factors that influence on the formation of an amorphous structure in materials are studied. Coatings made by cathodic-arc deposition with two one-component titanium and aluminum cathodes were deposited onto high-speed steel samples. Using X-ray diffraction analysis, the influence of the location of the sample in the vacuum chamber relative to the center on the crystallinity of the coating structure was determined. Investigations of the influence of the speed of rotation of the working table around the axis on the percentage of the amorphous phase in intermetallic coatings are performed. It was discovered that the highest content of the amorphous component is observed in samples farthest from the axis of the table. This is due to the fact that the samples were under conditions of relatively rapid cooling. Based on the research results, a coating technology based on intermetallic compounds of the system (Ti, Al) N with an amorphous-crystalline structure made by cathodic-arc deposition with two one-component cathodes was developed.

Keywords: amorphous structure, X-ray, amorphous-crystalline structure, intermetallic, wear-resistant coatings, cutting tool, arc discharge, plasma.

УДК 537.533.1:537.12

КАРБОНИЗАЦИЯ РАБОЧИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ШАШЕК ИМПУЛЬСНОГО ИСТОЧНИКА ПЛАЗМЫ

© 2021 г. А. В. Богатый^а, С. А. Семенихин^{а, *}

^аНаучно-исследовательский институт прикладной механики и электродинамики Московского авиационного института (национального исследовательского университета) (НИИ ПМЭ МАИ), Москва, 125080 Россия

*e-mail: riame3@sokol.ru

Поступила в редакцию 19.02.2020 г.

После доработки 20.03.2020 г.

Принята к публикации 27.03.2020 г.

Проведено экспериментальное исследование процесса карбонизации рабочих поверхностей шашек абляционного импульсного источника плазмы с боковой подачей твердого рабочего тела. В процессе исследования рассмотрены факторы, влияющие на возникновение устойчивых углеродных образований в процессе работы источника в различных режимах. Показано, что температура шашек рабочего тела не влияет на процесс формирования устойчивых углеродных образований на их рабочих поверхностях.

Ключевые слова: импульсный источник плазмы, науглероживание, абляция, разрядный канал, политетрафторэтилен, рабочее тело, плазменный стужок.

DOI: 10.31857/S1028096021010064

ВВЕДЕНИЕ

В процессе проведения (как в России, так и за рубежом) экспериментальных исследований абляционных импульсных источников плазмы с твердым рабочим телом, в качестве которого используется политетрафторэтилен (фоторопласт-4) [1–3], было установлено, что в отдельных режимах функционирования или при некоторых размерах разрядного канала на поверхностях шашек рабочего тела появляется углеродный налет. Происходит так называемая карбонизация [4–6], которая может носить локальный характер (первый тип, рис. 1) либо занимать большую часть рабочей поверхности шашек (второй тип, рис. 2). При локальном расположении углеродной пленки источник плазмы некоторое время сохраняет свою работоспособность. Однако, поскольку данный участок шашки практически перестает вырабатываться, это приводит к изменению контуров разрядного канала, затруднению подачи шашек в канал, ухудшению характеристик и невыполнению источником плазмы своего целевого назначения.

Если же углеродный налет появился на большей части поверхности шашек, характеристики источника плазмы быстро деградируют, по истечении некоторого времени происходит фактически короткое замыкание электродов, и он прекращает функционировать (рис. 1).

Следует заметить, что после появления углеродная пленка не может быть полностью удалена с поверхности шашки при изменении режима работы источника плазмы (увеличении энергии разряда) или уменьшении объема разрядного канала за счет уменьшения расстояния между шашками (рис. 2). Для того чтобы повторно использовать такие шашки, необходимо удалить углеродный налет механическим способом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ШАШЕК ИМПУЛЬСНОГО ИСТОЧНИКА ПЛАЗМЫ

Ускорительный канал импульсного источника плазмы с боковой подачей рабочего тела (рис. 3) образован поверхностями электродов – катода 1 и анода 2, шашек рабочего тела 3, 4 и торцевой поверхностью керамического изолятора 5. Его основные, наиболее важные размеры это: расстояние между электродами (высота канала) H , расстояние между шашками рабочего тела на входе в канал (начальная ширина канала) a , длина шашек (длина закрытой части канала) L . Эти размеры определяют начальную индуктивность ускорительного канала и его объем, от которого зависит плотность плазмы.



Рис. 1. Шашка фторопласта-4 с локальным расположением зоны углеродного налета.

Карбонизация шашек первого типа (с локализацией зоны) — наиболее часто встречающийся тип карбонизации. Он в основном зависит от плотности энергии, выделяющейся в канале, а расположение зоны на поверхности шашки рабочего тела определяется процессами, проходящими на начальной стадии разряда [7]. Карбонизация второго типа встречается реже и обусловлена ошибками в разработке конструкции разрядного канала, вызывающими нестабильность разрядного процесса и его асимметричность. Также карбонизация этого типа наблюдается при работе источника плазмы с большой скважностью, фактически в режиме единичных импульсов, причем величина энергии разряда практически не влияет на данный процесс.

В процессе экспериментальной доводки источника изменение его интегральных характеристик наиболее легко достигается путем регулировки основных геометрических размеров ускорительного канала. Наиболее просто регулируется расстояние a между шашками рабочего тела. На рис. 4 представлены типичные зависимости единичного импульса тяги $P_{\text{ед}}$, удельного импульса тяги J и тяговой эффективности от начальной ширины канала a . Видно, что больший единичный импульс тяги достигается при меньшей ширине канала, а большие удельный импульс тяги и тяговая эффективность — при большей ширине.



Рис. 2. Шашка фторопласта-4 с углеродным налетом, занимающим большую часть ее поверхности.

При оптимизации источника плазмы по удельному импульсу тяги путем увеличения параметра a увеличивается объем разрядного канала — снижается плотность плазмы и плотность теплового потока на шашки. Поэтому при некотором значении a возможно появление углеродной пленки на их рабочих поверхностях. В настоящей работе исследование зависимости процесса карбонизации шашек от расстояния между ними проводили на моделях источников плазмы с энергией разряда 70 и 155 Дж. Для изменения расстояния между шашками в разрядном канале был смонтирован дистанционно управляемый механизм их перемещения.

