

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 6, 2020

Строение и фотохромные свойства новых спиропиранов индолинового ряда, содержащих свободные карбоксильные группы <i>И. В. Ожогин, А. В. Чернышев, В. В. Бутова, Б. С. Лукьянов, Е. А. Радченко, Е. Л. Муханов, А. В. Солдатов</i>	3
Кристаллы фенилен-оксазольного олигомера с центральным бензотиадиазольным фрагментом <i>В. А. Постников, А. А. Кулишов, М. С. Лясникова, В. В. Гребенев, М. С. Скоротецкий, О. В. Борщев, С. А. Пономаренко</i>	10
Радиационно-стимулированная трансформация спектров отражения пленок диазохинон-новолачного фоторезиста при имплантации ионов сурьмы <i>А. А. Харченко, Д. И. Бринкевич, В. С. Просолович, С. Д. Бринкевич, В. Б. Оджаев, Ю. Н. Янковский</i>	14
Проекционный объектив для станда ЭУФ-литографа <i>А. А. Егоров, М. В. Зорина, И. В. Мальшев, А. Е. Пестов, В. Н. Полковников, Н. Н. Салащенко, М. Н. Торопов, Н. Н. Цыбин, Н. И. Чхало</i>	19
Обнаружение отрицательного теплового расширения в кристалле релаксорного сегнетоэлектрика $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_6O_{12}$ методом рентгеноструктурного анализа <i>А. П. Дудка</i>	31
Предложение методики измерения поперечных размеров пучка релятивистских электронов с малым продольным размером <i>И. Е. Внуков, Ю. А. Гопонов, С. А. Лактионова, Р. А. Шатохин, К. Sumitani, Y. Takabayashi</i>	35
Когерентное рентгеновское излучение, генерируемое вблизи оси пучка релятивистских электронов в искусственной периодической структуре <i>С. В. Блажевич, Ю. А. Дрыгина, О. Ю. Шевчук, А. В. Носков</i>	43
Рентгенографическое и электронно-микроскопическое подтверждение существования фазы $MoCd_2$ в пленочных покрытиях системы молибден–кадмий <i>В. Н. Володин, Ю. Ж. Тулеушев, Е. А. Жаканбаев, К. В. Цай</i>	54
Износ тонких покрытий различной твердости зондовыми методами <i>В. А. Лапицкая, Т. А. Кузнецова, С. А. Чижик, Д. В. Соловей, Б. Вархолинский, А. Гилевич, С. М. Айзикович, Б. И. Митрин, Л. И. Кренин</i>	61
Влияние фокусировки зонда РЭМ на формирование изображений рельефных структур <i>Ю. А. Новиков</i>	68
Взаимодействие молекул воды с монослойной пленкой оксида алюминия – $Al_{2-x}O_{3-y}$ <i>Т. Т. Магкоев, Г. С. Григоркина, В. Б. Заалишвили, О. Г. Бурдзиева, Е. Н. Козырев, Г. Э. Туаев, К. Fukutani</i>	77
Исследование термической стабильности наноструктурных алюмоматричных композиционных материалов, модифицированных фуллереном C_{60} <i>И. А. Евдокимов, Р. Р. Хайруллин, С. В. Прокудин, Р. Х. Баграмов, В. В. Аксененков, С. А. Перфилов, А. А. Поздняков, А. С. Усеинов</i>	82
Структура поверхности стали У8 после обработки деформирующим резанием <i>О. М. Жигалина, А. Г. Дегтярева, Д. Н. Хмеленин, В. Н. Симонов</i>	88
Структурные превращения и трибологические эффекты в поверхностном слое аустенитной хромоникелевой стали, инициированные наноструктурированием и оксидированием <i>Л. Г. Коршунов, Н. Л. Черненко</i>	95
Разработка композиционных материалов для алмазного инструмента <i>Е. Н. Козырев, В. К. Кумыков, А. С. Кушхабиев, А. Р. Манукянц, Ю. Н. Касумов, В. А. Созаев</i>	102
Результаты исследования микростроения терригенных пород-коллекторов нефти и газа методами растровой электронной микроскопии <i>В. А. Кузьмин</i>	106

Contents

No. 6, 2020

Structure and Photochromic Properties of New Spiropyrans of Indoline Series Containing Free Carboxylic Groups <i>I. V. Ozhogin, A. V. Chernyshev, V. V. Butova, B. S. Lukyanov, E. A. Radchenko, E. L. Mukhanov, A. V. Soldatov</i>	3
Crystals of Phenylene-Oxazole Oligomer with a Central Benzothiadiazole Fragment <i>V. A. Postnikov, A. A. Kulishov, M. S. Lyasnikova, V. V. Grebenev, M. S. Skorotetcky, O. V. Borshchev, S. A. Ponomarenko</i>	10
Radiation Transformation of Diazoquinone-Novolac Photoresist Reflectance Spectra at Antimony Ions Implantation <i>A. A. Kharchanka, D. I. Brinkevich, V. S. Prosolovich, S. D. Brinkevich, V. B. Odzaev, Yu. N. Yankovski</i>	14
Projection Lens for EUV Lithograph <i>A. A. Egorov, M. V. Zorina, I. V. Malyshev, A. E. Pestov, V. N. Polkovnikov, N. N. Salashchenko, M. N. Toropov, N. N. Tsybin, N. I. Chkhalo</i>	19
Detection of Negative Thermal Expansion of the Single Crystal of Relaxor Ferroelectric $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_6\text{O}_{22}$ by X-ray Analysis <i>A. P. Dudka</i>	31
Suggestion of Measurement Methodic of Spatial Sizes Beam of Relativistic Electrons with Small Longitudinal Size <i>I. E. Vnukov, Y. A. Goponov, S. A. Laktionova, R. A. Shatokhin, K. Sumitani, Y. Takabayashi</i>	35
Coherent X-ray Radiation Generated in Direction Near the Relativistic Electron Beam Axis in an Artificial Periodic Structure <i>S. V. Blazhevich, Yu. A. Drygina, O. Yu. Shevchuk, A. V. Noskov</i>	43
X-ray and Electron Microscopic Confirmation of the Existence of the MoCd_2 Phase in Film Coatings of the Molybdenum and Cadmium System <i>V. N. Volodin, Y. Zh. Tuleushev, E. A. Zhakanbaev, K. V. Tcai</i>	54
The Wear of Thin Coatings of Different Hardness by Probe Methods <i>V. A. Lapitskaya, T. A. Kuznetsova, S. A. Chizhik, D. V. Solovei, B. Warcholinski, A. Gilewicz, S. M. Aizikovich, B. I. Mitrin, L. I. Krenev</i>	61
Influence of Focusing of a SEM Probe on Formation of Relief Structures Images <i>Yu. A. Novikov</i>	68
Interaction of Water Molecules with Aluminum Oxide Monolayer Film – $\text{Al}_{2-x}\text{O}_{3-y}$ <i>T. T. Magkoev, G. S. Grigorkina, V. B. Zaalishvili, O. G. Burdzjeva, E. N. Kozyrev, G. E. Tuae, K. Fukutani</i>	77
Study of Thermal Stability of Nanostructured Aluminum Matrix Composite Materials Modified with Fullerene C_{60} <i>I. A. Evdokimov, R. R. Khayrullin, S. V. Prokudin, R. H. Bagramov, V. V. Aksenkov, S. A. Perfilov, A. A. Pozdnyakov, A. S. Useinov</i>	82
Surface Structure of Steel U8 after Processing by Deforming Cutting <i>O. M. Zhigalina, A. G. Degtyareva, D. N. Khmelenin, V. N. Simonov</i>	88
The Structural Transformations and Tribological Effects in a Surface Layer of Austenitic Chrome-Nickel Steel Initiated by Nanostructuring and Oxidation <i>L. G. Korshunov, N. L. Chernenko</i>	95
The Development of Diamond-Metal Compositions with the Purpose of Efficiency Improvement of the Diamond Tool <i>E. N. Kozyrev, V. K. Kumykov, A. S. Kushhabiev, A. R. Manukyants, Y. N. Kasumov, V. A. Sozaev</i>	102
Results of Study of Microstructure of Terrigenous Rocks-Collectors of Oil and Gas by Scanning Electron Microscopy Methods <i>V. A. Kuzmin</i>	106

УДК 547.814:544.527.2

СТРОЕНИЕ И ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ СПИРОПИРАНОВ ИНДОЛИНОВОГО РЯДА, СОДЕРЖАЩИХ СВОБОДНЫЕ КАРБОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

© 2020 г. И. В. Ожогин^{а, *}, А. В. Чернышев^а, В. В. Бутова^б,

Б. С. Лукьянов^{а, с}, Е. А. Радченко^а, Е. Л. Муханов^а, А. В. Солдатов^б

^аНаучно-исследовательский институт физической и органической химии, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

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

^сДонской государственной технической университет, Ростов-на-Дону, 344007 Россия

*e-mail: iozhogin@sfedu.ru,

Поступила в редакцию 22.08.2019 г.

После доработки 03.09.2019 г.

Принята к публикации 03.09.2019 г.

По реакции циклоконденсации йодида 5-карбоксии-1,2,3,3-тетраметил-3*H*-индолия с соответствующими 2,4-дифенилфенолами были получены два новых фотохромных спиропирана, содержащих карбоксильные группы в гетареновой части молекулы и представляющих интерес в качестве модификаторов металлоорганических каркасов для придания им фотоуправляемых функций. Структура полученных соединений была подтверждена данными ИК-, ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹H и ¹³C (с использованием двумерных методик COSY ¹H–¹H, HSQC ¹H–¹³C, HMBC ¹H–¹³C и HMBC ¹H–¹⁵N), химический состав определен методом элементного анализа. Были измерены дифрактограммы порошкообразных образцов соединений, с помощью которых были установлены группы симметрии и параметры элементарных ячеек. Фотохимические исследования выявили фотохромные свойства соединений при комнатной температуре, а измерение констант скоростей термического обесцвечивания k_{BA} мероцианиновых форм при разных температурах позволило рассчитать энергию активации данных процессов.

Ключевые слова: спиропираны, фотохромизм, металлоорганические каркасы, гетероциклы, мероцианины.

DOI: 10.31857/S1028096020060163

ВВЕДЕНИЕ

Спиропираны представляют собой один из наиболее перспективных классов органических фотохромных соединений. Благодаря высокой светочувствительности, отклику на целый ряд внешних воздействий и широким возможностям структурной модификации спиропираны привлекают постоянное внимание исследователей как легко настраиваемые молекулярные переключатели для использования в таких областях, как молекулярная электроника, хемосенсорика, биовизуализация, фотофармакология и так далее [1–6].

Модификация молекул спиропиранов реакционноспособными заместителями позволяет включать их в структуру различных материалов, что приводит к изменению свойств материалов под действием света, pH, ионов металлов и даже механической силы. Благодаря своей высокой реак-

ционной способности спиропираны, содержащие карбоксии- и/или формильные группы, могут быть легко модифицированы [7–9]. Они часто придают соединениям дополнительные полезные свойства, такие как фотохромизм в твердой фазе [10], pH-зависимая флуоресценция для биовизуализации [11], способность к хромогенному детектированию ионов металлов и других химических объектов [12–14]. На основе карбоксимещенных спиропиранов была создана система доставки лекарств, чувствительная к свету и ионам металлов [15].

Одно из крайне интересных и быстро развивающихся направлений в области создания интеллектуальных материалов основано на включении фотохромных соединений в структуру металлоорганических каркасов, что дает возможность управлять их свойствами под действием света. Известны примеры инкорпорации молекул спи-

ропиранов в поры металлоорганических каркасов [16, 17], однако более продуктивным методом представляется постсинтетическая модификация металлоорганических каркасов, основанная на замене части молекул линкера в структурах типа UiO-66 молекулами спиропиранов или его прекурсора, содержащего карбоксильные группы [18]. С помощью такой модификации становится возможным управлять сорбционными, люминесцентными и другими свойствами гибридного материала под действием света.

Целями настоящей работы были синтез и исследование структуры и фотохромных свойств новых спиропиранов индолиновой серии, содержащих карбоксильные группы в гетареновом фрагменте и электроноакцепторный формильный заместитель в положении 6' 2*H*-хромоновой части молекулы. Наличие такого набора заместителей позволяет ожидать выраженной фотохромной ак-

тивности спиропиранов, а также возможности дальнейшего связывания молекул с циркониевыми кластерами металлоорганических каркасов типа UiO-66.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целевые спиропираны 5-карбокситетраметил-6'-формилспиро[индолин-2,2'-2*H*-хромен] (**1a**) и 5-карбокситетраметил-6'-метокситетраметил-6'-формилспиро[индолин-2,2'-2*H*-хромен] (**1b**) (схема 1) были получены по реакции циклоконденсации йодида 5-карбокситетраметил-3*H*-индолия (**2**) с соответствующими 2,4-диформилфенолами (**3**) при кипячении в этиловом спирте в присутствии органического основания — триэтиламина. Необходимая чистота продуктов была достигнута методами перекристаллизации и колоночной хроматографии.

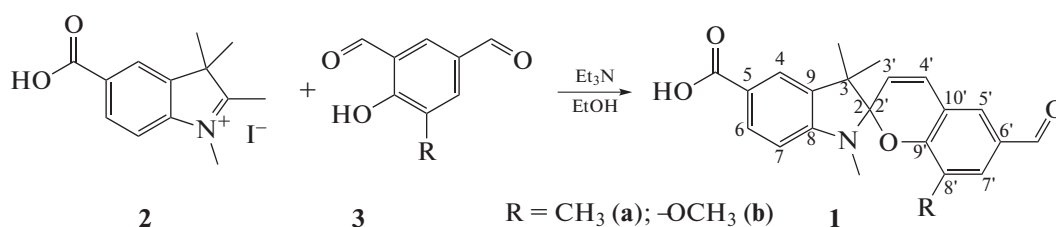


Схема 1. Синтез целевых спиропиранов.

При синтезе спиропиранов **1a** и **1b** 690 мг (2 ммоль) соединения **2** добавляли к кипящему раствору в 10 мл этанола альдегида **3** массой 328 мг (2 ммоль) (в случае соединения **1a**) и 360 мг (2 ммоль) (в случае соединения **1b**). Затем добавляли по каплям 0.6 мл триэтиламина. Смесь кипятили в течение 2 ч. После охлаждали до комнатной температуры и вливали в раствор HCl концентрацией 1 М. Образовавшийся осадок отфильтровывали и высушивали. Продукт перекристаллизовали из MeOH, после чего хроматографировали на силикагеле (элюент — хлороформ/MeOH в соотношении 95 : 5). В случае соединения **1a** выход составил 35.8%, $T_{пл} = 252^\circ\text{C}$, в случае соединения **1b** выход 73.8%, $T_{пл} = 240^\circ\text{C}$.

Структура полученных соединений была подтверждена данными ИК-, ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C (с использованием двумерных методик COSY ^1H - ^1H , HSQC ^1H - ^{13}C , HMBC ^1H - ^{13}C и HMBC ^1H - ^{15}N), состав — методом элементного анализа. Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker AVANCE-600 (600 МГц) в импульсном фурье-режиме. Положение линий спектра определяли по δ -шкале. Отнесение сигналов проведено относительно остаточных сигналов

протонов дейтерорастворителя DMSO- d_6 (химический сдвиг $\delta = 2.50$ м.д.).

ИК-спектры измеряли на спектрометре Bruker Vertex 70 в геометрии ATR (Attenuated Total Reflectance) с использованием MCT-детектора и приставки Bruker Platinum ATR в диапазоне от 5000 до 30 cm^{-1} с разрешением 1 cm^{-1} , проводили 64 сканирования. Образец сравнения — воздух.

Электронные спектры поглощения растворов соединений до и после облучения зарегистрированы на спектрофотометре Agilent 8453. В качестве источника фотоактивного УФ-излучения использована ртутная лампа ДРШ-250 со светофильтром, выделяющим линию ртутного спектра 365 нм.

Дифрактограммы были измерены на порошковом дифрактометре Bruker D2 PHASER ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5417 \text{ \AA}$) с шагом 0.02° . Анализ профилей отражений выполняли с использованием программного обеспечения Jana2006 [19]. Элементный состав определен методом органического элементного микроанализа [20]. Температуры плавления измерены с помощью прибора Фишера—Джонса, Fisher Scientific.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура соединений

ИК-спектр соединения **1a** включал полосы при: 1688, 1667 см^{-1} (колебания связей $\text{C}=\text{O}$), 1609, 1592 см^{-1} (связи $\text{C}=\text{C}$), 1250 см^{-1} (связи $\text{C}-\text{N}$), 928 см^{-1} (связи $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$). ИК-спектр соединения **1b** состоял из полос: 1667 см^{-1} (колебания связей $\text{C}=\text{O}$), 1603, 1595 см^{-1} (связи $\text{C}=\text{C}$), 1251 см^{-1} (связи $\text{C}-\text{N}$), 973, 927 см^{-1} (связи $\text{C}_{\text{спиро}}-\text{O}$).

Для соединения **1a** спектр ЯМР ^1H : химический сдвиг $\delta = 1.13$ м.д. (синглет, интегральная интенсивность 3H , протоны $3-\text{CH}_3$ -группы¹), 1.23 м.д. (синглет, 3H , $3-\text{CH}_3$), 1.94 м.д. (синглет, 3H , $8-\text{CH}_3$), 2.72 м.д. (синглет, 3H , $\text{N}-\text{CH}_3$), 5.90 м.д. (дублет, константа спин-спинового взаимодействия $J = 10.3$ Гц, 1H , $3'-\text{H}$), 6.68 м.д. (дублет, 8.2 Гц, 1H , $7-\text{H}$), 7.17° м.д. (дублет, 10.3 Гц, 1H , $4'-\text{H}$), 7.59 м.д. (синглет, 1H , $7'-\text{H}$), 7.65 м.д. (дублет, 1.7 Гц, 1H , $5'-\text{H}$), 7.67 м.д. (дублет, 1.4 Гц, 1H , $4-\text{H}$), 7.80 м.д. (дублет дублетов, 8.2, 1.5 Гц, 1H , $6-\text{H}$), 9.78 м.д. (синглет, 1H , $6'-\text{CHO}$), 12.36 м.д. (синглет, 1H , COOH). Спектр ЯМР ^{13}C : химический сдвиг $\delta = 14.61$ м.д. ($8'-\text{CH}_3$), 19.61 м.д. ($3-\text{CH}_3$), 25.36 м.д. ($3-\text{CH}_3$), 28.27 м.д. ($\text{N}-\text{CH}_3$), 51.01 м.д. ($\text{C}-3$), 105.12 м.д. ($\text{C}_{\text{спиро}}$), 106.10 м.д. ($\text{C}-7$), 118.13 м.д. ($\text{C}-10'$), 119.37 м.д. ($\text{C}-3'$), 121.35 м.д. ($\text{C}-5$), 122.78 м.д. ($\text{C}-4$), 124.25 м.д. ($\text{C}-8'$), 126.78 м.д. ($\text{C}-5'$), 128.97 м.д. ($\text{C}-6'$), 129.08 м.д. ($\text{C}-4'$), 130.72 м.д. ($\text{C}-6$), 132.36 м.д. ($\text{C}-7'$), 136.07 м.д. ($\text{C}-9$), 151.26 м.д. ($\text{C}-8$), 156.18 м.д. ($\text{C}-9'$), 167.37 м.д. ($5-\text{COOH}$), 191.05 м.д. ($6'-\text{CHO}$). Концентрация химических элементов: $\text{C} - 72.7$, $\text{H} - 5.8$, $\text{N} - 3.9$ мас. %. Химическая формула $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Вычисленные значения составили 72.3, 6.0 и 3.6 мас. % соответственно.

Для соединения **1b** спектр ЯМР ^1H : химический сдвиг $\delta = 1.14$ м.д. (синглет, 3H , $3-\text{CH}_3$), 1.25 м.д. (синглет, 3H , $3-\text{CH}_3$), 2.77 м.д. (синглет, 3H , $\text{N}-\text{CH}_3$), 3.73 м.д. (синглет, 3H , $8'-\text{OCH}_3$), 5.89 м.д. (дублет, константа спин-спинового взаимодействия $J = 10.3$ Гц, 1H , $3'-\text{H}$), 6.65 м.д. (дублет, 8.2 Гц, 1H , $7-\text{H}$), 7.13 м.д. (дублет, 10.3 Гц, 1H , $4'-\text{H}$), 7.36 м.д. (дублет, 1.8 Гц, 1H , $7'-\text{H}$), 7.44 м.д. (дублет, 1.8 Гц, 1H , $5'-\text{H}$), 7.65 м.д. (дублет, 1.7 Гц, 1H , $4-\text{H}$), 7.81 м.д. (дублет дублетов, 8.2 Гц, 1.7, 1H , $6-\text{H}$), 9.81 м.д. (синглет, 1H , $6'-\text{CHO}$), 12.03 м.д. (синглет, 1H , COOH). Спектр ЯМР ^{13}C : химический сдвиг $\delta = 19.35$ м.д. ($3-\text{CH}_3$), 25.46 м.д. ($3-\text{CH}_3$), 28.25 м.д. ($\text{N}-\text{CH}_3$), 51.35 м.д. ($\text{C}-3$), 55.62 м.д. ($8'-\text{OCH}_3$), 105.28 м.д. ($\text{C}_{\text{спиро}}$), 105.98 м.д. ($\text{C}-7$), 111.79 м.д. ($\text{C}-7'$), 118.93 м.д. ($\text{C}-10'$), 119.86 м.д.

¹ Здесь и далее в скобках указывается мультиплетность сигнала, его интегральная интенсивность, константа спин-спинового взаимодействия J в Гц и отнесение сигнала к соответствующим протонам согласно нумерации положений молекулы, указанной на схеме 1.

($\text{C}-3'$), 121.23 м.д. ($\text{C}-5$), 122.64 м.д. ($\text{C}-5'$), 122.89 м.д. ($\text{C}-4$), 128.90 м.д. ($\text{C}-4'$), 129.04, 130.71 м.д. ($\text{C}-6$), 135.93 м.д. ($\text{C}-9$), 147.14 м.д. ($\text{C}-8'$), 147.85 м.д., ($\text{C}-9'$), 151.23 м.д. ($\text{C}-8$), 167.33 м.д. ($5-\text{COOH}$), 190.98 м.д. ($6'-\text{CHO}$). Концентрация химических элементов: $\text{C} - 69.6$, $\text{H} - 5.6$, $\text{N} - 3.7$ мас. %. Химическая формула $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Вычисленные значения составили 69.3, 5.7 и 3.5 мас. % соответственно.

В спектрах ЯМР на ядрах ^1H полученных соединений положение сигналов, их интегральные интенсивности и константы спин-спинового взаимодействия полностью соответствуют представленным структурам. Так, в области алифатических протонов неэквивалентные синглетные сигналы метильных групп в положении 3 проявлялись в диапазонах 1.13–1.14 и 1.22–1.26 м.д., что говорит о магнитной неэквивалентности данных групп и подтверждает спироциклическое строение молекулы. Сигналы групп $\text{N}-\text{CH}_3$ в соединениях **1a** и **1b** наблюдались при 2.72 и 2.77 м.д. соответственно. В случае соединения **1b** сигнал метоксильной группы, находящейся в положении $8'$ бензопирановой части молекулы, наблюдался при 3.73 м.д., а соответствующий синглетный сигнал метильного заместителя соединения **1a** проявлялся при 1.94 м.д. В ароматической области сигналы протонов $3'$ и $4'$ соединений детектировались в виде дублетов в области 5.90 и 7.15 м.д. соответственно с характеристической константой спин-спинового взаимодействия 10.3 Гц, что говорит об их *цис*-расположении и подтверждает спироциклическую структуру спиропирана. Сигналы протонов формильных групп соединений наблюдались в районе 9.80 м.д. Сигналы карбоксильных групп проявлялись в виде уширенных синглетов при 12.36 и 12.03 м.д. соответственно.

В спектрах ЯМР на ядрах ^{13}C обоих соединений количество сигналов равно 22, что соответствует количеству атомов углерода в молекулах. Характерные сигналы спироциклических атомов углерода были зарегистрированы в районе 105.1–105.3 м.д. и коррелировали в спектре НМВС $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ с сигналами протонов гемм-метильных групп, а также протонов $3'$ и $4'$. Сигналы атомов углерода формильных и карбоксильных групп проявлялись около 191 и 167 м.д. соответственно.

С целью корректного отнесения всех сигналов одномерных спектров к атомам водорода и углерода молекулы спиропиранов **1a**, **1b** были исследованы с помощью набора двумерных методик ЯМР, а именно COSY $^1\text{H}-^1\text{H}$, HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$, НМВС $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ и НМВС $^1\text{H}-^{15}\text{N}$. Стоит отметить, что в спектрах НМВС $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ сигналы атомов азота соединений **1a** и **1b** проявляются при 98.8 и 97.8 м.д., соответственно, и коррелируют с сигналами протонов групп $\text{N}-\text{CH}_3$, а также протонов,

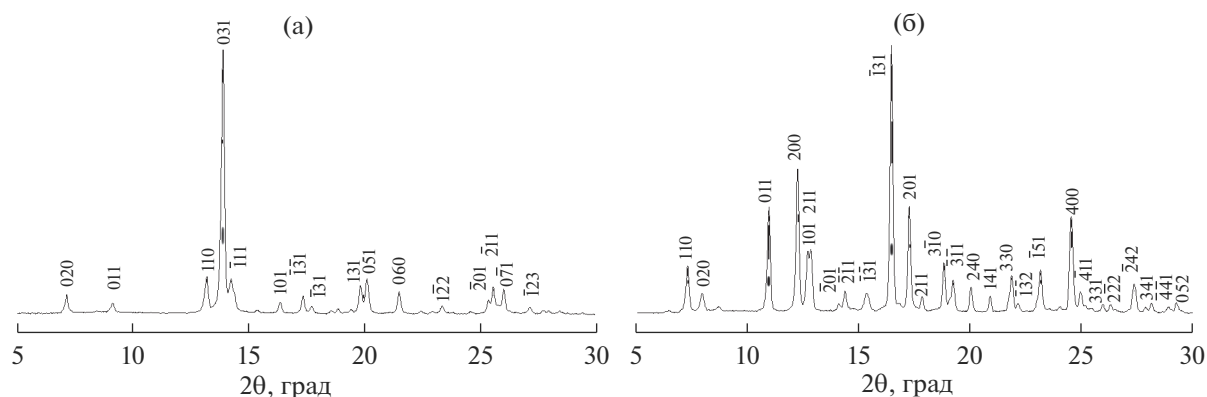


Рис. 1. Диффрактограммы порошкообразных образцов соединений **1a** и **1b**.

находящихся в положениях $3'$ и 7 , что также подтверждает представленные структуры.

Несмотря на то, что многочисленные попытки выращивания монокристаллов спиропиранов для проведения рентгеноструктурного анализа не увенчались успехом, были измерены диффрактограммы порошковых образцов соединений (рис. 1), с помощью которых были установлены некоторые структурные параметры. Данные проиндексированы в триклинной ячейке, проведен профильный анализ, определены параметры элементарной ячейки (табл. 1). Следует отметить, что низкая симметрия типична для подобных соединений [21–25].

Исследование фотохромных свойств

Спектральные и кинетические свойства новых спиропиранов **1a**, **1b** были исследованы в ацетонитриле. В данном растворителе соединения находятся полностью в спироциклической форме (схема 2, SP). Она характеризуется интенсивной длинноволновой полосой поглощения с максимумом при 301–303 нм (коэффициент молярной экстинкции $\epsilon = 29\,400\text{--}36\,500 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и слабовыраженным плечом при 330–338 нм (табл. 2). Заместители в бензопирановой части молекулы ($-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$) практически не влияют на положение и интенсивность длинноволновой полосы.

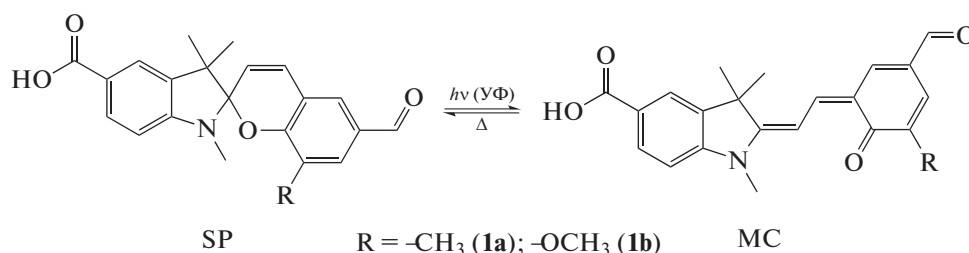


Схема 2. Схема фотоизомеризации целевых спиропиранов.

Таблица 1. Результаты профильного анализа образцов спиропиранов **1a** и **1b**

Соединение		1a	1b
Группа симметрии		<i>P</i>	<i>P1</i>
Параметры элементарной ячейки	<i>a</i> , Å	7.093(1)	14.7899(5)
	<i>b</i> , Å	24.794(3)	22.289(1)
	<i>c</i> , Å	10.917(2)	9.1468(5)
	α , град	93.074(8)	94.215(2)
	β , град	100.259(9)	101.984(3)
	γ , град	89.960(10)	88.700(3)
Факторы расхожимости	R_p	0.1437	0.1067
	R_{wp}	0.1907	0.1514
	χ^2	1.96	1.47

Таблица 2. Спектральные и кинетические свойства спиропиранов **1a** и **1b** в ацетонитриле

	Спироциклическая форма (SP)	Мероцианиновая форма (MC)			
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$, нм (ϵ , $10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$, нм	τ_{MC} , с (293 К)	k_{BA} , 10^{-2} с^{-1} (293 К)	E_a , кДж $\cdot \text{моль}^{-1}$
1a	255 (27.5) 303 (29.4) 330 (6.45), плечо	582	21.4	4.67	80.5
1b	230 (35.6) 273 (32.7) 301 (36.5) 338 (8.26), плечо	581	19.0	5.05	78.0

Облучение растворов спиропиранов **1a**, **1b** УФ-светом с $\lambda = 313$ нм при $T = 293$ К вызывает их окрашивание, связанное с протеканием фотохромной реакции раскрытия пиранового цикла и образованием мероцианиновой формы (схема 2, MC). В спектрах поглощения появляется полоса, соответствующая MC-форме, с максимумом при 581–582 нм (рис. 2). В отсутствие облучения происходит спонтанное обесцвечивание растворов, обусловленное протеканием термической реакции рециклизации мероцианиновой формы в исходную спироциклическую (рис. 3). Наблюдаемый релаксационный процесс, называемый темновой реакцией, является реакцией первого порядка и может быть описан экспоненциальной функцией:

$$D = D_{\infty} + D_0 \exp(-k_{\text{BA}}t),$$

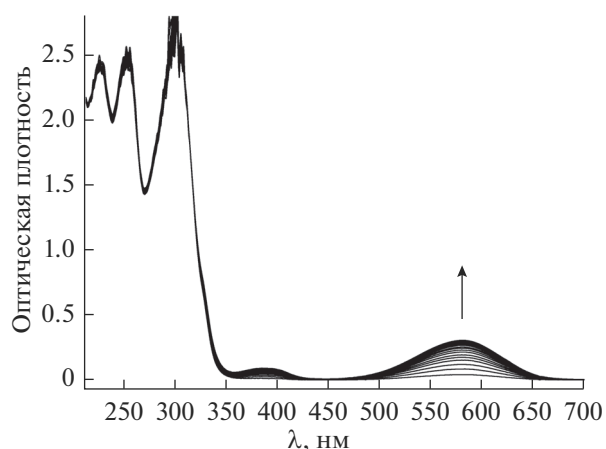
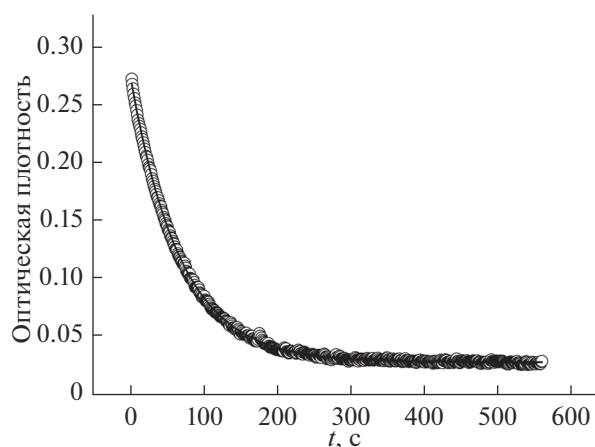
где D – текущее значение оптической плотности, D_{∞} – равновесное значение оптической плотности в отсутствие облучения, D_0 – максимальное значение оптической плотности, t – время [с], k_{BA} – константа скорости обратной термической реакции замыкания бензопиранового цикла. Спектральные свойства мероцианиновых форм, значения констант скорости k_{BA} , а также времени жизни мероцианиновой формы $\tau_{\text{MC}} = 1/k_{\text{BA}}$ для исследуемых соединений приведены в табл. 2. Как и в случае спироциклических форм, заместители в положении 8' 2H-хроменовой фрагмента практически не влияют на положение максимума в спектре мероцианиновой формы.

Понижение температуры приводит к замедлению темнового процесса, при этом сохраняется экспоненциальный характер релаксационной кинетики. Наблюдаемая зависимость констант скоростей термического обесцвечивания k_{BA} от температуры подчиняется закону Аррениуса (рис. 4):

$$\ln k_{\text{MC-SP}} = -\frac{E_a}{R T} + \ln A.$$

Это позволяет вычислить энергию активации термической реакции рециклизации (табл. 2). Как видно из полученных данных, снижение электро-

нодонорных свойств заместителя в положении 8' 2H-хроменовой части молекулы при переходе от **1b** к **1a** приводит к повышению энергии актива-

**Рис. 2.** Спектры поглощения спиропирана **1a** в ацетонитриле в процессе облучения УФ-светом с $\lambda = 313$ нм.**Рис. 3.** Зависимость оптической плотности при максимуме поглощения ($\lambda = 582$ нм) мероцианиновой формы спиропирана **1a** от времени термической релаксации: точки – эксперимент; сплошная линия – аппроксимация экспоненциальной функцией.

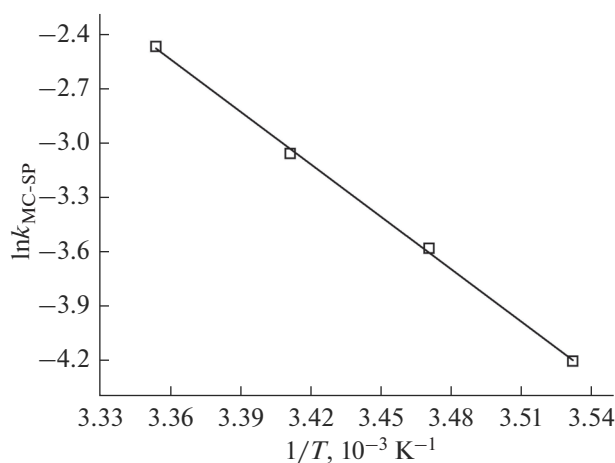


Рис. 4. Зависимость $\ln k_{BA}$ от обратной температуры для термической реакции рециклизации мероцианина **1a**: точки – экспериментальные данные; линия – результат аппроксимации линейной функцией.

ции и росту кинетической стабильности мероцианиновой формы.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе были синтезированы новые фотохромные спиропираны индолинового ряда, содержащие карбоксильную группу в гетероциклической части и формильную – в 2*H*-хроменовом фрагменте. Наличие такого набора заместителей делает их перспективными кандидатами для введения в структуру металлоорганического каркаса и наделения их фотоуправляемыми свойствами. Строение полученных спиропиранов было установлено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C (с использованием различных двумерных методик), химический состав определен методом элементного анализа. Измерение дифрактограмм порошкообразных образцов соединений помогло выяснить, что кристаллические решетки спиропиранов **1a** и **1b** имеют триклинную симметрию, а также установить параметры их элементарных ячеек. Спектрально-кинетические исследования выявили фотохромную активность соединений при комнатной температуре. Времена жизни мероцианиновых форм спиропиранов были найдены в диапазоне 19.0–21.4 с, а рассчитанные значения энергии активации реакции термической рециклизации составили 78.0–80.5 кДж/моль, что подтверждает их перспективность для использования в качестве фотомодуляторов свойств различных интеллектуальных материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-29-04053).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минкин В.И. // Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 1.
2. Klajn R. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 148.
3. Wang L., Li Q. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 1044. <https://doi.org/10.1039/c7cs00630f>
4. Pianowski Z.L. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. P. 5128. <https://doi.org/10.1002/chem.201805814>
5. Paramonov S.V., Lokshin V., Fedorova O.A. // J. Photochem. Photobiol. C. 2011. V. 12. P. 209. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.09.001>
6. Lerch M.M., Hansen M.J., van Dam G.M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 10978. <https://doi.org/10.1002/anie.201601931>
7. Лантев А.В., Лукин А.Ю., Беликов Н.Е. и др. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2014. Т. 9. С. 2026.
8. Tomasulo M., Kaanumal S.L., Sortino S., Raymo F.M. // J. Org. Chem. 2007. V. 72. P. 595. <https://doi.org/10.1021/jo062004d>
9. Pugachev A.D., Lukyanova M.B., Lukyanov B.S. et al. // J. Mol. Struct. 2019. V. 1178. P. 590. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.10.062>
10. Сафоклов Б.Б., Лукьянов Б.С., Буланов А.О. и др. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2002. Т. 3. С. 431.
11. Wan S., Zheng Y., Shen J. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. P. 19515. <https://doi.org/10.1021/am506641t>
12. Yu G., Cao Y., Liu H. et al. // Sensors and Actuators. B. 2017. V. 245. P. 803. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.020>
13. Stubing D.B., Heng S., Abell A.D. // Org. Biomol. Chem. 2016. V. 14. P. 3752. <https://doi.org/10.1039/C6OB00468G>
14. Heng S., Zhang X., Pei J. et al. // Biosensors. 2017. V. 7. P. 36. <https://doi.org/10.3390/bios7030036>
15. Heng S., Zhang X., Pei J. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. P. 854. <https://doi.org/10.1002/chem.201804816>
16. Zhang F., Zou X., Feng W. et al. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 25019. <https://doi.org/10.1039/C2JM34618D>
17. Schwartz H.A., Olthof S., Schaniel D. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 13100. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01908>
18. Healey K., Liang W., Southon P.D. et al. // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 10816. <https://doi.org/10.1039/C6TA04160D>
19. Peřiček V., Dušek M., Palatinus L. // Z. Kristallog. 2014. V. 229. № 5. P. 345. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
20. Гельман Н.Э., Терентьева Е.А., Шанина Т.М., Кунаренко Л.М. Методы количественного органического элементного анализа. М.: Химия, 1987. 296 с.
21. Lin C.H., Chen J.R., Yang D.Y. // J. Comb. Chem. 2010. V. 12. P. 119. <https://doi.org/10.1021/cc900127g>

22. *Eilmes A.* // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. P. 2629. <https://doi.org/10.1021/jp3117209>
23. *Kundu P.K., Lerner A., Kučanda K. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 11276. <https://doi.org/10.1021/ja505948q>
24. *Seiler V.K., Callebaut K., Robeyns K. et al.* // CrystEng-Comm. 2018. V. 20. P. 3318. <https://doi.org/10.1039/C8CE00291F>
25. *Ozhogin I.V., Tkachev V.V., Lukyanov B.S. et al.* // J. Mol. Struct. 2018. V. 1161. P. 18. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.02.027>

Structure and Photochromic Properties of New Spiropyranes of Indoline Series Containing Free Carboxylic Groups

I. V. Ozhogin^{1, *}, A. V. Chernyshev¹, V. V. Butova²,
B. S. Lukyanov^{1, 3}, E. A. Radchenko¹, E. L. Mukhanov¹, A. V. Soldatov²

¹Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

²The Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

³Don State Technical University, Rostov-on-Don, 344000 Russia

*e-mail: iozhogin@sfedu.ru,

Two new photochromic spiropyranes containing carboxylic groups in the heterorane moiety of the molecule, which are of interest as modulators of organometallic frameworks to give them photo-controlled functions, were synthesized by the cyclocondensation reaction of 5-carboxy-1,2,3,3-tetramethyl-3*H*-indolium iodide with the corresponding 2,4-difomylphenols. The structure of the obtained compounds was confirmed by the IR, NMR spectroscopy on ¹H and ¹³C nuclei (using two-dimensional techniques COSY ¹H–¹H, HSQC ¹H–¹³C, HMBC ¹H–¹³C and HMBC ¹H–¹⁵N), the chemical composition was determined by elemental analysis. The diffractograms of powder samples of the compounds were measured, the symmetry groups and the unit cell parameters were established. Photochemical studies revealed photochromic properties of the compounds at room temperature, and the measurement of the thermal bleaching rate constants k_{BA} of merocyanine forms at different temperatures made it possible to calculate the activation energies of these processes.

Keywords: spiropyranes, photochromism, metal-organic frameworks, heterocycles, merocyanines.

УДК 536.6:539.2:544.015.4:544.2:54-14/-16:544.351-145.83:548.3/5:548.33/73

КРИСТАЛЛЫ ФЕНИЛЕН-ОКСАЗОЛЬНОГО ОЛИГОМЕРА С ЦЕНТРАЛЬНЫМ БЕНЗОТИАДИАЗОЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ

© 2020 г. В. А. Постников^{а, *}, А. А. Кулишов^{а, **}, М. С. Ляникова^а,
В. В. Гребенев^а, М. С. Скоротецкий^б, О. В. Борщев^б, С. А. Пономаренко^б

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

^бИнститут синтетических полимерных материалов РАН, Москва, 117393 Россия

*e-mail: postva@yandex.ru

**e-mail: adakyla1255@gmail.com

Поступила в редакцию 14.11.2019 г.

После доработки 25.12.2019 г.

Принята к публикации 27.12.2019 г.

Представлены результаты исследований роста из растворов органических кристаллов нового π -сопряженного линейного олигомера $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$, состоящего из бензотиадиазольного (BTD), фенильных (Ph) и оксазольных (O) фрагментов и *n*-гексильных концевых заместителей. Хорошо растворимые при 20°C в *n*-гексане (1.7 г/л) и ацетоне (1.9 г/л) кристаллы $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$ формируются в виде тонких пленок или пластинок длиной до 8 мм и толщиной около 10 мкм на межфазной границе жидкость–воздух в течение пяти суток. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлен полиморфизм и определены параметры плавления нового соединения. Методом рентгеновской дифракции проанализирована структура монокристаллической пленки. Установлено, что кристаллическая структура $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$ сформирована из плотноупакованных слоев толщиной $d_{001} = 2.39$ нм в ориентации (001).

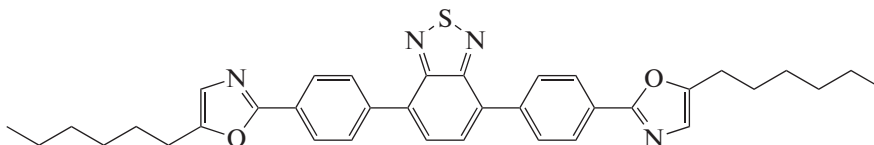
Ключевые слова: линейный π -сопряженный олигомер, рост кристаллов, раствор, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеноструктурный анализ.

DOI: 10.31857/S1028096020060187

ВВЕДЕНИЕ

Линейные π -сопряженные олигомеры представляют большой интерес для органической оптоэлектроники, поскольку на их основе можно сформировать качественные монокристаллические структуры с помощью различных ростовых методик [1–5]. Олигомеры, содержащие в структуре сопряженного ядра центральный бензотиадиазольный фрагмент, принадлежат новому и малоизученному семейству органических полупроводников, характеризующихся большим сечением поглощения, малой шириной запрещенной зоны и высоким внешним квантовым выходом фотолюминесценции [6]. Недавно были представлены результаты исследований роста, структуры и

люминесцентных свойств кристаллов тиофен-фениленового олигомера с центральным бензотиадиазольным фрагментом [7]. В [8] был изучен рост из растворов кристаллов линейных олигомеров с единым сопряженным ядром, состоящим из групп фенила (Ph), оксазола (O) и бензотиадиазола (BTD), и с различными концевыми заместителями. В настоящей работе исследован рост из раствора кристаллов нового фенил-оксазольного олигомера с центральным бензотиадиазольным фрагментом в структуре сопряженного ядра и с концевыми *n*-гексильными заместителями (Hex): 4,7-бис[4-(5-гексил-1,3-оксазол-2-ил)фенил]-2,1,3-бензотиадиазол ($(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$):



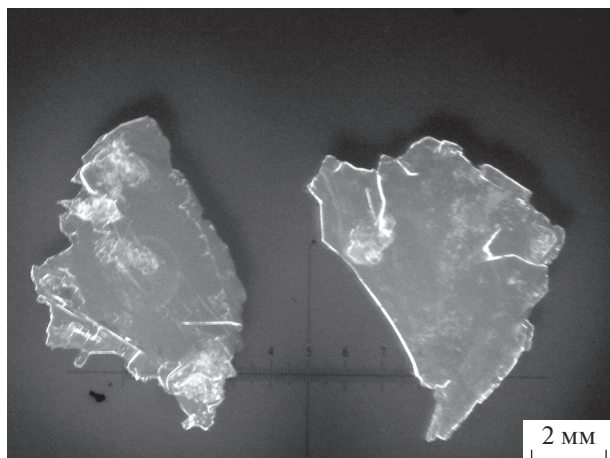


Рис. 1. Кристаллы $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$ под ультрафиолетовым светом.