Предварительно перед исследованиями процесса карбонизации шашки проходили приработку в течение $\sim 10^5$ импульсов до стабилизации геометрической формы разрядного канала. Процесс карбонизации изучали при следующих режимах работы: энергия разряда 70 Дж, частота $f = 0.5, 1.0$ и 1.5 Гц. Суммарная наработка источника плазмы в каждом эксперименте составляла 5000–6000 импульсов. Исследовали диапазон расстояний между шашками от 10 до 22 мм с шагом 2 мм. В результате было установлено, что при частоте работы 0.5 Гц следы карбонизации первого типа появляются при параметре $a = 20$ мм — так

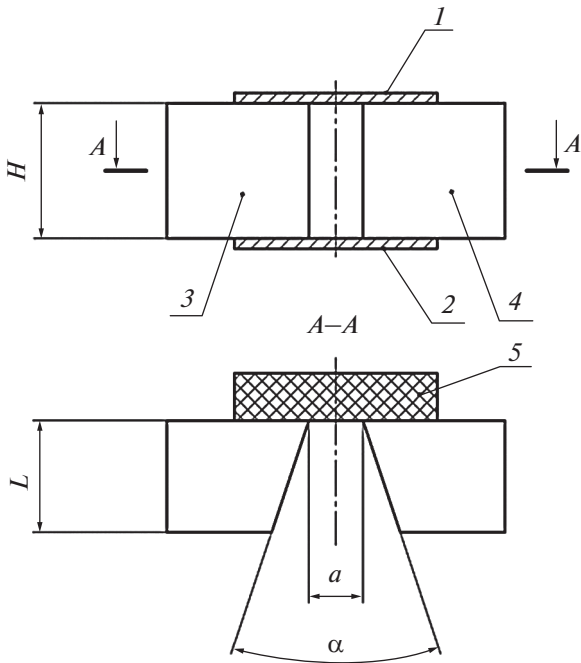


Рис. 3. Ускорительный канал абляционного импульсного источника плазмы с боковой подачей рабочего тела и его основные геометрические размеры: 1 – катод; 2 – анод; 3, 4 – шашки рабочего тела; 5 – торцевая поверхность керамического изолятора; H – высота канала; a – начальная ширина канала; L – длина закрытой части канала; α – угол раскрытия шашек рабочего тела.

называемая “точка карбонизации” (рис. 5), а при 22 мм и более они увеличиваются в размерах. На частотах 1.0 и 1.5 Гц наблюдается та же картина. При пересчете на единицу объема разрядного канала, ограниченного рабочими поверхностями шашек, при параметре $a = 20$ мм средняя плотность энергии составила ≈ 2.7 Дж/см³.

Масса плазменного сгустка в разрядном канале пополняется за счет абляции фторопласта с рабочих поверхностей шашек рабочего тела в результате ударной ионизации, поглощения фторопластом энергии излучения плазмы и конвективного теплообмена с плазмой [8]. Имеет место как “горячая” абляция фторопласта, когда температура поверхности больше температуры абляции, так и “холодная”, с меньшей интенсивностью, когда температура поверхности меньше температуры абляции. Характерной особенностью рабочего процесса является малая длительность разрядного импульса и, соответственно, процесса ускорения, и сравнительно большая длительность паузы [9–12]. Расчеты показали, что за время разрядного импульса поток тепла от плазмы к фторопластовым шашкам проникает на очень малую глубину. На глубине 0.015 мм прирост температуры шашки

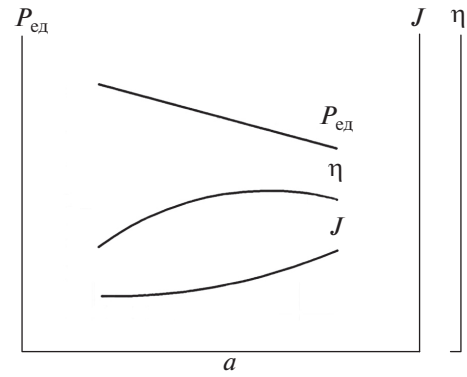


Рис. 4. Зависимость характеристик источника плазмы от начальной ширины канала a [мм]: единичного импульса тяги $P_{\text{ед}}$ [мН · с]; удельного импульса тяги J [м/с]; тяговой эффективности η [%].

составляет величину меньше 0.5% от разности температуры абляции и начальной температуры шашки. Кроме того, на протяжении длительности разрядного импульса (значительной ее части) и процесса ускорения температура поверхности шашек, соприкасающихся с плазмой, равна температуре абляции. Эти обстоятельства позволяют считать, что процесс подвода тепла носит импульсный характер [10, 11]. Единственным существенным фактором можно считать суммарную подведенную энергию, вследствие которого было сделано предположение, что процесс карбонизации шашек также зависит от начальной температуры ($T_{\text{ш0}}$) шашек рабочего тела. Для проверки этой версии на электроды источника плазмы были установлены плоские нагреватели, позволяющие изменять $T_{\text{ш0}}$. Контроль температуры шашек осуществляли с погрешностью $\sim 2\%$ в диапазоне температур 20–140°C с помощью датчиков температуры – термисторов, установленных внутри шашек рабочего тела на расстоянии ~ 1 мм от их рабочих поверхностей. Цель экспериментов со-

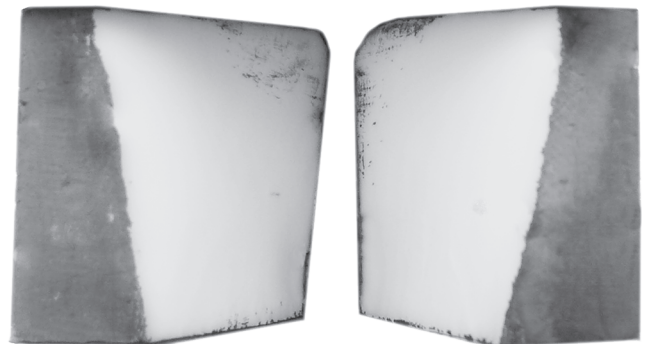


Рис. 5. Состояние рабочих поверхностей шашек при работе в “точке науглероживания”.



Рис. 6. Внешний вид шашек после работы и предварительного нагрева до 80°C при расстоянии между ними 20 мм.

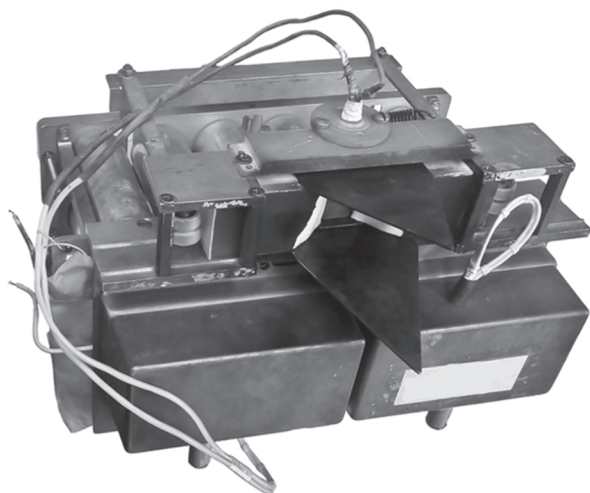


Рис. 7. Внешний вид лабораторной модели, энергия разряда 155 Дж.