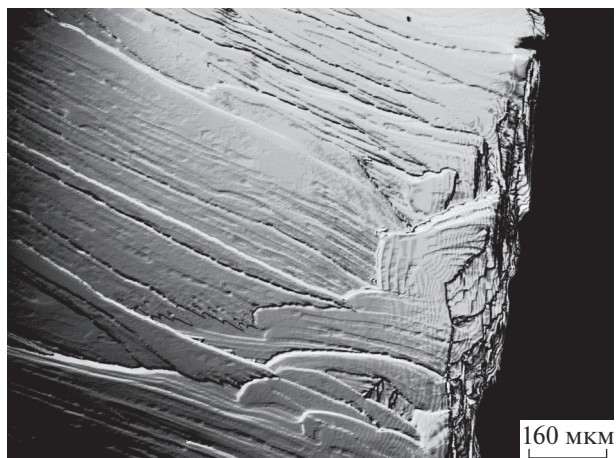


Рис. 2. Конфокальное микроизображение краевого участка поверхности кристалла $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$.

Данное вещество является изомером ранее исследованного олигомера $(\text{Hex-Ph-O})_2\text{-BTD}$ [8], отличающееся от последнего взаимным расположением групп фенила и оксазола относительно центрального бензотиадиазольного фрагмента. Наличие концевых *n*-гексильных групп в структуре молекулы $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$ значительно повышает растворимость, что способствует улучшению характеристик роста кристаллов из растворов [9–12].

ЭКСПЕРИМЕНТ, РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растворимость и рост кристаллов

Для проведения экспериментов по росту кристаллов предварительно была определена растворимость олигомера в *n*-гексане (ОСЧ) и ацетоне (ОСЧ) путем взвешивания сухого кристаллического осадка после полного выпаривания насыщенного раствора на аналитических весах AUW-220D (Shimadzu) (I класс точности по ГОСТ 24104). Растворимость вещества при 20°C в ацетоне оказалась несколько выше, чем в *n*-гексане: соответственно, 1.9 и 1.7 г/л.

Кристаллы $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$ были выращены из раствора ацетона в условиях медленного изотермического испарения растворителя при 20°C. Раствор вещества с начальной концентрацией 1.3 г/л подготавливали в стеклянном флаконе объемом 20 мл с помощью ультразвуковой ванны ПСБ-2835-05 до полного исчезновения осадка. После охлаждения до комнатной температуры раствор фильтровали с использованием одноразового политетрафторэтиленового фильтра с порами диаметром 0.45 мкм и заливали в чистый

стеклянный флакон объемом 20 мл. Горлышко флакона плотно закрывали пищевой фольгой, в которой для медленного испарения проделывали небольшое отверстие ($d \sim 1$ мм), после чего раствор далее выдерживали в термостате. Крупные пластинчатые кристаллы длиной до 8 мм (рис. 1) были выращены в течение пяти суток. Кристаллические пленки плавали на поверхности жидкости, а при встряхивании флакона оседали на дно. Морфология кристаллов и их толщина была исследована с помощью конфокального микроскопа Olympus LEXT OLS 3100. Толщина крупных кристаллических пленок $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$ составляла около 13 мкм. Поверхность кристаллов неоднородная, имеет множество наростов, трещин и макроступеней роста, которые формируют общую текстурную картину (рис. 2).

Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ

Тепловые свойства кристаллов $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$ исследовали в диапазоне температур 20–150°C методом синхронного термического анализа. Одновременно измеряли тепловой поток методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и потерю массы методом термогравиметрического анализа на термоаналитическом комплексе STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH). Эксперименты проводили на образцах поликристаллических порошков в потоке сухого азота при скорости нагревания и охлаждения 2 град/мин. На рис. 3 приведены кривые ДСК исследуемого вещества. Перед плавлением при $T_{\text{tr}} = 81^\circ\text{C}$ стабильно появляется эндотермический пик, соответствующий полиморфному превращению с тепловым эффектом $\Delta H_{\text{tr}} = 11.0$ Дж/г. На правом

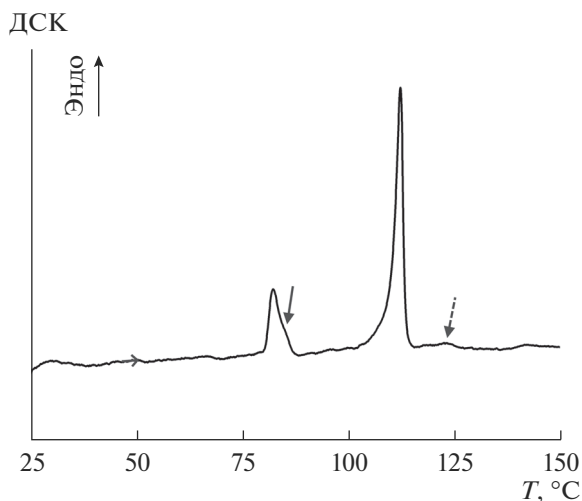


Рис. 3. Кривая ДСК кристаллов $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$.

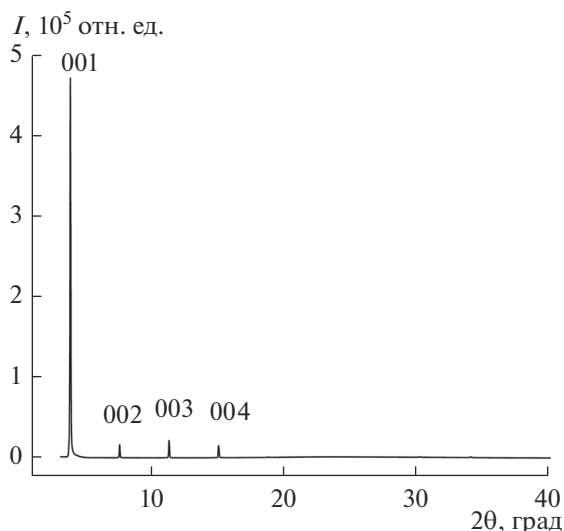


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма монокристаллической пластинки $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$.

склоне пика наблюдается особенность в виде перегиба (отмечена сплошной стрелкой), что может соответствовать второму полиморфному переходу, пик которого не разрешается при данной скорости нагрева. Наибольший пик при $T_m = 110.8^\circ\text{C}$ соответствует плавлению вещества с теплотой $\Delta H_m = 40.5$ Дж/г. После плавления при $T_1 = 121.0^\circ\text{C}$ едва определяется маленький пик (отмечен пунктирной стрелкой), который, вероятно, характеризует мезоморфный фазовый переход в расплаве с оценочным значением удельной энтальпии $\Delta H_1 \approx 0.75$ Дж/г. Потеря массы исследуемого вещества на испарение в диапазоне температур термоциклирования менее 1%.

Рентгеновская дифрактометрия

Структурный анализ монокристаллической пластины $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$ был проведен на порошковом рентгеновском дифрактометре Mini-flex 600 (Rigaku, Япония). Излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54178$ Å. Скорость записи 2 град/мин. Дифрактограмма монокристалла приведена на рис. 4. Она представляет собой набор узких пиков, положение которых кратно углам $2\theta \approx 3.73^\circ$, соответствующим отражению от плоскостей (00l). Основываясь на представлениях об упаковке молекул линейных олигомеров в кристаллах [4, 5, 7, 11, 13], можно заключить, что кристаллическая структура $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$ представляет собой стопку эквивалентных монослоев с ориентацией (001), вдоль которых упаковка молекул максимально плотная. Расчет межплоскостного расстояния по уравнению Вульфа–Брэгга для первого максимума дает толщину мономолекулярных слоев $d_{001} = 2.39$ нм. Оценка суммы проекций длин связей на ось молекулы (в предположении строго линейной конформации) [14] дает ее приблизительную длину $l_m \approx 3.6$ нм, откуда следует, что молекулы значительно наклонены по отношению к плоскости мономолекулярного слоя (001). Угол наклона молекул $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$ относительно нормали к плоскости слоя (001) можно приблизительно определить как $\chi \sim \arccos(d_{001}/l_m) \approx 48^\circ$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования выявили сравнительно высокие ростовые характеристики нового линейного фенил-оксазольного олигомера с центральным бензотиадиазольным фрагментом, который, в отличие от ранее исследованных молекул с центральным бензотиадиазольным фрагментом [7, 8], кристаллизуется в форме обширных пленок или пластинок, а не игл. Хорошая растворимость, выраженная 2D-анизотропия роста монокристаллов $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$, а также наличие концевых алкильных заместителей являются благоприятными факторами для технологии формирования ультратонких (несколько монослоев) монокристаллических пленок из растворов на подложке при разработке оптоэлектронных устройств с планарной геометрией (полевых и светоизлучающих транзисторов) [15, 16].

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-33-20050) с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Минобрнауки РФ (проект RFMEF162119X0035) и ЦКП “Центр исследования полимеров” ИСПМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Laudise R.A., Kloc Ch., Simpkins P.G., Siegrist T. // *J. Cryst. Growth*. 1998. V. 187. P. 449. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00034-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00034-7)
- Yamao T., Miki T., Akagami H. et al. // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. P. 3748. <https://doi.org/10.1021/cm071051z>
- Inada Y., Yamao T., Inada M. et al. // *Synthetic Metals*. 2011. V. 161. P. 1869. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.06.026>
- Postnikov V.A., Odarchenko Y.I., Iovlev A.V. et al. // *Cryst. Growth Design*. 2014. V. 14. P. 1726. <https://doi.org/10.1021/cg401876a>
- Postnikov V.A., Sorokina N.I., Алексеева О.А. и др. // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 1. С. 152. <https://doi.org/10.7868/S0023476118010150>
- Skorotetcky M.S., Krivtsova E.D., Borshchev O.V. et al. // *Dyes and Pigments*. 2018. V. 155. P. 284. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.03.043>
- Postnikov V.A., Sorokina N.I., Kulishov A.A. et al. // *Acta Crystallogr. B* 2019. V. 75. P. 1076. <https://doi.org/10.1107/S2052520619012484>
- Кулишов А.А., Постников В.А., Лясникова М.С. и др. // *ФТТ*. 2019. Т. 61. Вып. 12. С. 2426. <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.12.48599.25ks>
- Hirase R., Ishihara M., Katagiri T. et al. // *Organic Electronics*. 2014. V. 15. P. 1481. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.04.010>
- Kazantsev M.S., Konstantinov V.G., Dominskiy D.I. et al. // *Synthetic Metals*. 2017. V. 232. P. 60. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.07.019>
- Постников В.А., Сорокина Н.И., Алексеева О.А. и др. // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 5. С. 801. <https://doi.org/10.1134/S0023476118050247>
- Постников В.А., Лясникова М.С., Кулишов А.А. и др. // *Ж. физ. химии*. 2019. Т. 93. № 9. С. 1362. <https://doi.org/10.1134/S0044453719090188>
- Постников В.А., Лясникова М.С., Кулишов А.А. и др. // *ФТТ*. 2019. Т. 61. Вып. 12. С. 2322. <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.12.48544.42ks>
- Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
- Vladimirov I., Kellermeier M., Gefner T. et al. // *Nano Lett.* 2018. V. 18. P. 9. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03789>
- Bruevich V.V., Glushkova A.V., Poimanova O.Yu. et al. // *Appl. Mater. Interfaces*. 2019. V. 11. P. 6315. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b20700>

Crystals of Phenylene-Oxazole Oligomer with a Central Benzothiadiazole Fragment

V. A. Postnikov^{1, *}, A. A. Kulishov^{1, **}, M. S. Lyasnikova¹, V. V. Grebenev¹, M. S. Skorotetcky², O. V. Borshchev², S. A. Ponomarenko²

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

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

*e-mail: postva@yandex.ru

**e-mail: adakyla1255@gmail.com

The results of the growth from solutions of organic crystals of a new π -conjugated linear oligomer (Hex-O-Ph)₂-BTD consisting of benzothiadiazole (BTD), phenyl (Ph) and oxazole (O) units and *n*-hexyl terminal substituents are presented. Well soluble at 20°C in *n*-hexane (1.7 g/L) and acetone (1.9 g/L) (Hex-O-Ph)₂-BTD crystals are formed in the shape of films or plates up to 8 mm long and about 10 μ m thick at the liquid–air interface within five days. The polymorphism and the melting parameters of a new compound have been determined by the method of differential scanning calorimetry. The structure of a single-crystal film is analyzed by X-ray diffraction. The crystal structure of (Hex-O-Ph)₂-BTD is found to be formed from close-packed (001) layers with thickness $d_{001} = 2.39$ nm.

Keywords: linear π -conjugated oligomer, crystal growth, solution, differential scanning calorimetry, X-ray diffraction analysis.

УДК 546.28:621.315.592

РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ ПЛЕНОК ДИАЗОХИНОН-НОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ СУРЬМЫ

© 2020 г. А. А. Харченко^{a, b, *}, Д. И. Бринкевич^{a, **}, В. С. Просолович^a,
С. Д. Бринкевич^a, В. Б. Оджаев^a, Ю. Н. Янковский^a

^aБелорусский государственный университет, Минск, 220030 Беларусь

^bНаучно-исследовательское учреждение “Институт ядерных проблем” Белорусского государственного университета, Минск, 220030 Беларусь

*e-mail: XaaTM@mail.ru

**e-mail: brinkevich@bsu.by

Поступила в редакцию 12.09.2019 г.

После доработки 22.11.2019 г.

Принята к публикации 25.11.2019 г.

Измерением спектров отражения исследованы имплантированные ионами сурьмы пленки фоторезиста ФП9120 толщиной 1.8 мкм, нанесенные методом центрифугирования на поверхность пластин кремния *p*-типа ($\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) с ориентацией (111). Показано, что имплантация приводит к уменьшению показателя преломления фоторезиста, обусловленному радиационным сшиванием молекул новолачной смолы, а также снижением молекулярной рефракции и плотности фоторезиста. В области непрозрачности фоторезистивной пленки при увеличении дозы имплантации наблюдается рост коэффициента отражения.

Ключевые слова: литография, излучение, подложка, фоторезист, имплантация, сурьма, показатель преломления, отражение.

DOI: 10.31857/S1028096020060084

ВВЕДЕНИЕ

Исследование радиационно-индуцированных процессов в полимерах представляет практический интерес, поскольку полимерные композиции активно используются в качестве резистов в процессах электронной, фото- и рентгеновской литографии при производстве интегральных микросхем [1–8]. Следует также отметить, что в настоящее время основным методом легирования в микро- и нанoeлектронике является ионная имплантация [9]. Повышение степени интеграции предъявляет высокие требования к блоку операций, обеспечивающих маскирование ионного пучка. В качестве масок в современных литографических процессах важную роль играют диазохинон-новолачные (ДХН) резисты [1]. Взаимодействие ДХН-резистов с дальним ультрафиолетом, рентгеновским и видимым излучением исследовано достаточно подробно [1]. Однако влияние ионной имплантации на свойства указанных резистов изучено недостаточно, хотя протекающие при ионной имплантации радиационно-индуцированные процессы могут оказывать существенное влияние на качество создаваемых приборов.

Целью работы являлось исследование радиационно-стимулированной трансформации спектров отражения позитивных ДХН-резистов при имплантации ионов сурьмы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В настоящей работе исследовались радиационно-индуцированные процессы при имплантации ионами Sb^+ -пленок промышленного позитивного фоторезиста ФП9120, представляющего собой композит из светочувствительного о-нафтохинондиазида и фенолформальдегидной смолы. Пленка фоторезиста толщиной 1.8 мкм наносилась промышленным способом на поверхность пластин кремния *p*-типа ($\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) с ориентацией (111) методом центрифугирования при скорости вращения 1800 об/мин. Перед формированием пленки фоторезиста кремниевые подложки подвергали стандартному циклу очистки поверхности в органических и неорганических растворителях. Время вращения центрифуги – 40 с. После нанесения фоторезиста на рабочую сторону кремневой подложки проводилась сушка в течение 50–55 мин при температуре 88°C. Толщина

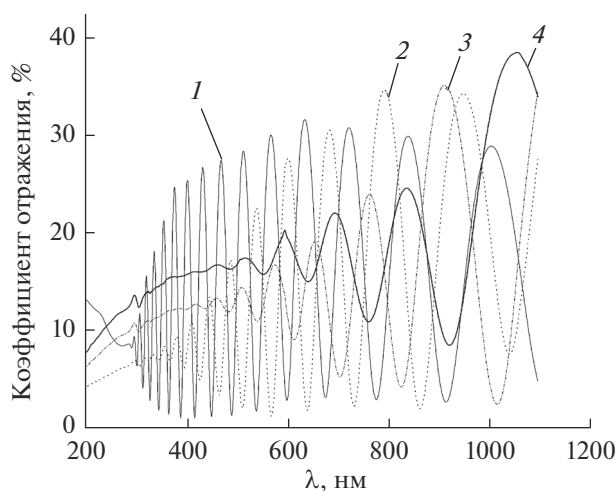


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента отражения исходной (1) и имплантированных ионами Sb^+ дозами $D, \text{см}^{-2}$: 2 — 1×10^{15} ; 3 — 5×10^{15} ; 4 — 5×10^{16} пленок фоторезиста ФП 9120 на кремнии.

пленок фоторезиста контролировалась механическим способом на профилометре Dectak. Отклонения от среднего значения по пластине не превышали 1% для всех исследовавшихся образцов. Имплантация ионами Sb^+ с энергией 60 кэВ в интервале доз $1 \times 10^{15} - 5 \times 10^{16} \text{см}^{-2}$ при плотности ионного тока $j = 4 \text{мкА/см}^2$ проводилась в остаточном вакууме $10^{-5} \text{мм рт. ст.}$ на ионно-лучевом ускорителе Везувий-6.

Спектры отражения структур фоторезист-кремний регистрировались в диапазоне $\lambda = 210 - 1100 \text{нм}$ однолучевым спектрофотометром Proscan MC-122 при комнатной температуре с разрешением не хуже 1 нм. Измерение спектров отражения производилось с помощью приставки для измерения зеркального отражения, позволяющей изменять углы падения света от 15° до 90° . Перед каждым измерением производилась калибровка: измерение интенсивности света I_k , проходящего через диафрагму без исследуемых объектов при нормальном падении светового пучка по отношению к диафрагме во всем исследовавшемся диапазоне длин волн. Световой поток регулировался посредством заменяемых диафрагм с разной площадью пропускного отверстия. Спектры отражения регистрировались при угле падения и отражения 20° к нормали. Методом атомно-силовой микроскопии было показано, что рельеф поверхности пленки достаточно гладкий; средняя арифметическая шероховатость R_a поверхности пленки не превышала 2 нм [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В спектрах отражения необлученных полимерных пленок в области прозрачности $\lambda > 290 \text{нм}$ наблюдались интерференционные полосы, обусловленные отражением от границ раздела фоторезист-кремний и фоторезист-воздух (рис. 1, кривая 1). При увеличении длины волны наблюдается быстрый рост интенсивности полос интерференции, что обусловлено ростом вклада отраженного от границы раздела фоторезист-кремний света вследствие уменьшения поглощения в фоторезисте.

Во всех имплантированных образцах наблюдалось снижение интенсивности интерференционных полос вблизи края поглощения (в диапазоне длин волн $\lambda = 300 - 800 \text{нм}$). Указанный эффект возрастал при увеличении дозы облучения (кривые 2–4, рис. 1). Так, при дозе имплантации $5 \times 10^{16} \text{см}^{-2}$ полосы интерференции проявляются только при длинах волн, превышающих 500 нм. В области $\lambda > 900 \text{нм}$ существенной зависимости интенсивности полос интерференции от дозы имплантации не наблюдалось.

Вероятнее всего, основной причиной снижения интенсивности интерференционных полос при ионной имплантации является рост коэффициента поглощения вблизи края фундаментального поглощения, наблюдающийся в различных стеклообразных полимерах при высокоэнергетичном воздействии. Например, указанный эффект наблюдался при имплантации полиимида [10–12] и полиэтилентерефталата [13] и был обусловлен карбонизацией поверхностного слоя в результате ионного облучения, формированием наноразмерных включений в облученном слое, а также формированием аморфного углерода, который имеет плавный рост показателя пропускания при длинах волн от 200 до 500 нм [14].

Дополнительным рассеянием, вызванным ионной имплантацией фоторезистивной пленки, для длин волн 300–500 нм можно пренебречь, поскольку размеры включений второй фазы, формирующихся при использовавшихся в настоящей работе дозах имплантации, не превышают нескольких десятков нанометров. Изменения при имплантации коэффициента отражения от поверхности монокристаллического кремния во всем исследовавшемся диапазоне длин волн не наблюдалось. Следовательно, вышеперечисленные эффекты не оказывают существенного влияния на интенсивность интерференционных полос.

В области непрозрачности фоторезиста при увеличении дозы имплантации имел место рост коэффициента отражения на границе раздела воздух-фоторезист (кривые 2–4, рис. 1). Ранее аналогичный эффект наблюдался при высокоэнергетичном воздействии на пленки полиэтилентерефталата [15] и полиимида [10, 16] и был

обусловлен радиационно-стимулированной перестройкой надмолекулярной структуры полимера в приповерхностной области и релаксацией остаточных механических напряжений, возникающих в процессе изготовления пленки [15, 17].

Имплантиция ионов Sb^{+} приводила к смещению интерференционных максимумов и изменению расстояния между ними (рис. 1), обусловленному изменением оптической длины фоторезистивной пленки при облучении. На основании спектров отражения по номеру и положению максимумов/минимумов согласно формуле:

$$2dn = m\lambda_m, \quad (1)$$

где n – показатель преломления фоторезистивной пленки, d – геометрический путь, пройденный светом в фоторезистивной пленке, m – целое или полуцелое число, указывающее на число длин волн укладывающихся в оптической разности хода; λ_m – длина волны, соответствующая m -максимуму/минимуму, были рассчитаны зависимости $2dn$ от длины волны λ , представленные на рис. 2. Зависимости $2dn(\lambda)$ для всех образцов выглядят как нормальные дисперсии $dn/d\lambda < 0$.

Существенной усадки фоторезиста в процессе имплантации не наблюдалось. Толщина пленки изменялась в пределах погрешности измерений, составлявшей ~ 10 нм, при дозах имплантации вплоть до 5×10^{16} см $^{-2}$. Эти экспериментальные результаты коррелируют с данными работы [18], полученными методом атомно-силовой микроскопии при имплантации узким ионным пучком тонкой полиимидной пленки. Так, в работе [18] показано, что распыление (усадка) пленки полиимида наблюдается только при флуенсах ионов свыше 1×10^{17} см $^{-2}$, и даже при $\Phi = 1 \times 10^{18}$ см $^{-2}$ величина усадки не достигала 80 нм, что составляет менее 4.5% толщины пленки. Такого же результата следует ожидать и для полимерной пленки фоторезиста.

Согласно формуле Лоренц–Лоренца [16], показатель преломления n полимера с молярной массой M , плотностью вещества ρ и молекулярной рефракцией R_M можно определить из выражения:

$$n^2 = (M + 2R_M\rho)/(M - R_M\rho). \quad (2)$$

Молекулярная рефракция R_M является аддитивной величиной и складывается из рефракций R_i отдельных атомов и инкрементов для типов химических связей (двойная, тройная).

Возможны различные механизмы снижения показателя преломления при высокоэнергетичном облучении полимеров. Так из формулы (2) следует, что увеличение молярной массы полимера M приводит к уменьшению показателя преломления. Фенолформальдегидные смолы являются одними из старейших представителей сетчатых поли-

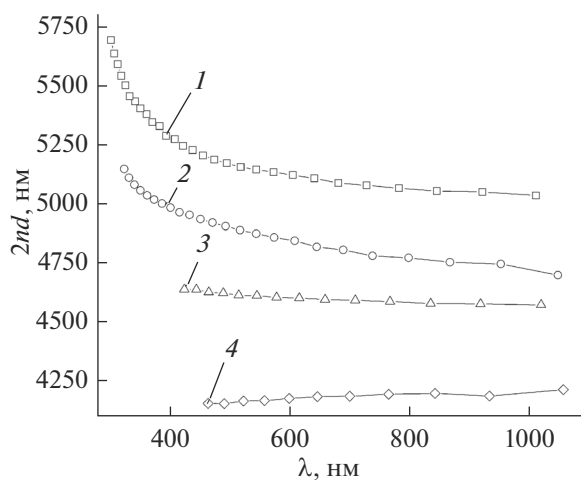
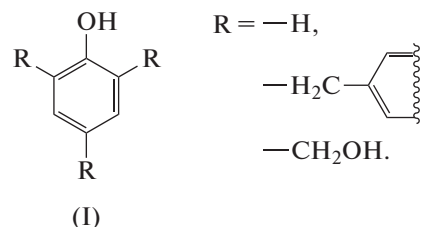


Рис. 2. Спектральные зависимости оптической длины исходного фоторезиста (1) и имплантированного ионами Sb^{+} с энергией $E = 60$ кэВ дозами D , см $^{-2}$: 2 – 1×10^{15} , 3 – 5×10^{15} , 4 – 5×10^{16} .

меров, однако единого мнения о химическом строении сетки, образованной этими смолами, не существует [19]. Это, по-видимому, связано с тем обстоятельством, что в зависимости от хода реакции отверждения структура сетки может быть различной.

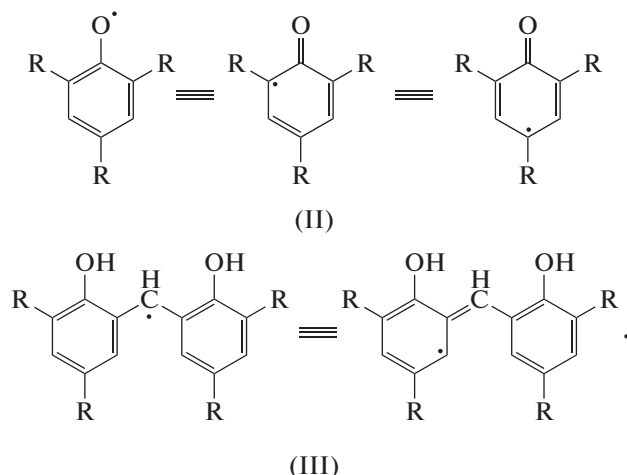
Фенолформальдегидные смолы представляют собой полимеры, образовавшиеся при конденсации (реакции с отщеплением воды) фенола и формальдегида, иногда в присутствии специальных добавок. Поэтому степень замещения ароматических колец фенола в полимере непостоянна и может быть представлена следующим образом:



Соответственно структура сетки, как и средняя молекулярная масса полимера, может сильно изменяться в зависимости от соотношения количеств фенола и формальдегида, использовавшихся для конденсации, а также условий отверждения смолы (температура, время, механическое воздействие).

При облучении фенолформальдегидных смол реакции сшивания доминируют над деструкцией в силу особенностей строения полимера [20]. Образующиеся при ионной имплантации фенолформальдегидных смол радикалы имеют различное строение и реакционную способность, но вследствие реакций с макромолекулами достаточно быстро в объеме полимера остаются наибо-

лее термодинамически стабильные радикалы фенольного (II) и метиленового типа (III):



Радикалы (II) и (III) относительно стабильны из-за делокализации электронной плотности по ароматической системе, реакции деструкции для них не свойственны. Разнообразные реакции рекомбинации радикалов фенольного (II) и метиленового типа (III) приводят к образованию новых С–С и С–О химических связей и как следствие увеличению средней молекулярной массы макромолекул фенолформальдегидной смолы. Сшивание макромолекул фенолформальдегидных смол под действием излучения приводит, как сказано выше, к увеличению их средней молекулярной массы M , что, вероятно, и является причиной наблюдаемого снижения показателя преломления.

С другой стороны, при облучении имеет место газовыделение (преимущественно водорода и его соединений), что обуславливает снижение плотности вещества ρ , поскольку, как нами установлено, толщина пленки фоторезиста существенно не изменяется. Кроме того, газовыделение приводит также к снижению молекулярной рефракции R_M вследствие уменьшения вклада рефракций R_i атомов водорода. В соответствии с выражением (2) снижение величин ρ и R_M должно приводить к уменьшению значения n . Указанные обстоятельства и обуславливают уменьшение показателя преломления n фоторезиста при имплантации ионов сурьмы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что имплантация ионами Sb^+ приводит к уменьшению показателя преломления фоторезиста, обусловленному радиационным сшиванием (образованием поперечных связей) молекул новолачной смолы, а также снижением плотности ρ и молекулярной рефракции R_M фоторезиста. Установлено, что при увеличении дозы имплантации Sb^+ в области

непрозрачности фоторезистивной пленки наблюдается рост коэффициента отражения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лапинов Б.А. Технология литографических процессов. Учебное пособие. МИЭМ, 2011. 95 с.
2. Генцелев А.Н., Гольденберг Б.Г., Петрова Е.В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 1. С. 14.
3. Назьмов В.П., Мезенцева Л.А., Пиндюрин В.Ф., Истомин В.Е. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2001. № 3. С. 10.
4. Митрофанов А.В., Карбань О.В., Сугояко А., Любимска М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2009. № 7. С. 30.
5. Вабищевич С.А., Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И. и др. // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С, Фундаментальные науки. 2017. № 4. С. 35.
6. Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Лукашевич М.Г. и др. // Микроэлектроника. 2015. Т. 44. № 6. С. 448–452
7. Булгакова С.А., Джонс М.М., Пестов А.Е. и др. // Микроэлектроника. 2013. Т. 42. № 3. С. 206.
8. Рау Э.И., Евстафьева Е.Н., Зайцев С.И. и др. // Микроэлектроника. 2013. Т. 42. № 2. С. 116.
9. Готра З.Ю. Технология микроэлектронных устройств: Справочник. М.: Радио и связь, 1991. 528 с.
10. Харченко А.А., Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 1. С. 94.
11. Бумай Ю.А., Долгих Н.И., Харченко А.А. и др. // ЖПС. 2014. № 2. С. 192.
12. Бумай Ю.А., Долгих Н.И., Карпович И.А. и др. // Материалы. Технологии. Инструменты. 2012. № 4. С. 70.
13. Бумай Ю.А., Волобуев В.С., Валеев В.Ф. и др. // ЖПС. 2012. Т. 79. № 5. С. 781.
14. Ястребов С.Г., Аллен Т., Иванов-Омский В.И. и др. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 20. С. 49.
15. Бумай Ю.А., Бринкевич Д.И., Волобуев В.С. и др. // Вестник БГУ. Сер. 1. Физика. Математика. Информатика. 2012. № 3. С. 41.
16. Бринкевич Д.И., Харченко А.А., Бринкевич С.Д. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 8. С. 17.
17. Харченко А.А., Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 4. С. 60.
18. Харченко А.А., Шварков С.Д., Колесник Е.А., Лукашевич М.Г. // Вестник БГУ. Сер. 1. 2012. № 2. С. 29.
19. Аскадский А.А., Кондрашенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень. М.: Научный мир, 1999. 544 с.
20. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. 246 с. (Grassie N., Scott G. Polymer Degradation and Stabilization. Cambridge University Press, 1985.)

Radiation Transformation of Diazoquinone-Novolac Photoresist Reflectance Spectra at Antimony Ions Implantation

A. A. Kharchanka^{1,2, *}, D. I. Brinkevich^{1, **}, V. S. Prosolovich¹,
S. D. Brinkevich¹, V. B. Odzaev¹, Yu. N. Yankovski¹

¹Belarusian State University, Minsk, 220030 Belarus

²Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University (INP BSU), Minsk, 220030 Belarus

*e-mail: XaaTM@mail.ru

**e-mail: brinkevich@bsu.by

A method of measuring the reflection spectra was used to study the implantation of photoresist films of the photoluminescence FP9120 with a thickness of 1.8 μm , implanted by antimony ions, deposited by centrifugation on the surface of p-type silicon plates ($\rho = 10 \Omega \text{ cm}$) with the (111) orientation. It was shown that, implantation leads to the decrease of photoresist refractive index caused by the radiation linkage of novolac resin, as well as the decrease of molecular refraction and photoresist density. In the opacity area of photoresist film reflectance coefficient growth was observed at the increase of implantation dose.

Keywords: lithography, radiation, substrate, photoresist, implantation, antimony, refractive index, reflection.

УДК 681.7-1/-9

ПРОЕКЦИОННЫЙ ОБЪЕКТИВ ДЛЯ СТЕНДА ЭУФ-ЛИТОГРАФА

© 2020 г. А. А. Егоров^а, М. В. Зорина^а, И. В. Малышев^{а, *}, А. Е. Пестов^а, В. Н. Полковников^а,
Н. Н. Салащенко^а, М. Н. Торопов^а, Н. Н. Цыбин^а, Н. И. Чхало^а

^аИнститут физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, 603087 Россия

*e-mail: ilya-malyshev@ipm.sci-nnov.ru

Поступила в редакцию 30.10.2019 г.

После доработки 27.12.2019 г.

Принята к публикации 29.12.2019 г.

Представлен двухзеркальный проекционный объектив Шварцшильда (уменьшение $\times 5$), образованный двумя асферическими зеркалами и разработанный в рамках модернизации стенда литографа с рабочей длиной волны 13.4 нм. Подробно описана методика измерений и результаты коррекции формы асферических зеркал и aberrаций объектива в сборном варианте. В результате нескольких коррекций локальных ошибок с помощью ионного пучка было получено среднеквадратичное отклонение формы первичного зеркала 0.8 нм. Aberrации объектива составили 5.4 нм. Моделирование разрешающей способности объектива с учетом измеренных aberrаций показало, что тестовые полосы шириной 200 нм разрешаются с контрастом 32%, 100 нм – 23% и 30 нм – 15%. Коэффициенты отражения многослойных зеркал Mo/Si с антистрессовым подслоем Cr/Y составили 63–65% в зависимости от координаты на зеркале. Обсуждаются причины, по которым не удалось скорректировать aberrации объектива до уровня 1 нм, необходимого для достижения дифракционного предела разрешения.

Ключевые слова: объектив Шварцшильда, многослойные рентгеновские зеркала, ЭУФ-литография, интерферометрия с дифракционной волной сравнения.

DOI: 10.31857/S1028096020060047

ВВЕДЕНИЕ

Литографию экстремального ультрафиолетового диапазона (ЭУФ) на длине волны 13.4 нм считают литографией будущего, так как за счет короткой длины волны по сравнению с традиционной литографией на длине волны 193 нм существенно упрощается процесс литографии. Он сводится к классической процедуре: нанесение резиста–засветка–проявление [1]. В России эта технология развивается, главным образом, только в ИС РАН (Троицк) в области источников ЭУФ-излучения [2] и коллективом авторов в области оптики и литографии. Исследования в ИФМ РАН ведутся на экспериментальном стенде нанолитографа, подробно описанном в [3]. В рамках первого этапа исследований был использован объектив с зеркалами, коррекция локальных ошибок которых проведена на ионно-пучковой установке [4]. Из-за ошибочных на тот момент времени научных представлений о влиянии угла падения ионов на шероховатость оптических деталей установка была сконструирована таким образом, что позволяла проводить ионно-пучковое травление только при скользящих углах. Эксперименты на ЭУФ-литографе, проведенные с этим объективом, показали, что из-за сильных среднечастотных

шероховатостей (шероховатости с латеральными размерами в диапазоне 1–1000 мкм) края изображаемых линий размывались, а разрешение составило около 1.3 мкм.

Для повышения разрешающей способности стенда ЭУФ-литографа было принято решение о модернизации установки. Модернизация включает в себя несколько направлений. Первое – проведение цикла исследований по изучению влияния энергии, углов падения, глубины съема материала, вида ионов и материала подложки на шероховатость поверхности после ионно-пучкового травления [5–7]. Основным результатом исследований стало то, что оптимальные углы травления 90°, причем диапазон ограничен отклонением углов от нормали примерно на $\pm 40^\circ$, а энергия ионов должна лежать в диапазоне 400–1200 эВ, оптимальная в районе 800 эВ. Полученные результаты были подтверждены в работах других авторов [8–10]. С учетом этих данных была построена крупногабаритная установка [11], оснащенная источником с большой апертурой ионного пучка, предназначенного для ионной полировки и асферизации подложек, и малоразмерным ионным пучком для коррекции локальных ошибок. Обработываемый образец устанавливается на пя-

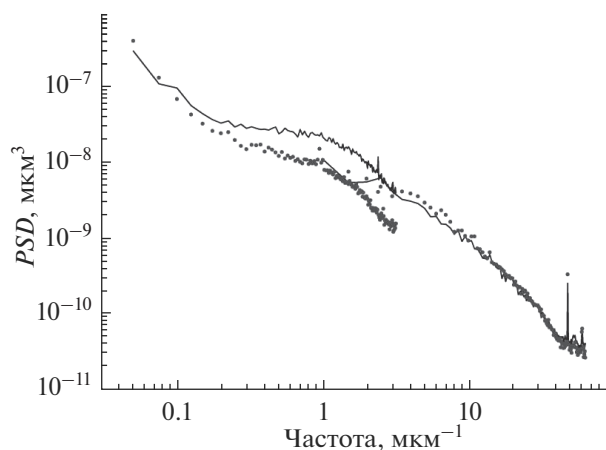


Рис. 1. Функция спектральной плотности мощности (PSD) шероховатости поверхности для первичного выпуклого зеркала $M1$ объектива. Сплошная кривая — измерения в первой точке на расстоянии $r = 0$ мм от оси зеркала ($\sigma_{\text{eff}} = 0.39$ нм). Точечная кривая — измерения во второй точке на расстоянии $r = 15$ мм от оси зеркала ($\sigma_{\text{eff}} = 0.35$ нм).

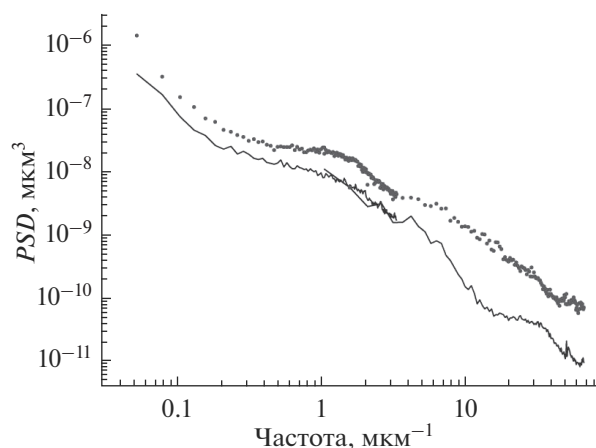


Рис. 2. Функция спектральной плотности мощности (PSD) шероховатости поверхности для вторичного вогнутого зеркала $M2$ объектива. Сплошная кривая — измерения в первой точке на расстоянии $r = 30$ мм от оси зеркала ($\sigma_{\text{eff}} = 0.28$ нм). Точечная кривая — измерения во второй точке на расстоянии $r = 50$ мм от оси зеркала ($\sigma_{\text{eff}} = 0.56$ нм).

тикоординатном столе, позволяющем проводить непрерывное сканирование. В каждой точке обеспечивается локальная нормаль к поверхности вдоль оси ионного пучка.

Второе — усовершенствование лазерно-плазменного источника ЭУФ-излучения. Третье — разработка усовершенствованной системы автофокуса, которая должна поддерживать положение пластины с резистом по отношению к проекционному объективу с точностью лучше ± 30 нм. Четвертое направление — это разработка и изготовление проекционного объектива с использованием усовершенствованных технологий ионно-пучковой коррекции локальных ошибок и метрологии формы поверхности зеркал.

В настоящей работе сообщается о результатах разработки проекционного объектива. Подробно описывается методика измерений и результаты коррекции формы асферических зеркал и aberrаций объектива в сборном варианте.

МЕТОДЫ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ПОДЛОЖЕК

Подложки из плавленного кварца изготавливали методами глубокой шлифовки-полировки, химико-механической полировки и на финальной стадии — ионно-пучковой полировки. Методы химико-механической полировки подробно описаны в [12, 13], ионно-пучковой — например, в [6]. Шероховатость измеряли методом атомно-силовой микроскопии на специальном стенде, позволяющем изучать крупногабаритные и криволинейные поверхности [14]. На рис. 1 и 2 приведены функции спектральной плотности мощ-

ности шероховатости в зависимости от пространственной частоты шероховатости поверхностей кварцевых подложек для выпуклого и вогнутого зеркал после физико-химической и ионной полировки, рассчитанные по кадрам 2×2 и 40×40 мкм. Эффективная шероховатость $\sigma_{\text{эф}}$, полученная интегрированием функций спектральной плотности мощности в диапазоне пространственных частот 0.025 – 60 мкм $^{-1}$, составила 0.28 – 0.56 нм для различных точек поверхностей, что является достаточным для литографических применений, так как не приводит к заметному размытию изображения [15].

Форму подложек и aberrации объектива измеряли с помощью интерферометра с дифракционной волной сравнения на основе одномодового оптического волокна с субволновой выходной апертурой [16]. Так как в интерферометре в качестве эталонной формируется расходящаяся сферическая волна [17, 18], то напрямую для изучения асферических и выпуклых поверхностей такой интерферометр нельзя использовать, поэтому была выбрана следующая стратегия. Форма вогнутой подложки была измерена с помощью специально рассчитанного линзового корректора, который преобразовывал расходящийся сферический фронт точечного источника в асферический, совпадающий по форме с измеряемой асферической поверхностью [19]. В повторяющемся процессе “измерение формы—коррекция ионным пучком” форму зеркала доводили до субнанометрового уровня. После этого измеряли и корректировали форму поверхности выпуклого зеркала уже в составе проекционного объектива.

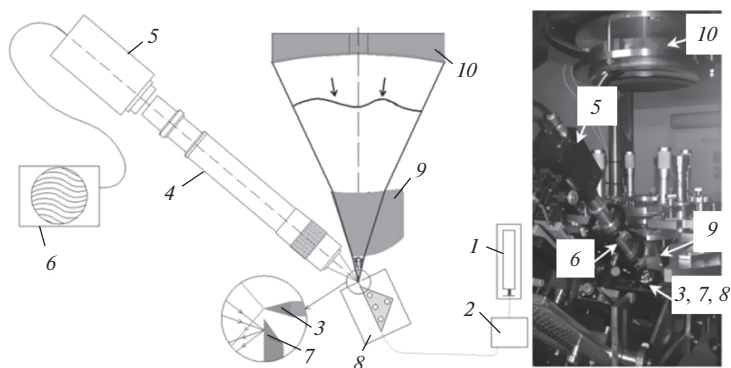


Рис. 3. Оптическая схема интерферометра для измерений ошибок формы вогнутого асферического зеркала $M2$ с помощью корректора волнового фронта: 1 – He–Ne-лазер; 2 – поляризационный контроллер; 3 – источник сферической волны; 4 – наблюдательная система; 5 – CCD-камера, 6 – компьютер; 7 – плоское зеркало с острым краем; 8 – 3D стол; 9 – корректор волнового фронта; 10 – вогнутое асферическое зеркало $M2$ диаметром 220 мм (рабочий диаметр 200 мм).

Конечно же, в измеряемой форме поверхности присутствуют ошибки, вносимые корректором, которые, как правило, сложно оценить, и в большинстве приложений ими пренебрегают. В настоящей работе для разделения aberrаций волнового фронта, связанных с линзовым корректором и с подложкой, использован метод, предложенный в [20].