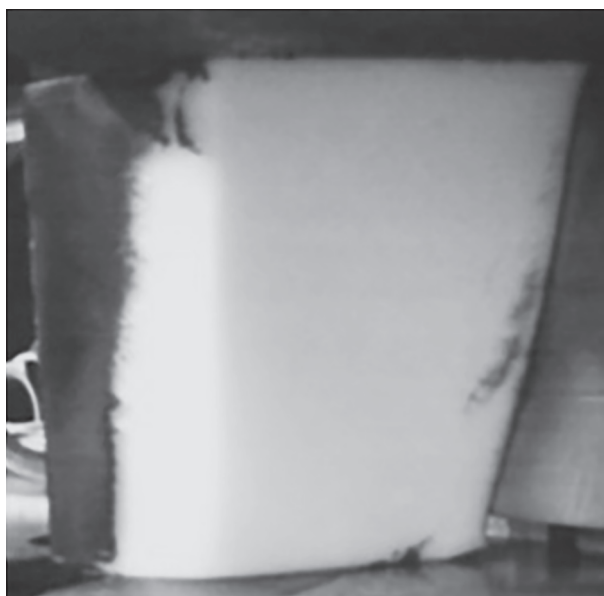


Рис. 8. Внешний вид рабочей поверхности шашки рабочего тела при расстоянии между шашками 26 мм, мощность источника плазмы 155 Вт.

стояла в том, чтобы с помощью предварительного нагрева шашек сдвинуть точку карбонизации в сторону больших значений объема разрядного канала. Для этого было выбрано такое расстояние между рабочими поверхностями шашек, при котором начинает проявляться карбонизация первого типа при работе источника плазмы без предварительного нагрева шашек.

На рис. 6 приведен внешний вид рабочих поверхностей шашек после работы с их предварительным нагревом до 110°C. Видно, что, как и в случае без предварительного нагрева, на рабочих поверхностях шашек присутствует углеродный налет. Аналогичные исследования процесса карбонизации шашек (без изменения их начальной температуры) были проведены на модели с энергией разряда 155 Дж (рис. 7). Исследовали диапазон расстояний между шашками от 16 до 26 мм с шагом 2 мм при постоянной энергии разряда. Измерения величины a , так же как в источнике плазмы с энергией разряда 70 Дж, проводили по средней линии.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что следы карбонизации появляются при расстоянии между шашками порядка 26 мм и, как в случае источника плазмы с энергией разряда 70 Дж, не устраняются при увеличении мощности разряда (рис. 8). При пересчете на единицу объема разрядного канала, ограниченного рабочими поверхностями шашек, при параметре $a = 26$ мм средняя плотность энергии составила ≈ 2.5 Дж/см³.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных исследований процесса карбонизации рабочих поверхностей шашек было установлено, что при постоянном значении энергии разряда положение точки науглероживания определяется только расстоянием между шашками и не зависит от мощности и начальной температуры шашек рабочего тела. Можно заключить, что существует некая критическая плотность энергии, в среднем составляющая 2.6 Дж/см³ для энергии разряда в диапазоне от 70 до 155 Дж, при снижении которой начинается формирование устойчивых поверхностных углеродных пленок. Так называемая “точка карбонизации” – предельное расстояние между рабочими поверхностями шашек рабочего тела, превышение которого в краткосрочной перспективе приводит к выходу из строя абляционного импульсного плазменного источника. Полученные в результате исследований научные знания об условиях возникновения карбонизации необходимо учитывать при разработке абляцион-

ных импульсных источников плазмы, при выборе геометрических параметров разрядных каналов для обеспечения их стабильной работы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы” (соглашение № 05.607.21.0308, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI60719X0308).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burton R.L.* // *Encycl. Aerospace Engin.* 2010. <https://doi.org/10.1002/9780470686652.eae120>
2. *Rayburn C.D., Campbell M.E., Mattick T.A.* // *J. Spacecraft and Rockets.* 2012. V. 42. № 1. P. 161. <https://doi.org/10.2514/1.15422>
3. *Wu Z., Sun G., Huang T. et al.* // *AIAA J.* 2018. V. 56. № 8. P. 3024. <https://doi.org/10.2514/1.J056272>
4. *Keidar M., Boyd I.D., Antonsen E.L. et al.* // *J. Propuls. Power.* 2004. V. 20. № 6. P. 978. <https://doi.org/10.2514/1.2471>
5. *Spanjers G.G., Bromaghim D.R., Lake L. et al.* *AFRL MicroPPT Development for the Small Spacecraft Propulsion* // Proc. 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit. Induanaopolis, 2002. AIAA 2002-3974. <https://doi.org/10.2514/6.2002-3974>
6. *Gulczynski F.S., Dulligan M.J., Lake J.P., Spanjers G.G.* *Micropropulsion Research at AFRL* // Proc. 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. and Exhibit. Las Vegas, 2000. AIAA 2000-3255. <https://doi.org/10.2514/6.2000-3255>
7. *Antipov A.A., Bogatyu A.V., Semenov A.A.* // *J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2018. V. 12. № 5. P. 1037. <https://doi.org/10.1134/S1027451018050208>
8. *Богатый А.В., Дьяконов Г.А., Семенихин С.А.* // *Космические исследования.* 2019. Т. 57. № 5. С. 332. <https://doi.org/10.1134/S0023420619050017>
9. *Антропов Н.Н., Богатый А.В., Дьяконов Г.А. и др.* // *Вестн. ФГУП НПО им. С.А. Лавочкина.* 2011. № 5. С. 30.
10. *Антропов А.А., Богатый А.В.* // *Изв. РАН. Энергетика.* 2017. № 3. С. 42.
11. *Antipov A.A., Bogatyu A.V.* // *Procedia Engin.* 2017. V. 185. P. 61.
12. *Keidar M., Boyd I.D., Antosen E., Spanjers G.G.* // *J. Propuls. Power.* 2004. V. 20. № 6. P. 961. <https://doi.org/10.2514/1.8985>

Carburization of Working Surfaces of Plasma Pulse Source Bars

A. V. Bogaty¹, S. A. Semnikhin^{1,*}

¹*Research Institute of Applied Mechanics and Electrodynamics of Moscow Aviation Institute, Moscow, 125080 Russia*

**e-mail: riame3@sokol.ru*

An experimental study of the carbonization of the working surfaces of solid propellant bars in ablative pulsed plasma source with a propellant side feed is carried out. In the course of the study, factors that influence the formation of stable carbon coating during the operation of the source in different modes are considered. The temperature of the propellant bars is shown to not influence the process of forming stable carbon coating on their working surfaces.

Keywords: pulsed plasma source, carburization, ablation, discharge channel, polytetrafluoroethylene, propellant, plasma bunch.

УДК 666.3.017

ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА $(\text{GaAs})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{ZnSe})_y$ С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ ZnSe

© 2021 г. С. З. Зайнабидинов^{а, *}, А. С. Саидов^б, А. Й. Бобоев^{а, **}, Ж. Н. Усмонов^а

^аАндижанский государственный университет им. З.М. Бабура, Андижан, 170100 Узбекистан

^бФизико-технический институт НПО “Физика–Солнце” АН РУз, Ташкент, 100084 Узбекистан

*e-mail: prof_sirojiddin@mail.ru

**e-mail: aboboevscp@gmail.com

Поступила в редакцию 20.01.2020 г.

После доработки 14.03.2020 г.

Принята к публикации 17.03.2020 г.

Впервые выращены пленки $(\text{GaAs})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{ZnSe})_y$ с квантовыми точками ZnSe методом жидкофазной эпитаксии. Выращенные слои имели p -тип проводимости с концентрацией носителей тока $5.8 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, подвижностью $\mu = 359 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и удельным сопротивлением $3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Рентгенодифракционное исследование показало, что полученная пленка является монокристаллической, состоит из блоков с размерами 52 нм, имеет ориентацию (100) и структуру типа сфалерита (типа ZnS). Обнаружено, что парные атомы Ge частично заменяют молекулы GaAs в дефектных областях матричной решетки и образуют нанокристаллы с размерами 44 нм. Установлено, что молекулы селенида цинка растут на поверхности твердого раствора $\text{GaAs}_{1-x}\text{Ge}_x$ в форме островков-куполов – квантовых точек с размерами $R = 25\text{--}35 \text{ нм}$, высотой $h = 7\text{--}12 \text{ нм}$ и плотностью $3.7 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$.

Ключевые слова: подложка, эпитаксия, пленка, дифракция рентгеновских лучей монокристалл, сфалерит, решетка, наноструктуры, квантовая точка.

DOI: 10.31857/S1028096021010167

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые квантовые точки чаще всего изготавливают, используя спонтанное возникновение периодически упорядоченных структур, т.е. механизм Странского–Крастанова при образовании смачивающего слоя на поверхности и в объеме эпитаксиальных пленок полупроводниковых гетероструктур. Основным фактором для формирования таких нанобъектов является различие постоянных кристаллических решеток материалов квантовой точки и матрицы. Спонтанное упорядочение наноструктур позволяет получать включения узкозонных полупроводников в широкозонной матрице и тем самым создавать локализуемый потенциал для носителей тока. Периодические структуры таких включений могут создавать массивы квантовых точек, квантовых проволок или сверхрешетки. Особенности жидкофазного роста узкозонных квантовых точек InSb на подложке InAs рассмотрены в [1], а также квантовые точки InSb на подложке GaSb в [2]. Формирование квантовых точек в системе InSb/GaSb методами молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) и газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОГФЭ) были подробно рассмот-

рены в [3, 4]. При стандартном процессе выращивания материалов на основе InSb как методом МПЭ, так и методом МОГФЭ плотность массивов когерентных квантовых точек на поверхности бинарной подложки не превышала $3 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$. В [5] показано, что полученные методом МПЭ самоорганизованные квантовые точки GaSb/GaP состоят из практически полностью релаксированного GaSb. Установлено, что они имеют зонную структуру первого рода с основным электронным состоянием, соответствующим непрямой долине зоны проводимости GaSb. Проводились исследования фотолюминесценции полупроводниковых квантовых точек InAs, поверх которых был выращен слой GaAs в низкотемпературном режиме, с использованием различных разделительных слоев GaAs или AlAs, выращенных при нормальных для молекулярно-лучевой эпитаксии температурах [6]. В [7] изучена температурная зависимость спектра фотолюминесценции асимметричных систем двойных квантовых ям CdSe/ZnSe с различной номинальной толщиной слоев самоорганизованных квантовых точек, разделенных барьером ZnSe различной ширины. Обнаружено, что передача энергии между состоя-

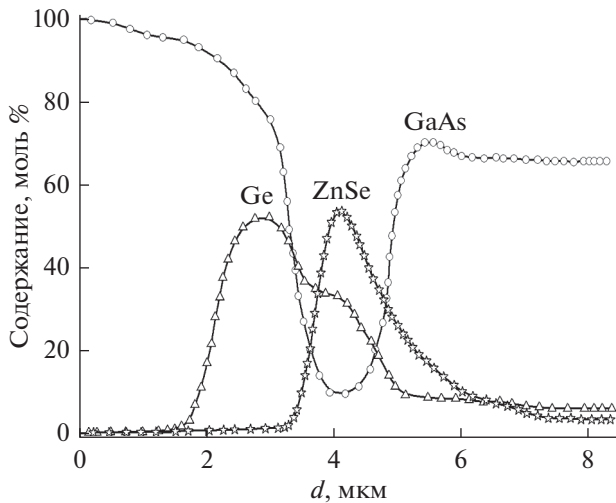


Рис. 1. Распределение GaAs, Ge₂, ZnSe по толщине пленок d в эпитаксиальных слоях твердого раствора $(\text{GaAs})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{ZnSe})_y$ [12].

ниями мелких и глубоких квантовых ям растет с температурой и носит ярко выраженный активационный характер. Передача энергии из состояний квантовой точки мелкой ямы в состояния квантовой точки глубокой ямы слабо меняется с увеличением расстояния между квантовыми ямами, что свидетельствует о резонансной связи между состояниями соседних ям. Авторы [8], исходя из энергии ковалентной связи атомов материалов нановключений и матрицы, предлагают разделить квантовые точки и квантовые ямы следующим образом: если ширина запрещенной зоны нановключений больше, чем ширина запрещенной зоны базового полупроводника, то образуется квантовая точка, а если наоборот, то квантовая яма. Отсюда следует, что создание новых многослойных гетероструктур с нанобъектами, исследование особенностей поверхностных свойств и их связь с объемными параметрами является актуальной задачей современного этапа развития физики полупроводников.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эпитаксиальные пленки $(\text{GaAs})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{ZnSe})_y$ получены методом жидкофазной эпитаксии. Подложками служили пластины из арсенида галлия диаметром 20 мм и толщиной 350 мкм, вырезанные в кристаллографическом направлении [100], легированные оловом с концентрацией $(3-5) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Состав раствора-расплава был получен на основе предварительных исследований системы GaAs–Ge–Sn–ZnSe и литературных данных [9–11]. Температурный интервал кристаллизации составлял 730–640°C при скорости роста 0.1 мкм/мин. Вы-