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ОШИБКИ ФОРМЫ ПЕРВИЧНОГО АСФЕРИЧЕСКОГО ЗЕРКАЛА ОБЪЕКТИВА

Исследования проводили с использованием интерферометра с дифракционной волной сравнения [21]. Схема эксперимента приведена на рис. 3. Свет от точечного источника сферической волны проходит через корректор. Интерференционные полосы наблюдаются в режиме автоколлимации и регистрируются с помощью CCD-матрицы (CCD – charge-coupled device). Для установки в интерферометр и далее в объектив литографа к торцам зеркала $M2$ приклеены три расположенные под 120° “уха” со стальными шариками. Шарик встает на три площадки в виде кольца, плоскости и желоба. Такая конструкция позволяет однозначно устанавливать зеркало в объектив без смещений и дополнительных угловых наклонов, а также поворачивать зеркало в интерферометре на 120° и 240° относительно “нулевого” положения. Суть методики заключается в следующем. В измеренной карте aberrации волнового фронта присутствуют как ошибка формы поверхности зеркала, так и aberrации корректора. Для определения вкладов каждой ошибки необходимы как минимум два уравнения, потому что неизвестных два: ошибка формы поверхности зеркала и aberrации корректора. Это достигается поворо-

том исследуемого зеркала при неподвижном корректоре.

Для удобства расчета удобно разбить зеркало, корректор и aberrации волнового фронта на три одинаковых сектора, в этом случае можно составить систему линейных уравнений (1) для трех положений исследуемого зеркала:

$$\begin{cases} M_{i,j} + C_{i,j} = F_{i,j} \\ M_{l,m} + C_{l,m} = F_{l,m} \\ M_{r,p} + C_{r,p} = F_{r,p} \end{cases}, \begin{cases} M_{l,m} + C_{i,j} = F'_{i,j} \\ M_{r,p} + C_{l,m} = F'_{l,m} \\ M_{i,j} + C_{r,p} = F'_{r,p} \end{cases} \quad (1)$$

$$\begin{cases} M_{r,p} + C_{i,j} = F''_{i,j} \\ M_{i,j} + C_{l,m} = F''_{l,m} \\ M_{l,m} + C_{r,p} = F''_{r,p} \end{cases}$$

Неизвестное M – это ошибка формы поверхности зеркала (далее – карта зеркала), C – aberrации корректора, F – суммарные (измеряемые) aberrации волнового фронта. Индексы (i,j) , (l,m) , (r,p) соответствуют разным секторам по 120° на зеркале, корректоре и волновом фронте (рис. 4). Параметры F , F' , F'' – измеряемые aberrации для различных положений зеркала: исходного и повернутого на 120° и на 240° . Корректор C неподвижен, поэтому во всех трех системах в (1) индексы C одинаковые. Расстановка индексов при M , C и F в первой системе соответствует рис. 4. Отличие индексов M во второй и третьей системах от индексов M первой системы связано с поворотом зеркала на 120° и 240° соответственно и определяется законом матрицы поворотов для координат точек на карте M :

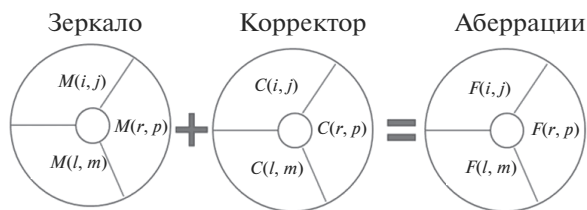


Рис. 4. Сегменты зеркала, корректора и аберраций волнового фронта, использующиеся в расчетах.

$$\begin{pmatrix} x_M \\ y_M \end{pmatrix}_{l,m} = \begin{pmatrix} x_M \\ y_M \end{pmatrix}_{i,j} \begin{pmatrix} \cos(120^\circ) & -\sin(120^\circ) \\ \sin(120^\circ) & \cos(120^\circ) \end{pmatrix}, \quad (2)$$

$$\begin{pmatrix} x_M \\ y_M \end{pmatrix}_{r,p} = \begin{pmatrix} x_M \\ y_M \end{pmatrix}_{i,j} \begin{pmatrix} \cos(240^\circ) & -\sin(240^\circ) \\ \sin(240^\circ) & \cos(240^\circ) \end{pmatrix}.$$

Совместное решение систем уравнений для F и F' позволяет найти карту ошибки формы поверхности $M2$ (карту $M2$) и аберрации корректора. Совместное решение систем уравнений для F и F'' , а также F' и F''' и усреднение с результатом для F и F' позволяет повысить точность метода. Решение было реализовано в программном пакете Matlab методом наименьших квадратов. Найденную карту $M2$ использовали для коррекции подложки $M2$ из плавленного кварца на установке ионно-пучкового травления. Для этого необходимо было установить точное соответствие координат на поверхности зеркала $M2$ и на найденной карте. Задача заключается в следующем: наблюдательная система проецирует объектную плоскость, совпадающую с кромкой зеркала $M2$, на плоскость CCD-матрицы. Однако из-за наличия кривизны на исследуемой поверхности расстояние от оптической оси до точки на зеркале больше расстояния от оптической оси до соответствующей точки в плоскости объекта. Эта разность зависит от радиус-вектора и кривизны зеркала. Чем больше кривизна поверхности, тем больше эта добавка, и ее необходимо учитывать. В рассматриваемом случае максимум составляет 2.5 мм, поэтому для коррекции формы найденную в результате решения системы (1) карту ошибки формы зеркала $M2$ "растягивали" по некоторому закону, приведенному в [20].

На рис. 5 приведены результаты измерений формы поверхности $M2$ до (максимальный перепад высот $PV = 177$ нм, среднеквадратичное отклонение (Root Mean Square) $RMS = 21$ нм) и после 19 коррекций ионным пучком ($PV = 26$ нм, $RMS = 4.5$ нм). После проведения 19 коррекций зеркала и решения системы (1) были получены карта зеркала (рис. 6а), аберрации корректора (рис. 6б) и ошибка вычислений (рис. 6в), которая была найдена как разность аберраций корректора, полученных из решения систем уравнений для F и F' и для F и F'' . Параметры RMS и PV зеркала

упали с 18.7 и 111.5 нм до 0.8 и 5.3 нм соответственно. Как видно из рис. 6, ошибка определения аберраций корректора по параметрам RMS и PV практически такая же, как и ошибки формы зеркала $M2$, поэтому дальнейшие попытки скорректировать (улучшить) поверхность зеркала не привели к положительному результату. Тем не менее, точность изготовления зеркала $M2$ на субнанометровом уровне достаточна для получения дифракционного качества изображения на длине волны 13.4 нм.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ОШИБКИ ФОРМЫ ВТОРИЧНОГО АСФЕРИЧЕСКОГО ЗЕРКАЛА И АБЕРРАЦИЙ ОБЪЕКТИВА

В ходе дальнейшей работы асферическое зеркало $M2$ было установлено в проекционный объектив Шварцшильда (рис. 7). Данный подход позволяет измерить форму как зеркала $M1$, так и волновые аберрации объектива. Оправа объектива была изготовлена из инвара — материала с низким температурным коэффициентом линейного расширения ($\sim 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Верхняя часть оправы базовая, на ее три площадки (кольцо, плоскость и желоб), расположенные под 120° друг к другу, устанавливают зеркало $M2$ и жестко фиксируют специальными зажимами. Зеркало $M1$ диаметром 60 мм устанавливают в нижнюю часть оправы, которая имеет пять степеней свободы по отношению к верхней части, что позволяет провести настройку объектива.

На первом этапе настройку и измерение волновых аберраций проекционного объектива проводили в вакуумном интерферометре (рис. 7). Коррекцию волновых аберраций проекционного объектива осуществляли за счет коррекции локальных ошибок подложки для зеркала $M1$. Измерительная схема интерферометра работает следующим образом. Излучение He-Ne-лазера 1 после ввода в оптическое волокно в блоке с поляризационными контроллерами 2 делится на два канала. К первому каналу подключается первый источник эталонной сферической волны, который устанавливается в плоскости (внизу), перпендикулярной оси проекционного объектива. Сферическая волна после прохождения через объектив деформируется на неровностях поверхности зеркала (в большей части на зеркале $M1$). Для измерений этих аберраций ко второму каналу подключается второй источник эталонной сферической волны и устанавливается в предметной плоскости (вверху) объектива. Далее эти две волны интерферируют, а полученную интерференционную картину с помощью изображающей линзы 4 и CCD-камеры 5 регистрируют и обрабатывают на компьютере 6. Регистрацию и обработку интерферограмм проводят как в амплитудном, так и в фазовом режимах. Для максимального

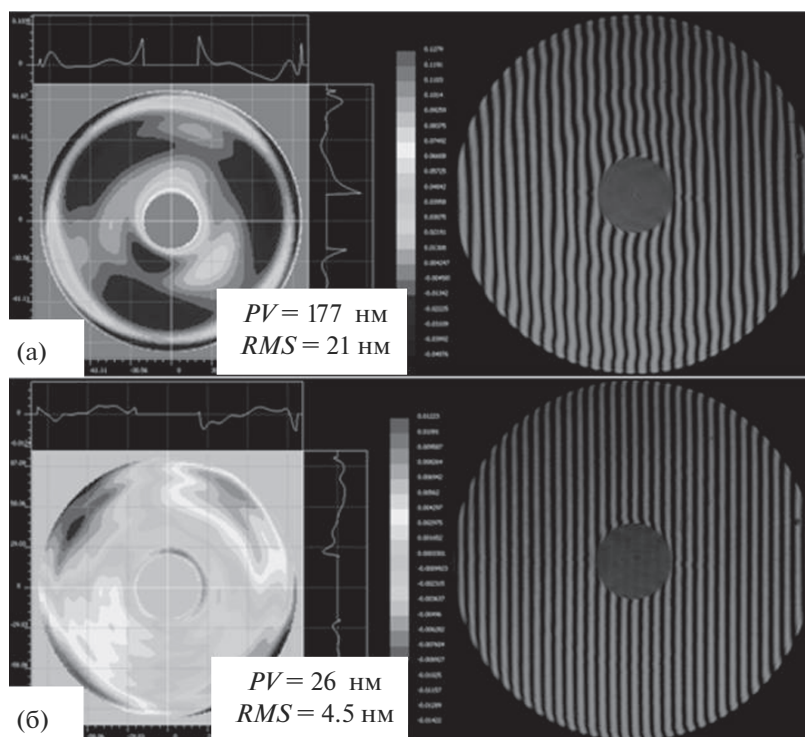


Рис. 5. Карта поверхности вогнутого асферического зеркала $M2$ проекционного объектива с абберацией корректора: а – до коррекции; б – после 16-й коррекции.

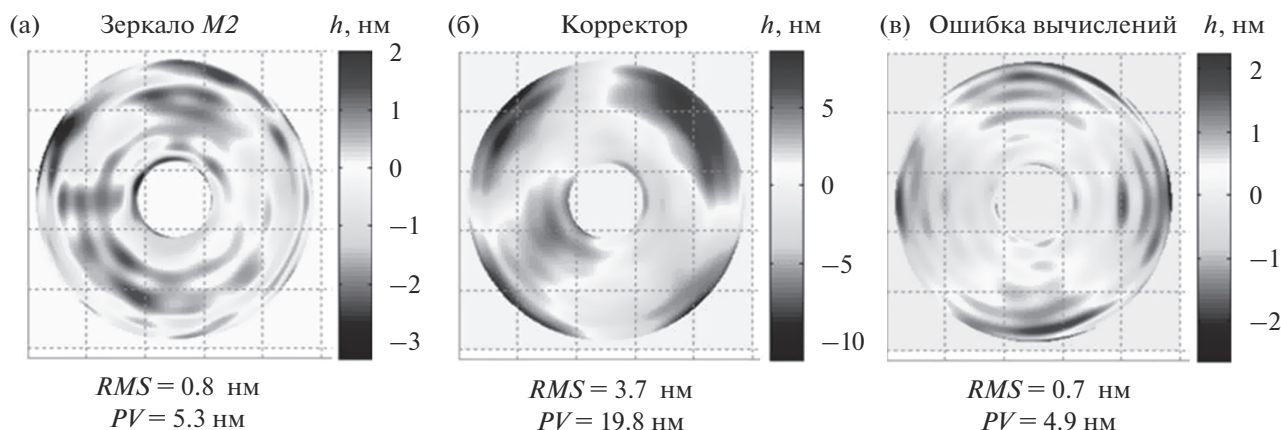


Рис. 6. Карты поверхности зеркала $M2$ после финишной 19-й коррекции: а – остаточная ошибка формы поверхности; б – абберации корректора; в – ошибка вычислений.

контраста интерференционной картины с помощью поляризационного контроллера Thorlabs на выходе обоих источников обеспечивают одинаковую поляризацию. Дополнительно, за счет механического изгиба оптоволокон в одном из каналов интенсивность интерферирующих волн одинаковая. Деление пучков и контроль их поляризационного состояния осуществляют с помощью оптоволоконных компонентов.

На рис. 8 представлены результаты измерений волновых аббераций проекционного объектива до ($PV = 534$ нм, $RMS = 49$ нм) и после шести коррекций выпуклого асферического зеркала $M1$ ($PV = 207$ нм, $RMS = 15$ нм). На заключительном этапе измерение аббераций проекционного объектива проводили с использованием стенда ЭУФ-литографа (рис. 9). Последовательность действий при измерениях аббераций объектива следую-

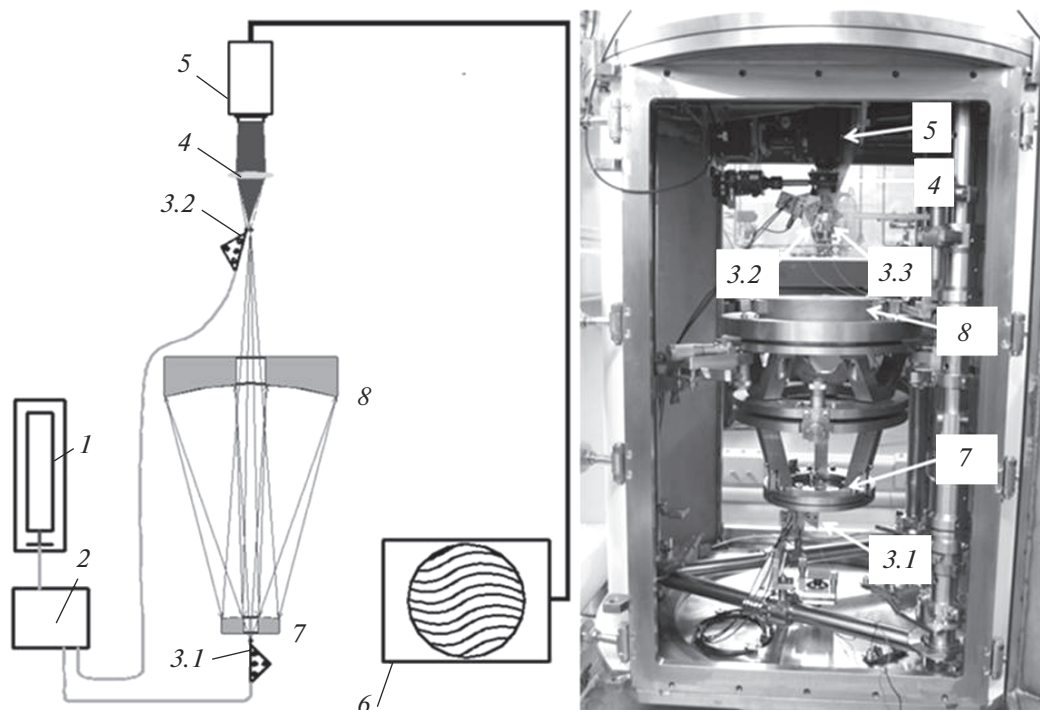


Рис. 7. Измерения ошибок формы асферического зеркала $M1$ непосредственно в схеме проекционного объектива с помощью интерферометра с дифракционной волной сравнения: 1 – He–Ne-лазер; 2 – поляризационный контроллер; 3.1, 3.2, 3.3 – источники и сферической волны; 4 – линза, строящая изображение поверхности зеркала $M1$ и формирующая квазипараллельный пучок; 5 – CCD-камера; 6 – компьютер; 7 – выпуклое асферическое зеркало $M1$; 8 – вогнутое асферическое зеркало $M2$.

шая. Сначала по результатам обработки интерференционной картины от источников 3.1 и 3.2 проводят настройку (юстировку) положения зеркала $M1$ и источников 3.1 и 3.2, с тем чтобы минимизировать aberrации волнового фронта объектива. Путем наклона и перемещения зеркала $M1$ в перпендикулярном оптической оси объектива направлении минимизируют aberrацию “кома”, а перемещением в направлении оси – сферическую aberrацию. К сферической aberrации приводит также смещение источника 3.1 вдоль оптической оси. Поэтому процедуру настройки положения зеркала $M1$ повторяют для различных положений источника 3.1, добиваясь минимума сферической aberrации. Симметрию области засветки на $M1$ контролируют путем установки кольцевой диафрагмы на $M2$ с внутренним диаметром меньше диаметра рабочей области на $M2$. Осесимметричная засветка поверхности $M1$ приводит к осесимметричной тени от диафрагмы, и наоборот. Положение источника 3.2 в перпендикулярном оптической оси направлении юстируют по числу наблюдаемых интерференционных полос, а вдоль оси – путем минимизации aberrации “расфокусировка”. Таким образом, юстировку объектива проводят с исполь-

зованием самого точного метода – интерференционного.

На финальных этапах коррекции aberrаций объектива необходимо учитывать вклад aberrаций изображающей линзы 4 в измеряемую карту суммарных aberrаций. Для измерения aberrаций линзы используют дополнительный источник сферической волны 3.3, который устанавливают точно в месте изображения нижнего источника 3.1 рядом с источником сферической волны 3.2. Источник сферической волны 3.1 отключают и с помощью CCD-камеры регистрируют интерферограмму от источников 3.2 и 3.3, содержащую aberrации линзы.

На рис. 10 приведены результаты измерений волновых aberrаций проекционного объектива без вычитания aberrаций, вносимых изображающей линзой 4, после финишной 20-й коррекции поверхности зеркала $M1$ ($PV = 54$ нм, $RMS = 6$ нм). На рис. 11 показаны результаты измерений волновых aberrаций изображающей линзы 4 ($PV = 26$ нм, $RMS = 2.4$ нм). После вычитания aberrаций линзы из карты волновых aberrаций проекционного объектива получаем истинную карту волновых aberrаций проекционного объектива (рис. 12), параметры которой составили $PV = 50$ нм, $RMS = 5.4$ нм. Дальнейшие коррекции формы $M1$ не

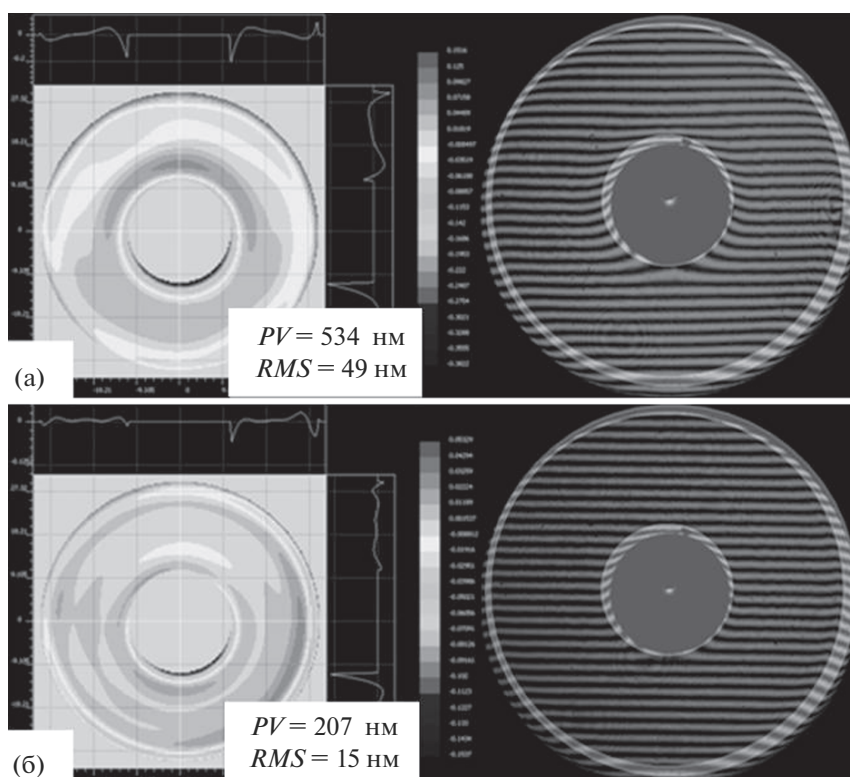


Рис. 8. Результаты измерения волновых aberrаций проекционного объектива с помощью интерферометра с дифракционной волной сравнения: а – до коррекции $M1$; б – после шести коррекций $M1$.

привели к заметному улучшению поверхности. Основная причина в том, что латеральные размеры неровностей на поверхности $M1$ составили ~ 2 мм и стали сравнимы с размером ионного пучка, профиль которого имеет приближенный вид гауссиана с шириной 2.3 мм на полувысоте. В [22] показано, что частотный диапазон неровностей, которые могут быть “стравлены” ионным пучком, ограничен сверху размером ионного пучка.

НАПЫЛЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ЗЕРКАЛ Mo/Si С ГРАДИЕНТНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПЕРИОДА И АНТИСТРЕССОВОГО ПОКРЫТИЯ Cr/Y

Многослойные зеркала Mo/Si осаждали методом магнетронного напыления. Процесс синтеза проводили на установке магнетронного напыления, описанной в [23]. Установка включает четыре магнетрона планарного типа. Такое количество магнетронов позволяет осаждать последовательно на одну подложку две различные двухкомпонентные структуры без разгерметизации вакуумного объема. Это может потребоваться, во-первых, для нанесения селективно стравливаемого подслоя, во-вторых, для компенсации упругих деформаций подложки, вызываемых осаждением многослойного зеркала. Как правило, материалы

многослойной структуры подслоя выбирают так, чтобы одновременно выполнялись обе функции. В качестве подслоя в данном случае использована двухкомпонентная структура Cr/Y. Распыление мишеней проводили в среде высокочистого (99.998%) аргона. Рабочее давление газа в технологическом процессе составляло 0.2 Па. Давление остаточной атмосферы перед напылением около 10^{-4} Па. Скорость роста пленок ~ 0.2 нм/с.

Технологический маршрут создания многослойного зеркала включает процедуру обеспечения необходимого распределения по площади подложки толщины слоев напыляемых материалов. Период структуры отражающего многослойного покрытия должен иметь некоторое распределение, зависящее от расстояния между точкой отражения луча от поверхности и оптической осью, которое обеспечивает выполнение условия Вульфа–Брэгга в каждой точке зеркала:

$$2nd\sin\theta \approx \lambda, \quad (3)$$

где n – средний показатель преломления в структуре, d – ее период, θ – угол скольжения излучения, λ – длина волны излучения (13.4 нм). Условие записано для первого порядка отражения. Резонансная длина волны должна сохраняться, поэтому изменение угла скольжения (за счет кривизны подложки) компенсируется соответствующим

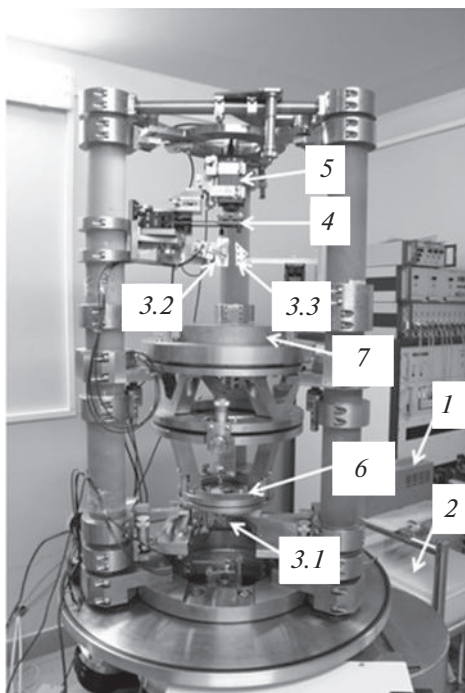


Рис. 9. Фотография проекционного объектива после установки в стенд ЭУФ-наноитографа со снятой вакуумной камерой: 1 – He–Ne-лазер; 2 – поляризационный контроллер; 3.1, 3.2, 3.3 – источники сферической волны; 4 – изображающая линза; 5 – CCD-камера; 6 – выпуклое асферическое зеркало *M1*; 7 – вогнутое асферическое зеркало *M2*.

шей коррекцией периода зеркала. Коррекцию периода по площади подложки проводят с помощью фигурных прецизионных диафрагм, расположенных между магнетронами с распыляемыми материалами и подложкой. Изменяя форму этих диафрагм, можно управлять распределением по-

тока вещества, приходящего на подложку. Точность управления распределением периода по площади зеркала составила 0.5% от величины периода. Процедура создания заданного распределения толщины материалов носит итерационный характер. На первом этапе происходит напыление структуры на кремниевые сверхгладкие пластины, закрепленные на металлической поверхности с радиусом кривизны, приближенным к кривизне рабочей подложки. После напыления проводят измерения методом малоугловой рентгеновской дифракции на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO. Измерения и последующая обработка результатов малоугловой рентгеновской дифракции позволяют определить большинство параметров многослойного зеркала (период, индивидуальные толщины материалов в периоде, шероховатость и другие). Полученное реальное распределение толщин по площади подложки сравнивают с расчетным. При необходимости проводят коррекцию формы прецизионных диафрагм и повторное напыление с последующими измерениями.

Финальный этап изготовления объектива связан с напылением многослойных зеркал Mo/Si на скорректированные кварцевые подложки. При аттестации зеркала под углами скольжения излучения, соответствующими расчетным, снимают спектральную зависимость коэффициента отражения. Измерения в окрестности длины волны 13.4 нм проводили на рефлектометре со спектрометром-монохроматором РСМ-500. Подробную информацию об измерениях можно найти в [24].

На рис. 13 представлены расчетные значения углов падения (отсчитываются от нормали) излучения на первичное и вторичное зеркала объектива. Пиковое значение коэффициента отражения для первичного и вторичного зеркал в раз-

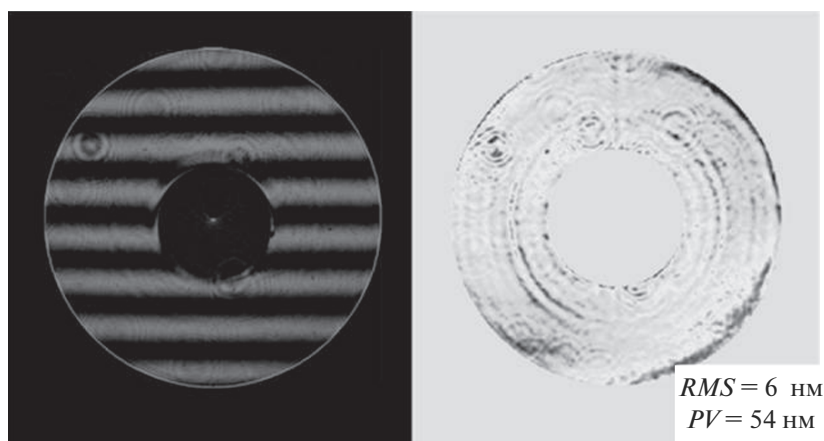


Рис. 10. Интерферограмма и суммарные волновые aberrации объектива, измеренные с помощью интерферометра с дифракционной волной сравнения, после финальной коррекции поверхности зеркала *M1* и напыления отражающего многослойного Mo/Si и антистрессового Cr/Y покрытий.

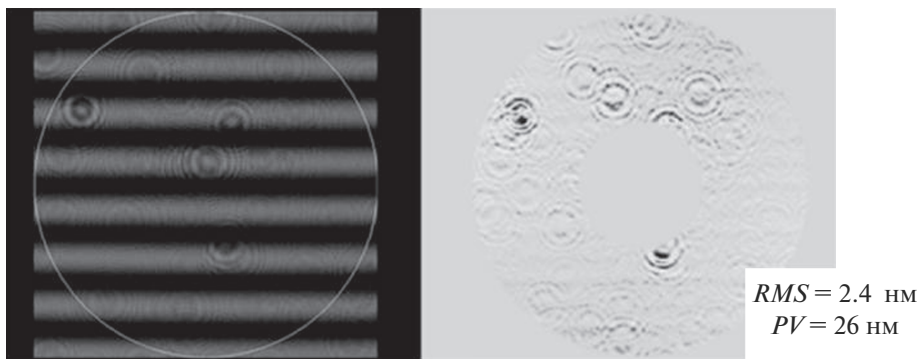


Рис. 11. Интерферограмма и волновые aberrации изображающей линзы.

ных точках поверхности изменялось в пределах $R = 63\text{--}65\%$ при ширине пика на половине высоты $\Delta\lambda = 0.51$ нм. На рис. 14 приведена спектральная зависимость коэффициента отражения после отражения от обоих зеркал. Максимум отражения результирующей кривой приходится на 13.4 нм и составляет 38%. Спектральная ширина на половине высоты около 0.3 нм. Некоторое уменьшение коэффициента отражения и сужение кривой отражения связаны с небольшим, на уровне 1%, несовпадением положений максимумов резонансных кривых отражения зеркал $M1$ и $M2$.

Наличие внутренних напряжений в тонких пленках приводит к деформациям подложек, на которые наносятся пленки, что может отрицательно сказаться на изображающих свойствах оптической системы. Внутренние напряжения многослойных зеркал Mo/Si изучали, например, в [25, 26]. Показано, что внутренние напряжения в оптимизированном на максимум отражения в окрестности 13.4 нм многослойном зеркале Mo/Si около -400 МПа. Знак “минус” указывает на сжимающий характер напряжений (изначально плоская подложка становится выпуклой). Методика компенсации внутренних напряжений в многослойном зеркале базируется на подходе, изложенном в [25, 26]. Основная идея заключается в нанесении на подложку многослойной антистрессовой структуры, вызывающей противоположную по знаку и такую же по величине деформацию подложки, к которой приводит напыление многослойного зеркала. Таким образом, осаждение на компенсирующую структуру многослойного зеркала возвращает систему “подложка + многослойная антистрессовая структура + многослойное зеркало” к исходной форме поверхности. В [27] в качестве такой компенсирующей структуры предложено использовать двухкомпонентную структуру Cr/Y. Ее выбор определяется также и тем фактом, что для Cr/Y существуют селективные химические травители, не взаимодействующие с самыми распространенными материалами подложек (кварцем, зеродуром, крем-

нием). Поэтому структура Cr/Y сочетает в себе свойства стресс-компенсирующих пленок и подслоев для реставрации подложек.

Для компенсации упругих деформаций подложек $M1$ и $M2$ отражательные покрытия Mo/Si наносили поверх стресс-компенсирующей структуры Cr/Y, в которой число периодов определялось соотношением:

$$S_{Cr/Y}d_{Cr/Y}N_{Cr/Y} = -S_{Mo/Si}d_{Mo/Si}N_{Mo/Si}. \quad (4)$$

Здесь S, d, N – внутренние напряжения, период и число периодов антистрессовой структуры Cr/Y или многослойного зеркала Mo/Si. Величина SdN является силой, действующей в поперечном сечении пленки толщиной dN при единичной ширине. Таким образом, условие (4) можно трактовать как равенство упругих сил, действующих в многослойной антистрессовой структуре и многослойном зеркале.

Для структуры Mo/Si были выбраны параметры, обеспечивающие максимальный пиковый коэффициент отражения при заданном угле падения и длине волны излучения. Параметры многослой-

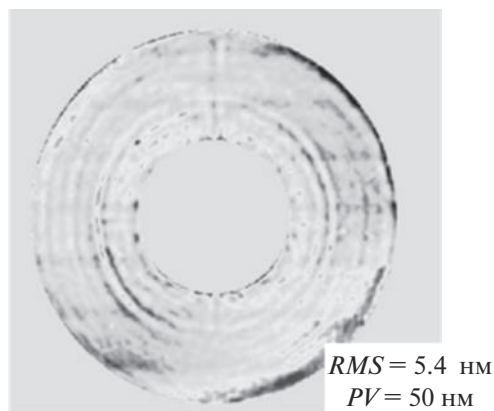


Рис. 12. Финальные волновые aberrации проекционного объектива после вычитания aberrаций изображающей линзы.

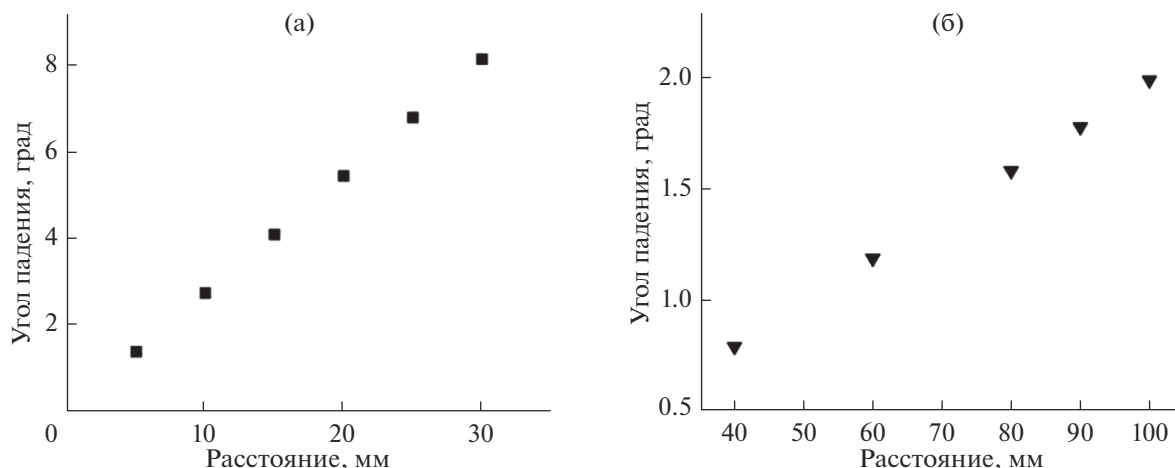


Рис. 13. Расчетные углы падения (отсчитываются от нормали) излучения ($\lambda = 13.4$ нм) на первичное M1 (а) и вторичное M2 (б) зеркала объектива в зависимости от расстояния от центров подложек.

ного зеркала Mo/Si следующие: $d_{\text{Mo/Si}} = 6.95$ нм, $N = 50$, $s = -400$ МПа. В соответствии с данными [27], в многослойной антистрессовой структуре Cr/Y при $d_{\text{Cr/Y}} = 5$ нм (толщина слоя иттрия 2 нм) величина внутренних напряжений составляет $S_{\text{Cr/Y}} = +500$ МПа. Знак “плюс” соответствует растягивающему напряжению. Из (4) следует, что в структуре Cr/Y количество слоев $N_{\text{Cr/Y}} \approx 56$. При синтезе зеркал объектива напыляли 56 периодов многослойной антистрессовой структуры Cr/Y. Измерения показали, что без применения антистрессового покрытия поверхность первичного зеркала объектива астигматично искажается: RMS ухудшается на 4 нм, а PV – на 20 нм. При использовании покрытия Cr/Y поверхность как первичного, так и вторичного зеркала не деформируется под воздействием напряжений.

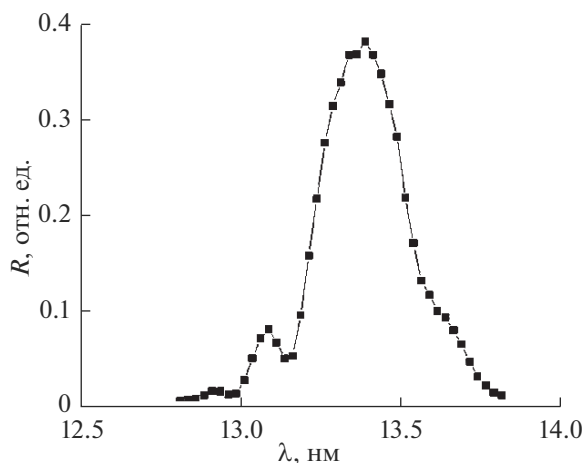


Рис. 14. Спектральная зависимость коэффициента отражения R после отражения от обоих зеркал.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ В СТЕНДЕ ЭУФ-ЛИТОГРАФА НА ОСНОВЕ ИЗМЕРЕННЫХ АБЕРРАЦИЙ

Финальные волновые aberrации проекционного объектива (рис. 12) были загружены в оптическую программу трассировки лучей Zemax в виде карты ошибки формы зеркала M1. Расчеты были проведены для центральной и крайней точек поля зрения на пластине (отклонения от оптической оси 0 и 0.35 мм соответственно). Как показывают расчеты, разрешение остается неизменным по полю зрения. На рис. 15 приведены рассчитанные изображения тестовых полос шириной 200, 100 и 30 нм. Как видно из рисунка, контраст изображения падает от 0.32 для полос шириной 200 нм до 0.15 для 30 нм. Полученный контраст сильно, более чем в два раза, уступает дифракционному пределу, однако позволяет начать эксперименты по ЭУФ-нанолиитографии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе описан двухзеркальный проекционный объектив Шварцшильда, образованный двумя асферическими зеркалами и разработанный в рамках модернизации стенда литографа с рабочей длиной волны 13.4 нм. Объектив обеспечивает уменьшение $\times 5$. Подробно описана методика измерений и результаты коррекции формы асферических зеркал и aberrаций объектива в сборном варианте. В результате коррекции локальных ошибок формы первичного зеркала были получены следующие отклонения формы поверхности от расчетной: $RMS = 0.8$ нм, $PV = 53$ нм. Aberrации объектива в целом составили: $RMS = 5.4$ нм, $PV = 54$ нм. Ошибка по параметру RMS , выраженная в рабочей длине волны, составила около $\lambda/2.5$, что существенно хуже, чем требуемые $\lambda/14$. При-

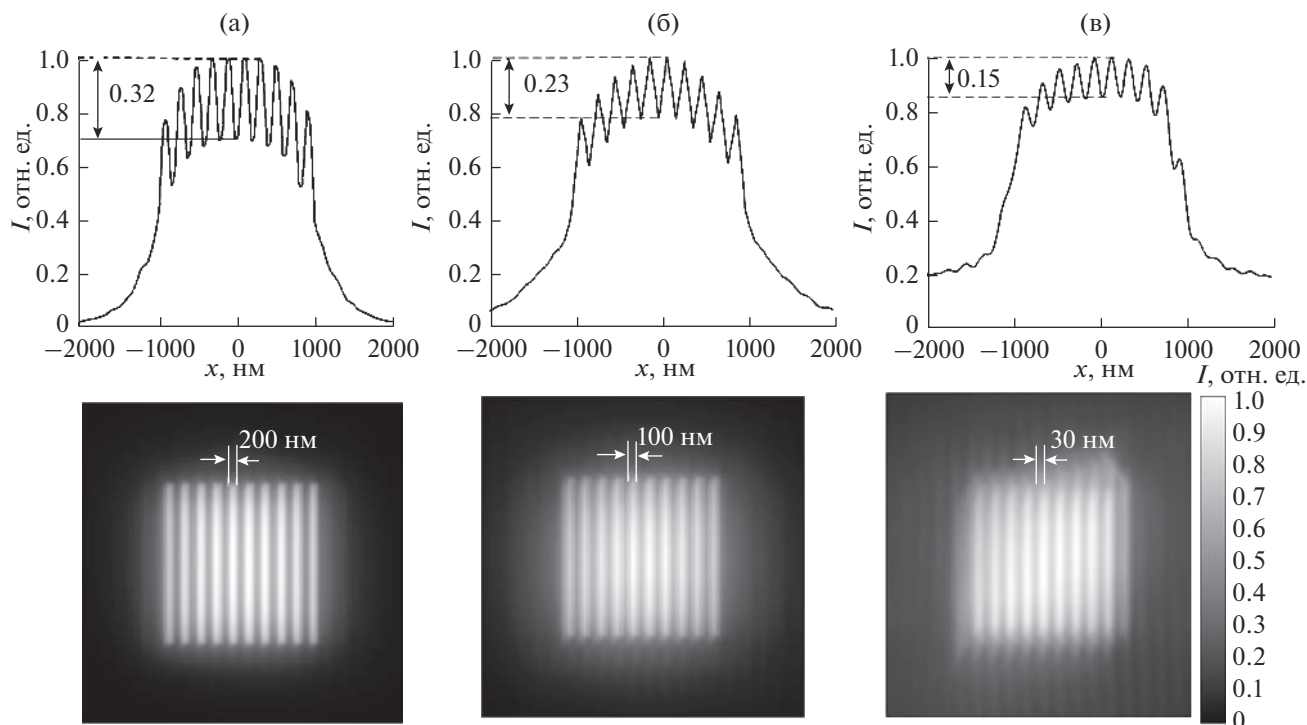


Рис. 15. Смоделированное изображение тестовых полос в центре поля зрения проекционного объектива Шварцшильда при их ширине: а – 200; б – 100; в – 30 нм. Стрелками обозначен контраст изображения.

чиной этого являются ограничения метода коррекции локальных ошибок формы зеркал, связанные с достаточно большим, около 2.3 мм, размером ионного пучка, который не позволяет корректировать неровности с латеральными размерами менее 2 мм.

Тем не менее моделирование разрешающей способности объектива с учетом измеренных aberrаций показало, что тестовые полосы шириной 200 нм разрешаются с контрастом 32%, 100 нм – 23% и 30 нм – 15%. Иными словами, этот объектив позволяет проводить исследования по проекционной ЭУФ-наноитографии, что является несомненным успехом, если принять во внимание сильное отставание российских исследований от мирового уровня в этом направлении. С учетом полученного опыта при разработке объектива будет повышена точность измерений формы поверхности за счет разработки новой регистрирующей системы, вклад aberrаций которой в результате измерений не превышает 0.6 нм, и фазового режима регистрации и обработки интерферограмм [28].

Также будет усовершенствована методика коррекции локальных ошибок формы подложек для зеркал. Методика будет включать два аспекта. Во-первых, следует уделять большее внимание высоким пространственным частотам неоднородностей на зеркале M2, с тем чтобы уменьшить их

вклад в общую aberrацию объектива. Для этого необходимо завершать коррекцию локальных ошибок M2 пучком минимального размера, а не 4 мм, как было сделано в настоящей работе. Во-вторых, в дальнейшем нужно использовать ионный источник, описанный в [29]. Большая, почти на порядок, плотность тока ионного пучка этого источника позволит на финальной стадии коррекции уменьшить в несколько раз диаметр ионного пучка и продвинуться в область больших частот пространственных неоднородностей поверхности, которые могут быть “стравлены”.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 19-02-00081, № 18-02-00588, № 18-02-00173, № 17-02-00640, № 18-32-00149, № 18-07-00633) и РАН (программа 0035-2018-0011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu B., Kumar A. // Appl. Phys. Rev. 2014. V. 1. P. 011104.
2. Кошелев К.Н., Салащенко Н.Н., Банин В.Е. // УФН. 2007. Т. 177. Вып. 7. С. 777.
3. Волгунов Д.Г., Забродин И.Г., Закалов А.Б. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2011. Т. 75. № 1. С. 54.