ращенные эпитаксиальные слои имели p -тип проводимости с концентрацией носителей тока $5.8 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, подвижностью $\mu = 359 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и удельным сопротивлением $3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Структурные исследования подложек и эпитаксиальных пленок были выполнены на дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu, Япония) ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Напряжение на трубке составляло 40 кВ, а ток 30 мА. Диапазон сканирования $8^\circ-90^\circ$, скорость сканирования 2 град/мин, шаг 0.02° . Полученные данные обрабатывали методом Ритвелда с использованием программы Fullprof. Был определен фазовый состав поверхности эпитаксиальных слоев. Показано, что распределение составляющих компонентов пленок по поверхности однородное, а по толщине пленки содержание Ge₂ и ZnSe изменяется в пределах $0 \leq x \leq 0.17$, $0 \leq y \leq 0.14$, что снижает упругие напряжения из-за несоответствия параметров решетки подложки и пленки. На рис. 1 показано распределение растворообразующих компонентов (GaAs, Ge₂, ZnSe) по толщине эпитаксиальных слоев $(\text{GaAs})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{ZnSe})_y$. Как видно из рис. 1, содержание арсенида галлия уменьшается, а Ge, ZnSe увеличивается до толщины 4 мкм. Начиная с 4–6 мкм содержание компонентов твердого раствора остается постоянным.

Свойства поверхности пленок изучали с использованием промышленного атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver-NEXT, позволяющего исследовать рельеф поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а представлена дифрактограмма подложки GaAs. Видно, что на дифракционной картине присутствуют несколько рефлексов различной интенсивности. Анализ показал, что поверхность подложки соответствует кристаллографической плоскости (100). На дифрактограмме наблюдается серия рефлексов типа $h00$ ($h = 1, 2, 3, \dots$) большой интенсивности: 200_{GaAs} с $d/n = 0.2814 \text{ нм}$, 400_{GaAs} с $d/n = 0.1412 \text{ нм}$ и 600_{GaAs} с $d/n = 0.09422 \text{ нм}$. Их K_β -составляющие видны при углах рассеяния $2\theta = 28.2^\circ, 58.8^\circ, 95.2^\circ$ соответственно. При средних углах рассеяния наблюдается еще один слабый рефлекс 220_{GaAs} с $d/n = 0.1998 \text{ нм}$ при $2\theta = 45.4^\circ$. Большая интенсивность основного рефлекса 400_{GaAs} (2×10^5 имп./с), сравнительно узкая его ширина ($\text{FWHM} = 0.0039$ рад) и ровный минимальный уровень фона неупругого рассеяния свидетельствуют о высокой степени совершенства кристаллической решетки подложки. Экспериментально определенным параметр решетки подложки $a_{\text{GaAs}} = 0.56532 \text{ нм}$, что очень близко к ее табличному значению $a_{\text{GaAs}} = 0.5646 \text{ нм}$ [13].

На рис. 2б представлена дифрактограмма эпитаксиальной пленки твердого раствора $(\text{GaAs})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{ZnSe})_y$. Она существенно отличается от дифрактограммы подложки: наблюдаются увеличение интенсивности основного рефлекса 400 на 4.5%, интенсивности рефлексов 200 и 600 увеличены 1.7 и 1.4 раза соответственно, а интенсивность рефлекса 220 увеличена незначительно. Одновременно появляются новые пики с $d/n = 0.1268$ нм ($2\theta = 74.9^\circ$), 0.1263 нм ($2\theta = 75.2^\circ$) и 0.1001 нм ($2\theta = 100.8^\circ$), прослеживается немонотонный характер уровня фона неупругого рассеяния в областях малых и средних углов. Сравнительно узкая ширина ($\text{FWHM} = 4.36 \times 10^{-3}$ рад) и большая интенсивность основного рефлекса 400 (2×10^5 имп./с), а также присутствие на дифрактограмме других отражений четных порядков свидетельствуют о достаточно высокой степени совершенства кристаллической решетки пленки, т.е. она имеет структуру типа сфалерита (ZnS) и является монокристаллической с ориентацией (100). Размер субкристаллитов (блоков) пленки, оцененный по ширине данного пика, составляет около 52 нм.

Заметное расщепление рефлекса на α_1 - и α_2 -компоненты излучения, но значительно меньшее, чем их расчетные значения ($I(\alpha_1) = 2I(\alpha_2)$), указывает на незначительные упругие микронапряжения решетки приповерхностной области пленки. Микроискажения решетки и несколько большие интенсивности рефлексов $h00$ ($h = 2, 4, 6$), чем интенсивности этих же отражений подложки, свидетельствуют о частичном замещении некоторых молекул арсенида галлия парными атомами Ge в дефектных областях решетки пленки, где имеются узлы с высоким потенциалом, т.е. на границе и приграничной областях раздела блоков. Об этом свидетельствует параметр решетки пленки, определенный по трем рефлексам (200, 400 и 600): $a_f = 0.56568$ нм, что несколько больше, чем параметр решетки подложки $a_s = 0.56532$ нм. Это позволяет предположить, что базовая решетка исследуемого твердого раствора состоит из двойного полупроводникового соединения — GaAs и элементарного полупроводника Ge, т.е. $\text{GaAs}_{1-x}\text{Ge}_x$. Близость параметров решеток GaAs и Ge, порядкового номера в периодической системе и факторов атомного рассеяния элементов As, Ga и Ge делает неразличимыми дифрактограммы GaAs и $\text{GaAs}_{1-x}\text{Ge}_x$, что и наблюдается в эксперименте. Этот вывод подтверждается уровнем фона неупругого рассеяния пленки в окрестностях рефлексов $h00$. Она на 22% выше, чем уровень фона в аналогичных угловых диапазонах подложки, что свидетельствует о локальном характере механических напряжений на поверхности, которые связаны с неоднородным распределением атомов германия в матричной решетке

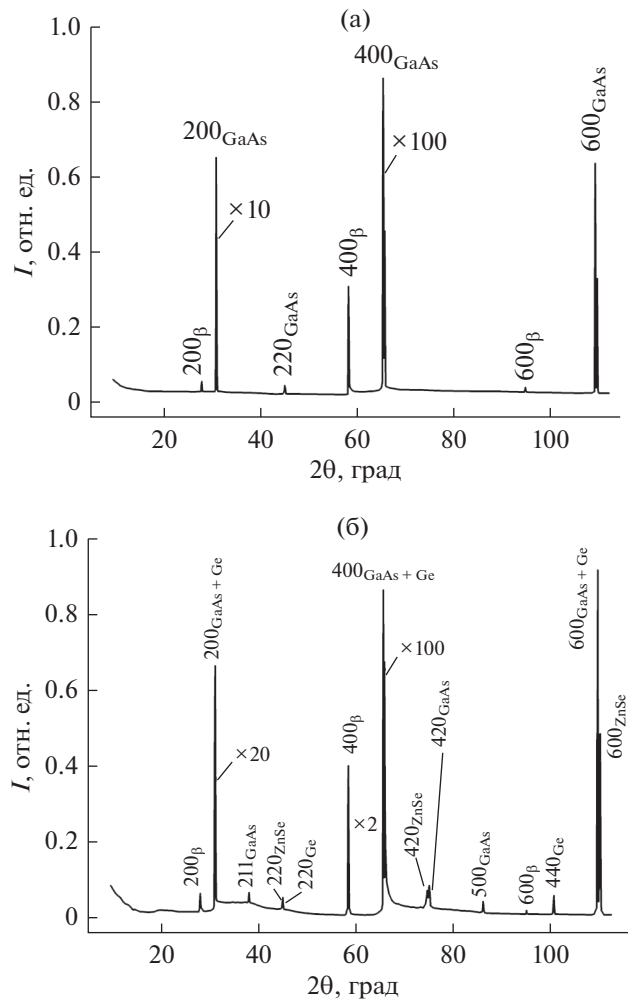


Рис. 2. Дифрактограмма: а – подложки GaAs; б – эпитаксиальной пленки $(\text{GaAs})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{ZnSe})_y$.