4. Chkhalo N.I., Kluev E.V., Pestov A.E. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 603. 2009. Iss. 1–2. P. 62.
5. Барышева М.М., Вайнер Ю.А., Грибков Б.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 2. С. 190.
6. Chkhalo N.I., Churin S.A., Pestov A.E. et al. // Opt. Express. 2014. V. 22. Iss. 17. P. 20094.
7. Chkhalo N.I., Churin S.A., Mikhaylenko M.S. et al. // Appl. Optics. 2016. V. 55. № 6. P. 1249.
8. Keller A., Facsko S., Moller W. // J. Phys. 2009. V. 21. P. 495305.
9. Liao W., Dai Y., Xie X., Zhou L. // Opt. Express. 2014. V. 22. P. 377.
10. Teo E.J., Toyoda N., Yang C. et al. // Appl. Phys. A. 2014. V. 117. P. 719.
11. Chkhalo N.I., Kaskov I.A., Malyshev I.V. et al. // Precision Engin. 2017. V. 48. P. 338.
12. Bo D., Jianwei Z., Yuling L. et al. // J. Semicond. 2014. V. 35. P. 116001.
13. Вайнер Ю.А., Зорина М.В., Пестов А.Е. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. 2015. № 8. С. 5.
14. Chkhalo N.I., Salashchenko N.N., Zorina M.V. // Rev. Sci. Instrum. 2015. V. 86. P. 016102.
15. Dinger U., Bisert F., Lasser H. et al. // Proc. SPIE. 2000. V. 4146. P. 35.
16. Chkhalo N.I., Klimov A.Yu., Rogov V.V. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2008. V. 79. P. 033107.
17. Naulleau P.P., Goldberg K.A., Lee S.H. et al. // Appl. Opt. 1999. V. 38. № 35. P. 7252.
18. Otaki K., Ota K., Nishiyama I. et al. // J. Vacuum Sci. Technol. B. 2002. V. 20. № 6. P. 2449.
19. Вознесенский Н.Б., Гаврилов Е.В., Жевлаков А.П. и др. // Ж. техн. физики. 2007. Т. 77. Вып. 2. С. 126.
20. Малышев И.В., Торопов М.Н., Чхало Н.И. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 7. С. 87.
21. Chkhalo N.I., Malyshev I.V., Pestov A.E. et al. // Appl. Optics. 2016. V. 55. Iss. 3. P. 619.
22. Чернышев А.К., Малышев И.В., Пестов А.Е., Чхало Н.И. Моделирование процесса коррекции локальных ошибок формы поверхности малоразмерным ионным пучком // Матер. XXIII Междунар. симп. “Нанотехнологии и нанотехнология”. Т. 1. Нижний Новгород, 2019. С. 529.
23. Забродин И.Г., Закалов Б.А., Касьяков И.А. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 7. С. 1.
24. Bibishkin M.S., Chekhonadskih D.P., Chkhalo N.I. et al. // Proc. SPIE. 2004. V. 5401. P. 8.
25. Mirkarimi P.B. // Opt. Eng. 1999. V. 38. № 7. P. 1246.
26. Andreev S.S., Salashchenko N.N., Suslov L.A. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2001. V. 470. № 1–2. P. 162.
27. Bogachev S.A., Chkhalo N.I., Kuzin S.V. et al. // Appl. Optics. 2016. V. 55. № 9. P. 2126.
28. Ахсаханян А.А., Малышев И.В., Салащенко Н.Н. и др. Интерферометр с дифракционной волной сравнения с перестраиваемой числовой апертурой // Матер. XXIII Междунар. симп. “Нанотехнологии и нанотехнология”. Т. 1. Нижний Новгород, 2019. С. 430.
29. Михайленко М.С., Пестов А.Е., Чхало Н.И., Гончаров Л.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 3. С. 19.

Projection Lens for EUV Lithograph

A. A. Egorov¹, M. V. Zorina¹, I. V. Malyshev^{1, *}, A. E. Pestov¹, V. N. Polkovnikov¹, N. N. Salashchenko¹, M. N. Toropov¹, N. N. Tsybin¹, N. I. Chkhalo¹

¹Institute for Physics of Microstructures RAS, Nizhny Novgorod, 603087 Russia

*e-mail: ilya-malyshev@ipm.sci-nnov.ru

A two-mirror Schwarzschild projection lens ($\times 5$ reduction) is presented, formed by two aspherical mirrors and developed as part of the modernization of a lithographer setup with a working wavelength of 13.4 nm. The measurement technique and the results of the correction of the shape of aspherical mirrors and lens aberrations in a combined version are described in detail. As a result of several corrections of local errors using the ion beam, a root-mean-square deviation of the primary mirror shape of 0.8 nm has been obtained. The lens aberration is 5.4 nm. Simulation of the resolution of the lens taking into account the measured aberrations has shown that the test bands with a width of 200 nm are resolved with a contrast of 32%, 100 nm bands with 23% and 30 nm bands with 15%. The reflection coefficients of Mo/Si multilayer mirrors with an anti-stress Cr/Y sublayer are 63–65%, depending on the coordinate on the mirror. The reasons why it is not possible to correct the aberrations of the lens to the level of 1 nm necessary to achieve a diffraction-limited resolution are discussed.

Keywords: Schwarzschild lens, multilayer X-ray mirrors, EUV-lithography, point diffraction.

ОБНАРУЖЕНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ В КРИСТАЛЛЕ РЕЛАКСОРНОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_6\text{O}_2$ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

© 2020 г. А. П. Дудка*

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

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

Поступила в редакцию 28.10.2019 г.

После доработки 25.12.2019 г.

Принята к публикации 28.12.2019 г.

По рентгенодифракционным данным определена атомная структура релаксорного сегнетоэлектрика (релаксора) — монокристалла $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_6\text{O}_2$. При девяти температурах в диапазоне 93–480 К проведено 12 экспериментов. Экспериментальные установки (двумерный детектор, гониометр и система охлаждения образца) были откалиброваны. Обнаружена область отрицательного теплового расширения по параметру c элементарной ячейки при 272–324 К. В этой же области наблюдалась аномалия электрического сопротивления. Найдено, что структурные параметры имеют особенность при 296 К, в частности, наблюдается необычное тепловое движение атомов. Это коррелирует с изломом кривой зависимости сопротивления от температуры при 297.7 К. Полученные результаты и анализ литературных данных показывают, что сразу несколько физических свойств релаксора $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_6\text{O}_2$ имеют особенности в окрестности комнатной температуры, что можно связать с обнаруженной решеточной неустойчивостью.

Ключевые слова: релаксорный сегнетоэлектрик, релаксор, рентгеноструктурный анализ, мульти-температурное дифракционное исследование, отрицательное тепловое расширение, температура Бернса, электрическое сопротивление, энантиоморфные конфигурации.

DOI: 10.31857/S1028096020060035

ВВЕДЕНИЕ

Кристалл твердого раствора $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_6\text{O}_2$ (SBN-75) из семейства $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_6\text{O}_2$ является релаксорным сегнетоэлектриком (релаксором), т.е. характеризуется размытым по температуре фазовым переходом в сегнетоэлектрическое состояние. При охлаждении релаксора до температуры Бернса T_d [1, 2] в нем начинают формироваться полярные нанодомены, причем задолго до наступления фазового перехода. Температура Бернса является важной характеристикой многих релаксоров, в том числе и SBN, она зависит от состава и топологии образца (керамика, пленка, монокристалл). Практическое применение SBN достаточно разнообразно: датчики ИК-диапазона [3], пьезоэлектрические, электрооптические и голографические устройства [4, 5].

В [6] установлено, что в керамическом SBN-75 фазовый переход из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу сильно размыт, а темпера-

тура Бернса составляет $T_d \sim 250\text{--}260^\circ\text{C}$. В [7] для SBN-75 методом акустической эмиссии получено более высокое значение $T_d = 350^\circ\text{C}$. Структурные причины размытого фазового перехода для Pb-содержащих релаксоров изучали в [8]. Предложенная в [8] модель взаимосвязи атомной структуры Pb-содержащих релаксоров с T_d подразумевает, что в $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) при T_d начинается разупорядочение позиций атомов Pb. Другая особенность, наблюдающаяся в релаксорах, — отрицательное тепловое расширение, связанное с аномальной термодинамикой разупорядоченных систем [9]. Эта аномалия наблюдалась в кристалле PMN–PT (PT – PbTiO_3) [10].

Общепризнано, что в кристаллах $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_6\text{O}_2$ характеристики размытого фазового перехода сильно зависят от соотношения Sr/Ba [11] и от степени статистического разупорядочения катионов по структурным позициям. Следовательно, за фазовый переход отвечает не просто переключе-

чение порядок/беспорядок (возможно, связанное со сравнительно легко обнаруживаемым изменением симметрии), а изменение степени беспорядка, что гораздо сложнее диагностировать структурными методами.

Структуру твердых растворов $Sr_xBa_{1-x}Nb_6O_{22}$ изучали неоднократно [12]. Исследования, как правило, проводили при комнатной температуре, и основное внимание уделяли анализу влияния состава на структуру и свойства этих кристаллов [13, 14]. Температурные зависимости параметров структуры SBN не исследовали. Целью работы было уточнение атомного строения кристаллов SBN-75 в широком диапазоне температур 93–480 К и поиск аномалий в температурной динамике структурных параметров, которые могли бы пролить свет на причины релаксорного поведения SBN-75.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для дифракционного исследования кристалла SBN-75 были приготовлены два образца в форме эллипсоидов с осями 0.32–0.37 мм. Во время полировки образцов наблюдались явления поляризации и периодического растрескивания поверхности, что свидетельствовало о создании и разрушении доменов при трении.

На дифрактометре Xcalibur (Rigaku Oxford Diffraction) с двумерным CCD-детектором EOS S2 для образца № 1 было проведено шесть дифракционных экспериментов при трех температурах: комнатной, температуре паров жидкого азота и при ~500 К. Для каждой температуры были измерены по два набора данных при разных ориентациях образца. Таким путем были получены повторные измерения, необходимые для последующей компенсации систематических ошибок в данных. Для охлаждения и подогрева образца была использована криосистема Cobra Plus (Oxford Cryosystems) с открытым потоком азота, направленным на образец. Проведенная калибровка [15] показала, что реальная температура образца составила 93 К при низкотемпературных измерениях (85 К по встроенному датчику), 293 К при комнатной температуре и 480 К при нагреве (500 К по встроенному датчику). С образцом № 2 было проведено шесть дифракционных экспериментов при температурах 272, 282, 296, 300, 304, 324 К (вблизи комнатной температуры номинальные и фактические температуры практически совпадают), чтобы получить больше данных в области 298 К, в которой наблюдалась аномалия электрического сопротивления.

Расчет интегральных интенсивностей на основе дифракционных картин проведен по программе CrysAlisPro [16]. Использованы следующие методы обработки данных (программа ASTRA [17]):

коррекция интенсивностей на поглощение излучения для эллипсоидальных образцов [18], калибровка дифрактометра [19, 20], учет эффекта экстинкции [21, 22], уточнение вклада половинной длины волны [23], тест Абрахамса–Кива [24] для сравнения моделей (график нормальной вероятности). Модель структуры кристалла SBN уточнена с использованием квадратов модулей структурных факторов $|F|^2$. Фриделевы пары не усреднялись, факторы атомного рассеяния взяты из [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристалл принадлежит к нецентросимметричной тетрагональной пр. гр. $P4bm$ (№ 100). В результате уточнения параметров структуры установлено, что в исследованных образцах SBN-75 имеются домены двух противоположных энантиоморфных конфигураций приблизительно равного объема. Параметр Флэка [26] равен 0.522(7). В первой серии из шести парных повторных экспериментов при трех температурах (образец № 1; 93, 293, 480 К) обнаружено аномальное уменьшение параметра c элементарной ячейки с ростом температуры и излом на температурной зависимости при 293 К. Далее был найден излом на зависимости сопротивления от температуры при 297.7 К (рис. 1), что довольно неожиданно для инерционной системы, какой является релаксор. Вторая серия из шести экспериментов при шести температурах с образцом № 2 была проведена с малым шагом по температуре, чтобы более подробно исследовать область вблизи 298 К. Было подтверждено отрицательное тепловое расширение по параметру c ячейки. Также была зафиксирована слабая особенность поведения параметров ячейки в точке 296 К (рис. 2). Кривая зависимости параметров ячейки от температуры во всем диапазоне 93–480 К похожа на кривую температурной зависимости обратной восприимчивости, которая наблюдается в релаксорах при отклонении от закона Кюри–Вейса [27]. Далее было обнаружено ожидаемое, но не настолько резкое, уменьшение параметров атомных смещений $Sr1(2a)$ (0, 0, 0.43) при охлаждении и аномальное уменьшение параметров атомных смещений $Sr2(8d)$ (0.17, 0.67, 0.43), наоборот, при нагревании.

Таким образом, особенности строения и свойств SBN-75 в области 250–300 К были зафиксированы несколькими способами: по излому зависимости сопротивления от температуры при 297.7 К (рис. 1), по излому температурной зависимости параметров ячейки при 296 К (рис. 2), по аномальному поведению параметров смещений атома $Sr2(8d)$ (0.17, 0.67, 0.43). В этой же области наблюдается слабо выраженная особенность на температурной зависимости поляризации в SBN-75 [28]. При ~300 К наблюдаются максимумы на темпе-

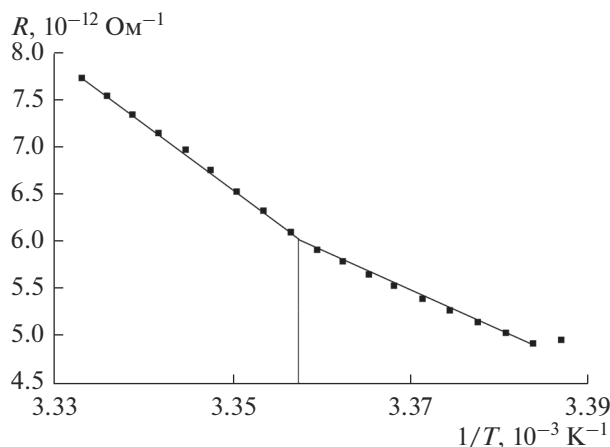


Рис. 1. Зависимость сопротивления кристалла SBN-75 от температуры. Наблюдается излом при 297.7 К.

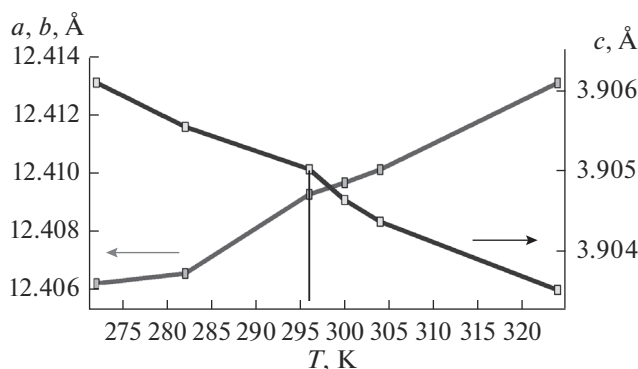


Рис. 2. Зависимость параметров $a = b$, c элементарной ячейки кристалла SBN-75 от температуры. Ошибки существенно меньше размера маркеров. Наблюдается слабая особенность при 296 К.

ратурных зависимостях диэлектрической проницаемости SBN-75 [29]. Это указывает на достоверность обнаружения слабой структурной перестройки в указанной температурной области. Явление отрицательного теплового расширения, обнаруженное в настоящей работе в SBN-75, также наблюдалось в PNM [10]. Запланированы структурные исследования с более мелким шагом по температуре для более точного определения обнаруженных особенностей строения кристаллов SBN-75.

ВЫВОДЫ

Изучена атомная структура релаксора SBN-75 в области температур 93–480 К. Выводы сделаны по данным, полученным в 12 экспериментах и измеренным с ультравысоким разрешением по межплоскостному расстоянию: $\sin\theta/\lambda \leq 1.356 \text{ \AA}^{-1}$. Кристалл описан нецентросимметричной тетра-

гональной пр. гр. $P4bm$ (№ 100) с параметрами элементарной ячейки при 296 К $a = 12.409(5)$, $c = 3.9050(3) \text{ \AA}$. Образец содержал два домена приблизительно равного объема, относящихся к разным энантиоморфным конфигурациям. Обнаружено отрицательное тепловое расширение по параметру c ячейки с особенностью (небольшим выбросом) при 296 К. Эта неустойчивость соответствует излому на температурной зависимости сопротивления при 297.7 К. В области температур 250–300 К зафиксировано необычное тепловое движение атомов Sr1(2a) (0, 0, 0.43) и Sr2(8d) (0.17, 0.67, 0.43). Полученные данные свидетельствуют о перестройке структуры SBN-75, сопровождаемой небольшой особенностью при 296–298 К. Анализ литературных данных выявил особенности других свойств (поляризации, диэлектрической проницаемости) в этой температурной области.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” при поддержке Минобрнауки России (проект RFMEFI62119X0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Burns G., Daclo F.H. // Solid State Commun. 1982. V. 42. P. 9.
2. Burns G., Daclo F.H. // Solid State Commun. 1983. V. 48. P. 853.
3. Воронов В.В., Карлов Н.В., Кузьмин Г.П. и др. // Квантовая электроника. 1977. Т. 4. № 9.
4. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
5. Qiao Y., Orlov S., Ratnakar D.P. et al. // Optics Lett. 1993. V. 18. № 12. P. 1003.
6. Павленко А.В., Назаренко А.В. // Наука Юга России. 2018. Т. 14. № 2. С. 3.
7. Dul'kin E., Kojima S., Roth M. // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. P. 044106.
8. Prosandeev S.A., Vakhrushev S.B., Okuneva N.M. et al. arXiv:cond-mat/0506132
9. Barrera G.D., Bruno J.A.O., Barron T.H.K., Allan N.L. // J. Phys.: Condens. Matt. 2005. V. 17. P. R217.
10. Bunina O., Zakharchenko I., Yemelyanov S. et al. // Ferroelectrics. 1994. V. 157. P. 299.
11. David C., Granzow T., Tunyagi A. et al. // Phys. Status Solidi. A. 2004. V. 201. P. R49.
12. Jamieson P.B., Abrahams S.C., Bernstein J.L. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 5048.
13. Черная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р. и др. // ФТТ. 2000. Т. 42. № 9. С. 1668.
14. Podlozhenov S., Graetsch H.A., Schneider J. et al. // Acta Crystallogr. B. 2006. V. 62. P. 960.

15. Дудка А.П., Верин И.А., Смирнова Е.С. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 4. С. 663.
16. *Rigaku Oxford Diffraction*, 2015. CrysAlisPro Software system, version 1.171.38.41, Rigaku Corporation, Oxford, UK.
17. Dudka A. // J. Appl. Crystallogr. 2007. V. 40. P. 602.
18. Дудка А.П. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 6. С. 1148.
19. Dudka A. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. № 6. P. 1440.
20. Дудка А.П. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 659.
21. Becker P.J., Coppens P. // Acta Crystallogr. A. 1974. V. 30. P. 129.
22. Le Page Y., Gabe E.J. // J. Appl. Crystallogr. 1978. V. 11. P. 254.
23. Dudka A. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 27.
24. Abrahams S.C., Keve E.T. // Acta Crystallogr. A. 1971. V. 27. P. 157.
25. Su Z., Coppens P. // Acta Crystallogr. A. 1998. V. 54. P. 646.
26. Flack H.D. // Acta Crystallogr. A. 1983. V. 39. P. 876.
27. Wang C.L., Zhao M.L. // J. Adv. Dielectrics. 2011. V. 1. № 2. P. 163.
28. Гладкий В.В., Кириков В.А., Волк Т.П. и др. // ФТТ. 2003. Т. 45. № 11. С. 2067.
29. Гужаковская К.П., Бурханов А.И., Ивлева Л.И. Влияние освещения на низко- и инфра-низкочастотный диэлектрический отклик монокристалла SBN-75 // Матер. V Междунар. науч.-техн. школы-конф. Москва, 2008. С. 117.

Detection of Negative Thermal Expansion of the Single Crystal of Relaxor Ferroelectric $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_6\text{O}_2$ by X-ray Analysis

A. P. Dudka*

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

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

Using the X-ray diffraction data, the atomic structure of a relaxor ferroelectric, $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_6\text{O}_2$ single crystal, was determined. At nine temperatures in a range 93–480 K, 12 experiments were carried out. The experimental facilities (two-dimensional detector, goniometer and sample cooling system) were calibrated. A region of negative thermal expansion with respect to the *c* unit cell parameter was found at 272–324 K. An anomaly of electrical resistance was observed in the same region. The structural parameters were found to have a peculiarity at 296 K, in particular, an unusual thermal motion of atoms was observed. This correlated with a break of the resistance–temperature curve at 297.7 K. The results obtained and the analysis of published data shown that several physical properties of the $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_6\text{O}_2$ relaxor had features near the room temperature, which could be associated with the detected lattice instability.

Keywords: relaxor ferroelectric, relaxor, X-ray analysis, multi-temperature diffraction study, negative thermal expansion, Burns temperature, electrical resistance, enantiomorphic configurations.

УДК 537.533.79:539.1.06

ПРЕДЛОЖЕНИЕ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ ПОПЕРЕЧНЫХ РАЗМЕРОВ ПУЧКА РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ С МАЛЫМ ПРОДОЛЬНОМ РАЗМЕРОМ

© 2020 г. И. Е. Внуков^{a, *}, Ю. А. Гопонов^a, С. А. Лактионова^a,
Р. А. Шатохин^a, К. Sumitani^b, Y. Takabayashi^c

^aБелгородский государственный национальный исследовательский университет “НИУ БелГУ”,
Белгород, 308015 Россия

^bJapan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo, 679-5198 Japan

^cSAGA Light Source, Tosu, Saga, 841-0005 Japan

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

Поступила в редакцию 14.10.2019 г.

После доработки 12.12.2019 г.

Принята к публикации 15.12.2019 г.

Анализируется возможность практической реализации, предложенной ранее методики определения размеров пучка на мишени с помощью измерения двумерных угловых распределений когерентного излучения быстрых электронов для двух расстояний между кристаллом, где генерируется излучение, и координатным детектором. Рассмотрено использование двух механизмов излучения: параметрического рентгеновского излучения и дифрагированного переходного излучения. Обсуждаются границы чувствительности метода, влияние на них вылета вторичных электронов и фотонов.

Ключевые слова: параметрическое рентгеновское излучение, дифрагированное переходное излучение, электрон, кристалл, пространственные размеры пучка, вторичные электроны и кванты.

DOI: 10.31857/S1028096020060217

ВВЕДЕНИЕ

Расходимость электронного пучка и его поперечные размеры являются одними из наиболее важных параметров любого ускорителя. Для их измерения разработано большое количество разнообразных методик, включая использование волоочных сканеров [1, 2] и флуоресцентных экранов. На ускорителях электронов широко используется оптическое излучение, возникающее при пролете частиц через тонкие металлические пластины или около них, соответственно оптическое переходное излучение (ОПИ) [3] и оптическое дифракционное излучение (ОДИ) [4]. Однако, как было недавно показано, ОПИ нельзя использовать для измерения профиля электронных пучков линейных ускорителей, используемых для создания рентгеновского лазера на свободных электронах (ЛСЭ), поскольку ОПИ становится когерентным, когда продольный размер электронного сгустка сопоставим с длиной волны регистрируемого излучения [5].

Избежать эффекта когерентности можно за счет использования излучения с длиной волны меньше характерных размеров банча, в частности, параметрического рентгеновского излучения

(ПРИ) электронов в кристаллах [6, 7]. Измерения угловых распределений ПРИ быстрых электронов в тонких кристаллах с помощью координатных детекторов [7–9] подтвердили возможность определения размеров пучка детектором, расположенным в непосредственной близости от кристалла [7], изменения формы регистрируемых распределений в зависимости от размера пучка на кристалле [8]. Возможность определения размеров пучка частиц на мишени с помощью камеры-обскуры также была показана в работе [9].

Расположение координатного детектора в непосредственной близости от источника излучения [7] не всегда возможно. К тому же, возникает проблема отделения регистрируемого углового распределения от фона тормозного излучения, источником которого являются элементы конструкции ускорителя. Использование камеры-обскуры [9] требует значительного времени для проведения измерений из-за жесткой коллимации излучения и предполагает азимутальную симметрию углового распределения регистрируемого излучения. Как отмечено в цитируемой работе, невыполнение этого условия приводит к систематической ошибке результатов измерений размеров пучка электронов на мишени.

В работе [10] на основе подхода [11] развита методика учета влияния поперечных размеров пучка частиц на мишени на регистрируемое угловое распределение для трех механизмов генерации когерентного излучения при взаимодействии быстрых электронов с кристаллами: ПРИ, дифрагированного тормозного излучения (ДТИ) и дифрагированного переходного излучения (ДПИ). Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными [12, 13] показало хорошее согласие и подтвердило адекватность развитой методики. Анализ, выполненный в цитируемой работе, показал, что измерение одномерных угловых распределений не в состоянии обеспечить требуемую точность определения размеров пучка частиц на кристалле из-за систематической ошибки, обусловленной взаимным влиянием размеров пучка в одной плоскости на результаты измерения углового распределения в другой.

Для решения этой проблемы предложено определять размер пучка электронов в обеих плоскостях по результатам измерений двумерных угловых распределений когерентного излучения электронов в тонком кристалле для двух расстояний между кристаллом, где генерируется регистрируемое излучение, и координатным детектором с помощью метода наименьших квадратов. Для доказательства работоспособности метода в цитируемой работе [10] использовалось модельное угловое распределение, близкое к угловому распределению ПРИ, но несовпадающее с ним, что не позволило достоверно определить границы чувствительности и область применимости метода.

Исходя из вышеизложенного, определение чувствительности предложенного метода и границ его применимости представляется важным и актуальным.

УЧЕТ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ РАЗМЕРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

Приведем краткое описание методики оценки размера электронного пучка, следуя работе [10]. Влияние размеров пучка и расстояния между кристаллом и детектором на измеряемое двумерное угловое распределение когерентного излучения, например, [7], можно описать следующим выражением:

$$Y(\theta'_x, \theta'_y) = \int \int Y(\theta_y, \theta_x) G(\theta_y \rightarrow \theta'_y, \theta_x \rightarrow \theta'_x) d\theta_y d\theta_x, \quad (1)$$

где $Y(\theta'_y, \theta'_x)$ и $Y(\theta_y, \theta_x)$ угловые распределения когерентного излучения для протяженного и точечного пучка частиц на мишени, интегрирование ведется в пределах полного телесного угла. Функция $G(\theta_y \rightarrow \theta'_y, \theta_x \rightarrow \theta'_x)$ описывает связь между

переменными каждого из этих распределений в случае разброса точек попадания электронов на кристалл и для двумерного гауссовского распределения такого разброса может быть представлена в виде:

$$G(\theta_y \rightarrow \theta'_y, \theta_x \rightarrow \theta'_x) = \frac{R^2}{2\pi\sigma_y\sigma_x} \exp\left(\frac{-R^2(\theta_y - \theta'_y)^2}{2\sigma_y^2}\right) \times \exp\left(\frac{-R^2(\theta_x - \theta'_x)^2}{2\sigma_x^2}\right), \quad (2)$$

где σ_x, σ_y – характерные размеры пучка в горизонтальной и вертикальной плоскостях, а R – расстояние между кристаллом и детектором. Как видно из приведенных выражений, изменение расстояния между кристаллом и детектором приводит к изменению регистрируемого углового распределения излучения, что можно использовать для определения размера пучка путем сопоставления угловых распределений для разных расстояний между кристаллом и детектором.

Из-за неустранимой проблемы взаимовлияния размеров в обеих плоскостях на распределение интенсивности излучения в этих направлениях необходимо перейти к двумерным распределениям. Для детектора, расположенного на расстоянии R , измеряемое им двумерное распределение интенсивности излучения $Y_R(\theta_y, \theta_x)$ исходя из выражения (1) можно записать в следующем виде:

$$Y_R(\theta_{y_i}, \theta_{x_j}) = \int \int_{\Delta\Omega(y_i, x_j)} Y_R(\theta'_y, \theta'_x) d\theta'_y d\theta'_x, \quad (3)$$

где $Y(\theta'_y, \theta'_x)$ – свертка собственного углового распределения излучения с гауссовским распределением, параметры которого в соответствии с выражениями (1), (2), определяются размерами пучка и расстоянием между кристаллом и детектором. $\Delta\Omega(y_i, x_j)$ – телесный угол, перекрываемый элементом координатного детектора, расположенным в точке y_i, x_j , по которому ведется интегрирование.

Очевидно, что различие распределений $Y_{R_1}(\theta'_{y_i}, \theta'_{x_j})$ и $Y_{R_2}(\theta'_{y_i}, \theta'_{x_j})$, измеренных для расстояний R_1 и R_2 , обусловлено только характерными размерами пучка и расстояниями между кристаллом и детектором. А сами эти распределения являются результатами свертки углового распределения для точечного пучка частиц $Y(\theta_y, \theta_x)$ и двух двумерных гауссовских распределений со стандартными

отклонениями $\sigma'_{x_1, y_1} = \sigma_{x, y} / R_1$ и $\sigma'_{x_2, y_2} = \sigma_{x, y} / R_2$, где $\sigma_{x, y}$ характерные размеры пучка на кристалле.

Считаем, что $R_1 = kR_2$, где k – коэффициент, существенно отличающийся от единицы, а телесные углы, перекрываемые детекторами в каждом измерении, одинаковы. Таким образом, размеры элементов детектора для каждого из расстояний отличаются в k раз. В этом случае в первом приближении можно полагать, что $Y_{R_2}(\theta'_{y_i}, \theta'_{x_j})$ является сверткой распределения $Y_{R_1}(\theta'_{y_i}, \theta'_{x_j})$ с гауссовским распределением с дисперсией, зависящей от неизвестных нам размеров пучка на мишени и величин R_1, R_2 .

Для определения искомых размеров пучка на мишени можно воспользоваться методом наименьших квадратов, минимизируя квадратичную форму:

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[Y(\theta_{y_i}, \theta_{x_j})_{R_2} - \frac{1}{2\pi\sigma'_x\sigma'_y} \sum_{i'=1}^n \sum_{j'=1}^m Y(\theta_{y_{i'}}, \theta_{x_{j'}})_{R_1} \times \exp\left(-\frac{(\theta_{y_i} - \theta_{y_{i'}})^2}{2(\sigma'_y)^2}\right) \exp\left(-\frac{(\theta_{x_j} - \theta_{x_{j'}})^2}{2(\sigma'_x)^2}\right) \right]^2 = \text{Min}, \quad (4)$$

где m и n – число точек измеряемого распределения в горизонтальном и вертикальном направлениях, а σ'_x и σ'_y – подгоночные параметры, минимизирующие эту форму, связаны с размерами пучка на мишени $\tilde{\sigma}_x, \tilde{\sigma}_y$ следующим образом:

$$\tilde{\sigma}_{x, y} \approx \frac{kR_2}{\sqrt{k^2 - 1}} \sigma'_{x, y}. \quad (5)$$

С целью проверки методики и определения границ ее применимости проведено моделирование определения размеров пучка из двумерных распределений параметрического рентгеновского излучения с помощью вариации параметров свертки в комбинации с методом градиентного спуска. Моделирование выполнено для условий эксперимента [12]: кристалла кремния с отражающей плоскостью (011) и угла наблюдения 32.2° . Характерный угол вылета фотонов ПРИ $\Theta_{ph} =$

$$= \sqrt{\gamma^{-2} + \frac{\omega_p^2}{\omega^2}} = 3.32 \text{ мрад, где } \gamma \text{ – Лоренц-фактор,}$$

$\omega = 11.65 \text{ кэВ}$ и $\omega_p = 30.8 \text{ эВ}$ – энергия фотона и энергия плазмона среды. Энергия электронов 255 МэВ. Размер элементов детектора равен 0.1 мм и 0.2 мм в обоих направлениях для расстояний 0.5 и 1 м соответственно. Размер электронного пучка на кристалле – $\sigma_x = 0.3 \text{ мм}$ и $\sigma_y = 0.8 \text{ мм}$. На рис. 1 приведено вертикальное (рис. 1а) и горизонтальное (рис. 1б) угловые распределения, проходящие через центр рефлекса. В качестве модельного рас-

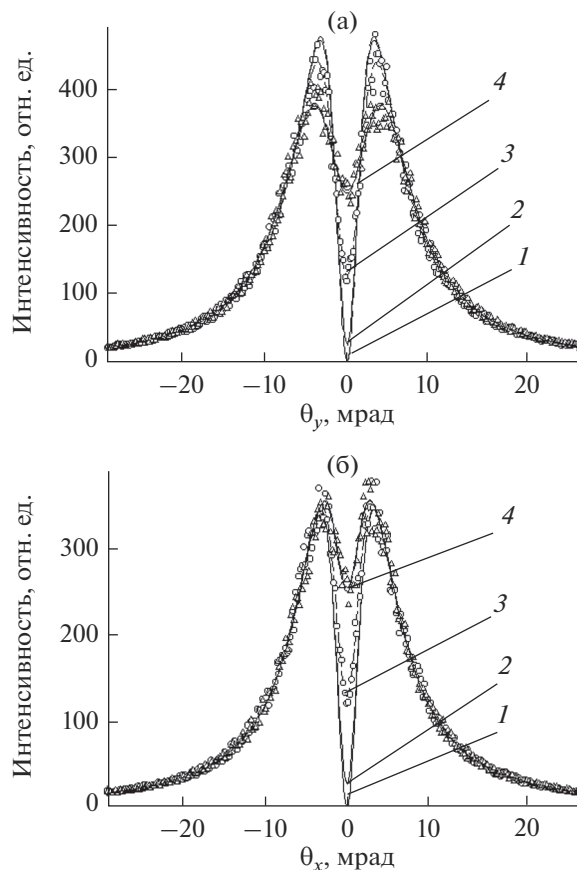


Рис. 1. Вертикальное (а) и горизонтальное (б) угловые распределения параметрического рентгеновского излучения. Кривые – распределение Феранчука–Ивашина (1), распределение для точечного электронного пучка (2), распределение для протяженного пучка и расстояния 1 м (3), распределение для протяженного пучка и расстояния 0.5 м (4), точки – расстояние 1 м, треугольники – расстояние 0.5 м.

пределения ПРИ (зависимость 1) использовалась формула Феранчука–Ивашина [14]:

$$Y_{PXR}(\theta_x, \theta_y) = N_{PXR}(\omega) \frac{\theta_x^2 \cos^2 2\Theta_B + \theta_y^2}{(\theta_x^2 + \theta_y^2 + \Theta_{ph}^2)^2}. \quad (6)$$

Здесь $N_{PXR}(\omega)$ – множитель, который характеризует выход ПРИ, а Θ_B угол поворота плоскости кристалла относительно направления электронного пучка.

Для получения углового распределения от точечного пучка электронов (зависимость 2) угловое распределение ПРИ свертывалось с двумерным гауссовским распределением с $\theta_e = 0.3 \text{ мрад}$, где θ_e – расходимость электронного пучка. Вклад дифракции реальных фотонов для этих условий не превышает 10% [11], и поэтому не учитывался. Зависимости 3 и 4 соответствуют протяженному электронному пучку для расстояний $R_1 = 2R_2 = 1 \text{ м}$

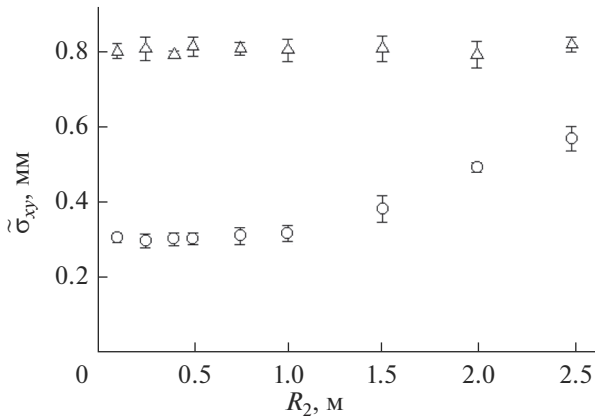


Рис. 2. Зависимость полученных значений оценки размеров электронного пучка от расстояния между кристаллом и детектором. Точки — размер по горизонтали. Треугольники — размер по вертикали.

и $R_2 = 0.5$ м. Для учета возможного влияния статистического разброса результатов измерений зависимости 3 и 4 “зашумлены” с помощью равномерного распределения в диапазоне значений $\pm 10\%$ в каждой точке, соответственно точки и треугольники.

Ошибка в определении параметров фитирования и оценки полученных из нее значений размера пучка не превышает нескольких процентов. Зависимость, полученная в результате подгонки, практически совпадает с зависимостью 4 и поэтому не приводится.

Для определения чувствительности метода и границ его применимости мы провели цикл оценок размера пучка, полученных с помощью этой методики, и “зашумленных” угловых распределений от расстояния между кристаллом и детектором. Моделирование выполнено для размеров пучка $\sigma_x = 0.3$ мм и $\sigma_y = 0.8$ мм. Остальные параметры совпадают с описанными выше. Полученная в результате подгонки зависимость оценки размера пучка $\tilde{\sigma}_{x,y}$ от расстояния приведена на рис. 2. В качестве ошибок мы взяли стандартное отклонение полученных в результате подгонки значений от среднего. Как и ранее полагаем условие $R_1 = 2R_2$ выполненным.

Из рис. 2 видно, что для значений R_2 меньше полутора метров ошибка определения размера пучка не превышает 5–7%, а величины, полученные в результате подгонки, совпадают с использованными в моделировании. Однако для больших расстояний величина $\tilde{\sigma}_x$ отличается от истинного значения, тогда как значение $\tilde{\sigma}_y$, по-прежнему, совпадает с величиной, использованной в процессе моделирования, $\sigma_y = 0.8$ мм.

Анализ показал, что причиной является уменьшение различий между зависимостями $Y_1(\theta_y, \theta_x)$ и

$Y_2(\theta_y, \theta_x)$ с ростом расстояния, поэтому для больших значений R_2 метод теряет чувствительность. Критерием отсутствия различий можно считать отношение величины $\sigma' = \frac{\sigma}{R_2} < 0.3$ мрад к харак-

терному углу $\Theta_{ph} = 3.32$ мрад, то есть $\frac{\sigma'}{\Theta_{ph}} < 0.1$.

Полагая, что угол наблюдения и расстояние между кристаллом и детектором в эксперименте [8] близки к предельным значениям, мы можем оценить минимальный размер пучка, доступный для измерения с помощью предлагаемого метода. Расстояние между кристаллом и детектором, расположенным под углом 22.5° , было равно 350 мм. Для меньших расстояний и углов наблюдения расстояние между осью пучка и центром детектора будет меньше 10 см, что не позволит разместить в этой точке детектор вместе с защитой.

Отсюда, используя критерий $\sigma \sim 0.1R\Theta_{ph}$, где $\Theta_{ph} = 1.54$ мрад, получаем, что минимальный размер пучка, который можно оценить с помощью предлагаемой методики, составляет порядка 60 мкм.

Таким образом, методика, основанная на измерении угловых распределений ПРИ для двух расстояний, способна обеспечить измерение размера пучка ~ 100 мкм и выше, что типично для ускорителей средних энергий. Однако, она не применима для измерения поперечных размеров пучка порядка несколько десятков мкм в источниках излучения четвертого поколения [15], для которых и возникла проблема измерения пространственных размеров электронных банчей с малыми продольными размерами [5].

Как показано в работе [16] и подтверждено в [17, 18], с ростом энергии электронов до 5 ГэВ и выше вклад дифракции переходного излучения в центре рефлекса станет намного выше вклада ПРИ. Угловая плотность ДПИ для энергии электронов 10 ГэВ более чем в пятьсот раз превышает угловую плотность ПРИ из-за резкого уменьшения характерного угла излучения γ^{-1} , определяющего угловое распределение переходного излучения, а, следовательно, и ДПИ. Поэтому вклад ПРИ в центре углового распределения излучения может считаться пренебрежимо малым.

Присутствие яркого пика в угловом распределении излучения, близкого по форме к угловому распределению ПРИ [16, 23] и рис. 1, 3, позволяет использовать вышеописанную методику и для определения размера пучка электронов высоких энергий. В этом случае характерный угол выхода излучения близок к γ^{-1} , то есть оказывается в 10 и более раз меньше, чем Θ_{ph} , что обеспечивает примерно такое же уменьшение поперечного размера

пучка электронов, которое можно измерить с помощью предлагаемой методики.

Для подтверждения вышесказанного на рис. 3 приведены результаты моделирования определения размера пучка электронов с энергией 10 ГэВ. Моделирование проведено для следующих условий: отражение (022) кристалла кремния, угол наблюдения 32.2°. Размер элемента детектора 10 × 10 мкм для меньшего расстояния и 20 × 20 мкм для большего. Размер пучка электронов на кристалле $\sigma_x = 15$ мкм и $\sigma_y = 20$ мкм. Расходимость электронного пучка $\theta_e = 15$ мкрад. Известно, например, [19, 20], что угловое распределение ДПИ может быть представлено в виде:

$$Y_{DTR}(\theta_x, \theta_y) = N_{DTR}(\omega) \frac{\theta_x^2 \cos^2 2\Theta_B + \theta_y^2}{((\theta^2 + \Theta_{ph}^2)(\theta^2 + \gamma^{-2}))^2}, \quad (7)$$

где $\theta^2 = \theta_x^2 + \theta_y^2$, а $N_{DTR}(\omega)$ – множитель, характеризующий выход ДПИ, зависящий от угла наблюдения и энергии фотонов. Из-за малой интенсивности ПРИ вклад этого механизма излучения не учитывался. Для получения углового распределения излучения от точечного пучка электронов (зависимость 2) распределение 1 свертывалось с двумерным гауссовским распределением с углом расходимости $\theta_e = 15$ мкрад. Две оставшиеся зависимости соответствуют угловым распределениям для расстояний между кристаллом и детектором 2 и 1 м (кривые (3) и (4)). Для учета возможного влияния статистического разброса измеренных данных зависимости для пучка конечных размеров были “зашумлены”, как и при расчете углового распределения ПРИ на рис. 1.

Как и в случае ПРИ, ошибка в определении параметров подгонки не превышает 5–7%, а “подогнанная” зависимость практически совпадает с зависимостью (4) и поэтому не приводится.

С целью определения чувствительности метода для этого механизма излучения и области энергий электронов был проведен цикл оценок размера пучка, полученных с помощью предлагаемой данной методики, и “зашумленных” угловых распределений от расстояния между кристаллом и детектором. Моделирование выполнено для размеров пучка $\sigma_x = 20$ мкм и $\sigma_y = 30$ мкм. Остальные параметры совпадают с описанными выше. Полученная в результате подгонки зависимость оценок размера пучка $\hat{\sigma}_{x,y}$ от расстояния приведена на рис. 4. Как и для случая ПРИ, выполняется условие $R_1 = 2R_2$, а в качестве ошибок используется стандартное отклонение полученных в результате подгонки значений от среднего.

Из рис. 4 видно, что для расстояний между кристаллом и детектором меньше двух метров ошибка оценки размера пучка не превышает 5–7%, а сама оценка совпадает со значениями, использован-

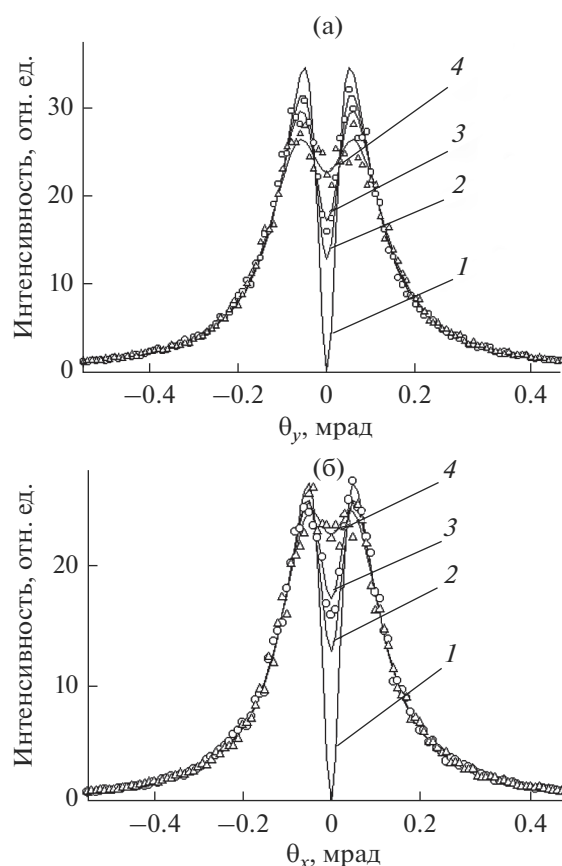


Рис. 3. Вертикальное (а) и горизонтальное (б) угловые распределения дифрагированного переходного излучения: Кривые – расчет по формуле (7) (1), распределение для точечного электронного пучка (2), распределение для протяженного пучка и расстояния 1 м (3), распределение для протяженного пучка и расстояния 0.5 м (4), точки – расстояние 2 м, треугольники – расстояние 1 м.

ными при моделировании. Для больших расстояний, как и в случае ПРИ, различие между оценкой и размером пучка с увеличением расстояния возрастает. Различие начинает превышать стандартное отклонение для величины R_2 , составляющей порядка 2.5 и 5 м для горизонтального и вертикального размеров пучка, соответственно, когда начинает выполняться условие $\sigma'_{x,y} = \sigma_{x,y}/R_2 \leq 0.1\Theta_{ch}$, где $\Theta_{ch} = \gamma^{-1}$. Как и ранее, для малых значений σ' различие распределений для разных расстояний практически отсутствует, и в результате метод теряет чувствительность. Здесь следует отметить, что с возрастанием уровня “шума” различие начинает проявляться для меньших расстояний.

Не менее важным условием является требование $\sigma_{x,y} > \delta_{x,y}$, то есть размер детектора $\delta_{x,y}$ должен быть сопоставим с характерными размерами

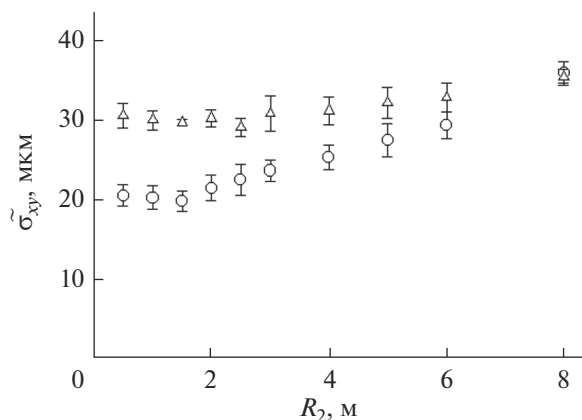


Рис. 4. Зависимость полученных значений оценки размеров электронного пучка от расстояния между кристаллом и детектором. Точки – размер по горизонтали. Треугольники – размер по вертикали.

пучка частиц на мишени $\sigma_{x,y}$. Если это условие не выполняется, различие между распределениями для разных расстояний отсутствует. В уже упомянутом эксперименте [8] использовался детектор с размером пикселя 11.2×11.6 мкм, поэтому мы можем считать, что минимальный уверенно определяемый размер пучка ~ 10 мкм.

Основным требованием для успешного применения предлагаемого метода измерения размера пучка является равенство телесных углов, перекрываемых элементом детектора для обоих расстояний. Вылет вторичных электронов и квантов из элемента, где произошло взаимодействие фотона с веществом детектора, в соседние искажает измеряемые распределения, сглаживая их. Влияние эффекта сильнее для меньших размеров элемента детектора, поэтому он эквивалентен дополнительному увеличению размера пучка частиц на кристалле.

С целью проверки значимости влияния этого эффекта на результат измерений мы провели моделирование реализации методики с учетом и без учета влияния эффекта вылета вторичных частиц и квантов для следующих условий: энергия электронов 10 ГэВ, кристалл кремния с ориентацией (011), энергия фотонов $\omega = 11.65$ кэВ, размер элемента детектора 10×10 мкм и 20×20 мкм для расстояния между кристаллом и детектором 1 м и 2 м. Размер пучка электронов на мишени 10 мкм в вертикальной плоскости и 20 мкм в горизонтальной. Расходимость электронного пучка – 10 мкрад. Для упрощения процесса моделирования вместо зависимости (7) использовалось азимутально симметричное спектрально-угловое распределение переходного излучения, часто называемое формулой Гарибьяна [21].

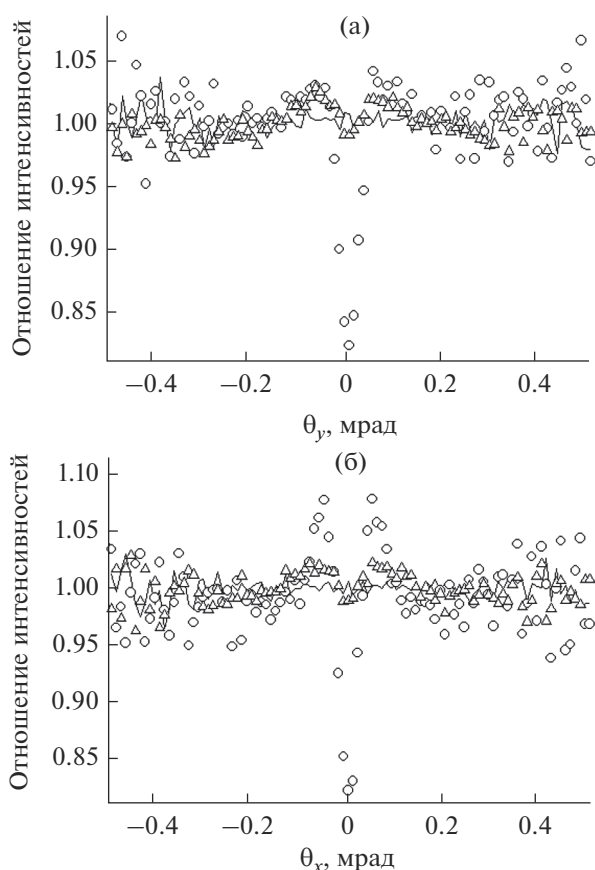


Рис. 5. Отношение интенсивностей излучения для дальнего и ближнего расположения детекторов в вертикальной (а) и горизонтальной (б) плоскостях.

Моделирование выполнено методом Монте-Карло для параметров детектора HR25 [22], примененного в эксперименте [8], где использован сцинтиллятор P43 с химическим составом Gd_2SO_4 и толщиной 30 мкм. Методика моделирования параметров детектора приведена в работе [23].

На рис. 5 приведено отношение интенсивностей излучения, зарегистрированное детектором для двух расстояний, в вертикальной (рис. 5а) и горизонтальной (рис. 5б) плоскостях. Моделирование проведено для точечного пучка электронов без учета влияния детектора (кривая); точечного электронного пучка с учетом влияния детектора (треугольники) и протяженного электронного пучка без учета влияния детектора (точки).

Из рис. 5 следует, что без учета размеров пучка электронов на мишени и влияния вылета вторичных частиц и квантов угловые распределения, измеренные для двух расстояний, совпадают. Разброс значений для больших углов наблюдения обусловлен низкой статистикой из-за резкого уменьшения интенсивности переходного излучения с ростом угла вылета фотонов (рис. 3). Учет процесса вылета вторичных частиц и квантов

(треугольники) приводит к определенному отличию угловых распределений на разных расстояниях, но само это отличие достаточно слабо и не превышает нескольких процентов, что близко к статистическому разбросу.

Влияние размера пучка на кристалле (точки) существенно более значимо. Отклонение отношения интенсивностей излучения от единицы достигает 15% и более. Размеры электронного пучка в вертикальной и горизонтальной плоскостях отличаются, поэтому отношение интенсивностей, регистрируемых детектором для двух разных расстояний, в вертикальной и горизонтальной плоскостях то же отличаются, на чем и основан предлагаемый нами метод определения размера пучка электронов в обеих плоскостях. Одновременный учет размеров пучка на мишени и влияния вылета вторичных электронов и квантов практически не изменил соотношение интенсивностей излучения по сравнению с результатами моделирования, где вылет вторичного излучения не учитывался. Поэтому эта зависимость не приводится.

Следовательно, для энергий фотонов около 10 кэВ и размеров пикселя детектора порядка 10 мкм влияние вылета вторичных частиц и квантов в процессе регистрации рентгеновского излучения сравнительно слабо влияет на результаты измерений размеров пучка с помощью предлагаемой методики и (в первом приближении) может не учитываться.

Лазеры на свободных электронах в рентгеновском диапазоне частот [15] работают вплоть до длин волн ~ 0.1 нм, что соответствует энергии фотонов ~ 15 кэВ. Таким образом, длина волны, выбранная нами для проверки применимости метода, сопоставима с продольными размерами банча, что недостаточно для исключения когерентных эффектов в излучении. Поперечные размеры пучка электронов в случае реализации ЛСЭ составляют порядка 100 мкм и выше, что позволяет увеличить энергию фотонов за счет уменьшения угла наблюдения, сохраняя достаточно большое расстояние между электронным пучком и осью детектора, которое необходимо для защиты детектора от фона, за счет увеличения расстояния между кристаллом и координатным детектором.

Уменьшение длины волны излучения более чем в 10 раз достижимо, так как в эксперименте [20] для угла наблюдения 4° уверенно регистрировалось ПРИ и ДТИ фотонов с энергией $\omega \sim 145$ кэВ. Увеличение энергии регистрируемых фотонов может привести к усилению влияния вылета вторичных частиц и квантов и требует углубленного анализа, учитывающего энергию регистрируемых фотонов, характеристики выбираемого детектора и другие экспериментальные факторы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поперечные размеры пучка частиц $\sigma_{x,y}$ можно определить по результатам измерения угловых (пространственных) распределений излучения быстрых электронов в тонких кристаллах для двух отличающихся расстояний между источником и координатным детектором. Искомые размеры пучка определяются подгонкой распределения для меньшего расстояния сверточной распределения для большего расстояния с двумерным гауссовским распределением, параметры которого однозначно связаны с размерами пучка и расстояниями между кристаллом и детекторами. Границей применимости метода является условие $\sigma_{x,y}/R > 0.1\Theta_{ch}$. Для механизма ПРИ характерный угол Θ_{ch} совпадает с Θ_{ph} , а для тонких кристаллов и энергий электронов свыше нескольких ГэВ он близок к γ^{-1} . Для энергии фотонов порядка 10 кэВ и размера элемента координатного детектора 10×10 мкм влияние эффекта вылета вторичных электронов и фотонов из пикселя, где произошло взаимодействие рентгеновских фотонов с детектором, в соседние мало и в первом приближении может не учитываться.

Дополнительным требованием является выполнение условия на соотношение характерного размера пучка и размер детектора $\sigma \sim \delta$. Одновременное выполнение обоих требований ограничивает измеряемый размер пучка величиной 60–100 мкм для механизма ПРИ и энергии электронов менее 1 ГэВ и величиной 10–15 мкм для механизма ДПИ и энергии электронов свыше нескольких ГэВ. Метод может быть использован и для промежуточных энергий электронов, где отсутствует доминирующий тип излучения. Поэтому определить его область чувствительности более сложно. Требуется вычисления, учитывающие вклад всех механизмов излучения, толщину кристалла и другие экспериментальные условия.

В случае необходимости измерений параметров пучков с длиной банча порядка 0.1 нм и менее можно перейти на меньшие углы наблюдения и большую энергию фотонов, что повлечет увеличение эффекта влияния вылета вторичных частиц и квантов из точки, где произошло взаимодействие фотона с веществом детектора, в соседние пиксели. Этот вопрос требует более тщательного исследования, результаты которого будут приведены в следующих работах.

Предлагаемая методика оценки размеров электронного пучка является модельно независимой, не требует точного знания расходимости пучка и степени совершенства структуры кристалла. Главным требованием является идентичность углового распределения излучения в измерениях для разных расстояний между кристаллом и детектором. Методика слабо чувствительна к импульсному

нагреву мишени, если он не приводит к разрушению кристалла [24], и может быть использована на интенсивных пучках линейных ускорителей для рентгеновских лазеров на свободных электронах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fulton R., Haggerty J., Jared R., Jones R., Kadyk P., Field C., Kozanecki W., Koska W.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A. 1989. V. 274. P. 37.
2. *M. Harrison et al.* // Proceed. of FEL2013. 2013. P. 276.
3. *Fiorito R.B.* // Proceed. Particle Accelerator Conf. Vancouver, 2009. P. 741
4. *Urakawa J., Hayano H., Kubo K. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2001. V. 472. P. 309.
5. *Loos H., Akre R., Decker F.-J. et al.* // Proceed. Gyeongju. 2008. P. 485.
6. *Gogolev A., Potylitsyn A., Kube G.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2012. V. 357. P. 012018.
7. *Takabayashi Y.* // Phys. Lett. A. 2012. V. 376. P. 2408.
8. *Kube G., Behrens C., Gogolev A.S. et al.* // Proceed. Int. Particle Accelerator Conf. Pasadena, 2013. P. 491.
9. *Takabayashi Y., Sumitani K.* // Phys. Lett. A. 2013. V. 377. P. 2577.
10. *Внуков И.Е. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 6. С. 57.
11. *Laktionova S.A., Pligina O.O., Sidnin M.A. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 517. P. 012020.
12. *Takabayashi Y., Shchagin A.V.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2012. V. 272. P. 78.
13. *Takabayashi Y., Korotchenko K.B., Pivovarov Yu.V. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2017. V. 202. P. 79.
14. *Feranchuk I.D., Ivashin A.V.* // J. Phys. (Paris) 1985. V. 46. P. 1981.
15. The European X-ray Free-Electron Laser. Technical Design Report / Eds. Altarelli M., Brinkmann R., Chergui M. et al. DESY 2006–097, 2006.
16. *Goponov Yu.A., Laktionova S.A., Pligina O.O. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2015. V. 355. P. 150.
17. *Goponov Yu.A., Sidnin M.A., Sumitani K., Takabayashi Y., and Vnukov I.E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2016. V. 808. P. 71.
18. *Chaikovska I., Chehab R., Artru X., and Shchagin A.V.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 2017. V. 402. P. 75.
19. *Potylitsyn A.P., Verzilov V.A.* // Phys. Lett. A. 1995. V. 209. P. 380.
20. *Балдин А.Н., Внуков И.Е., Калинин Б.Н. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2006. № 4. С. 72.
21. *Гарибян Г.М., Шу Я.* // Рентгеновское переходное излучение, Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1983. 320 с.
22. *High-Resolution X-ray Camera.* <http://www.proxivision.de/datasheets/X-Ray-Camera-HR25-x-ray-PR-0055E-03.pdf>.
23. *Goponov Yu.A., Laktionova S.A., Sidnin M.A. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2017. V. 402. P. 92.
24. *Babaev A.A., Gogolev A.S.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 732. P. 012030.

Suggestion of Measurement Methodic of Spatial Sizes Beam of Relativistic Electrons with Small Longitudinal Size

**I. E. Vnukov¹*, Y. A. Goponov¹, S. A. Laktionova¹,
R. A. Shatokhin¹, K. Sumitani², Y. Takabayashi³**

¹Belgorod National Research University, Belgorod, 308015 Russia

²Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo, 679-5198 Japan

³SAGA Light Source, Tosu, Saga, 841-0005 Japan

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

Possibility of practical realization suggested earlier methodic of electron beam sizes determination by measurement of two-dimensional angular distributions of fast electrons coherent emission in a crystal for two distances between the crystal, where the radiation is born, and a coordinate detector is analyzed. Application of two emission mechanisms – parametric x-ray radiation and diffracted transition radiation is observed. The limits of the technique applicability and influence of secondary electrons and photons outlet are discussed.

Keywords: parametric X-ray radiation, diffracted transition radiation, electron, crystal, beam spatial dimensions, secondary electrons and photons.

УДК 537.8

КОГЕРЕНТНОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ, ГЕНЕРИРУЕМОЕ ВБЛИЗИ ОСИ ПУЧКА РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ В ИСКУССТВЕННОЙ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ

© 2020 г. С. В. Блажевич^{а, *}, Ю. А. Дрыгина^а, О. Ю. Шевчук^а, А. В. Носков^{б, **}

^аБелгородский государственный университет, Белгород, 308015 Россия

^бБелгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова, Белгород, 308012 Россия

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

**e-mail: noskovbupk@mail.ru

Поступила в редакцию 07.10.2019 г.

После доработки 10.12.2019 г.

Принята к публикации 11.12.2019 г.

Развита теория когерентного рентгеновского излучения, возбуждаемого пучком релятивистских электронов в искусственной периодической структуре и распространяющегося вдоль оси электронного пучка. В геометрии рассеяния Брэгга получены выражения, описывающие спектрально-угловую плотность параметрического рентгеновского излучения в направлении, близком к вектору скорости электронов (ПРИВ), переходного излучения (ПИ), и их интерференцию. Анализ, проведенный на основе полученных выражений для спектрально-угловой плотности, показывает возможности их использования для определения оптимальных параметров эксперимента по регистрации ПРИВ. Показаны преимущества эксперимента по регистрации ПРИВ при низкой энергии электронов ($E_e \leq 50$ МэВ).

Ключевые слова: искусственная периодическая структура, параметрическое рентгеновское излучение, динамическая дифракция, пучок релятивистских электронов.

DOI: 10.31857/S1028096020060023

1. ВВЕДЕНИЕ

Когерентное рентгеновское излучение релятивистского электрона в искусственной периодической структуре в приближении динамической теории дифракции в виде вкладов параметрического рентгеновского излучения (ПРИ) и дифрагированного переходного излучения (ДПИ) впервые рассматривалось в работе [1]. ПРИ в искусственной периодической структуре возникает вследствие дифракции псевдо-фотонов кулоновского поля релятивистского электрона на слоях мишени аналогично тому, как вследствие дифракции на системе параллельных атомных плоскостей возникает ПРИ в монокристалле [2, 3]. Дифрагированное переходное излучение является следствием дифракции на слоях мишени фотонов переходного излучения, генерируемого на входной поверхности мишени, по аналогии с ДПИ в монокристалле [4–6]. Динамическая теория излучения релятивистских электронов в периодических слоистых средах [1] хорошо описывает экспериментальные данные, представленные в работе [7].

Необходимо отметить, что традиционно процесс излучения в периодических слоистых средах рассматривался в геометрии рассеяния Брэгга и только для частного случая симметричного отражения поля электрона относительно поверхности мишени, когда угол между поверхностью мишени и отражающими плоскостями равен нулю. Такое рассмотрение было проведено и в работе [1]. Процесс когерентного рентгеновского излучения релятивистского электрона в периодической слоистой структуре в общем случае асимметричного отражения в геометрии рассеяния Брэгга впервые рассматривался в работе [8], а позже для пучков релятивистских электронов – в работе [9]. Проявление эффектов динамической дифракции в когерентном рентгеновском излучении релятивистских электронов, пересекающих искусственную периодическую структуру, в геометрии рассеяния Лауэ подробно проанализировано в работе [10].

Теория ПРИ релятивистской частицы в монокристалле предсказывает излучение не только вблизи направления рассеяния Брэгга, но также и вблизи направления скорости частицы (ПРИВ – ПРИ вперед) [11, 12]. Теоретическое описание ПРИВ релятивистских электронов в

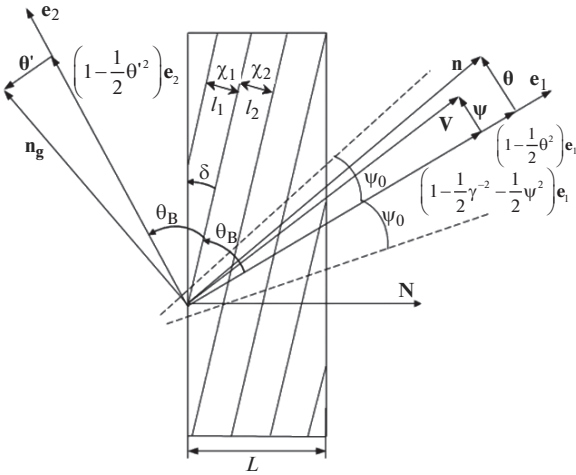


Рис. 1. Геометрия процесса излучения.

монокристалле в общем случае асимметричного относительно поверхности мишени отражения кулоновского поля электрона в геометрии рассеяния Лауэ было представлено в работе [13]. Детальное теоретическое описание ПРИВ релятивистского электрона в монокристалле для случая симметричного отражения в геометрии рассеяния Брэгга было дано в работе [14]. ПРИВ обнаружено экспериментально только в монокристалле и только в геометрии рассеяния Лауэ [15].

Необходимо отметить, что ПРИВ релятивистских электронов в периодической слоистой среде экспериментально не наблюдалось. ПРИВ является динамическим эффектом, и это экспериментальная регистрация очень важна для динамической теории когерентного рентгеновского излучения.

В настоящей работе рассматривается когерентное рентгеновское излучение пучка релятивистских электронов в периодической слоистой среде в направлении, близком к направлению оси пучка в геометрии рассеяния Брэгга, для общего случая асимметричного отражения поля электрона относительно поверхности мишени. Получены и исследованы выражения, описывающие спектрально-угловую плотность излучения.

ГЕОМЕТРИЯ ПРОЦЕССА ИЗЛУЧЕНИЯ

Рассмотрим пучок релятивистских электронов, пересекающих периодическую структуру в геометрии рассеяния Брэгга (рис. 1), состоящую из чередующихся слоев толщиной l_1 и l_2 , и диэлектрическими восприимчивостями, соответственно, χ_1 и χ_2 ($T = l_1 + l_2$ период слоистой мишени). Отражающие слои расположены под некоторым углом δ к поверхности мишени (рис. 1), что соответствует случаю асимметричного отражения

поля излучения ($\delta = 0$ – частный случай симметричного отражения). Введем угловые переменные ψ , θ' и θ в соответствии с определениями скорости релятивистского электрона \mathbf{V} и единичных векторов: \mathbf{n} (в направлении импульса фотона, излученного вблизи направления вектора скорости электрона) и \mathbf{n}_g (в направлении рассеяния Брэгга):

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

где θ' – угол излучения когерентного рентгеновского излучения (ПРИ и ДПИ) в направлении рассеяния Брэгга, отсчитываемый от оси детектора излучения \mathbf{e}_2 , ψ – угол отклонения рассматриваемого электрона в пучке, отсчитываемый от оси электронного пучка \mathbf{e}_1 , θ – угол когерентного рентгеновского излучения вблизи направления скорости релятивистского электрона (ПРИВ и ПИ), $\gamma = 1/\sqrt{1 - V^2}$ – Лоренц-фактор электрона. Угловые переменные рассматриваются в виде суммы составляющих, параллельных и перпендикулярных плоскости рисунка: $\theta = \theta_{\parallel} + \theta_{\perp}$, $\psi = \psi_{\parallel} + \psi_{\perp}$. ПРИВ и ПИ будем рассматривать в направлении вектора \mathbf{n} (рис. 1). Угол ψ_0 будем называть начальной расходимостью пучка излучающих электронов (рис. 1). Угол ψ_0 определяет конус, ограничивающий часть пучка электронов, за пределами которого плотность электронов уменьшается более чем в e раз по сравнению с плотностью на оси пучка.

СПЕКТРАЛЬНО-УГЛОВАЯ ПЛОТНОСТЬ ИЗЛУЧЕНИЯ

При решении задачи будем рассматривать уравнение для Фурье-образа $\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = \int dt d^3r \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \times \exp(i\omega t - i\mathbf{k}\mathbf{r})$ электромагнитного поля, возбуждаемого электроном в периодической слоистой среде, следующее из системы уравнений Максвелла:

$$\begin{aligned} (k^2 - \omega^2(1 + \chi_0))\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) - \mathbf{k}(\mathbf{k}\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)) - \\ - \omega^2 \sum_{\mathbf{g}} \chi'_{-\mathbf{g}} \mathbf{E}(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \omega) = 4\pi i \omega \mathbf{J}(\mathbf{k}, \omega), \end{aligned} \quad (2)$$

где $\mathbf{J}(\mathbf{k}, \omega) = 2\pi eV\delta(\omega - \mathbf{k}\mathbf{V})$ – Фурье-образ плотности тока излучающего электрона, $\chi_0(\omega)$ – средняя диэлектрическая восприимчивость периодической слоистой среды, $\chi_{\mathbf{g}}$ и $\chi_{-\mathbf{g}}$ коэффициенты

Фурье разложения диэлектрической восприимчивости периодической структуры по векторам \mathbf{g} :

$$\begin{aligned}\chi(\omega, \mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{g}} \chi_{\mathbf{g}}(\omega) \exp(i\mathbf{g}\mathbf{r}) = \\ &= \sum_{\mathbf{g}} \left(\chi'_{\mathbf{g}}(\omega) + i\chi''_{\mathbf{g}}(\omega) \right) \exp(i\mathbf{g}\mathbf{r}),\end{aligned}\quad (3)$$

где $\chi_0 = \chi'_0 + i\chi''_0$, $\chi_{\mathbf{g}} = \chi'_{\mathbf{g}} + i\chi''_{\mathbf{g}}$.

Вектор \mathbf{g} аналогичен вектору обратной решетки в кристалле, он перпендикулярен слоям мишени и его длина равна $g = \frac{2\pi}{T}n$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ В случае $\chi_{-\mathbf{g}} = 0$ выражение (2) описывает электрическое поле в однородной аморфной среде.

Величины χ_0 и $\chi_{\mathbf{g}}$ в рассматриваемой периодической структуре имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}\chi_0(\omega) &= \frac{l_1}{T}\chi_1 + \frac{l_2}{T}\chi_2, \\ \chi_{\mathbf{g}}(\omega) &= \frac{\exp(-igl_1) - 1}{igT}(\chi_2 - \chi_1).\end{aligned}\quad (4)$$

Из (4) следуют используемые далее соотношения:

$$\begin{aligned}\chi'_0 &= \frac{l_1}{T}\chi'_1 + \frac{l_2}{T}\chi'_2, \quad \chi''_0 = \frac{l_1}{T}\chi''_1 + \frac{l_2}{T}\chi''_2, \\ \operatorname{Re} \sqrt{\chi_{\mathbf{g}}\chi_{-\mathbf{g}}} &= \frac{2 \sin\left(\frac{gl_1}{2}\right)}{gT} \left(\chi'_2 - \chi'_1 \right), \\ \operatorname{Im} \sqrt{\chi_{\mathbf{g}}\chi_{-\mathbf{g}}} &= -\frac{2 \sin\left(\frac{gl_1}{2}\right)}{gT} \left(\chi''_2 - \chi''_1 \right).\end{aligned}\quad (5)$$

Влияние вещества на формирование и распространения излучения определяется только величинами $\chi_0(\omega)$ и $\chi_{\mathbf{g}}(\omega)$. При этом вблизи передней и задней границы мишени (на толщине порядка толщины наибольшего слоя) эти величины будут меняться вдоль границы, так как будут меняться вдоль границы толщины слоев l_1 и l_2 , так как они будут обрезаны. Но, поскольку когерентное формирование и рассеяния излучения происходит на большом количестве слоев, изменение рассматриваемых величин $\chi_0(\omega)$ и $\chi_{\mathbf{g}}(\omega)$ вблизи границ мишени никак не скажется на спектрально-угловой плотности излучения.

Так как излучаемое релятивистским электроном электромагнитное поле в рентгеновском диапазоне частот является поперечным, то падающая $\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)$ и дифрагированная в периодической слоистой среде $\mathbf{E}(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \omega)$ электромагнитные волны, определяются двумя амплитудами с разными значениями поперечной поляризации:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) &= E_0^{(1)}(\mathbf{k}, \omega)\mathbf{e}_0^{(1)} + E_0^{(2)}(\mathbf{k}, \omega)\mathbf{e}_0^{(2)}, \\ \mathbf{E}(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \omega) &= E_{\mathbf{g}}^{(1)}(\mathbf{k}, \omega)\mathbf{e}_1^{(1)} + E_{\mathbf{g}}^{(2)}(\mathbf{k}, \omega)\mathbf{e}_1^{(2)},\end{aligned}\quad (6)$$

где векторы $\mathbf{e}_0^{(1)}$ и $\mathbf{e}_0^{(2)}$ перпендикулярны вектору \mathbf{k} , а векторы $\mathbf{e}_1^{(1)}$ и $\mathbf{e}_1^{(2)}$ перпендикулярны вектору $\mathbf{k}_{\mathbf{g}} = \mathbf{k} + \mathbf{g}$. Векторы $\mathbf{e}_0^{(2)}$, $\mathbf{e}_1^{(2)}$ лежат в плоскости векторов \mathbf{k} и $\mathbf{k}_{\mathbf{g}}$ (π -поляризация), а векторы $\mathbf{e}_0^{(1)}$ и $\mathbf{e}_1^{(1)}$ перпендикулярны ей (σ -поляризация). В рамках двухволнового приближения динамической теории дифракции уравнение (2), с учетом (6), сводится к хорошо известной системе уравнений [16]:

$$\begin{cases} (\omega^2(1 + \chi_0) - k^2)E_0^{(s)} + \omega^2\chi_{-\mathbf{g}}C^{(s,\tau)}E_{\mathbf{g}}^{(s)} = 8\pi^2 i e \omega \mathbf{e}_0^{(s)} \mathbf{V} \delta(\omega - \mathbf{k}\mathbf{V}), \\ \omega^2\chi_{\mathbf{g}}C^{(s,\tau)}E_0^{(s)} + (\omega^2(1 + \chi_0) - k_{\mathbf{g}}^2)E_{\mathbf{g}}^{(s)} = 0. \end{cases}\quad (7)$$

Величины $C^{(s)}$ и $P^{(s)}$ в системе уравнений (7) определены следующим образом:

$$\begin{aligned}C^{(s,\tau)} &= \mathbf{e}_0^{(s)}\mathbf{e}_1^{(s)} = (-1)^\tau C^{(s)}, \quad C^{(1)} = 1, \\ C^{(2)} &= |\cos 2\theta_B|, \quad \mathbf{e}_0^{(1)}\mathbf{V} = \theta_{\perp} - \psi_{\perp}, \\ \mathbf{e}_0^{(2)}\mathbf{V} &= \theta_{\parallel} + \psi_{\parallel},\end{aligned}\quad (8)$$

где θ_B – угол между осью пучка электрона и отражающими слоями (угол Брэгга). Длина вектора обратной решетки определяется выражением $g = 2\omega_B \sin \theta_B / V$, где ω_B – частота Брэгга. Система уравнений (7) при $s = 1$ и $\tau = 2$ описывает поля σ -поляризованные. При $s = 2$ система (6) описывает поля π -поляризованные, при этом, если $2\theta_B < \pi/2$, то $\tau = 2$, а в противном случае $\tau = 1$.

Рассмотрим наиболее интересный случай, когда длина пути электрона в пластинке $L_e = L / \sin(\theta_B + \delta)$ больше длины экстинкции рентгеновских волн в периодической слоистой среде, то есть $b^{(s)} = L_e / 2L_{\text{ext}}^{(s)}$, что является условием проявления динамических эффектов в излучении. В то же время будем рассматривать периодическую слоистую среду как тонкую непоглощающую мишень, в которой длина пути фотона в мишени ($L_f \approx L_e$) будет значительно меньше длины поглощения рентгеновских волн в периодической слоистой среде $L_{\text{abs}} = (1 + r) / \omega(\chi_1'' + r\chi_2'')(r = l_2/l_1)$, то есть $L_f / L_{\text{abs}} \ll 1$. Для процесса когерентного рентгеновского излучения пучка релятивистских электронов аналогично работе [8], получим выраже-

ние, описывающее спектрально-угловую плотность ПРИВ:

$$\begin{aligned} \omega \frac{d^2 N_{\text{ПРИВ}}^{(s)}}{d\omega d\Omega} &= \\ &= \frac{e^2}{\pi^2} \frac{R_{\text{ПРИВ}}^{(s)}}{\left(\gamma^{-2} + (\theta_{\perp} - \psi_{\perp})^2 + (\theta_{\parallel} - \psi_{\parallel})^2 - \chi_0'\right)^2} \end{aligned} \quad (9a)$$

$$R_{\text{ПРИВ}}^{(s)} = R_1^{(s)} + R_2^{(s)} + R_{\text{ИНТ}}^{(s)}, \quad (9б)$$

$$R_1^{(s)} = \frac{1}{\Delta^{(s)}} \frac{\sin^2(b^{(s)} \Delta_1^{(s)}/2)}{\Delta_1^{(s)2}}, \quad (9в)$$

$$R_2^{(s)} = \frac{1}{\Delta^{(s)}} \frac{\sin^2(b^{(s)} \Delta_2^{(s)}/2)}{\Delta_2^{(s)2}}, \quad (9г)$$

$$R_{\text{ИНТ}}^{(s)} = \frac{-1}{\Delta^{(s)}} \frac{\cos(b^{(s)} \sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon/\varepsilon}) \left[\cos(b^{(s)} \sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon/\varepsilon}) - \cos(b^{(s)} (\sigma^{(s)} - \xi^{(s)}/\varepsilon)) \right]}{\Delta_1^{(s)} \Delta_2^{(s)}}, \quad (9д)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} \Omega^{(1)} &= \theta_{\perp} - \psi_{\perp}, \quad \Omega^{(2)} = \theta_{\parallel} - \psi_{\parallel}, \\ \Delta_{1,2}^{(s)}(\eta) &= \sigma^{(s)} - \frac{\xi^{(s)} \mp \sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon}}{\varepsilon}, \\ \Delta^{(s)}(\eta) &= \xi^{(s)2} - \varepsilon + \varepsilon \sin^2 \frac{b^{(s)} \sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon}}{\varepsilon}, \\ \xi^{(s)}(\omega) &= \eta^{(s)}(\omega) + \frac{1 + \varepsilon}{2v^{(s)}}, \\ \eta^{(s)}(\omega) &= \frac{2\pi^2 n^2}{T^2 \omega_B} L_{\text{ext}}^{(s)} \left(1 - \frac{\omega}{\omega_B} \left(1 + \theta_{\parallel} \sqrt{\frac{T^2 \omega_B^2}{\pi^2 n^2} - 1} \right) \right), \\ b^{(s)} &= \frac{L_e}{2L_{\text{ext}}^{(s)}}, \quad L_e = \frac{L}{\sin(\theta_B + \delta)}, \\ L_{\text{ext}}^{(s)} &= \frac{1}{\omega} \left| \sin \left(\frac{\pi n}{1+r} \right) \right| \left| \chi_2' - \chi_1' \right| C^{(s)}, \quad \omega_B = \frac{\pi n}{T \sin \theta_B}, \\ \varepsilon &= \frac{\sin(\theta_B - \delta)}{\sin(\theta_B + \delta)}, \quad \sigma^{(s)} = \frac{\pi n}{C^{(s)} \left| \chi_2' - \chi_1' \right| \left| \sin \left(\frac{\pi n}{1+r} \right) \right|} \times \\ &\times \left(\gamma^{-2} + (\theta_{\perp} - \psi_{\perp})^2 + (\theta_{\parallel} + \psi_{\parallel})^2 - \chi_0' \right), \\ v^{(s)} &= \frac{C^{(s)} \left| \sin \left(\frac{\pi n}{1+r} \right) \right| \left| \chi_2' - \chi_1' \right|}{\frac{\pi n}{1+r} \left| \chi_1' + r\chi_2' \right|}, \\ \chi_0' &= \frac{\chi_1' + r\chi_2'}{1+r}, \quad r = \frac{l_2}{l_1}. \end{aligned} \quad (10)$$

Так как в области рентгеновских частот выполняется неравенство $2\pi^2 n^2 L_{\text{ext}}^{(s)}/T^2 \omega_B \gg 1$, то $\eta^{(s)}(\omega)$ является быстрой функцией от частоты ω , поэтому для дальнейшего анализа спектров ПРИВ и ПИ очень удобно рассматривать $\eta^{(s)}(\omega)$ или $\xi^{(s)}(\omega)$ как спектральную переменную, характеризующую частоту ω .

Для фиксированного значения θ_B параметр асимметрии ε определяет ориентацию входной

поверхности мишени относительно отражающих слоев.

При уменьшении угла падения ($\theta_B + \delta$) электрона на мишень параметр δ становится отрицательным и далее возрастает по модулю (в предельном случае $\delta \rightarrow -\theta_B$), что приводит и к возрастанию ε . Напротив, при увеличении угла падения ε убывает (предельный случай $\delta \rightarrow \theta_B$). В случае симметричного отражения, когда $\delta = 0$, параметр асимметрии $\varepsilon = 1$. На рис. 1 указано положительное направление угла δ .

Параметр $v^{(s)}$, принимающий значения в промежутке $0 \leq v^{(s)} \leq 1$, определяет степень отражения поля электрона слоев мишени, которая обусловливается характером интерференции волн, отраженных от разных слоев: конструктивным ($v^{(s)} \approx 1$) или деструктивным ($v^{(s)} \approx 0$).

Спектральная функция $R_{\text{ПРИВ}}^{(s)}$ (9б) представлена в виде слагаемых, описывающих вклады в спектр ПРИВ двух ветвей рентгеновских волн $R^{(1)}$ и $R^{(2)}$, а также их интерференционного слагаемого $R_{\text{ИНТ}}^{(s)}$. Каждой рентгеновской волне соответствуют волновые векторы, длины которых имеют вид:

$$\begin{aligned} k^{(1,2)} &= \omega \sqrt{1 + \chi_0'} + \omega \frac{C^{(s)} \left| \chi_2' - \chi_1' \right| \left| \sin \left(\frac{\pi n}{1+r} \right) \right|}{2\pi n \varepsilon} \times \\ &\times \left(\xi^{(s)}(\omega) \mp \sqrt{\xi^{(s)}(\omega)^2 - \varepsilon} \right). \end{aligned} \quad (11)$$

Выражение (11) следует из решения дисперсионного уравнения $(\omega^2(1 + \chi_0) - k^2)(\omega^2(1 + \chi_0) - k_g^2) - \omega^4 \chi_{-g} \chi_g C^{(s)2} = 0$, следующего из (7).

Вклад первой $R^{(1)}$ и вклад второй $R^{(2)}$ ветви ПРИВ будут существенны, когда имеют решения соответствующие уравнения:

$$\sigma^{(s)} - \frac{\xi^{(s)} - \sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon}}{\varepsilon} = 0, \quad (12a)$$

$$\sigma^{(s)} - \frac{\xi^{(s)} + \sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon}}{\varepsilon} = 0. \quad (12б)$$

Поскольку параметр $\sigma^{(s)} > 1$, то можно показать, что уравнение (12б) имеет решение всегда, а уравнение (12а) разрешимо только при условии $\varepsilon < 1/\sigma^{(s)2}$. Решение уравнений (12а) и (12б) определяет частоту, в окрестности которой сосредоточен спектр фотонов ПРИВ, излучаемых под фиксированным углом наблюдения. Из уравнений (12) следует, что максимум спектра ПРИВ всегда расположен вне области полного отражения (экс-

тинкции): $\xi^{(s)}(\omega) = \sqrt{\varepsilon} + (\sigma^{(s)}\sqrt{\varepsilon} - 1)^2/2\sigma^{(s)} > \sqrt{\varepsilon}$. Длина волнового вектора в этой области частот принимает комплексные значения даже в отсутствии поглощения: подкоренное выражение в (11) отрицательно. Область полного отражения определяется следующим неравенством:

$$\begin{aligned} -\sqrt{\varepsilon} < \xi^{(s)}(\omega) < \sqrt{\varepsilon}, \\ -\sqrt{\varepsilon} - (1 + \varepsilon)/2\nu^{(s)} < \eta^{(s)}(\omega) < \\ < \sqrt{\varepsilon} - (1 + \varepsilon)/2\nu^{(s)}, \end{aligned} \quad (13)$$

из которого видно, что ширина этой области определяется величиной $2\sqrt{\varepsilon}$.

Получено выражение, описывающее спектрально-угловую плотность переходного излучения:

$$\omega \frac{d^2 N_{\text{ПИ}}^{(s)}}{d\omega d\Omega} = \frac{e^2}{\pi^2} \Omega^{(s)2} \left(\frac{1}{\gamma^{-2} + (\theta_{\perp} - \psi_{\perp})^2 + (\theta_{\parallel} - \psi_{\parallel})^2} - \frac{1}{\gamma^{-2} + (\theta_{\perp} - \psi_{\perp})^2 + (\theta_{\parallel} - \psi_{\parallel})^2 - \chi_0'} \right)^2 R_{\text{ПИ}}^{(s)}, \quad (14a)$$

$$R_{\text{ПИ}}^{(s)} = 1 + \frac{\xi^{(s)2} - \varepsilon}{\Delta^{(s)}(\eta)} \left[1 - \frac{1}{\sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon}} \left((\xi^{(s)} + \sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon}) \cos(b^{(s)} \Delta_1^{(s)}(\eta)) - (\xi^{(s)} - \sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon}) \cos(b^{(s)} \Delta_2^{(s)}(\eta)) \right) \right]. \quad (14б)$$

Выражение (14) справедливо для всех возможных значений величин $\xi^{(s)}(\omega)$ и существенно отличается от формулы для ПИ из аморфной пластины той же толщины L . Это отличие вызвано эффектами динамической дифракции. Оно является значительным только в окрестности Брэгговской частоты $|\xi^{(s)}(\omega)| \leq \varepsilon^{1/2}$. Вне окрестности $|\xi^{(s)}(\omega)| \gg \varepsilon^{1/2}$ спектральная функция принимает вид хорошо известного выражения для ПИ, в аморфной диэлектрической пластинки:

$$R_{\text{ПИ}}^{(s)} = 2(1 - \cos(b^{(s)}\sigma^{(s)})). \quad (15)$$

Из выражения (15) следует, что деструктивная интерференция волн ПИ, испущенных из входной и выходной поверхности мишени, будет полностью подавлять частоты далекие от частоты Брэгга при резонансном условии:

$$b^{(s)}\sigma^{(s)} = 2\pi m, \quad m - \text{натуральное число}. \quad (16)$$

Получено выражение, описывающее интерференцию ПРИВ и ПИ:

$$\omega \frac{d^2 N_{\text{ИНТ}}^{(s)}}{d\omega d\Omega} =$$

$$\begin{aligned} &= \frac{e^2}{\pi^2} \Omega^{(s)2} \frac{1}{\gamma^{-2} + (\theta_{\perp} - \psi_{\perp})^2 + (\theta_{\parallel} - \psi_{\parallel})^2 - \chi_0'} \times \\ &\times \left(\frac{1}{\gamma^{-2} + (\theta_{\perp} - \psi_{\perp})^2 + (\theta_{\parallel} - \psi_{\parallel})^2 - \chi_0'} - \frac{1}{\gamma^{-2} + (\theta_{\perp} - \psi_{\perp})^2 + (\theta_{\parallel} - \psi_{\parallel})^2} \right) R_{\text{ИНТ}}^{(s)}, \end{aligned} \quad (17a)$$

$$R_{\text{ИНТ}}^{(s)} = \frac{1}{2\Delta^{(s)}(\eta)} \left[R_{\text{ПРИВ1,ПИ}}^{(s)} - R_{\text{ПРИВ2,ПИ}}^{(s)} \right], \quad (17б)$$

$$\begin{aligned} R_{\text{ПРИВ1,ПИ}}^{(s)} &= \frac{1}{\Delta_1^{(s)}(\eta)} \left[2 \left(3\sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon} + \xi^{(s)} \right) \times \right. \\ &\times \sin^2 \left(\frac{b^{(s)} \Delta_1^{(s)}(\eta)}{2} \right) + \left(\xi^{(s)} - \sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon} \right) \times \end{aligned} \quad (17в)$$

$$\left. \times \left(\cos \left(2b^{(s)} \sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon} / \varepsilon \right) + \cos \left(b^{(s)} \Delta_2^{(s)}(\eta) \right) \right) \right],$$

$$\begin{aligned} R_{\text{ПРИВ2,ПИ}}^{(s)} &= \frac{1}{\Delta_2^{(s)}(\eta)} \left[2 \left(3\sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon} - \xi^{(s)} \right) \times \right. \\ &\times \sin^2 \left(\frac{b^{(s)} \Delta_2^{(s)}(\eta)}{2} \right) + \left(\xi^{(s)} + \sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon} \right) \times \end{aligned} \quad (17г)$$

$$\left. \times \left(\cos \left(2b^{(s)} \sqrt{\xi^{(s)2} - \varepsilon} / \varepsilon \right) - \cos \left(b^{(s)} \Delta_1^{(s)}(\eta) \right) \right) \right].$$

Выражения $R_{\text{ПРИВ1,ПИ}}^{(s)}$ и $R_{\text{ПРИВ2,ПИ}}^{(s)}$ описывают интерференцию переходного излучения с первой и второй ветвью ПРИВ.

Выражения (9), (14) и (17), описывающие вклады в спектрально-угловую плотность излучения релятивистского электрона ПРИВ, ПИ и их интерференционного слагаемого с учетом отклонения направления скорости электрона \mathbf{V} от направления оси электронного пучка \mathbf{e}_1 , заданного углом $\Psi(\Psi_{\perp}, \Psi_{\parallel})$, представляют главный результат настоящей работы. Эти выражения получены для общего случая асимметричного отражения поля электрона относительно поверхности мишени и содержат зависимость от коэффициента асимметрии ε .

ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ И АНАЛИЗ СПЕКТРАЛЬНО-УГЛОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗЛУЧЕНИЙ

Используя полученные выражения (9), (14) и (17) проведем численные расчеты для различных параметров и проанализируем свойства когерентного рентгеновского излучения, а также возможность для наблюдения ПРИВ релятивистских электронов, генерируемое в периодической слоистой среде. Для определенности рассмотрим когерентное излучение в периодической слоистой среде, состоящей из слоев с диэлектрическими восприимчивостями $\chi_1' \approx 10^{-4}$ и $\chi_2' \approx 10^{-5}$, вблизи окрестности частоты Брэгга ω_B . Вычисления спектрально-угловой плотности когерентного рентгеновского излучения проведем для σ -поляризованных волн ($s = 1$), первой гармоники $n = 1$. Отклонение направления скорости электрона в пучке от оси пучка будем считать равной нулю $\Psi = 0$ ($\Psi_{\perp} = \Psi_{\parallel} = 0$). Толщины отражающий слоев одинаковы $r = l_2/l_1 = 1$, при этом средняя диэлектрическая восприимчивость в мишени $\chi_0' = -5.5 \times 10^{-5}$.