пленки. Наличие атомов германия в решетке твердого раствора соответствует дифракционному отражению 220 с $d/n = 0.2000$ нм ($2\theta = 45.3^\circ$) нанокристаллов Ge с другой ориентацией (рис. 3а), нежели ориентация подложки. Из рис. 3а видно, что форма этого рефлекса – триплет, образованный двумя пиками, частично перекрывающимися по α_1 - и α_2 -линиям излучения от одинаково ориентированных нанокристаллитов Ge и ZnSe. Размеры нанокристаллов Ge составляли ~ 44 нм. Дополнительным подтверждением этого служит присутствие на дифрактограмме двух слабых запрещенных отражений 211 с $d/n = 0.2305$ нм ($2\theta = 38.5^\circ$) и 500 с $d/n = 0.1128$ нм ($2\theta = 86.1^\circ$) для структур типа сфалерита. Их интенсивности относятся к интенсивности основного рефлекса 400 как $I_{211}/I_{400} = 4.73 \times 10^{-4}$ и $I_{500}/I_{400} = 2.74 \times 10^{-4}$ соответственно. Эти значения несколько больше, чем величина 10^{-4} , соответствующая равномерному распределению примесей в алмазоподобной

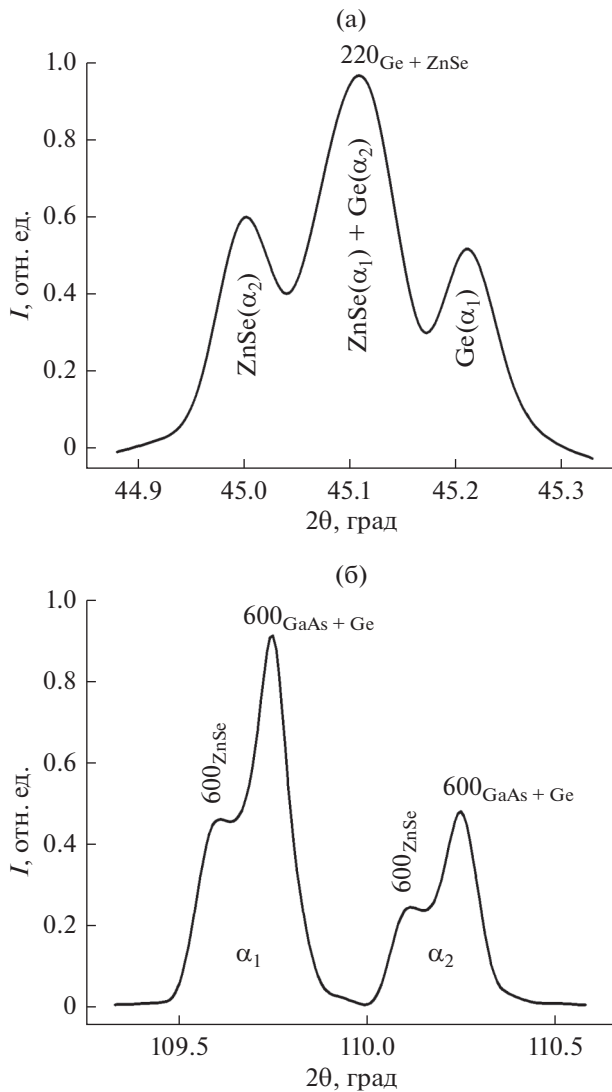


Рис. 3. Форма рефлексов 220 (а) и 600 (б) эпитаксиальной пленки $(GaAs)_{1-x-y}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$.

решетке [14]. На дифрактограмме (рис. 2б) также наблюдается рефлекс 440 ($d/n = 0.1001$ нм, $2\theta = 100.8^\circ$) от матричной решетки эпитаксиального слоя. Следовательно, примеси Ge в решетке GaAs распределены неравномерно, и в дефектоспособных областях матричной решетки эти примеси самообразуются в нанокристаллы германия. Видимо, рост нанокристаллитов германия другой ориентации связан со скоростью релаксационного процесса упругого напряжения в эпитаксиальном слое при выращивании. Параметр решетки нанокристаллов Ge, определенный по дифрактограмме, составил $a_{Ge} = 0.5662$ нм, что близко к его табличному значению $a_{Ge} = 0.5657$ нм [13].

В многокомпонентных твердых растворах искажение решетки выращенной пленки стимулирует формирование нановключений различных

фаз для энергетической стабилизации пленки. Также на дифрактограмме пленки наблюдаются еще два сильных рефлекса. Анализ показал, что они соответствуют нанокристаллитам селенида цинка (ZnSe): 220, $d/n = 0.2010$ нм ($2\theta = 45.1^\circ$) и 420, $d/n = 0.1230$ нм ($2\theta = 74.95^\circ$). Несмотря на различия в направлениях роста, оценки показали, что для этих нанокристаллитов характерны почти одинаковые размеры ~ 59 нм. Этот факт позволяет предположить, что нанокристаллиты селенида цинка растут на поверхности твердого раствора $GaAs_{1-x}Ge_x$ в форме островков – квантовых точек. Было обнаружено, что при многослойном росте полупроводников с параметрами кристаллической решетки, отличающимися от параметров решетки подложки, можно получить на поверхности роста почти одинаковые по размеру островки (квантовые точки) [15, 16]. Оказывается, энергетически более выгодным становится формирование квантовых точек другой фазы на поверхности матричной решетки пленки по сравнению с однородно напряженным слоем. Свидетельством этого служит форма дифракционного отражения 600 (рис. 3б). Видно, что дифракционное отражение 600 четко разрешается по α_1 - и α_2 -компонентам излучения для решеток $GaAs_{1-x}Ge_x$ и ZnSe соответственно. Экспериментально определенные параметры решетки селенида цинка и арсенида галлия $a_{ZnSe} = 0.5669$ и $a_{GaAsGe} = 0.5668$ нм, что близко к их табличным значениям $a_{ZnSe} = 0.5661$ и $a_{GaAs} = 0.5646$ нм соответственно [13].