Будем рассматривать случай, когда выполняется неравенство $\varepsilon > 1/\sigma^{(s)2}$, то есть вклад будет давать только вторая ветвь ПРИВ. Численные расчеты показывают, что при рассматриваемых нами параметрах выполняется неравенство $\sigma^{(s)} > 2$, при этом минимальный параметр асимметрии при котором отсутствует первая ветвь ПРИВ: $\varepsilon = 0.25$. Необходимо отметить, что в случае $\varepsilon < 0.25$, при рассматриваемых параметрах, спектрально-угловая плотность второй ветви ПРИВ будет существенно превышать спектрально-угловую плотность первой ветви. Запишем выражение, описывающее спектрально-угловую плотность второй

ветви ПРИВ (9а) и (9г) для σ -поляризованных волн при $\Psi_{\perp} = \Psi_{\parallel} = 0$:

$$\omega \frac{d^2 N_{\text{ПРИВ}}^{(1)}}{d\omega d\Omega} = \frac{e^2}{\pi^2} \frac{\theta_{\perp}^2}{\left(\gamma^{-2} + \theta_{\perp}^2 + \theta_{\parallel}^2 - \chi_0'\right)^2} R_2^{(1)}, \quad (18a)$$

$$R_2^{(1)} = \frac{1}{\xi^{(1)2} - \varepsilon + \varepsilon \sin^2 \frac{b^{(1)} \sqrt{\xi^{(1)2} - \varepsilon}}{\varepsilon}} \times \sin^2 \left(\frac{b^{(1)}}{2} \left(\sigma^{(1)} - \frac{\xi^{(1)} + \sqrt{\xi^{(1)2} - \varepsilon}}{\varepsilon} \right) \right) \times \frac{1}{\left(\sigma^{(1)} - \frac{\xi^{(1)} + \sqrt{\xi^{(1)2} - \varepsilon}}{\varepsilon} \right)^2}. \quad (18b)$$

$$\xi^{(1)}(\omega) = \eta^{(1)}(\omega) + \frac{1 + \varepsilon}{2v^{(s)}},$$

$$\text{где } \sigma^{(1)} = \frac{\pi}{\left| \chi_2' - \chi_1' \right|} \left(\gamma^{-2} + \theta_{\perp}^2 + \theta_{\parallel}^2 - \chi_0' \right).$$

Рассмотрим зависимость спектрально-угловой плотности ПРИВ релятивистского электрона от угла наблюдения θ_{\perp} , при этом будем полагать $\theta_{\parallel} = 0$. На рис. 2 представлены кривые, построенные по формуле (18а), описывающие спектрально-угловые плотности ПРИВ при различных углах наблюдения, для $\gamma = 200$. Функция, описывающая угловую часть ПРИВ: $F^{(1)} = \frac{e^2}{\pi^2} \times$

$$\times \frac{\theta_{\perp}^2}{\left(\gamma^{-2} + \theta_{\perp}^2 + \theta_{\parallel}^2 - \chi_0'\right)^2}, \text{ имеет максимум в точке}$$

$\theta_{\perp} = \sqrt{\gamma^{-2} - \chi_0'}$. Для рассматриваемых параметров $\chi_0' = -5.5 \times 10^{-5}$ и $\gamma = 200$, этот угол равен $\theta_{\perp} \approx 9$ мрад, что и демонстрирует кривая, приведенная на рис. 3. Однако, угол максимума спектрально-угловой плотности ПРИВ, в рассматриваемом случае, имеет значение $\theta_{\perp}^{\text{max}} \approx 6$ мрад (рис. 2). Это связано с тем, что максимум динамической спектральной функции $R_2^{(1)}$ увеличивается с уменьшением угла наблюдения θ_{\perp} , данный эффект демонстрируют кривые, представленные на рис. 4. Важно отметить, что кинематическая теории ПРИ, не предсказывает пик ПРИВ.

На рис. 5 представлены кривые, демонстрирующие рост спектрально-угловой плотности ПРИВ при увеличении пути электрона в мишени $b^{(1)} = L_e/2L_{\text{ext}}^{(1)}$, выраженной в двойной длине экстинкции.

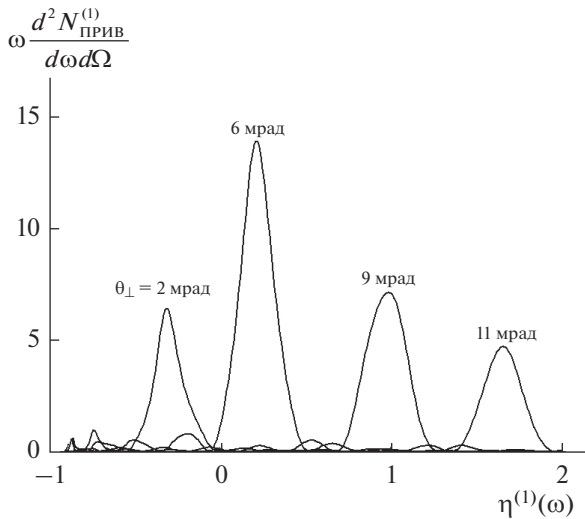


Рис. 2. Спектрально-угловая плотность ПРИВ. Параметры: $\theta_{\parallel} = 0$, $\gamma = 200$, $b^{(s)} = 10$, $\epsilon = 1$.

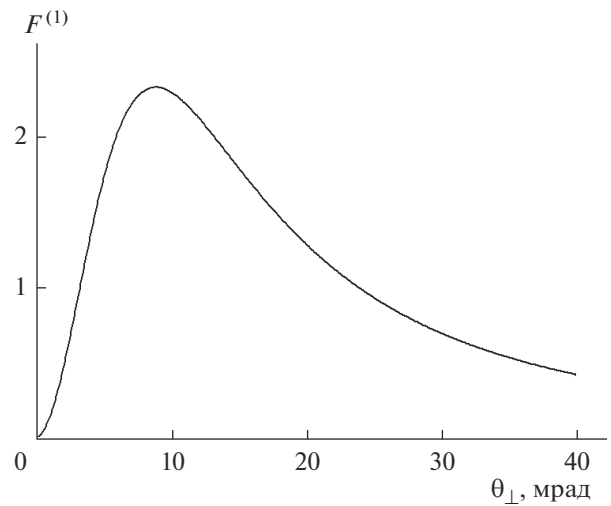


Рис. 3. Угловая часть спектрально-угловой плотности ПРИВ. Параметры: $\theta_{\parallel} = 0$, $\gamma = 200$, $b^{(s)} = 10$, $\epsilon = 1$.

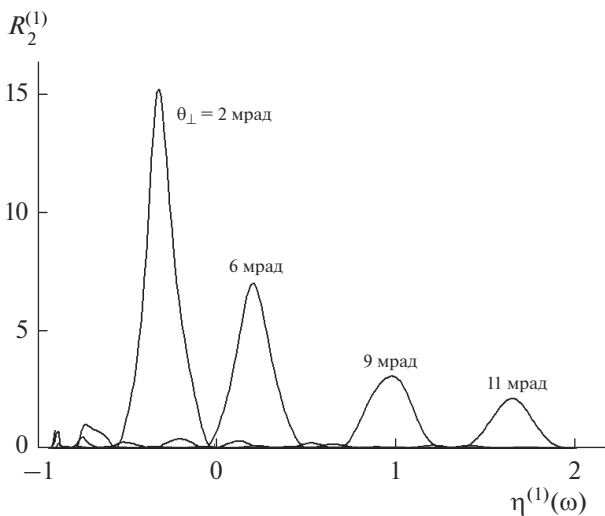


Рис. 4. Спектр ПРИВ. Параметры: $\theta_{\parallel} = 0$, $\gamma = 200$, $b^{(s)} = 10$, $\epsilon = 1$.

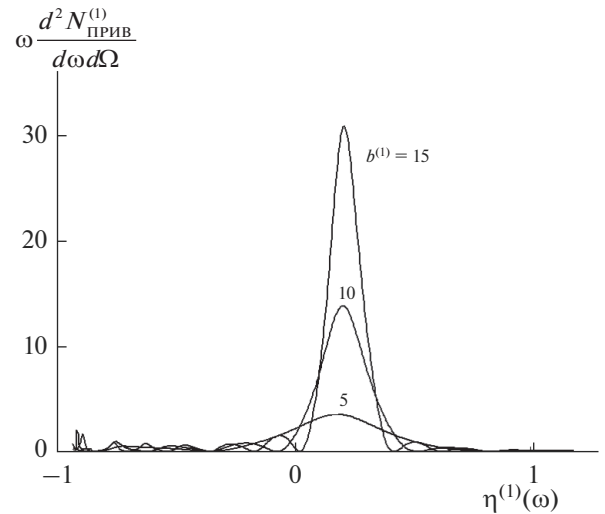


Рис. 5. Спектрально-угловая плотность ПРИВ при различном пути электрона в мишени. Параметры: $\theta_{\perp} = 6$ мрад, $\theta_{\parallel} = 0$, $\gamma = 200$, $\epsilon = 1$.

Полученное выражение (18а) предсказывает влияние асимметрии отражения поля электрона относительно поверхности мишени на спектрально-угловую плотность излучения. Рассмотрим зависимость спектрально-угловой плотности ПРИВ при фиксированном угле наблюдения от асимметрии отражения. Кривые, построенные по формулам (18а) и представленные на рис. 6, демонстрируют рост амплитуды спектрально-угловой плотности ПРИВ с уменьшением параметра асимметрии ϵ , при этом ширина спектра уменьшается. Например: $\epsilon = 0.5$ (при $\theta_{\text{в}} = 10^\circ$ и $\delta = 3.4^\circ$), $\epsilon = 1.5$

(при $\theta_{\text{в}} = 10^\circ$ и $\delta = -2^\circ$). Случай симметричного отражения соответствует $\epsilon = 1$ ($\delta = 0$).

Ввиду того, что переходное излучение будет являться фоном при экспериментальной регистрации ПРИВ и исследовании его свойств, то необходимо проанализировать спектрально-угловую плотность ПИ и влияние вклада интерференции ПРИВ и ПИ в когерентное рентгеновское излучение. На рис. 7 представлены кривые, построенные по формуле (14а), описывающие спектрально-угловую плотность переходного излучения при фиксированном угле наблюдения. Кривые по-

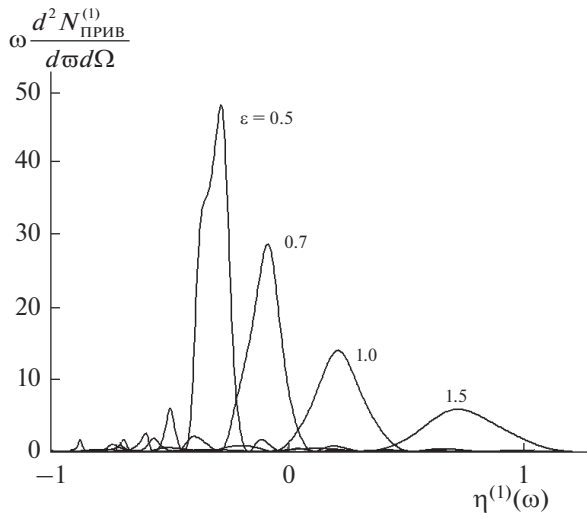


Рис. 6. Влияние асимметрии отражения на спектрально-угловую плотность ПРИВ при фиксированном угле наблюдения. Параметры: $\theta_{\perp} = 6$ мрад, $\theta_{\parallel} = 0$, $\gamma = 200$, $b^{(s)} = 10$.

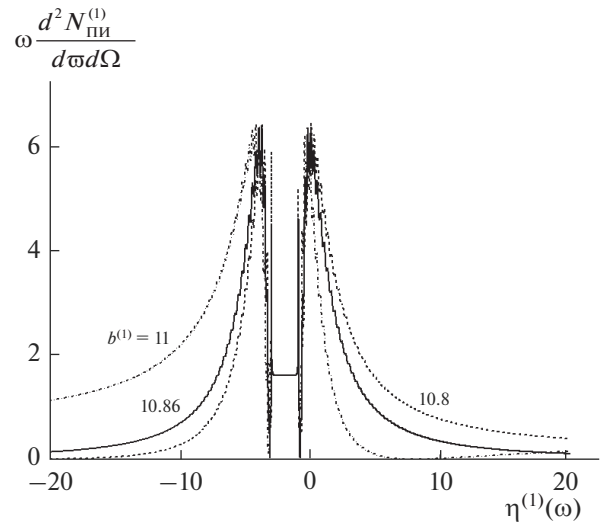


Рис. 7. Спектрально-угловая плотность ПИ при различных $b^{(1)}$. Параметры: $\theta_{\perp} = 6$ мрад, $\theta_{\parallel} = 0$, $\gamma = 200$, $\epsilon = 1$.

строены при различных значениях параметра $b^{(1)} = L_e/2L_{\text{ext}}^{(1)}$. Сплошная кривая на рис. 7, построенная при параметре $b^{(1)} = 10.86$, соответствует резонансному условию (16), при $m = 7$. Из рисунка видно, что небольшое увеличение параметра $b^{(1)}$ (пути электрона в мишени) приводит к уменьшению спектрально-угловой плотности ПИ справа и увеличению ее слева, что может быть полезно при экспериментальной идентификации пика ПРИВ.

В некоторых случаях существенной может быть деструктивная интерференция волн ПРИВ и ПИ. На рис. 8 представлены кривые, построенные по формулам (18а), (14а) и (17а), описывающие спектрально-угловые плотности ПРИВ, ПИ и их интерференцию. Из рисунка следует, что хотя условие подавления фона переходного излучения вдали от частоты Брэгга ω_B ($\eta^{(1)} = 0$) выполняется, однако существенна деструктивная интерференция волн ПРИВ и ПИ, что может затруднить экспериментальную регистрацию ПРИВ в этих условиях.

На рис. 9 представлены кривые, аналогичные кривым рис. 8, но при $b^{(1)} = 10$. Из рис. 9 следует конструктивная интерференция волн ПРИВ и ПИ, хотя волны ПИ, имеющие частоты далекие от частоты Брэгга, не подавляются.

На рис. 10 представлены кривые аналогичные кривым рис. 8, но в асимметричном случае, при $\epsilon = 0.5$. Из рисунка следует многократное увеличение спектрально-угловой плотности ПРИВ (по сравнению с рис. 8).

Рассмотрим спектрально-угловую плотность излучений в случае меньшей энергии релятивистских электронов (при $\gamma = 100$). Угол максимума спектрально-угловой плотности ПРИВ в рассматриваемом случае имеет значение $\theta_{\perp}^{\text{max}} \approx 9$ мрад. На рис. 11, 12 построены кривые, описывающие спектрально-угловые плотности ПРИВ, ПИ и их интерференцию. На рис. 11 кривые построены в случае в основном конструктивной интерференции ПРИВ и ПИ. На рис. 12 интерференция

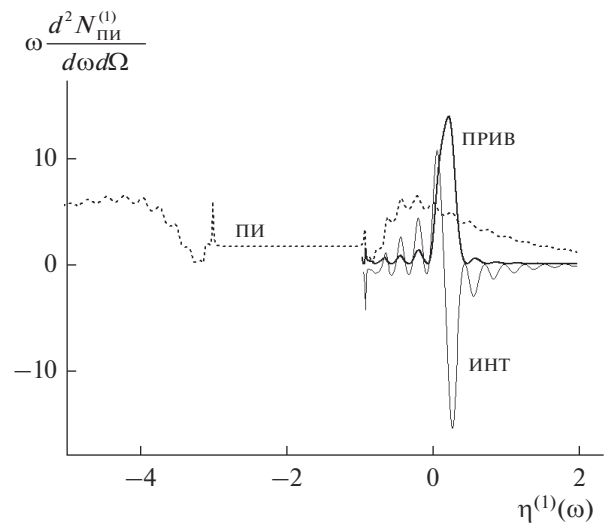


Рис. 8. Спектрально-угловые плотности ПРИВ, ПИ и их интерференция. Параметры: $\theta_{\perp} = 6$ мрад, $\theta_{\parallel} = 0$, $\gamma = 200$, $b^{(1)} = 11$.

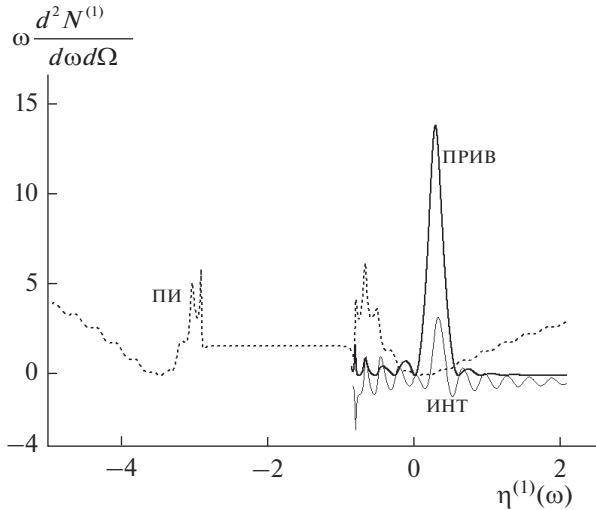


Рис. 9. То же, что на рис. 8, но при $b^{(1)} = 10$.

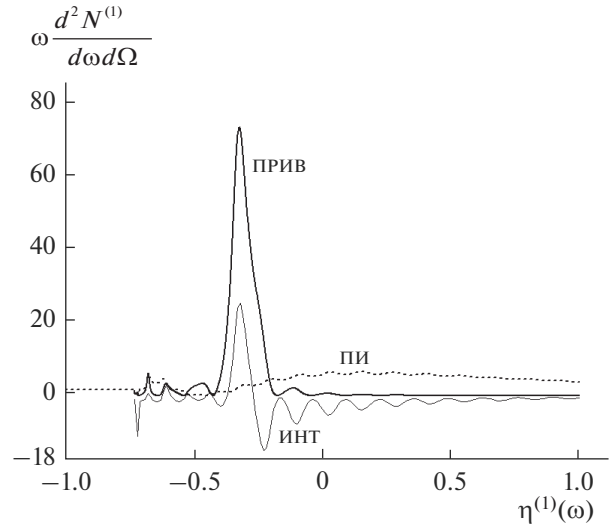


Рис. 10. Спектрально-угловые плотности ПРИВ, ПИ и их интерференция. Параметры: $\theta_{\perp} = 6$ мрад, $\theta_{\parallel} = 0$, $\gamma = 200$, $b^{(1)} = 11$, $\varepsilon = 0.5$.

ПРИВ и ПИ деструктивна, однако фон переходного излучения в области пика ПРИВ очень мал. Этот фон подавлен за счет деструктивной интерференции волн переходного излучения из передней и задней границы, то есть выполняется условие (16). Необходимо отметить, существенное уменьшение амплитуды пика ПРИВ при $\gamma = 100$, по сравнению с $\gamma = 200$, однако фон переходного излучения уменьшается еще больше.

Рассмотрим спектрально-угловую плотность излучений в случае меньшей энергии релятивистских электронов, при $\gamma = 50$. Угол максимума спектрально-угловой плотности ПРИВ в этом случае $\theta_{\perp}^{\max} \approx 12$ мрад. Из рис. 13 и 14 следует, как и ожидалось, еще большее уменьшение фона переходного излучения, относительно амплитуды пика ПРИВ.

Если это необходимо, то формулы (9), (14) и (17) позволяют провести их усреднение по всем возможным прямолинейным траекториям электронов в пучке. Например, в случае распределения Гаусса электронов в пучке: $f(\psi) = \frac{1}{\pi\psi_0^2} \times \exp\left(-\frac{\psi_{\perp}^2 + \psi_{\parallel}^2}{\psi_0^2}\right)$, усреднение спектрально-угловых плотностей будет иметь вид

$$\begin{aligned} \left\langle \omega \frac{d^2 N_{\text{ПРИВ,ПИ,ИНТ}}^{(1)}}{d\omega d\Omega} \right\rangle &= \frac{1}{\pi\psi_0^2} \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \omega \frac{d^2 N_{\text{ПРИВ,ПИ,ИНТ}}^{(1)}}{d\omega d\Omega} \times \\ &\times \exp\left(-\frac{\psi_{\perp}^2 + \psi_{\parallel}^2}{\psi_0^2}\right) d\psi_{\perp} d\psi_{\parallel}. \end{aligned} \quad (19)$$

С целью учета многократного рассеяния излучающих электронов в среде можно провести усреднение спектрально-угловых плотностей излучений по угловому распределению электронов в пучке в виде функции Гаусса, меняющейся с длиной пути прохождения в мишени t за счет многократного рассеяния электрона:

$$f(\psi, t) = \frac{1}{\pi(\psi_0^2 + \psi_s^2 t)} \exp\left(-\frac{\psi_{\perp}^2 + \psi_{\parallel}^2}{\psi_0^2 + \psi_s^2 t}\right), \quad (20)$$

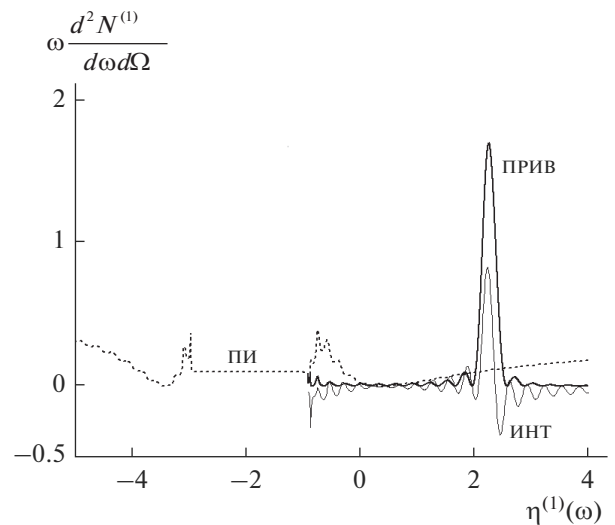


Рис. 11. Спектрально-угловые плотности ПРИВ, ПИ и их интерференция. Параметры: $\theta_{\perp} = 9$ мрад, $\theta_{\parallel} = 0$, $\gamma = 100$, $b^{(1)} = 10.2$, $\varepsilon = 1$.

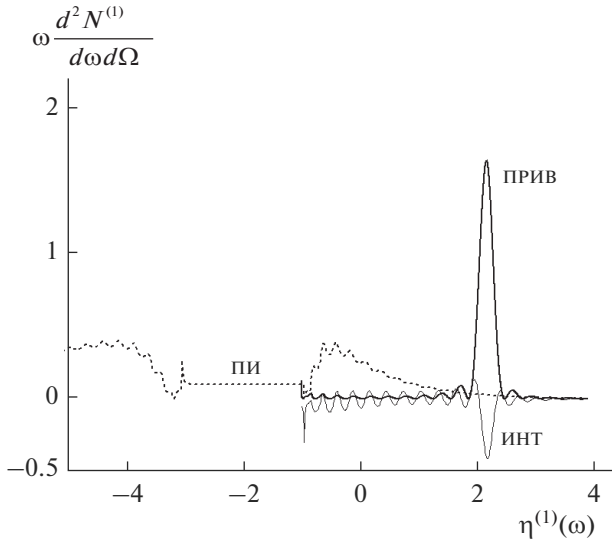


Рис. 12. То же, что на рис. 11, но при $b^{(1)} = 10$.

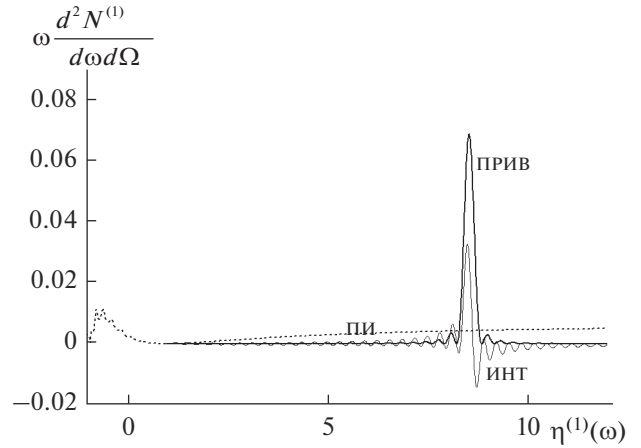


Рис. 13. Спектрально-угловые плотности ПРИВ, ПИ и их интерференция. Параметры: $\theta_{\perp} = 12$ мрад, $\theta_{\parallel} = 0$, $\gamma = 50$, $b^{(1)} = 10$, $\epsilon = 1$.

то есть усредним по расширяющемуся пучку прямолинейных траекторий излучающих электронов на длине пути электрона в мишени L_e . Здесь

$\Psi_s^2 = \frac{E_s^2}{m^2 \gamma^2 L_R} \left(1 + 0.038 \ln \left(\frac{t}{L_R} \right) \right)^2$ – средний квадрат угла многократного рассеяния электрона на единице длины [17], $E_s \approx \frac{4\pi m^2}{e^2} \approx 21$ МэВ, L_R – радиационная длина. Усреднение спектрально-угловых плотностей, в этом случае, будет иметь вид:

$$\begin{aligned} & \left\langle \omega \frac{d^2 N_{\text{ПРИВ,ПИ,ИНТ}}^{(1)}}{d\omega d\Omega} \right\rangle = \\ & = \frac{1}{\pi L_e} \int_0^{L_e} dt \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\psi_{\perp} d\psi_{\parallel} \frac{\exp\left(-\frac{\psi_{\perp}^2 + \psi_{\parallel}^2}{\Psi_0^2 + \Psi_s^2 t}\right)}{\Psi_0^2 + \Psi_s^2 t} \times \\ & \times \omega \frac{d^2 N_{\text{ПРИВ,ПИ,ИНТ}}^{(1)}}{d\omega d\Omega}. \end{aligned} \quad (21)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развита динамическая теория когерентного рентгеновского излучения, возбуждаемого в периодической слоистой среде пучком релятивистских электронов в направлении, близком к оси пучка. Процесс излучения рассмотрен в геометрии рассеяния Брэгга для общего случая асимметричного отражения поля электрона относительно поверхности мишени. На основе двухволнового приближения динамической теории дифракции получены выражения, описывающие спектрально-угловые плотности ПРИВ, ПИ и интерференционное слагаемое. Показана возможность на-

блюдения ПРИВ. Показано, что интерференция ПРИВ и ПИ может быть, как конструктивной, так и деструктивной. Уменьшение параметра асимметрии ϵ может привести к существенному росту амплитуды спектрально-угловой плотности ПРИВ. Уменьшение энергии излучающих электронов приводит к уменьшению амплитуды спектрально-угловой плотности ПРИВ, однако положительным моментом является существенное уменьшение фона переходного излучения в этом случае.

Проведенный анализ и полученные в настоящей работе выражения для спектрально-угловых плотностей ПРИВ, ПИ (и их интерференции) можно использовать для определения оптимальных параметров эксперимента по регистрации ПРИВ-пучка релятивистских электронов, пере-

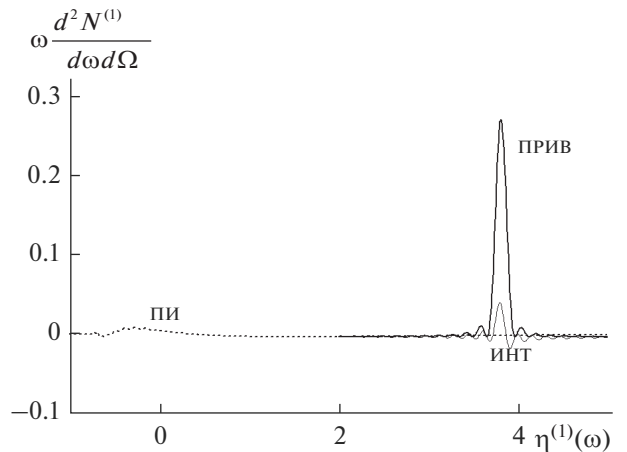


Рис. 14. То же, что на рис. 13, но в асимметричном случае, $\epsilon = 0.5$.

секающих мишень из периодической слоистой среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nabokov N.N., Kaplan V.V., Uglov S.R., Pietro M.A., Gary C.K.* // *Phys. Rev E*. 2003. V. 68. P. 3604.
2. *Гарибян Г.М., Ян Ши* // *ЖЭТФ*. 1971. Т. 61. С. 930.
3. *Барышевский В.Г., Феранчук И.Д.* // *ЖЭТФ*. 1971. Т. 61. С. 944.
4. *Baryshevsky V.G.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., A*. 1997. V. 122. P. 13
5. *Artru X., Rullhusen P.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B*. 1998. V. 145. P. 1.
6. *Nasonov N.N.* // *Phys. Lett. A*. 1998. V. 246. P. 148.
7. *Kaplin V.V., Uglov S.R., Zabaev V.N., Piestrup M.A., Gary C.K., Nasonov N.N., Fuller M. K.* // *Appl. Phys. Lett*. 2000. V. 76. P. 3647.
8. *Блажевич С.В., Гладких Ю.П., Носков А.В.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2013. № 4. С. 99.
9. *Блажевич С.В., Носков А.В.* // *ЖЭТФ*. 2017. Т. 152. С. 267.
10. *Блажевич С.В., Гладких Ю.П., Носков А.В.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2014. № 12. С. 91.
11. *Гарибян Г.М., Ян Ши* // *ЖЭТФ*. 1972. Т. 63. С. 1198.
12. *Caticha A.* // *Phys. Rev. B*. 1992. V. 45. P. 9541.
13. *Блажевич С. В., Носков А.В.* // *ЖЭТФ*. 2009. V. 136. P. 1043.
14. *Nasonov N., Noskov A.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B*. 2003. V. 201. P. 67.
15. *Алейник А.Н., Балдин А.Н., Богомазова Е.А., Внуков И.Е. и др.* // *Письма в ЖЭТФ*. 2004. V. 80. P. 447.
16. *Базылев В.А., Жеваго Н.К.* *Излучение быстрых частиц в веществе и внешних полях.* М.: Наука, 1987. 272 с.
17. *Particle Data Group, R. M. Barnett et al.* // *Phys. Rev. D*. 1996. V. 54. P. 1.

Coherent X-ray Radiation Generated in Direction Near the Relativistic Electron Beam Axis in an Artificial Periodic Structure

S. V. Blazhevich^{1, *}, Yu. A. Drygina¹, O. Yu. Shevchuk¹, A. V. Noskov^{2, **}

¹*Belgorod State University, Belgorod, 308015 Russia*

²*Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, 308012 Russia*

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

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

Theory of coherent X-ray radiation excited in artificial periodic structure by a beam of relativistic electrons in direction close to the beam axis is developed. The expressions describing spectral-angular density of parametric X-ray radiation in direction close to the electron velocity vector (FPXR) and of transition radiation (TR) and their interference are derived for Bragg scattering geometry. The analysis carried out based on expressions for spectral-angular density obtained show the opportunities of their use for determination of optimal parameters of the experiment on the FPXR registration. The advantages of experiment on FPXR registration at low the electron energy ($E_e \leq 50$ MeV) is shown.

Keywords: artificial periodic structure, parametric X-ray radiation, dynamical diffraction, beam of relativistic electrons.

УДК 538.911

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СУЩЕСТВОВАНИЯ ФАЗЫ MoCd_2 В ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЯХ СИСТЕМЫ МОЛИБДЕН–КАДМИЙ

© 2020 г. В. Н. Володин^а, Ю. Ж. Тулеушев^{а, *}, Е. А. Жаканбаев^а, К. В. Цай^а

^аИнститут ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан, Алматы, 050032 Республика Казахстан

*e-mail: yuriy.tuleushev@mail.ru

Поступила в редакцию 29.10.2019 г.

После доработки 16.11.2019 г.

Принята к публикации 19.11.2019 г.

Ионно-плазменным распылением и соосаждением ультрадисперсных частиц Mo и Cd впервые получены твердые растворы: сплавы до концентрации 57.3 ат. % Cd в пленке, что является подтверждением термофлуктуационного плавления и коалесценции малых частиц. При формировании покрытий нанослоями молибдена и кадмия толщиной менее 2 нм в интервале концентраций 60–66 ат. % Cd обнаружена новая фаза, идентифицированная как MoCd_2 , полученная непосредственно во время формирования пленочного покрытия, имеющая тетрагональную гранецентрированную решетку с параметрами $a = 0.78231$ нм, $c = 0.77039$ нм. Определены рентгенографические данные для идентификации интерметаллида. Построена элементарная ячейка MoCd_2 . По мере накопления в решетке кадмий сначала замещает атом молибдена в центре элементарной ячейки, затем еще один атом кадмия встраивается в решетку молибдена, замещая атом в одной из вершин куба, что сопровождается трансформацией ячейки из кубической в тетрагональную, где атомы кадмия попарно встраиваются на боковых гранях ячейки в соединении MoCd_2 . Термическая стойкость интерметаллида ограничена 200°C. Синтезированная фаза MoCd_2 обладает металлическим типом проводимости.

Ключевые слова: гафний, кадмий, магнетронное распыление, новая фаза.

DOI: 10.31857/S1028096020060229

ВВЕДЕНИЕ

Современный технический прогресс предъявляет все более высокие требования к конструкционным и функциональным металлическим материалам [1]. Ключевым среди них является требование многофункциональности, т.е. сочетание в одном и том же материале высоких и часто трудно сочетаемых механических, физических и химических свойств. Стандартные материаловедческие принципы формирования структуры и свойств, основанные на традиционных термических и деформационных воздействиях на твердое тело, уже не способны удовлетворять этим требованиям. Одним из способов придания новых свойств материалам является создание в них ранее неизвестных структурных состояний, чему способствуют экстремальные воздействия на твердые тела. Одним из таких видов воздействия является механосплавление, позволяющее существенно расширить зону взаимной растворимости металлов [2]. Другим способом, позволяющим получать новые фазы, является технология ионно-плазменного осаждения чередующихся слоев ме-

таллов ультрадисперсными частицами [3–6]. Одним из вариантов выбора несочетаемых металлов являются молибден и кадмий.

К настоящему времени диаграмма состояния системы молибден–кадмий не построена [7]. Сведения о структуре каких-либо фаз и соединений, кроме молибдена и кадмия, в таблицах ICSD и других справочных изданиях отсутствуют.

Целью настоящей работы явилось определение возможности формирования сплавов системы молибден–кадмий с использованием размерного эффекта, концентрационных пределов существования твердых растворов (ТР), получения, идентификации интерметаллического соединения и установление структуры полученных сплавов в пленочных покрытиях.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материал для исследования – пленки системы молибден–кадмий изготовлены соосаждением ультрадисперсных частиц металлов, полу-

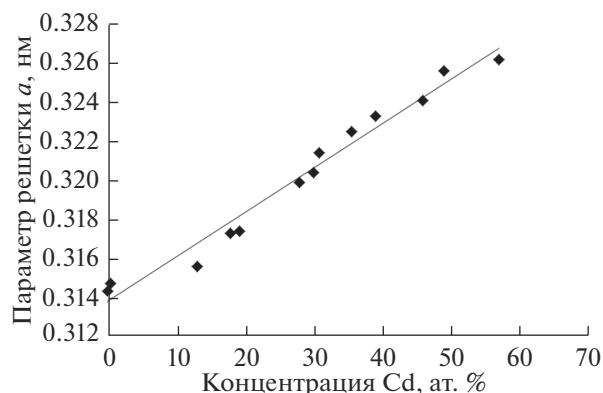


Рис. 1. Зависимость параметра решетки твердого раствора кадмия в молибдене от концентрации кадмия.

ченных ионно-плазменным распылением на холодные подложки из поликристаллического корунда (поликора), монокристаллического кремния Si и стекла.

В экспериментах использованы молибден с содержанием 99.9 мас. % основного элемента и кадмий (99.99 мас. %) в виде мишеней для распыления диаметром 40 и толщиной 4 мм. При магнетронном распылении в качестве плазмообразующего газа использован аргон, подвергшийся очистке на геттере – распыленном титане.

Методика формирования образцов сплавных покрытий заключалась в ионно-плазменном распылении молибдена и кадмия и их совместном осаждении на перемещающиеся относительно потоков плазмы подложки в виде субслоев толщиной порядка 1 нм, до суммарной толщины пленки 1.5–2 мкм. Скорость перемещения подложек – от 2 до $30 \times 10^{-2} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Напыление осуществляли одновременно с двух оппозитно расположенных магнетронов, пространство между которыми разделено устройством для перемещения подложек.

Составом покрытия управляли изменением соотношения электрических мощностей, подаваемых на распыляющие молибден и кадмий магнетроны. Соотношение осажденных металлов контролировали весовым методом по количеству распыленных металлов во время формирования покрытия. Толщину пленки определяли методом Резерфордского обратного рассеяния протонов на тандемном ускорителе УКП-2-1 и расчетным путем на основании количества осажденных металлов и их плотности.

Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker с медным излучением $\lambda (K_{\alpha 1}) = 0.154051 \text{ нм}$ с графит-

товым монохроматором без фильтра β -излучения. Значение параметров решетки вычислено как среднее (при использовании всех дифракционных линий от идентифицируемой фазы).

Для проведения исследований методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) пленки Mo–Cd толщиной 50–60 нм формировали на пластинках из монокристалла NaCl, снимали с носителя в дистиллированной воде и размещали на стандартных углеродных сетках с никелевым покрытием. Исследование тонкой структуры покрытия выполнено на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 (JEOL) при ускоряющем напряжении 200 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью определения концентрационных границ существования твердых растворов в системе Mo–Cd ионно-плазменным напылением с учетом размерного фактора сформированы образцы покрытий с концентрацией кадмия от 0.45 до 97.6 ат. %. Толщина единичных слоев молибдена d_{Mo} и кадмия d_{Cd} при напылении покрытий, состав покрытия и образующиеся при напылении фазы представлены в табл. 1.

При дифрактометрическом исследовании установлено, что при концентрации кадмия в покрытии от 0.45 до 57.3 ат. % пленки представлены твердыми растворами кадмия в молибдене с ОЦК-структурой и линейно изменяющимся в зависимости от концентрации кадмия параметром решетки (рис. 1).

Представленная зависимость описывается линейным уравнением $a \text{ (нм)} = 0.0002C_{\text{Cd}} + 0.3137$, где C_{Cd} – концентрация кадмия (ат. %). При концентрации кадмия 60.6 ат. % в покрытии возникает ранее никогда не наблюдавшаяся фаза, которую мы обозначили как χ -фаза.

Наиболее отчетливо рефлексы от этой фазы наблюдаются при концентрации кадмия 65.4 ат. %. При увеличении содержания кадмия до 68.7 ат. % к рефлексам от χ -фазы добавляются рефлексы от кадмия, которые с ростом концентрации кадмия становятся доминирующими. При концентрации кадмия в покрытии 97.6 ат. % покрытие представлено кадмием.

На рис. 2 показаны дифрактограммы покрытий в интервалах 60.6, 65.4 и 69.9 ат. % Cd, подтверждающие появление неизвестной фазы.

Для выяснения условий появления неизвестной фазы в покрытии уточнено влияние размерного фактора: размера частиц (в нашем случае

Таблица 1. Состав покрытий, толщина субслоев молибдена и кадмия и обнаруженные фазы

Состав покрытия, ат. %		d_{Mo} , нм	d_{Cd} , нм	Фазовый состав
Mo	Cd			
99.55	0.45	1.28	0.01	Твердый раствор Cd в Mo $a = 0.3147 \pm 0.0001$
86.9	13.1	1.72	0.3	Твердый раствор Cd в Mo $a = 0.3156 \pm 0.0002$
82.0	18.0	1.31	0.4	Твердый раствор Cd в Mo $a = 0.3173 \pm 0.0001$
69.0	31.0	1.32	0.82	Твердый раствор Cd в Mo $a = 0.3214 \pm 0.0002$
60.7	39.3	1.39	1.24	Твердый раствор Cd в Mo $a = 0.3233 \pm 0.0002$
53.8	46.2	1.33	1.58	Твердый раствор Cd в Mo $a = 0.3241 \pm 0.0002$
50.7	49.3	1.40	1.88	Твердый раствор Cd в Mo $a = 0.3256 \pm 0.0002$
47.6	52.4	1.45	2.21	Твердый раствор Cd в Mo $a = 0.3247 \pm 0.0002$
42.7	57.3	3.5	6.5	Твердый раствор Cd в Mo $a = 0.3275 \pm 0.0003 + \text{Cd}$
39.3	60.7	3.5	7.6	Твердый раствор Cd в Mo $a = 0.3231 \pm 0.0002 + \text{Cd} + x\text{-фаза}$
39.4	60.6	0.48	1.02	x -фаза
34.6	65.4	0.44	1.15	x -фаза
31.3	68.7	0.39	1.17	x -фаза + Cd
30.1	69.9	0.34	1.11	x -фаза + Cd
26.6	73.4	0.37	1.32	x -фаза + Cd
20.9	79.1	0.34	1.78	x -фаза + Cd
11.4	88.6	0.34	3.63	x -фаза + Cd
2.4	97.6	0.09	5.24	Cd

толщины субслоев металлов) при формировании пленки.

Дифрактограммы практически идентичных по составу покрытий (60.7 и 60.6 ат. %), сформированных субслоями толщиной в одном случае 3.5 нм Mo, 7.6 нм Cd, в другом – 0.48 нм Mo и 1.02 нм Cd, приведены на рис. 3.

На рис. 3 (дифрактограмма 1) мы видим рефлексы от твердого раствора (ТР) кадмия в молибдене с параметром решетки, $a = 0.3274 \pm 0.0004$ нм, кадмия и начинающей формироваться x -фазы, на рис. 3 (дифрактограмма 2) видны рефлексы от сформировавшейся x -фазы, эпитаксиально родственной ТР кадмия в молибдене с $a = 0.3281 \pm 0.0002$ нм. Из сопоставления дифрактограмм на рис. 3 видно, что основную роль в формировании новой фазы играет размерный фактор [8]. При увеличении содержания кадмия в покрытии до 65.4 ат. % и толщине субслоев молибдена 0.48 нм и кадмия 1.15 нм получена хорошо сформированная x -фаза, как показано на рис. 2 (дифрактограмма 2). Таким образом, установлено, что пленочное покрытие представлено x -фазой в интервале концентраций 60.6–65.4 ат. % Cd и при формировании субслоями толщиной менее 2 нм. При повышении концентрации кадмия в покры-

тии до 68.7 ат. % последний проявляется отдельной фазой.

Межплоскостные расстояния d_{hkl} вновь обнаруженной фазы и индексы Миллера этих рефлексов, рассчитанные по программе RTP [9] приведены в табл. 2. Обнаруженная фаза может быть описана тетрагональной элементарной ячейкой с параметрами $a = 0.78231$ нм, $c = 0.77039$ нм, $c/a = 0.985$.

Поскольку при образовании покрытия возможно влияние текстурированности, относительные интенсивности линий в табл. 2 не приведены.

Исследования поверхности покрытия Mo–Cd (69.9 ат. % Cd) методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) показали, что покрытие состоит из разновеликих кристаллитов округлой формы, в некоторых местах между которыми видны поры (рис. 4).

Таблица 2. Межплоскостные расстояния d_{hkl} и соответствующие им индексы Миллера hkl обнаруженной фазы

d_{hkl} , нм	0.2742	0.2437	0.2328	0.1791	0.1514
hkl	(202)	(103)	(113)	(331)	(105)
d_{hkl} , нм	0.1383	0.1344	0.1215	0.1160	–
hkl	(440)	(225)	(504)	(524)	–

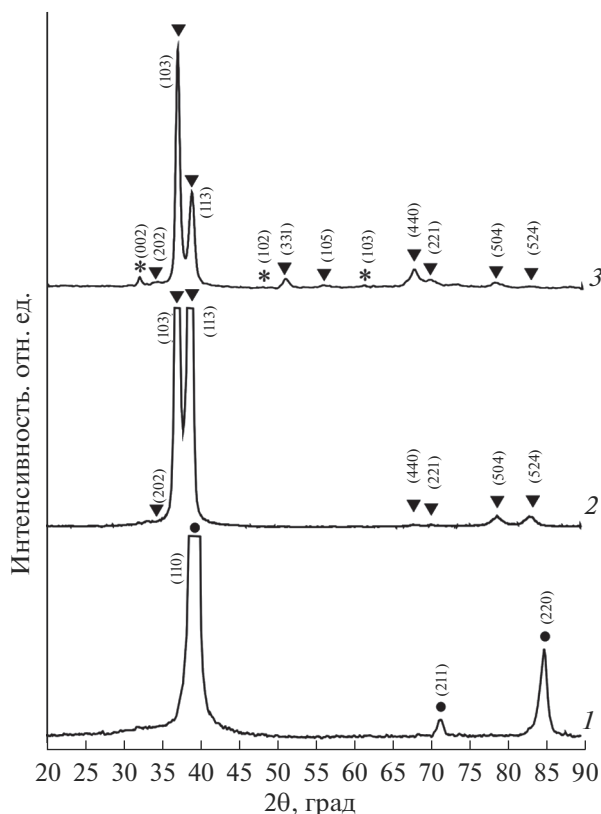


Рис. 2. Дифрактограммы покрытий системы молибден–кадмий с различным содержанием кадмия: 1 – 60.6, 2 – 65.4, 3 – 69.9 ат. %. ● – твердый раствор Cd в Mo; ▼ – х-фаза; * – Cd.