На рис. 4 показано двумерное и трехмерное изображение поверхности эпитаксиальной пленки $(GaAs)_{1-x-y}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$. Видно, что на поверхности пленок образуются отдельные нанокристаллиты различного размера. Анализ показал, что диаметр основания нанокристаллитов варьируется в интервале от 50 до 70 нм, а высота – от 7 до 12 нм. При эпитаксиальном наращивании различных полупроводниковых материалов энергия деформации, вызванная несоответствием параметров кристаллических решеток контактирующих полупроводников, является основным фактором для формирования самоорганизующихся трехмерных островков [17]. Поскольку рассогласование постоянных решеток для систем GaAs/ZnSe и GaAs/Ge (менее 1%) одинаково, возможно формирование квантовых точек как ZnSe, так и Ge на поверхности GaAs. На рис. 2 показано, что в пленке присутствовали равномерно расположенные нанокристаллиты ZnSe с параметром решетки $a_{ZnSe} = 0.5669$ нм и с размерами 59 нм в направлении [100], а также Ge с параметром решетки $a_{Ge} = 0.5662$ нм и размерами 44 нм в направлении [100] соответственно. Заметно, что параметр решетки нанокристаллитов ZnSe в эпитаксиальной пленке на 0.22% больше, чем его табличное значение, что, возможно, обусловлено деформацией кристаллической решетки эпитаксиальной пленки.

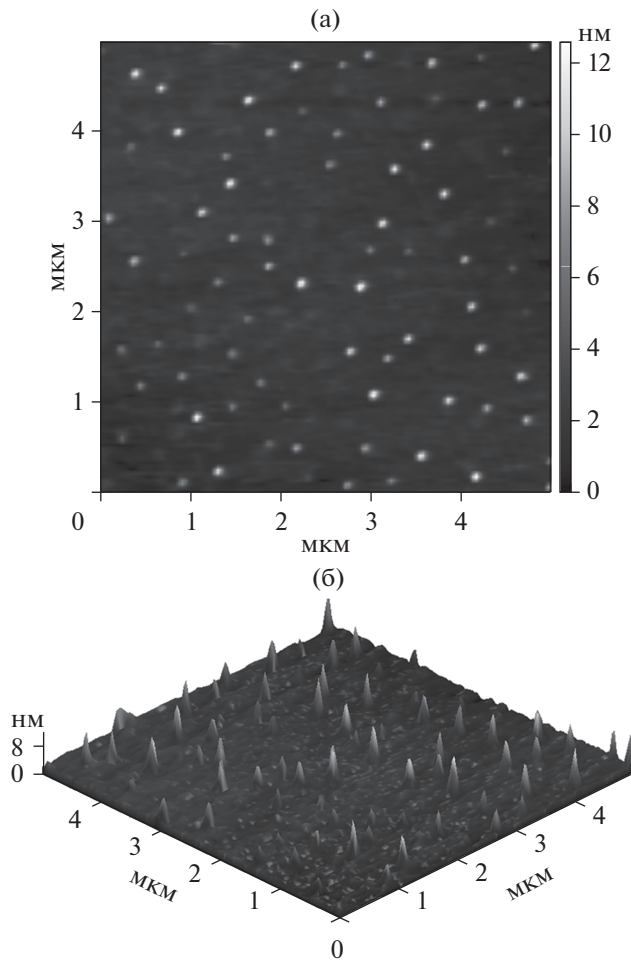


Рис. 4. Двумерное (а) и трехмерное (б) изображения поверхности эпитаксиальной пленки $(\text{GaAs})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{ZnSe})_y$.

ки. Размеры наноконусов ZnSe (квантовых точек), определенные по данным АСМ на поверхности пленки и нанокристаллитов и данным рентгеновской дифракции в эпитаксиальной пленке, близки. Данные АСМ показывают, что на этапе роста nanoостровки ZnSe в твердом растворе $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ имеют геометрическую форму купола с характерным латеральным размером 50–70 нм и с круглым основанием. На основе этих данных, а также результатов структурного анализа можно сделать вывод о том, что наблюдаемые nanoостровки на поверхности эпитаксиальных слоев обусловлены квантовыми точками ZnSe с размерами $R = 25\text{--}35$ нм, высотой 3–12 нм и плотностью $3.7 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$.

Также был измерен спектр фотолюминесценции поверхности твердого раствора $(\text{GaAs})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{ZnSe})_y$ при температуре 4 К (рис. 5). Фотолюминесценцию возбуждали лазерным излучением ($\lambda_{\text{л}} = 325$ нм) со стороны эпитаксиального слоя, сигнал регистрировали на установке

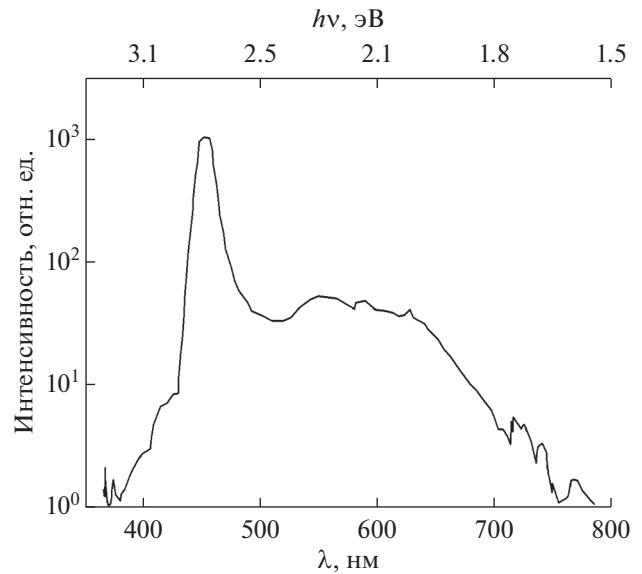


Рис. 5. Спектр фотолюминесценции поверхности твердого раствора $(\text{GaAs})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{ZnSe})_y$ при температуре 4 К.

СДЛ-2. Как видно из рис. 5, спектр фотолюминесценции твердого раствора $(\text{GaAs})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{ZnSe})_y$ имеет широкую полосу, охватывающую практически весь видимый диапазон излучения с максимумом при $\lambda_{\text{max}} = 457$ нм. Этот пик соответствует ширине запрещенной зоны ZnSe, равной 2.7 эВ. Явное выделение пика излучения ZnSe на фоне широкого спектра фотолюминесценции, по-видимому, свидетельствует о возникновении уровня с энергией ионизации 2.7 эВ, расположенного на $\Delta E_i = E_{g, \text{ZnSe}} - E_{g, \text{GaAs}} = 1.26$ эВ ниже потолка валентной зоны базового полупроводника GaAs [18].