Для определения состава обнаруженной фазы были выполнены ПЭМ-исследования образца с концентрацией кадмия 68.0 ат. % (рис. 5). Образец представляет собой пленку, состоящую из выращенных частиц различных размеров и формы. Крупные частицы пленки имеют размеры $d = 0.2–0.5$ мкм и характеризуются островковой формой с неоднородной толщиной и рваными неровными краями. Частицы средних размеров имеют преимущественно глобулярную форму, а их размеры изменяются в диапазоне 40–180 нм. Частицы с размерами менее 40 нм, которые можно условно отнести к мелкодисперсным, составляют основу пленки. На изображении крупные частицы имеют темный контраст из-за большей толщины, более мелкие по размеру частицы более прозрачны, что указывает на их меньшую толщину.

Как следует из электронограммы покрытия с концентрацией кадмия 68.0 ат. % (рис. 6), все линии, приведенные в табл. 2, имеют изображения в виде колец с соответствующими размерами.

Общее картирование, проведенное по результатам ЭДС-анализа покрытия с концентрацией

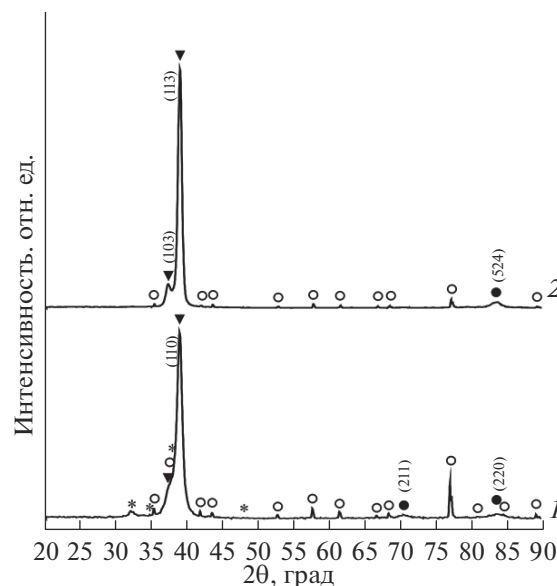


Рис. 3. Дифрактограммы покрытий с содержанием кадмия 60.6 (1) и 60.7 ат. % (2), ● – твердый раствор Cd в Mo; ▼ – х-фаза; * – Cd; ○ – поликор (α - Al_2O_3).

кадмия 68.0 ат. % показывает, что молибден однородно распределен по всей поверхности образца и входит в состав частиц, кадмий локализуется в крупных частицах. Количественный анализ элементного состава покрытия был проведен с помощью метода CliffLorimerthinratiosection [10]. Результат численной обработки ЭДС-спектра дает следующие результаты: Mo – 33.92 ат. %, Cd – 66.08 ат. %.

На основании результатов ЭДС-анализа мелкодисперсных образований в пленке, а также общего содержания кадмия в покрытии при появлении х-фазы, можно утверждать, что атомное соотношение кадмия к молибдену в новой фазе равно 2 : 1, а формула соответствует $MoCd_2$.

Используя совокупность полученных данных, мы построили элементарные ячейки твердого раствора кадмия в молибдене с концентрацией 50 ат. % Cd (рис. 7а) и 57.3 ат. % Cd (рис. 7б) и предполагаемый вид элементарной ячейки интерметаллида $MoCd_2$ (рис. 7в). По мере накопления в решетке кадмий сначала замещает атом молибдена в центре элементарной ячейки (50 ат. % Cd), затем при повышении его концентрации еще один атом кадмия встраивается в решетку молибдена, замещая атом молибдена в одной из вершин куба (рис. 7б), 57.3 ат. % Cd). Дальнейший рост концентрации кадмия в покрытии сопровождается трансформацией элементарной ячейки из кубической в тетрагональную, где атомы кадмия рас-

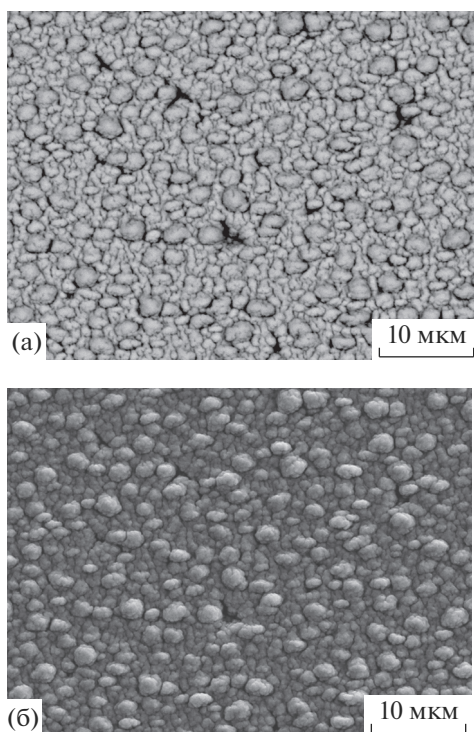


Рис. 4. РЭМ-изображения пленочного покрытия системы молибден–кадмий с содержанием Cd 69.9 ат. %, полученные в различных режимах: а – в обратно рассеянных электронах в режиме сравнения, б – во вторичных электронах.

полагаются в центре на боковых гранях ячейки: 66.6 ат. % Cd (рис. 7в).

Для исследования термической стабильности полученной фазы интерметаллида MoCd_2 были проведены вакуумные отжиги при температуре 200 и 300°C. Отжиг при температуре 200°C не выявил каких-либо изменений в исследуемых образцах, а при 300°C соединение теряет кадмий (вследствие испарения) и появляется фаза молибдена, при этом покрытие рассыпается в ультрадисперсный порошок, частицы которого не связаны друг с другом (рис. 8). Размеры отдельных частиц порошка варьируются в пределах от 2 до 0.1 мкм.

Положение концентрационных диапазонов существования фаз, обнаруженных в исходных пленочных покрытиях, полученных ионно-плазменным формированием, показано на диаграмме состояния системы Mo–Cd (рис. 9).

При измерении электрического сопротивления соединения MoCd_2 в пленке при понижении температуры от комнатной до 11 К (рис. 10) установлен металлический тип электропроводности, при этом сопротивление уменьшается от 0.2 до 0.118 Ом.

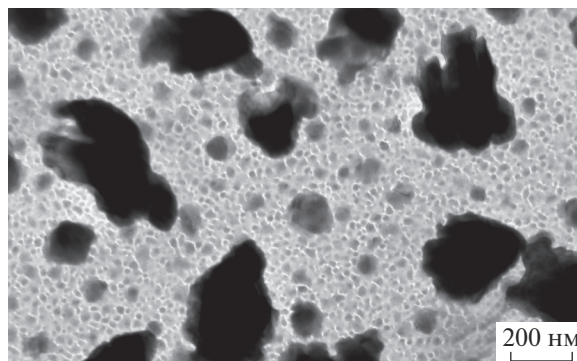
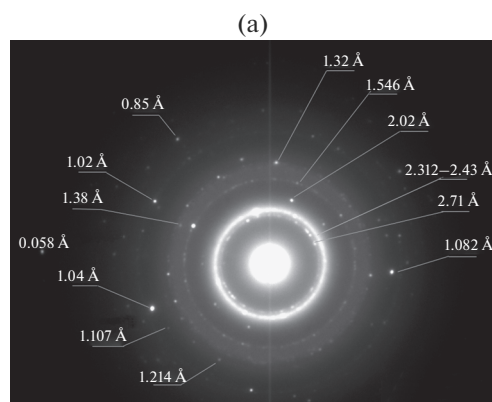
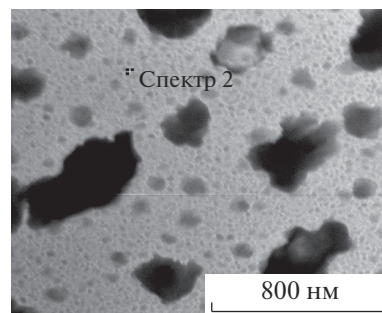


Рис. 5. Микроструктура образца покрытия (68.0 ат. % Cd).



(б)



(в)

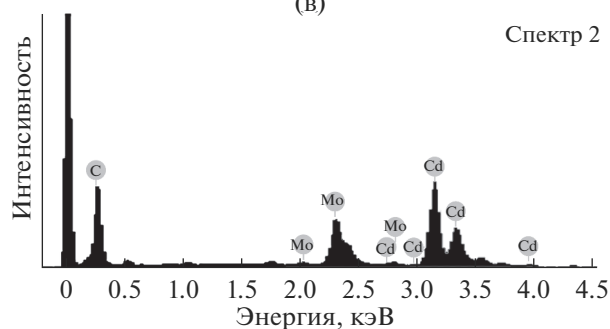


Рис. 6. Расшифровка электронограммы (с длиной камеры 500 мм) (а), область получения ЭДС-спектра (б) и соответствующий ей ЭДС-спектр (в).

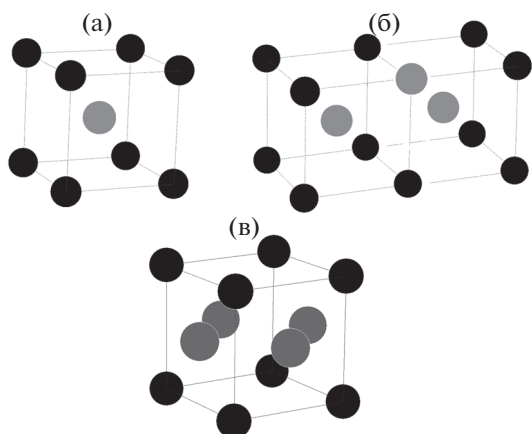


Рис. 7. Элементарные ячейки твердого раствора кадмия в молибдене с концентрацией 50 ат. % Cd (а), 57.3 ат. % Cd (б) и интерметаллида MoCd_2 (в); черные кружки – Mo, серые кружки – Cd.

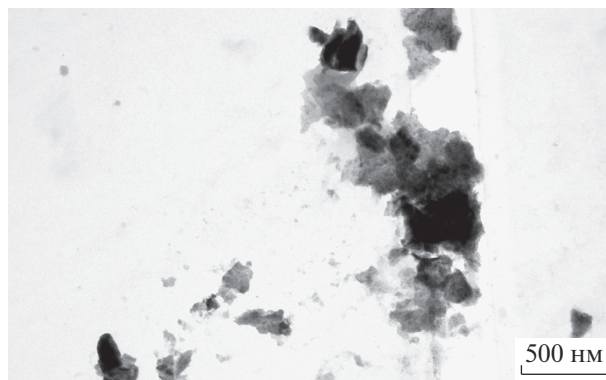


Рис. 8. ПЭМ-изображение частиц молибдена после испарения кадмия.

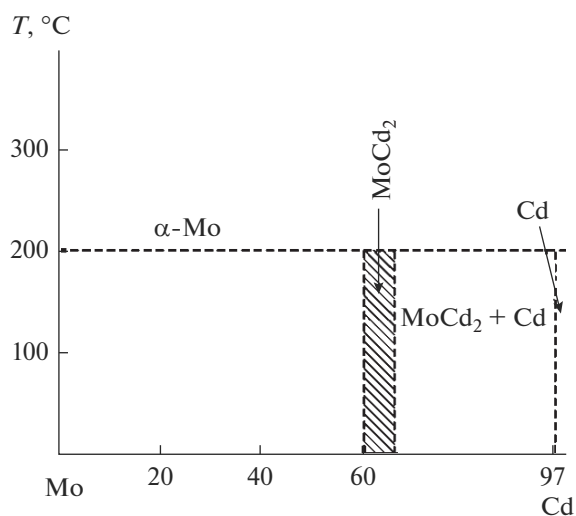


Рис. 9. Концентрационные диапазоны существования фаз в исходных пленочных покрытиях.

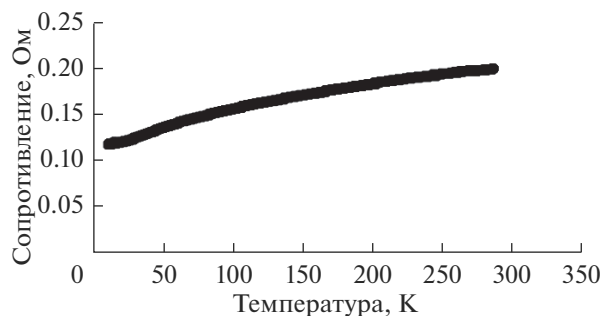


Рис. 10. Зависимость сопротивления образца фазы MoCd_2 от температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При сосаждении ультрадисперсных частиц молибдена и кадмия на перемещающиеся подложки впервые получены твердые растворы – сплавы металлов, несмешивающихся при традиционных методах получения до концентрации 57.3 ат. % Cd. Тем самым подтверждена теория термофлуктуационного плавления и коалесценции малых частиц, результатом которой стали полученные сплавы на основе молибдена и кадмия.

При концентрации 60–66 ат. % Cd обнаружена новая фаза, идентифицированная как MoCd_2 , полученная непосредственно во время формирования пленочного покрытия, имеющая тетрагональную гранецентрированную решетку с пара-

метрами $a = 0.78231$ нм, $c = 0.77039$ нм. Определены рентгенографические данные для идентификации интерметаллида. Термическая стойкость нового интерметаллида ограничена 200°C .

Синтезированная фаза MoCd_2 обладает металлическим типом проводимости.

Подобный способ изготовления сплавов и синтеза соединений может быть распространен на другие металлические системы, составляющие которых не смешиваются традиционным способом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (гранты № AP05130933/ГФ5 и AP05130967/ГФ5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глезер А.М. // Успехи физических наук. 2012. Т. 182. № 5. С. 559.
2. Исхаков Р.С., Кузовникова Л.А., Комогорцев С.В., Денисова Е.А., Балаев А.Д., Мальцев В.К., Бондаренко Г.Н. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 2. С. 43.
3. Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Цай К.В., Жаканбаев Е.А. // ФММ. 2014. Т. 115. № 5. С. 532.
4. Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н., Жаканбаев Е.А. // ФММ. 2015. Т. 116. № 1. С. 59.
5. Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Жаканбаев Е.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 2. С. 75.
6. Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Шабанова Т.А., Сукуров Б.М., Жаканбаев Е.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 11. С. 81.
7. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 3. Кн. 1. Москва: Машиностроение, 2001. С. 429.
8. Тулеушев А.Ж., Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж. // ФММ. 2004. Т. 97. № 4. С. 49.
9. Tabular Processor for X-ray Diffractometry RTP / rtp32.cab, RTP 4.2 для Win32, английская версия от 1.02.2014.
10. Metcalfe E., Broomfield J.P. // Journal de physique. Colloque C2. 1984. supplment au n02. Т. 45. P. C2.

X-ray and Electron Microscopic Confirmation of the Existence of the MoCd₂ Phase in Film Coatings of the Molybdenum and Cadmium System

V. N. Volodin¹, Y. Zh. Tuleushev^{1, *}, E. A. Zhakanbaev¹, K. V. Tcai¹

¹Institute of Nuclear Physics, Almaty, 050032 Republic of Kazakhstan

*e-mail: yuriy.tuleushev@mail.ru

Ion-plasma spraying and co-precipitation of ultrafine particles of Mo and Cd for the first time produced solid solutions - alloys to a concentration of 57.3 at. % Cd in the film, which confirms thermal fluctuation melting and coalescence of small particles. During the formation of coatings by molybdenum and cadmium nanolayers with a thickness of less than 2 nm in the concentration range 60–66 at. % Cd, a new phase was detected, identified as MoCd₂, obtained directly during film coating formation, having a tetragonal face-centered lattice with parameters $a = 0.78231$ nm, $c = 0.77039$ nm. Radiographic data for identification of the intermetallic compound were determined. The unit cell MoCd₂ is built. As cadmium accumulates in the lattice, it first replaces the molybdenum atom in the center of the unit cell, then another cadmium atom is embedded in the molybdenum lattice, replacing the atom in one of the cube vertices and this is accompanied by the transformation of the cell from cubic to tetragonal, where cadmium atoms are embedded in pairs on the side faces cells in the MoCd₂ connection. The thermal resistance of the intermetallic is limited to 200°C. The synthesized MoCd₂ phase has a metallic conductivity type.

Keywords: hafnium, cadmium, magnetron sputtering, new phase.

УДК 621.793.14

ИЗНОС ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ РАЗЛИЧНОЙ ТВЕРДОСТИ ЗОНДОВЫМИ МЕТОДАМИ

© 2020 г. В. А. Лапицкая^а, *, Т. А. Кузнецова^а, С. А. Чижик^а, Д. В. Соловей^а,
Б. Вархолинский^б, А. Гилевич^б, С. М. Айзикович^с, Б. И. Митрин^с, Л. И. Кренев^с

^аИнститут тепло- и массообмена НАН Беларуси, Минск, 220072 Республика Беларусь

^бКошалинский Технологический университет, Кошалин, 75-453 Польша

^сДонской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, 1344000 Россия

*e-mail: vasilinka.92@mail.ru

Поступила в редакцию 15.10.2019 г.

После доработки 22.12.2019 г.

Принята к публикации 24.12.2019 г.

Методом атомно-силовой микроскопии выполнен износ и представлены результаты определения износостойкости покрытий Cu и SiO₂, каждое толщиной 100 нм, и ZrN толщиной 3 мкм. Установлены зависимости удельного объемного износа от нормального механического напряжения в контакте зонда АСМ с поверхностью при износе.

Ключевые слова: покрытия Cu, SiO₂, ZrN, удельный объемный износ, нормальное механическое напряжение, атомно-силовая микроскопия (АСМ), зонд.

DOI: 10.31857/S1028096020060126

ВВЕДЕНИЕ

Одним из направлений современной микрообработки поверхности является использование зондовых технологий механической литографии для создания наноструктур [1]. Метод применяется для создания одно-, двух- и даже трехмерных структур [2]. Кроме квантовых точек, нанопроволок, массивов периодических выступов и впадин возможно изготовление более сложных структур путем сочетания этапов нанесения фоторезиста, осаждения покрытий и наномеханической литографии [2]. Использование зондовых методов при создании полупроводниковых структур обеспечивает возможность появления новых базовых элементов нанoeлектроники с размерами порядка десятков и единиц нанометров [3]. Возможность непосредственного воздействия на поверхность без необходимости использования масок и химических реагентов обеспечивает нанометровую точность контуров, исключает посторонние загрязнения поверхности [4]. АСМ как инструмент обработки поверхности позволяет реализовать нормальную нагрузку в диапазоне от нН до мН, что в сочетании с малым радиусом закругления острия зонда создает возможности для точного модифицирования поверхностей от мягких полимеров до твердых износостойких покрытий [5]. Возможность АСМ предварительно изучить

морфологию поверхности, определить шероховатость, размер зерен, распределение различных фаз по контрастам латеральных сил или сил адгезии представляет полную информацию о микроконтакте с поверхностью, позволяет объяснить некоторые феномены микротрибологии и микромеханики [6–9]. Кроме формирования наноструктур износ поверхности методом АСМ с успехом применяется для тестирования материалов и тонких слоев [10, 11]. АСМ позволяет определить коэффициент трения между зондом и поверхностью покрытия, что позволяет успешнее выполнять операции контролируемого износа [11]. Помимо классического испытания на износ по схеме “шарик-диск” с использованием в качестве контртела шариков из Al₂O₃, WC, SiN (или других твердых материалов) диаметром 6–10 мм, направлением последних лет по определению износостойкости тонких покрытий на деталях малых размеров является использование АСМ с алмазным зондом [12–14]. Малый размер контакта в этом случае исключает деформацию подложки или образование механических напряжений на границе “покрытие–подложка” и разрушение покрытия вследствие его частичного отслаивания или растрескивания, а обеспечивает чисто абразивный механизм износа истиранием нанометровых слоев [14]. Особенно актуален данный метод

Таблица 1. Микротвердость и модуль упругости покрытий Cu, SiO₂ и ZrN

Покрытие	Толщина, мкм	Коэффициент Пуассона	Модуль упругости, ГПа	Микротвердость, ГПа
Cu	0.1	0.35	110.0	0.5–1
SiO ₂	0.1	0.17	81.2	11
ZrN	3	0.33	314.2	29

при испытании твердых тонких покрытий, нанесенных на подложку из более мягкого материала, а также при размерах деталей несколько миллиметров [15]. Точность визуализации результатов изнашивания АСМ позволяет оценивать удельный объемный износ до 10^{-16} – 10^{-17} м³/Н·м [16].

Необходимость использования для создания субмикро- и наноразмерных элементов структур различного назначения материалов с широким диапазоном механических свойств делает актуальным исследование по микрообработке АСМ тонких покрытий различной твердости, которые широко применяются в качестве поверхностей контактных площадок (например, медное), защитных слоев режущих инструментов (например, ZrN). Значения микротвердости покрытий Cu и ZrN различаются более чем в 50 раз [11, 17]. Среднее положение между ними по твердости занимает диоксид кремния (SiO₂) и используется в микроэлектронике, различных датчиках. Контроль механических свойств и износостойкости таких покрытий обязателен наряду с их функциональными свойствами.

Цель данной работы – выполнение износа тонких покрытий ZrN, SiO₂ и Cu с помощью атомно-силовой микроскопии, определение значений удельного объемного износа в зависимости от приложенной нормальной нагрузки при контроле изменения острия зонда и контактного давления.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования были выбраны тонкие покрытия с существенно различающейся микротвердостью – от мягких до износостойких покрытий (табл. 1) – покрытия Cu, SiO₂ и ZrN. Значения модуля упругости (E) и микротвердости (H) определяли на наноинденторе Hysitron 750 Ubi (США) путем внедрения алмазного индентора Берковича с радиусом закругления 200 нм с непрерывной регистрацией деформационных кривых зависимости глубины внедрения от приложенной нагрузки. Калибровку радиуса острия

выполняли внедрением в калибровочный образец плавленого кварца.

Магнетронное напыление меди (Cu) и диоксида кремния (SiO₂) осуществлялось на установке Izolab (Изовак, Беларусь) на предварительно очищенные в изопропиловом спирте, промытые в дистиллированной воде и просушенные в струе горячего воздуха полированные кремниевые подложки диаметром 76 мм.

Напыление меди проводили с помощью водоохлаждаемого магнетрона при постоянном токе (DC, Ø 100 мм) из медной мишени чистотой 99.997%, а диоксид кремния – с помощью водоохлаждаемого высокочастотного магнетрона (RF, Ø 100 мм) из SiO₂ мишени чистотой 99.99%. Перед проведением процесса в камере установки проводилась откачка вакуума с помощью безмаслянного форвакуумного и турбомолекулярного насосов до давления $\leq 1 \times 10^{-3}$ Па, а также осуществлялся подогрев подложек до температуры 300°C для меди, а для диоксида кремния – до 150°C. Подложкодержатель вращался со скоростью 50 об./мин. По достижении заданного давления осуществлялась очистка ионами Ag поверхности подложек для удаления адсорбированных из атмосферы атомов при ускоряющем напряжении 1200 В. Затем проводился непосредственно процесс магнетронного напыления. Медь напыляли при установленной мощности 400 Вт и расходе рабочего газа (Ar) 60 см³/мин, а диоксид кремния – при установленной мощности 600 Вт и расходе смеси рабочих газов Ar 68 см³/мин и O₂ 2 см³/мин. В процессе напыления толщина слоев меди и диоксида кремния контролировалась кварцевым измерителем толщины и составила 100 нм при равномерности нанесения не хуже $\pm 1\%$.

Покрытия ZrN были сформированы магнетронным методом на установке TINA 900M в плазме газового разряда аргона-азота на закаленных подложках из стали HS6-5-2 диаметром 32 мм, полированных до Ra = 0.02 мкм. Покрытие ZrN осаждали при мощности магнетрона 700 Вт, расходе азота 4 см³/мин.

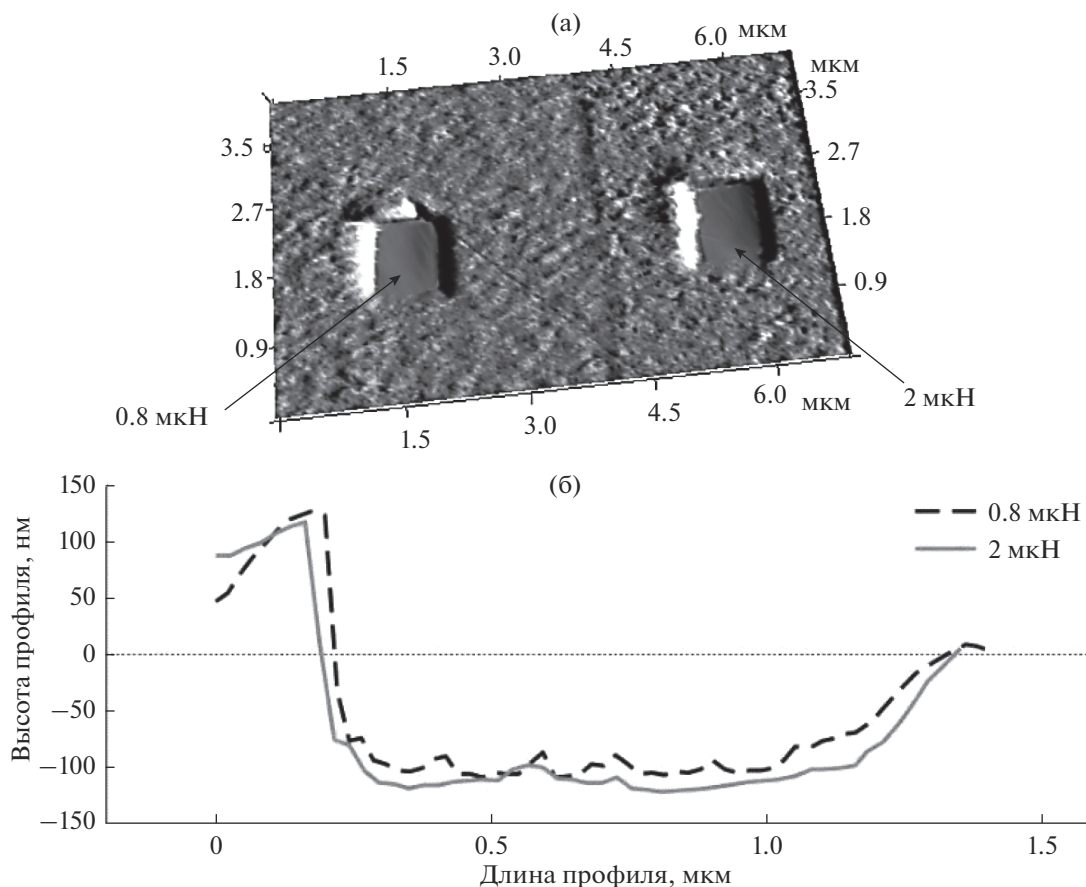


Рис. 1. Результат износа медного покрытия толщиной 100 нм алмазным зондом за один цикл (проход): а – АСМ-изображение (4×7 мкм); б – профиль износа при нагрузках 0.8 и 2 мкН.

Исследования износостойкости покрытий проводились на АСМ Dimension FastScan (Bruker, США) в режиме Contact Mode с использованием кантилеверов с алмазным острием на кремниевой консоли типа D300 (производство SCDprobes, Эстония) для покрытий ZrN с жесткостью консоли 73.7 Н/м и для покрытий SiO₂ и Cu – с жесткостью консоли 48.1 Н/м. Дополнительно для износа Cu за пять проходов, а не за один, использовали стандартный кремниевый кантилевер типа NSC-11 (производство Micromash, Эстония) с начальным радиусом закругления острия 34.8 нм, с жесткостью консоли 7.4 Н/м. В процессе испытаний изменялась нормальная нагрузка на зонд, остальные параметры поддерживались постоянными: поле износа 1×1 мкм, пять циклов при каждой нагрузке, 128×128 точек, скорость 1.99 мкм/с. Исключение составило покрытие ZrN, для его износа понадобилось 40 циклов и скорость движения зонда 4.07 мкм/с. Движение зонда по поверхности – возвратно-поступательное. К алмазным зондам прикладывали нагрузку от 0.8 до 27 мкН, к кремниевому – от 0.5 до 5.8 мкН. Полученный ре-

зультат износа визуализировали в режиме Peak-Force Tapping QNM. Объем изношенного материала определяли согласно АСМ-профилю через след износа. Удельный объемный износ определяли по отношению объема изношенного материала к нагрузке и длине пути индентора [18].

Механические напряжения в зоне контакта зонда АСМ с поверхностью покрытий (контактное давление) определяли с помощью web-калькулятора контактных напряжений AMES (Advanced Mechanical Engineering Solutions) [19, 20], задавая значения радиуса закругления зонда, модуля упругости покрытий и зонда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Покрытие Cu, как самое мягкое, служило для отработки методики износа АСМ с алмазным зондом. При износе применялась нагрузка на зонд 0.8 и 2 мкН. Радиус закругления зонда составлял 45.5 нм. Однако уже при нагрузке 0.8 мкН произошло полное “соскабливание” покрытия меди с подложки (рис. 1). Удельный объемный износ

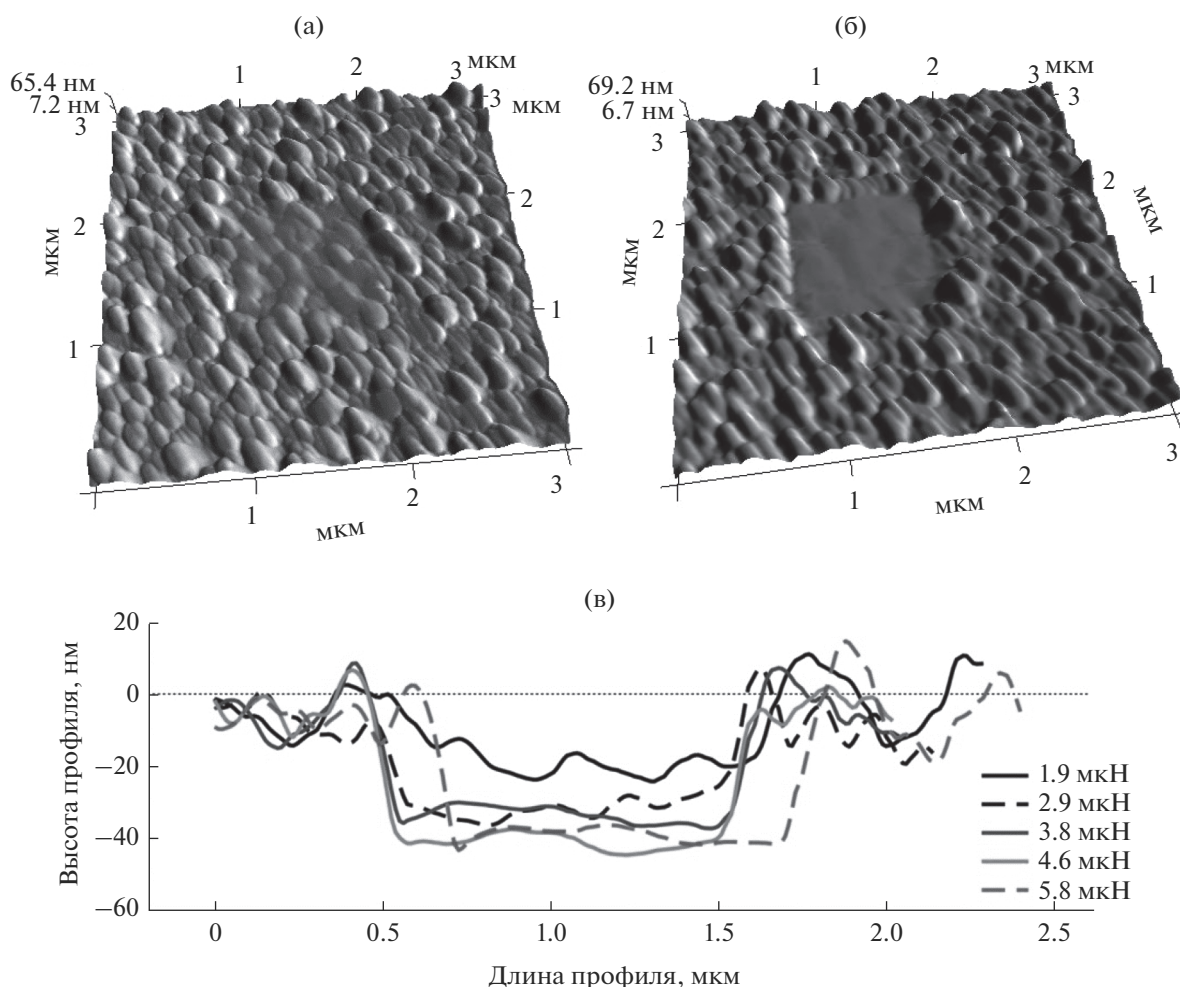


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности медного покрытия толщиной 100 нм после износа кремниевым зондом за пять циклов на поле 3×3 мкм: а – при нагрузке 1.9 мкН; б – при нагрузке 4.6 мкН; в – профили сечения поверхности износа при различных нагрузках от 1.9 до 5.8 мкН.

при этом составил $1.10 \times 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$. Контактное давление при нагрузках 0.8 и 2 мкН составило 15.6 и 21.2 ГПа соответственно. При нагрузке 2 мкН за пять циклов алмазный зонд изнашивал медное покрытие и на 30 нм кремниевую подложку.

С использованием кремниевого зонда удалось выполнить износ постепенно за несколько проходов (рис. 2). При нагрузках 0.48 и 0.97 мкН после пяти циклов износ выявить не удалось, так как какие-либо следы на поверхности отсутствовали. Первый след при нагрузке 1.9 мкН равнялся глубине 20 нм. Данная глубина показывает особое состояние поверхностного слоя толщиной около 20 нм, для разрушения которого нужно затратить больше энергии, чем для остального покрытия. При последующем росте нагрузки до 5.8 мкН глубина следа износа увеличивалась незначительно и находилась приблизительно на уровне 40 нм.

Удельный объемный износ при этом составил $7.8 \times 10^{-12} - 2.0 \times 10^{-11} \text{ м}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$.

Зависимость глубины износа от приложенной нагрузки для медного покрытия представлена на рис. 3.

Для износа покрытия SiO_2 (рис. 4) использовался алмазный зонд с жесткостью консоли 48.1 Н/м и радиусом закругления 45.5 нм. При износе применялась нагрузка на зонд от 0.8 до 8 мкН. При нагрузке 0.8 мкН удельный объемный износ покрытия SiO_2 составил $0.79 \times 10^{-12} \text{ м}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$. Завышение глубины левого края на следе износа (рис. 4) объясняется некоторым замедлением зонда при изменении направления возвратно-поступательного движения. С увеличением нагрузки удельный объемный износ SiO_2 увеличивается по экспоненциальной зависимости (рис. 5). Очень малые значения глубины износа (0.8–1.1 нм) при

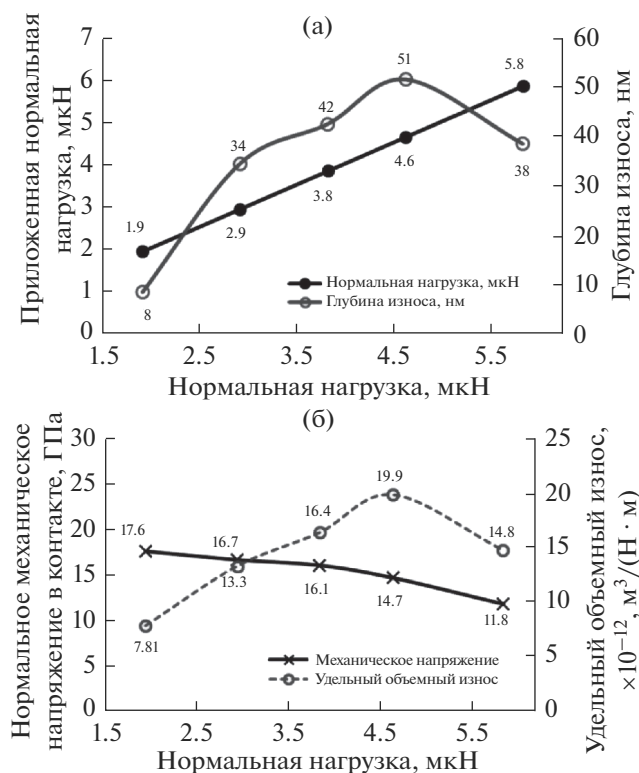


Рис. 3. Зависимости глубины износа (а) и удельного объемного износа и нормального механического напряжения в контакте (б) для покрытия Cu от нормальной нагрузки.

нагрузках 0.8 и 2 мкН также могут объясняться необходимостью затратить дополнительную энергию на разрушение поверхности, но в отличие от Cu, у SiO₂ толщина поверхностного слоя составляет не 20, а 1.1 нм. Для полного износа покрытия SiO₂ толщиной 100 нм до подложки понадобилась нагрузка на зонд 8 мкН. При этом удельный объемный износ составил $10.42 \times 10^{-12} \text{ м}^3/(\text{H} \cdot \text{м})$. Контактное давление при нагрузке на зонд 8 мкН составило 16.56 ГПа (рис. 5).

Износ покрытия ZrN при нагрузке на зонд от 0.8 до 8 мкН и 5 циклах прохода зонда результатов, выявляемых АСМ не дал. Существенное влияние на износ оказывает высокая микротвердость покрытия в отличие от покрытия Cu и SiO₂. Поэтому для износа покрытия ZrN нагрузку устанавливали от 8.98 до 26.8 мкН, а количество циклов увеличили до 40. При этом постоянными оставались следующие параметры: поле 1 мкм², скорость движения зонда 4.07 мкм/с. Жесткость консоли и радиус кривизны зонда составили 73.67 Н/м и 31.0 нм соответственно.

Результаты проведения износа на покрытии ZrN приведены на рис. 6. Установлено, что с ростом нагрузки удельный объемный износ уменьша-

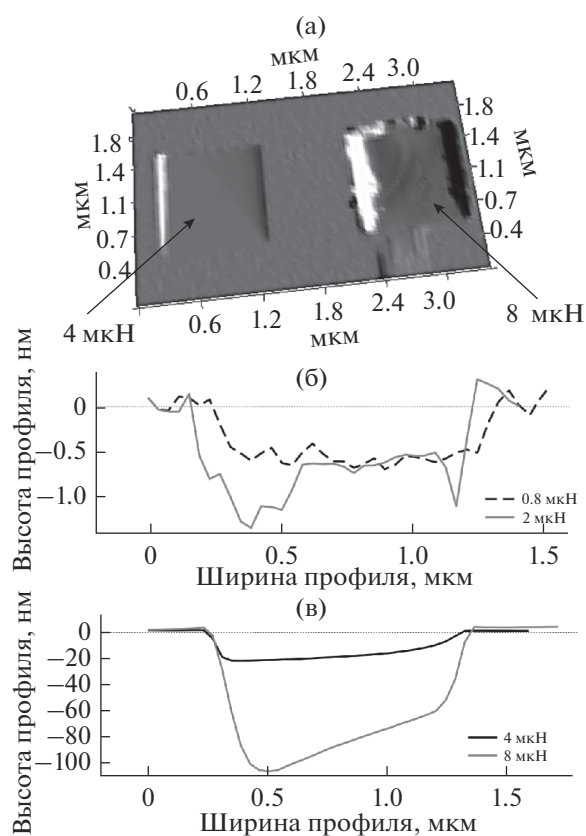


Рис. 4. Результат износа покрытия SiO₂ толщиной 100 нм: а – АСМ-изображение (2 × 3.5 мкм); б – профили сечения поверхности износа при нагрузках 0.8 и 2 мкН; в – профили сечения поверхности износа при нагрузках 4 и 8 мкН.

ется (рис. 7). Так, при нагрузке 8.98 мкН удельный объемный износ составил $6.19 \times 10^{-14} \text{ м}^3/(\text{H} \cdot \text{м})$, а при нагрузке 26.94 мкН – $4.79 \times 10^{-14} \text{ м}^3/(\text{H} \cdot \text{м})$. При этом глубина износа незначительно росла. Данный результат связан с износом не только покрытия, но и алмазного зонда, т.к. после проведенных испытаний на износ на покрытии ZrN радиус закругления острия зонда увеличился до 40.2 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом атомно-силовой микроскопии с использованием алмазного зонда выполнен износ и определена износостойкость покрытий Cu, SiO₂ и ZrN. Установлены зависимости удельного объемного износа от нагрузки на зонд.

Максимальные значения удельного объемного износа при использовании алмазного зонда составили $1.10 \times 10^{-10} \text{ м}^3/(\text{H} \cdot \text{м})$ для Cu (полный срыв пленки), $10.42 \times 10^{-12} \text{ м}^3/(\text{H} \cdot \text{м})$ для SiO₂ и $6.19 \times 10^{-14} \text{ м}^3/(\text{H} \cdot \text{м})$ для ZrN. При использовании кремниевого зонда и абразивном изнаши-

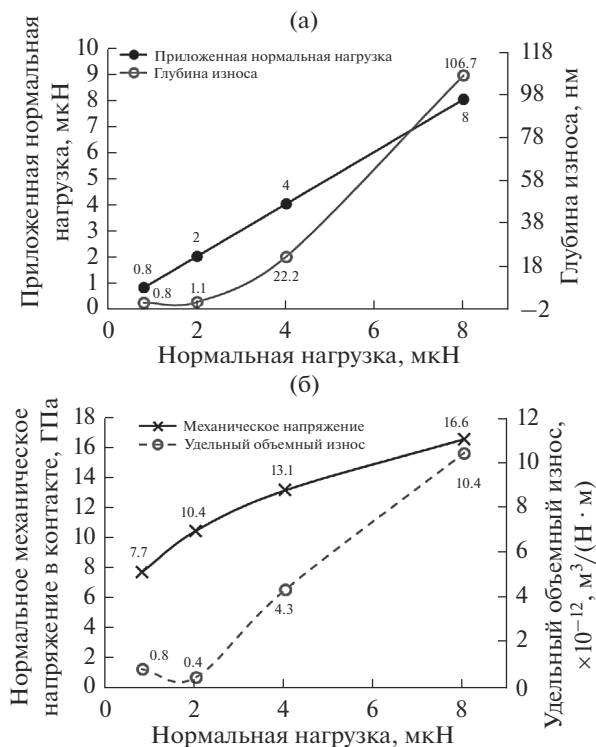


Рис. 5. Зависимости глубины износа (а) и удельного объемного износа и нормального механического напряжения (б) при износе для покрытия SiO₂ от нормальной нагрузки.

вании удельный объемный износ Cu составил $2.0 \times 10^{-11} \text{ м}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$. Значения удельного объемного износа в определяющей степени зависят от нормального механического напряжения в контакте, в величине которого учитывается увеличение радиуса зонда при износе твердых материалов. Для изнашивания Cu и образования следов износа нормальное механическое напряжение составило: 11.8–17.6 ГПа; SiO₂ – 13.1–16.6 ГПа; ZrN – 109.4–134.4 ГПа. Кроме того, свойства покрытий неоднородны по толщине. Заниженные значения удельного объемного износа при малых нагрузках для Cu и SiO₂ объясняются особым состоянием поверхностного слоя, для разрушения которого требуется больше энергии, чем для нижележащих слоев. У покрытия Cu этот слой имеет толщину 20 нм, у SiO₂ – 1 нм. Убывающая зависимость удельного объемного износа от контактного давления для ZrN объясняется неоднородностью свойств по толщине покрытия, при этом на поверхности находится более мягкий слой толщиной около 6 нм, образованный оксидами Zr.