Поскольку подаваемое лазерное излучение с энергией 3.82 эВ практически полностью поглощается на приповерхностной области эпитаксиального слоя толщиной ~ 1 мкм, фотолюминесцентное излучение возникает именно с этой области пленки. Однако до глубины 1.5 мкм содержание ZnSe в пленке составляет 12–14 мол. % (рис. 1). Следовательно, при содержании такого количества молекул ZnSe в твердом растворе $(\text{GaAs})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{ZnSe})_y$ они представляют собой изовалентную примесь с уровнем, расположенным в валентной зоне GaAs.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе результатов проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Выращенные эпитаксиальные слои твердого раствора $(\text{GaAs})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{ZnSe})_y$ имеют структуру типа сфалерита и являются монокристаллическими, с размерами блоков 52 нм и с ориентацией (100), соответствующей ориентации подложки. Парные атомы Ge частично заменяют

молекулы GaAs в дефектных областях матричной решетки на границах и поверхностных слоях раздела с последующей сегрегацией ионов германия и образованием нанокристаллов размером 44 нм. Молекулы селенида цинка образуют nanoостровки на поверхностном слое твердого раствора $\text{GaAs}_{1-x}\text{Ge}_x$. Nanoостровки ZnSe в твердом растворе $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ имеют геометрическую форму купола с латеральными размерами 55–65 нм. Результаты исследования методом АСМ подтверждают данные рентгеноструктурного анализа о формировании nanoостроек на поверхности твердого раствора $\text{GaAs}_{1-x}\text{Ge}_x$. Определены квантовые точки (nanoостровки) ZnSe с размерами $R = 25\text{--}35$ нм, высотой $h = 7\text{--}12$ нм и плотностью $3.7 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ на поверхности твердого раствора $\text{GaAs}_{1-x}\text{Ge}_x$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Комитета по координации и развитию науки и технологий при кабинете министров Республики Узбекистан (грант № Ф2-68).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Моисеев К.Д., Пархоменко Я.А., Гуцина Е.В. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. № 8. С. 1142.
2. *Пархоменко Я.А., Дементьев П.А., Моисеев К.Д.* // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50. № 7. С. 993.
3. *Tasco V., Deguffroy N., Varanov A.N. et al.* // Cryst. Growth. 2007. V. 301. P. 713.
4. *Mock P., Booker G.R., Mason N.J. et al.* // Mater. Sci. Eng. 2001. V. 80. P. 112.
5. *Абрамкин Д.С., Путьято М.А., Гутаковский А.К. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46. № 12. С. 1571.
6. *Косарев А.Н., Чалдышев В.В., Преображенский В.В. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50. № 11. С. 1519.
7. *Резницкий А.Н., Ключихин А.А., Еременко М.В.* // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. № 3. С. 345.
8. *Saidov A.S., Amonov K.A., Kutlimurotov B.R.* // Appl. Sol. En. 2016. V. 52. № 1. P. 1.
9. *Бобоев А.Й.* Структурные особенности, электрофизические и фотоэлектрические свойства гетероструктур $n\text{-(GaAs)-}p\text{-(GaAs)}_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{ZnSe})_y$; Дис. ... PhD по физ.-мат. наукам. Ташкент: ИФПМ, 2019. 120 с.
10. *Усмонов Ш.Н.* Взаимодействие примесей в твердых растворах на основе кремния, арсенида-галлия, селенида-цинка, сернистого-кадмия и электрофизические свойства гетероструктур, полученных на их основе: Дис. ... DSc по физ.-мат. наукам. Ташкент: ФТИ, 2018. 221 с.
11. *Давлатов У.Т.* Гетероструктуры $\text{Si-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, $\text{Si-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-GaAs}$, $\text{Si-(Si}_2\text{)}_{1-x}(\text{GaAs})_x$, $(0 \leq x \leq 1)$, полученные методом жидкофазной эпитаксии, их электрофизические и фотоэлектрические характеристики: Дис. ... к.ф.-м.н. Ташкент: ФТИ, 2006. 125 с.
12. *Зайнабидинов С.З., Саидов А.С., Каланов М.У., Бобоев А.Й.* // Гелиотехника. 2019. № 4. С. 295.
13. *Равдель А.А., Пономарева А.М.* Краткий справочник физико-химических величин. С.-Пб.: Иван Федоров, 2003. 240 с.
14. *Шулпина И.Л., Кютт Р.Н., Ратников В.В. и др.* // Журн. тех. физ. 2010. Т. 80. № 4. С. 105.
15. *Кульбачинский В.А.* // Сорос. образ. журн. 2001. Т. 7. № 4. С. 98.
16. *Берт Н.А., Колесникова А.Л., Королев И.К. и др.* // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. Вып. 10. С. 1986.
17. *Дубровский В.Г.* Теория формирования эпитаксиальных наноструктур. М.: Физматлит, 2009. 364 с.
18. *Зайнабидинов С.З., Бобоев А.Й., Усмонов Ж.Н.* // Альтернативная энергетика и экология. 2019. № 10–12. С. 43.

Features of Surface Properties of Semiconductor Solid Solution $(\text{GaAs})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{ZnSe})_y$ with ZnSe Quantum Dots

S. Z. Zainabidinov^{1,*}, A. S. Saidov², A. Y. Boboev^{1,**}, J. N. Usmonov¹

¹Andijan State University Named after Z.M. Babur, Andijan, 170100 Uzbekistan

²Physical-Technical Institute SPA "Physics-Sun" of the Uz AS, Tashkent, 100084 Uzbekistan

*e-mail: prof_sirojiddin@mail.ru

**e-mail: aboboevscp@gmail.com

For the first time, $(\text{GaAs})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{ZnSe})_y$ films with ZnSe quantum dots were grown by liquid-phase epitaxy. The grown layers had a p -type conductivity with a carrier concentration of $5.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, mobility $\mu = 359 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, and a resistivity of $3 \Omega \cdot \text{cm}$. X-ray diffraction studies showed that the grown film was single-crystal, consisted of blocks with sizes of 52 nm, had an orientation (100) and sphalerite-type structure (type of ZnS). It was found that paired Ge atoms partially replaced GaAs molecules in defective regions of the matrix lattice and formed nanocrystals with sizes of 44 nm. It was established that zinc selenide molecules grew on the surface of the $\text{GaAs}_{1-x}\text{Ge}_x$ solid solution in the form of dome islands – quantum dots with sizes $R = 25\text{--}35$ nm, height $h = 7\text{--}12$ nm, and density $3.7 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$.

Keywords: substrate, epitaxy, film, X-ray diffraction, single crystal, sphalerite, lattice, nanoislands, quantum dot.