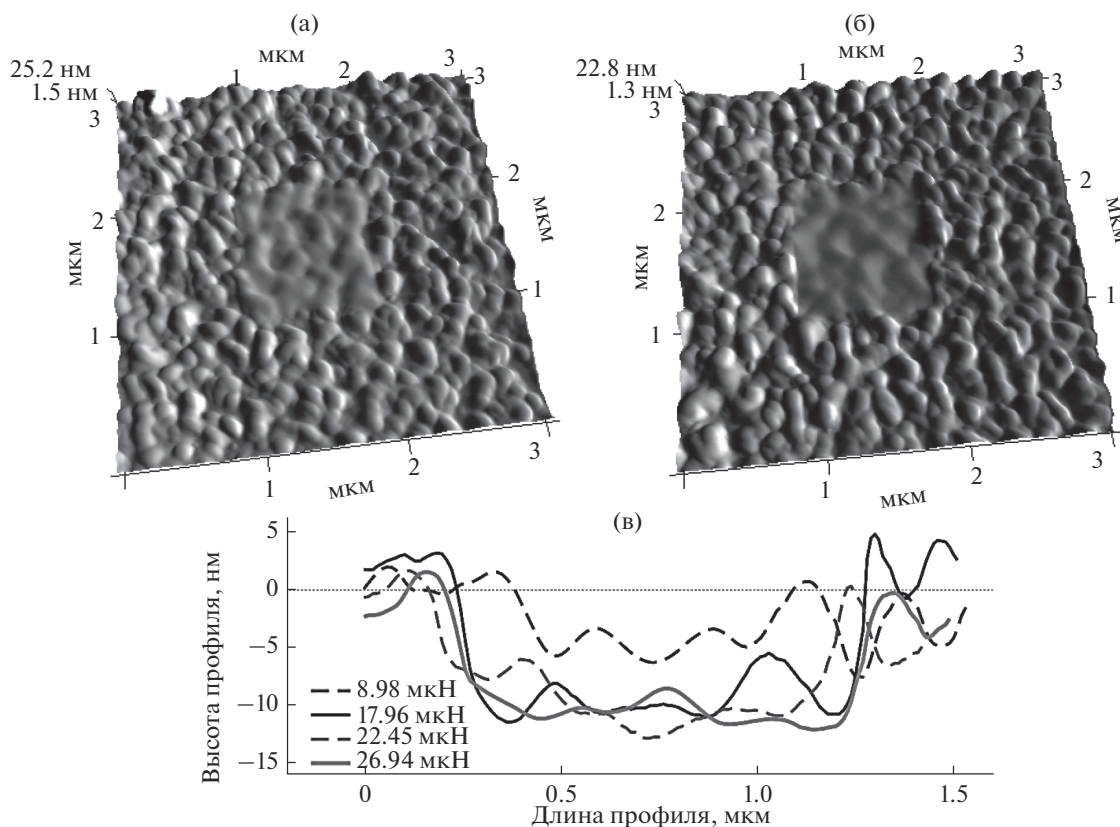


Рис. 6. Результат износа покрытия ZrN при различных нагрузках: а, б – АСМ-изображения (поле 3 × 3 мкм) при нагрузках 8.98 и 26.94 мкН соответственно; в – профили сечения поверхности износа при нагрузках от 8.98 до 26.94 мкН.

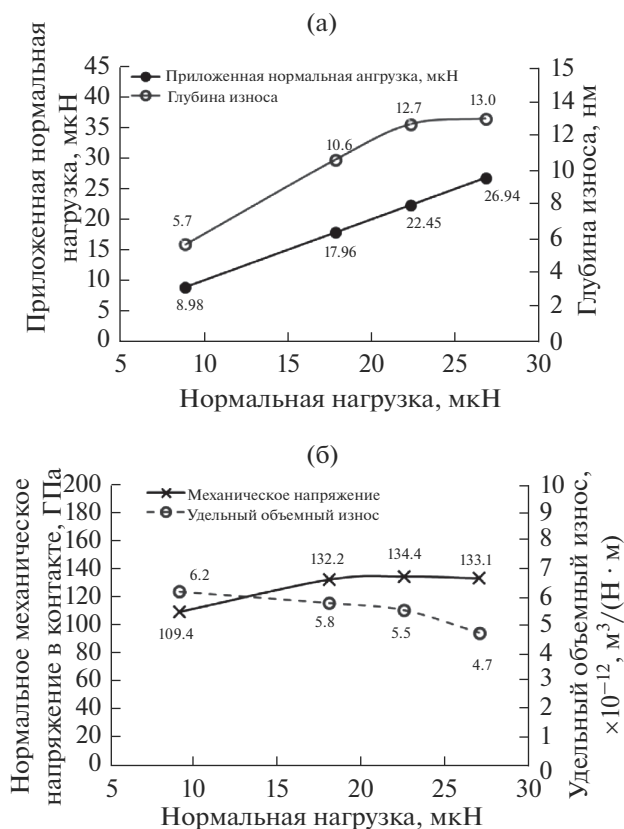


Рис. 7. Зависимости глубины износа (а) и удельного объемного износа и нормального механического напряжения (б) при износе для покрытия ZrN от нормальной нагрузки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 18-57-00015 и БРФФИ № Ф18Р-239, а также гранта ГКНТ-БРФФИ-Польша № Т18ПЛШГ-002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Geng Y., Brousseau E. B., Zhao X. et al. // Precision Engineering. 2018. V. 51. P. 536.
- Yan Y., Geng Y., Hu Z. // International Journal of Machine Tools & Manufacture. 2015. V. 99. P. 1.
- Борисов В.И., Кувшинова Н.А., Курочка С.П. и др. // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. Вып. 1. С. 1534.
- Temiryazev A. // Diam. Relat. Mater. 2014. V. 48. P. 60.
- Кузнецова Т.А., Вархолински Б., Зубарь Т.И. и др. // Трение и износ. 2017. Т. 38. № 6. P. 503.
- Kuznetsova T.A., Chizhik S.A., Khudoley A.L. // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2014. Т. 8. № 6. P. 1275.
- Ulyanova T.M., Titova L.V., Medichenko S.V. et al. // Crystallography Reports. 2006. V. 51. Suppl. 1. P. S144. <https://doi.org/10.1134/S1063774506070212>
- Углов В.В., Анищик В.М., Кулешов А.К. и др. // Перспективные материалы. 2003. № 6. P. 5.
- Andreyev M., Markova L., Kuznetsova T., Anishchik V.M. // Vacuum. 2005. V. 78. № 2–4. P. 451.
- Погоцкая И.В., Кузнецова Т.А., Чижик С.А. // Механика машин, механизмов и материалов. 2011. № 3 (16). С. 43–48.
- Тарендь М.В., Кузнецова Т.А., Чижик С.А. // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии Сб. док. X межд. конф. Гл. ред. Чижик С.А. 2012. С. 164.
- Вархолински Б., Гилевич А., Куприн А.С. и др. // Трение и износ. 2019. Т. 40. № 2. С. 209.
- Kuznetsova T.A., Andreev M.A., Markova L.V., Chekan V.A. // Journal of Friction and Wear. 2001. V. 22. № 4. P. 423.
- Kuznetsova T., Zubar T., Chizhik S. et al. // J. Materials Engineering and Performance. 2016. V. 25. Iss. 12. P. 5450. <https://doi.org/10.1007/s11665-016-2390-z>
- Витязь П.А., Комаров А.И., Комарова В.И., Кузнецова Т.А. // Трение и износ. 2011. Т. 32. № 4. С. 313.
- Кузнецова Т.А., Андреев М.А., Маркова Л.В., Чижик С.А. // Трение и износ. 2007. Т. 28. № 3. С. 276.
- Kuznetsova T.A. et al. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2018. V. 443. P. 012 017.
- Кузнецова Т.А., Андреев М.А., Маркова Л.В. // Трение и износ. 2005. Т. 26. № 5. С. 521.
- <http://www.amesweb.info/HertzianContact/HertzianContact.aspx>.
- Budynas R.G. Shigley's Mechanical Engineering Design / 10-th Edition. McGraw-Hill, 2014. 1105 p.

The Wear of Thin Coatings of Different Hardness by Probe Methods

V. A. Lapitskaya¹*, T. A. Kuznetsova¹, S. A. Chizhik¹, D. V. Solovei¹,
B. Warcholinski², A. Gilewicz², S. M. Aizikovich³, B. I. Mitrin³, L. I. Krenev³

¹Heat and Mass Transfer Institute of NAS Belarus, 220072, Minsk, Belarus

²Koszalin University of Technology, 75-453, Koszalin, Poland

³Don State Technical University, 344000, Rostov-on-Don, Russia

*e-mail: vasilinka.92@mail.ru

The wear was made and presented the results of determining the wear resistance of Cu and SiO₂ coatings with a thickness of 100 nm and ZrN with a thickness of 3 μm were measured using atomic force microscopy. The dependences of the specific volume wear on the normal mechanical stress at the contact of the AFM probe with the surface during wear are established.

Keywords: coating, Cu, SiO₂, ZrN, specific volumetric wear, normal mechanical stress, atomic force microscopy (AFM), probe.

УДК 537.533

ВЛИЯНИЕ ФОКУСИРОВКИ ЗОНДА РЭМ НА ФОРМИРОВАНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЙ РЕЛЬЕФНЫХ СТРУКТУР

© 2020 г. Ю. А. Новиков*

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991 Россия

**e-mail: nya@kapella.gpi.ru*

Поступила в редакцию 24.01.2019 г.

После доработки 28.02.2019 г.

Принята к публикации 05.03.2019 г.

Проведено исследование влияния фокусировки зонда растрового электронного микроскопа на формирование изображений рельефных структур в режимах сбора вторичных медленных и обратно рассеянных электронов. В экспериментах использовались выступы и канавки в кремнии с трапециевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок. В процессе дефокусировки диаметр зонда увеличивался до 8 раз. Показано, что изображение в режиме сбора вторичных медленных электронов значительно меняется, в то время как в режиме сбора обратно рассеянных электронов изображение в пределах шумов не изменилось. Указаны области сигналов, на которые влияет фокусировка растрового электронного микроскопа. Сделан вывод, что фокусировку необходимо осуществлять только в режиме сбора вторичных медленных электронов.

Ключевые слова: растровый электронный микроскоп, РЭМ, формирование изображения, обратно рассеянные электроны, вторичные медленные электроны, фокусировка, дефокусировка.

DOI: 10.31857/S1028096020050106

ВВЕДЕНИЕ

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) является одним из самых распространенных приборов для исследования рельефа поверхности твердого тела и измерения размеров элементов микро- и наноструктур [1–7]. Это обусловлено тем, что для РЭМ разработаны тест-объекты [8–11] для его калибровки и сами методы калибровки РЭМ [8, 12–14], доведенные до российских национальных стандартов (ГОСТ Р) [15, 16], и методы измерения линейных размеров [8, 11, 17–23] в микрометровом (1–1000 мкм) и нанометровом (1–1000 нм) диапазонах. Это позволило создать систему передачи размера от первичного эталона длины (метра) в нанодиапазон [24, 25] с помощью РЭМ.

Растровые электронные микроскопы могут работать в нескольких режимах: низковольтном (энергия электронов зонда $E \leq 2$ кэВ) и двух высоковольтных ($E > 2$ кэВ) при регистрации вторичных медленных электронов (ВМЭ) и обратно рассеянных электронов (ОРЭ). В настоящее время только низковольтный режим и высоковольтный режим при регистрации ВМЭ получили широкое распространение. Это связано с тем, что именно для этих режимов разработаны методы калибровки РЭМ и измерения на нем линейных размеров микро- и наноструктур. Режим регистрации об-

ратно рассеянных электронов не получил широкого распространения из-за трудностей, связанных со слабой изученностью механизмов формирования изображения в режиме сбора ОРЭ [26–28].

В последнее время появились работы [29–33], в которых удалось решить проблему формирования изображения в РЭМ, работающем в режиме сбора обратно рассеянных электронов. В этой связи встала задача сравнения двух режимов работы РЭМ-регистрации вторичных медленных и обратно рассеянных электронов, их отличительных особенностей, достоинств и недостатков при проведении измерений на РЭМ.

Настоящая работа посвящена изучению влияния фокусировки зонда РЭМ на формирование изображений рельефных структур в режимах сбора вторичных медленных и обратно рассеянных электронов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ АППАРАТУРА И ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБЪЕКТЫ

Метод исследования

Метод исследования формирования РЭМ-изображений во вторичных медленных и обратно рассеянных электронах, использованный в данной работе, аналогичен методу, описанному в работах [26–29]. Фокусировку, выбор увеличения

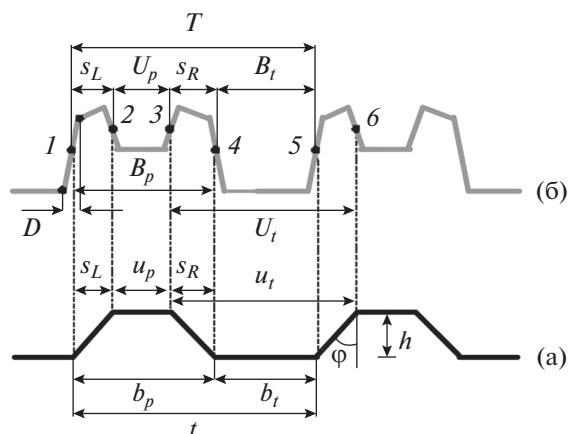


Рис. 1. Схемы шаговой структуры (а), состоящей из двух выступов и канавки между ними с трапецевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок, и ВМЭ-сигнала РЭМ (б), получаемого при сканировании такой структуры.

РЭМ и исследуемого элемента рельефа производят по изображению этого элемента в режиме регистрации ВМЭ. Далее, не меняя параметров РЭМ и не двигая образец, проводят повторное сканирование образца, но уже при регистрации сигнала ОРЭ.

Такой метод дает возможность контролировать параметры РЭМ по ВМЭ-изображениям, которые позволяют определять все основные характеристики РЭМ [8–11, 13, 14], в том числе и контролировать фокусировку зонда РЭМ – определять величину диаметра зонда. Неизменность увеличения и фокусировки в обоих режимах регистрации электронов гарантирует одинаковую форму пучка первичных электронов. А одна и та же область сканирования образца дает возможность проводить непосредственное сравнение сигналов, полученных в разных режимах, друг с другом. Это позволяет непосредственно сравнивать сигналы ВМЭ и ОРЭ и устранять ошибки, возникающие в процессе калибровки РЭМ и определении численных значений размеров элементов структур.

Исследуемые объекты

В качестве исследуемых объектов были выбраны выступы и канавки в кремнии с трапецевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок. Такие структуры используются для калибровки РЭМ [8–11, 13, 14]. Кроме того, для таких структур, выполненных из монокремния с ориентацией поверхности (100) по технологии жидкостного анизотропного травления, разработаны методы проверки качества их изготовления [34–36], которые показали высокое качество структур, что позволяет устранить влияние недо-

статков технологии изготовления структур на результаты измерений.

Структурой с трапецевидным профилем и большими углами φ наклона боковых стенок (рис. 1а) является структура, удовлетворяющая условию [8, 9, 37, 38]:

$$\varphi \gg \arctg(d/h), \quad (1)$$

где h – глубина (высота) элемента рельефа структуры (рис. 1а), d – эффективный диаметр электронного зонда РЭМ. Определение эффективного диаметра (далее диаметра) электронного зонда приведено в работах [39, 40].

Выражение (1) правильно определяет большие углы наклона боковых стенок. Однако в широкой практике оно неудобно для использования. Гораздо удобнее пользоваться не выражением (1), а неравенством

$$s_{L,R} = h \operatorname{tg} \varphi \gg d. \quad (2)$$

Здесь $s_{L,R}$ – проекции боковых наклонных левой (L) и правой (R) стенок выступов, которые определены на рис. 1а.

Неравенство (2) указывает, что диаметр зонда много меньше величины проекции боковой наклонной стенки выступа или канавки (рис. 1а) на плоскость основания структуры. Специальные исследования, проведенные в работе [21], показали, что особенности РЭМ-изображений во вторичных медленных электронах сохраняются в более широком диапазоне, чем дает выражение (2). Можно считать, что структуры с большими углами наклона боковых стенок удовлетворяют условию:

$$s_{L,R} > 1.5d. \quad (3)$$

В качестве объекта с трапецевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок в данной работе использовался тест-объект МШПС-2.0К [8, 9, 11, 35, 36]. Тест-объект выполнен из монокремния с ориентацией поверхности (100) по технологии жидкостного анизотропного травления вдоль кристаллографических плоскостей [41]. На рис. 2 приведено ВМЭ-изображение общего вида тест-объекта при разных увеличениях.

Тест-объект состоит из пяти модулей (рис. 2а) по 3 шаговые структуры в каждом модуле (рис. 2б). Шаговые структуры длиной 100 мкм представляют собой 11 канавок (10 выступов) в кремнии (рис. 2в). Структуры могут быть выполнены с размерами верхнего основания выступов, лежащими в диапазоне 5–700 нм, и проекциями боковой наклонной стенки, лежащими в диапазоне 100–900 нм, при одном и том же номинальном значении шага 2000 нм. Аттестация шага тест-объекта была осуществлена на электронно-оптической метрологической системе [42] Физико-техниче-

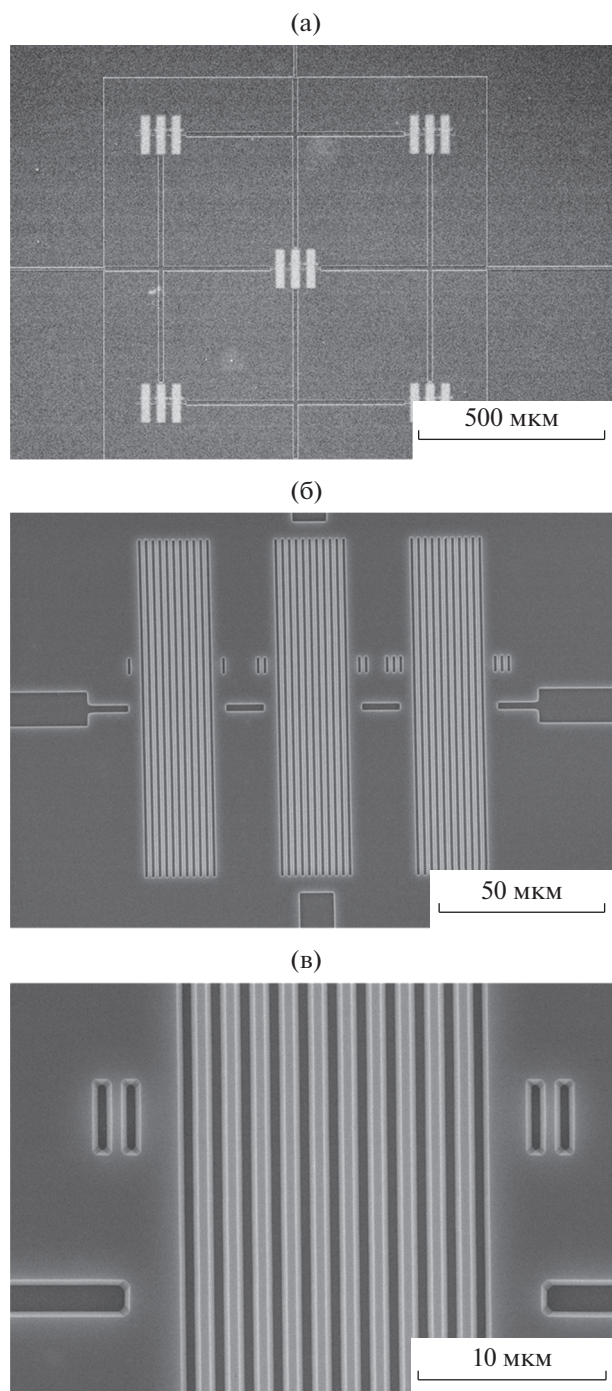


Рис. 2. РЭМ-изображения общего вида (а), центрального модуля (б) и второй шаговой структуры (в) тест-объекта МШПС-2.0К.

ского института (Physikalisch-Technische Bundesanstalt – РТВ) Германии. Аттестованное значение шага структуры составило 2001 ± 1 нм. Тест-объект МШПС-2.0К прошел международные сличения [43] в России и Германии.

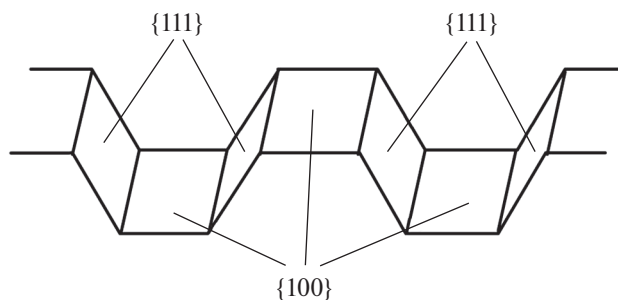


Рис. 3. Схема расположения кристаллографических плоскостей кремния в структуре, полученной анизотропным травлением пластины кремния с ориентацией поверхности (100) через окна в маске.

Плоскости верхних оснований выступов и нижних оснований канавок такой структуры совпадают с кристаллографическими плоскостями {100} кремния, а боковые стенки канавок – с кристаллографическими плоскостями {111} (рис. 3). Качество изготовления таких структур исследовалось в работах [35, 36], где было показано, что такие структуры обладают очень высоким качеством: гладкость стенок находится на атомарном уровне, а плоскости границ рельефных элементов совпадают с соответствующими кристаллографическими плоскостями кремния.

На рис. 1 приведены схема двух трапециевидных выступов с большими углами наклона боковых стенок (рис. 1а) и схема ВМЭ-сигнала (рис. 1б). Вертикальными штриховыми линиями на рис. 1 показаны связи граничных точек профиля структуры с контрольными точками 1–6 на сигнале. При симметричном профиле зонда точки 1–6 делят соответствующие отрезки схемы сигнала пополам.

При выполнении условия (2) и условий

$$b_{p,i} \gg d, \quad u_{p,i} \gg d \quad (4)$$

параметры сигнала ВМЭ (рис. 1б), структуры (рис. 1а) и микроскопа (m и d) связаны друг с другом соотношениями

$$t = mT, \quad (5)$$

$$s_L = mS_L, \quad s_R = mS_R, \quad (6)$$

$$u_p = mU_p, \quad b_p = mB_p, \quad (7)$$

$$u_t = mU_t, \quad b_t = mB_t, \quad (8)$$

$$d = mD. \quad (9)$$

Здесь m – размер пикселя на ВМЭ-изображении. В силу метода исследования формирования ВМЭ и ОРЭ-изображений, изложенного выше, размер пикселя на ОРЭ-изображении будет такой же. Используя выражения (5)–(9), можно определить размер пикселя m и диаметр зонда d , если известен хотя бы один параметр рельефной структу-

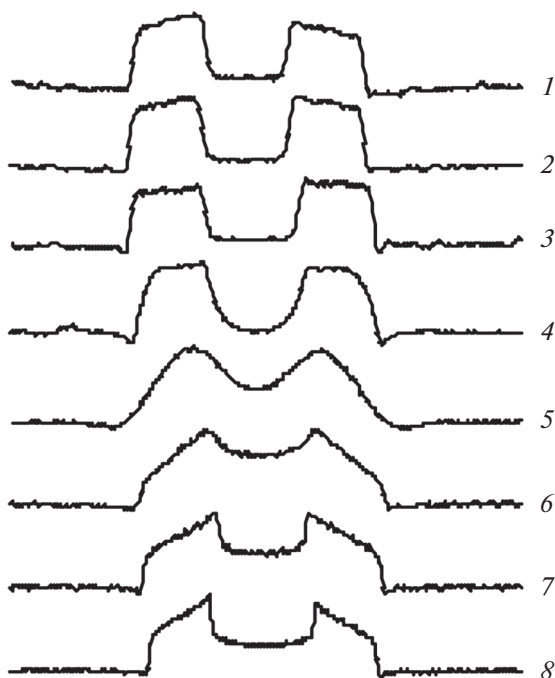


Рис. 4. Формы ВМЭ-сигналов, полученных на РЭМ при сканировании выступа тест-объекта МШПС-2.0К зондами с энергиями первичных электронов 0.3, 0.6, 1.0, 2.5, 5, 10, 15, 20 кэВ (сигналы 1–8 соответственно).

ры. Кроме того, с помощью выражений (5)–(8) можно определить все остальные параметры профиля структуры, если знать размер пикселя на изображении.

На рис. 4 приведены ВМЭ-сигналы [40], полученные при сканировании выступа тест-объекта МШПС-2.0К в РЭМ при разных энергиях электронов зонда. Видно, что не при всех энергиях форма сигнала совпадает со схемой сигнала (рис. 1б). Только при энергиях меньше 2 кэВ или больше 10 кэВ форма ВМЭ-сигнала совпадает со схемой сигнала. Поэтому эксперименты следует проводить при значениях энергий первичных электронов больше 10 кэВ.

Для экспериментов с дефокусировкой зонда РЭМ были выбраны 5 и 6 выступы и канавка между ними (нумерация слева направо) второй шаговой структуры (рис. 2в) центрального модуля (рис. 2б) тест-объекта МШПС-2.0К (рис. 2а) на уровне горизонтальных направляющих линий. Именно в этом месте была аттестована величина шага тест-объекта. На рис. 5 приведены изображения 5 и 6 выступов в режиме сбора ВМЭ (рис. 5а) и ОРЭ (рис. 5б) при сфокусированном зонде, а на рис. 6 в режиме сбора ВМЭ (рис. 6а) и ОРЭ (рис. 6б) при максимальной дефокусировке.

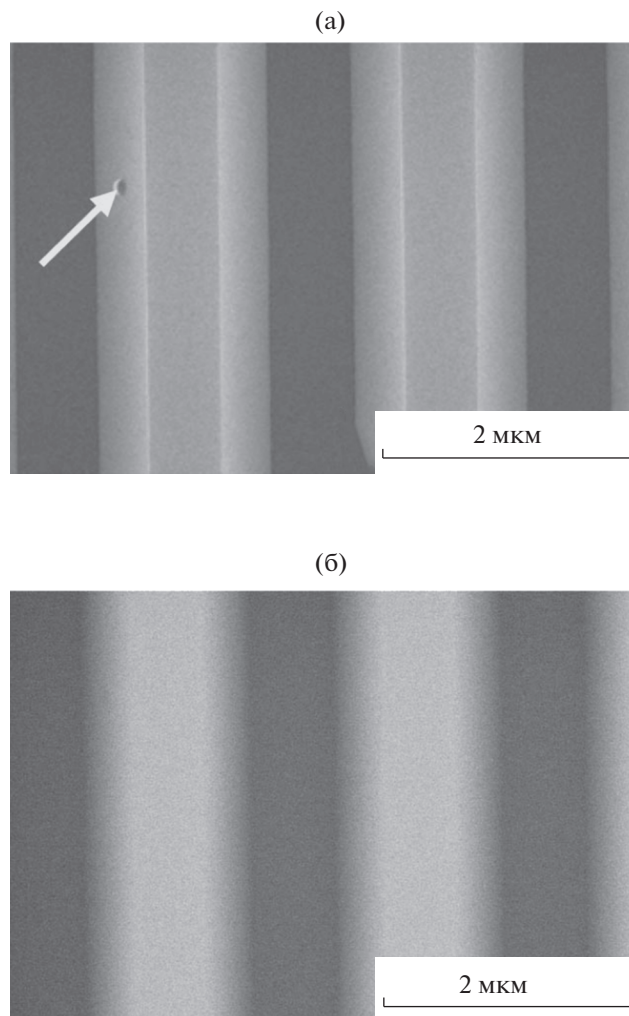


Рис. 5. ВМЭ (а) и ОРЭ (б) изображения 5 и 6 выступов шаговой структуры тест-объекта, полученные при сфокусированном зонде.

Экспериментальная аппаратура

Эксперименты проводились на РЭМ S-4800. Энергия электронов зонда составляла 20 кэВ. Рабочее расстояние в процессе эксперимента было 9.8 мм. Размер получаемого изображения 2560×1920 pix. Более подробные сведения о микроскопе и режимах его работы приведены в статье [29].

Калибровка РЭМ (определение размера пикселя m и диаметра зонда d) осуществлялась с помощью того же самого тест-объекта МШПС-2.0К, на котором изучалось формирование ВМЭ и ОРЭ-изображений по ВМЭ-изображениям [8–10] как на сфокусированном изображении, так и при дефокусировках. Дефокусировка РЭМ осуществлялась поворотом ручки фокусировки. Были получены ВМЭ и ОРЭ-изображения при сфокусированном зонде и трех дефокусировках.

Калибровка РЭМ (определение размера пикселя m и диаметра зонда d) осуществлялась с использованием размера шага T и параметра D на ВМЭ-сигналах (рис. 1б) и аттестованного значения шага t структуры (рис. 1а). При использовании выражения (5) и (9), были получены параметры РЭМ, соответствующие сфокусированному и трем дефокусированным изображениям. Эти параметры представлены в табл. 1. Среднее значение размера пикселя по всем четырем измерениям, определенное по методу наименьших квадратов, составляет

$$m = 1.9648 \pm 0.0010 \text{ нм/пик} \quad (10)$$

при $\chi^2 = 3.7$ и числе степеней свободы $n_d = 2$.

Номинальное значение размера пикселя, заданное фирмой изготовителем РЭМ, составляло 1.984375 нм/пик. Отклонение среднего значения экспериментальных размеров пикселя от номинального значения составляет $\sim 1\%$, что очень много для данного микроскопа. Однако максимальные расхождения экспериментальных значений не превышают 0.2%, что является хорошим результатом измерений.

При сфокусированном зонде его диаметр составил 8.9 нм, что является хорошей величиной для данного микроскопа. Максимальная дефокусировка увеличила диаметр зонда до 74 нм. Это очень большое увеличение размера зонда. Однако величина проекции боковой наклонной стенки используемого тест-объекта была 390 нм. Поэтому даже при максимальной дефокусировке выполняется не только выражение (3), но и (2). Следовательно, тест-объект можно считать имеющим большие углы наклона боковой стенки во всем используемом в эксперименте диапазоне фокусировок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На тест-объекте был выбран участок с хорошо заметным дефектом поверхности (на рис. 5а и 6а этот дефект указан стрелками). На ВМЭ-изображениях этот дефект хорошо виден как при фокусировке (рис. 5а), так и при максимальной дефокусировке (рис. 6а). В то время как на ОРЭ-изображениях этот дефект не виден (рис. 5б и 6б) ни при какой фокусировке. Это связано с тем, что механизмы формирования ВМЭ-изображений определяются поверхностными свойствами исследуемого объекта, а ОРЭ-изображений определяются глубинными характеристиками рельефной поверхности. В процессе исследования область с дефектом из анализа исключалась.

Для уменьшения шумов, в анализе использовалось суммирование сигналов. Это возможно благодаря высокому качеству [35, 36] изготовле-

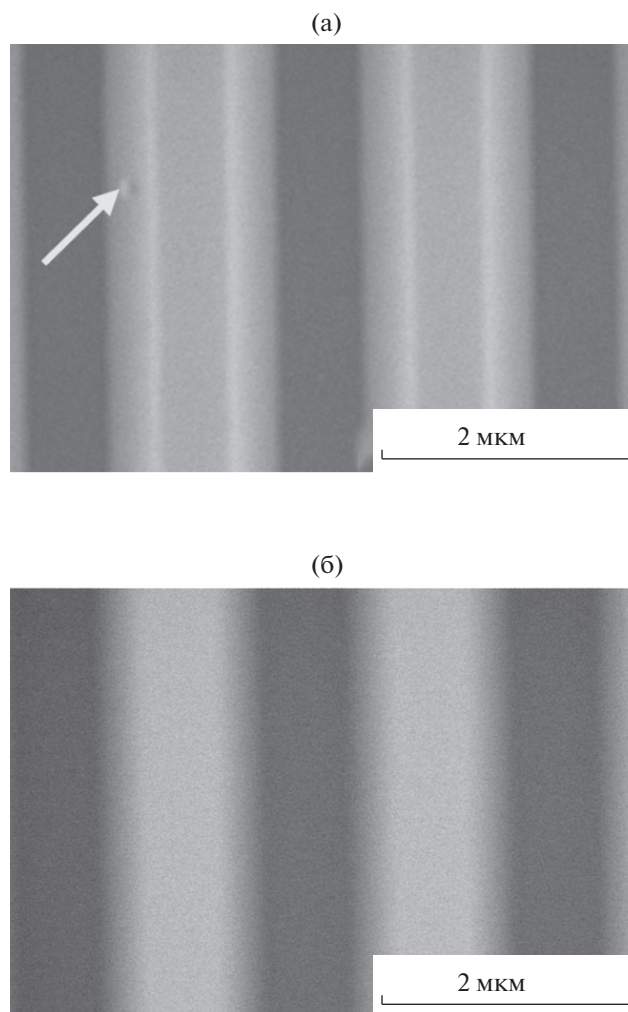


Рис. 6. ВМЭ (а) и ОРЭ (б) изображения 5 и 6 выступов шаговой структуры тест-объекта, полученные при максимально дефокусированном зонде.

ния тест-объектов с трапецевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок. Кроме того, расстояние между строками (~ 2 нм) много меньше диаметров зондов как для сфокусированного, так и для дефокусированных зондов. Поэтому одно и то же место тест-объекта скани-

Таблица 1. Параметры РЭМ в эксперименте с дефокусировкой электронного зонда

	m , нм/пик	d , нм
Фокусировка	1.962 ± 0.002	8.9 ± 0.2
Дефокусировка 1	1.967 ± 0.002	19.5 ± 0.5
Дефокусировка 2	1.966 ± 0.002	32.7 ± 0.9
Дефокусировка 3	1.964 ± 0.002	74 ± 2

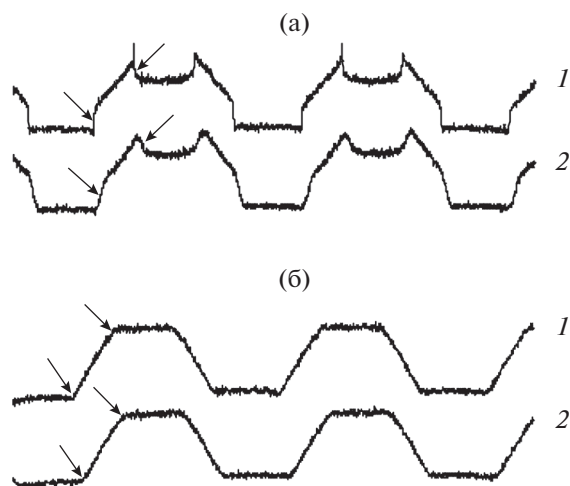


Рис. 7. ВМЭ (а) и ОРЭ (б) сигналы изображений 5 и 6 выступов шаговой структуры тест-объекта. Сигналы 1 получены при сфокусированном зонде, сигналы 2 соответствуют максимально дефокусированному зонду. Стрелками на ВМЭ сигналах показаны области, которые изменяются или должны меняться при изменении фокусировки.

руется многократно. Это также позволяет суммировать сигналы без потери информации.

На рис. 7 приведены суммированные по 10-ти сигналам ВМЭ (рис. 7а) и ОРЭ (рис. 7б) сигналы сфокусированного (сигналы 1) и максимально дефокусированного (сигналы 2) изображений, представленных на рис. 5 и 6 соответственно. Хорошо видно, что дефокусировка достаточно сильно искажает ВМЭ-сигнал. В то же время на ОРЭ-сигнал (рис. 7б) дефокусировка оказывает очень слабое (практически нулевое) влияние. Область искажения показана на рис. 7 стрелками. Для большей наглядности на рис. 8 приведены отдельные части ВМЭ (рис. 8а) и ОРЭ (рис. 8б) сигналов, соответствующие правой наклонной стенке левого выступа, при сфокусированном зонде (сигнал 1) и максимально дефокусированном зонде (сигнал 2). Сигналы наложены друг на друга. Хорошо видно, что влияние дефокусировки на ВМЭ-сигнал достаточно сильное, а на ОРЭ-сигнал на фоне шумов практически незаметное. И это при изменении диаметра зонда в 8 (!) раз. Такое поведение ОРЭ-сигнала указывает на значительные трудности, возникающие при фокусировании пучка электронов в процессе измерений на РЭМ в режиме регистрации обратно рассеянных электронов.

Для сравнения с экспериментом были рассчитаны формы сигналов с использованием моделей формирования ВМЭ и ОРЭ сигналов, описанных в работе [44]. Согласно этим моделям ВМЭ сиг-

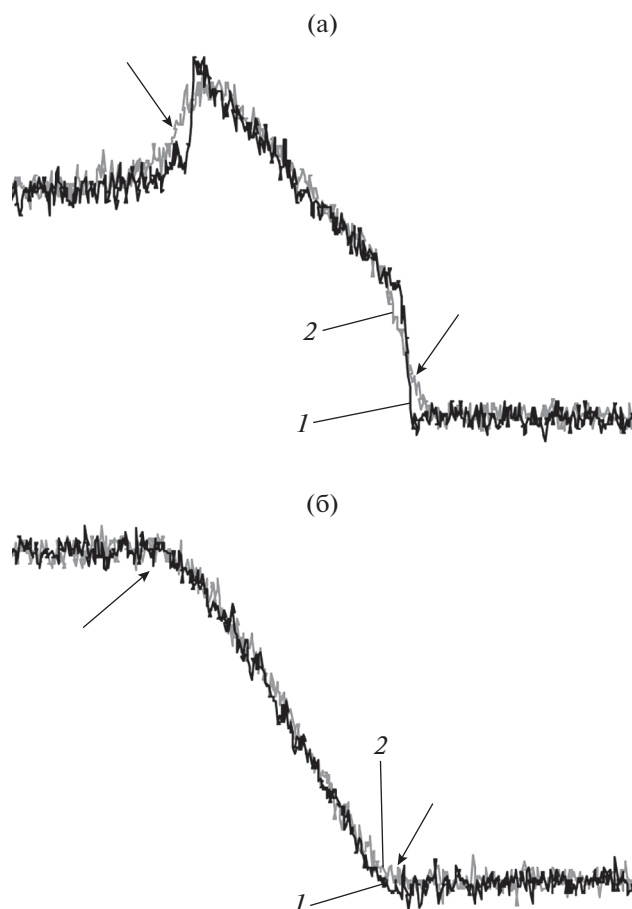


Рис. 8. Части реальных ВМЭ (а) и ОРЭ (б) сигналов, полученных для сфокусированного 1 и максимально дефокусированного 2 зонда. Стрелками на сигналах показаны области, которые изменяются или должны меняться при изменении фокусировки зонда.

нал V_{SSE} формируется двумя сигналами: сигналом V_{BSE} , полученным в результате регистрации обратно рассеянных электронов, и сигналом V_{LE} , полученным в низковольтном режиме работы РЭМ,

$$V_{SSE}(t) = A_{BSE}V_{BSE}(t) + A_{LE}V_{LE}(t), \quad (11)$$

где A_{BSE} и A_{LE} вклады соответствующих сигналов.

На рис. 9 приведены части модельных ВМЭ (рис. 9а) и ОРЭ (рис. 9б) сигналов, аналогичные частям реальных сигналов, показанных на рис. 8. Видно, что реальные (рис. 8) и модельные (рис. 9) сигналы одинаковые (вклады ОРЭ и НВ-сигналов, лучше всего описывающих эксперимент, составляют 2 и 1 соответственно). Модельные и экспериментальные сигналы не стали накладываться друг на друга, так как совпадения столь хороши, что реальные и модельные сигналы закрывают друг друга. На рис. 9 убедительно показано,

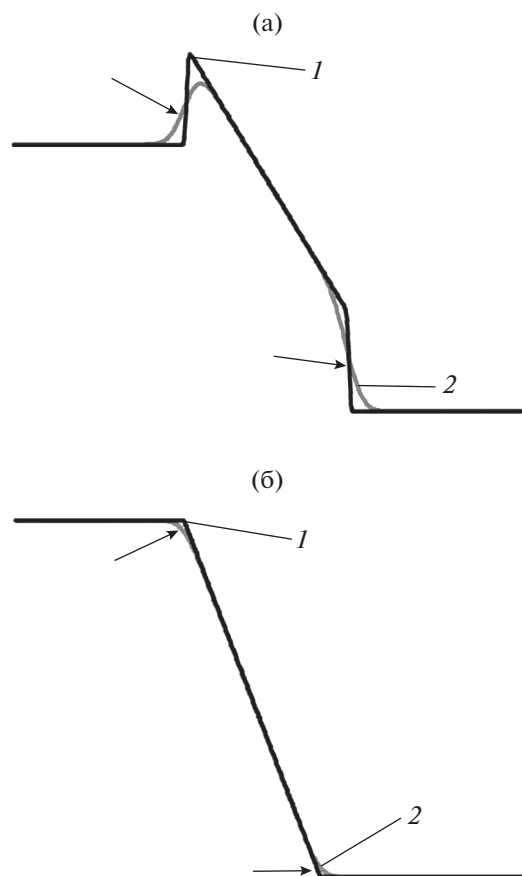


Рис. 9. Части модельных ВМЭ (а) и ОРЭ (б) сигналов, полученных для сфокусированного 1 и максимально дефокусированного 2 зонда. Стрелками на сигналах показаны области, которые изменяются при изменении фокусировки зонда.

что дефокусировка значительно влияет на части ВМЭ-сигнала. В то же время дефокусировка практически не влияет на ОРЭ-сигнал. Области влияния фокусировки на сигналы показаны стрелками.

На рис. 10 приведены ВМЭ-сигналы 1 и ОРЭ-сигналы 2, из которых состоят сфокусированные (рис. 10а) и дефокусированные (рис. 10б) изображения, показанные на рис. 5 и 6. Сигналы отнормированы и наложены друг на друга. Хорошо видно, что ВМЭ-сигналы 1 состоят из ОРЭ-сигналов 2 и еще одного сигнала как для сфокусированного, так и для дефокусированного изображений.

Для выяснения природы этого другого сигнала на рис. 11 приведены модельные ВМЭ-сигналы 1, ОРЭ-сигналы 2 и сигналы низковольтного (НВ) РЭМ-сигналы 3 для сфокусированного (рис. 11а) и дефокусированного (рис. 11б) зондов, рассчитанные по моделям, представленным в работе [44]. Как видно ВМЭ-сигналы состоят из ОРЭ и НВ-сигналов. Причем влияние фокусировки на

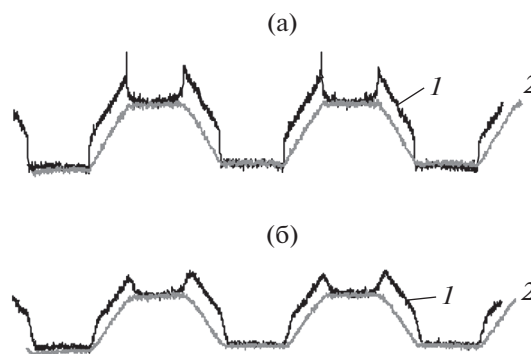


Рис. 10. ВМЭ-сигналы 1 и ОРЭ-сигналы 2, из которых состоят сфокусированные (а) и максимально дефокусированные (б) изображения, показанные на рис. 5 и 6 соответственно.

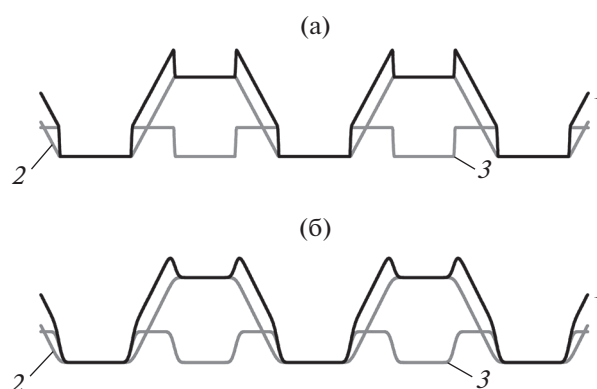


Рис. 11. Модельные ВМЭ (сигналы 1), ОРЭ (сигналы 2) и НВ (сигналы 3) для сфокусированных (а) и максимально дефокусированных (б) изображений.

ВМЭ-сигнал осуществляется через низковольтный сигнал.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дефокусировка РЭМ значительно влияет на изображение, полученное в режиме сбора вторичных медленных электронов, и почти не влияет на изображение, полученное в режиме сбора обратно рассеянных электронов. Поэтому в процессе работы на РЭМ фокусировку изображения необходимо осуществлять только в режиме сбора вторичных медленных электронов. Даже в том случае, если планируется осуществлять работу на РЭМ только в режиме сбора обратно рассеянных электронов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю благодарность А.В. Ракову и В.Б. Митюхлеву за участие в экспериментах и полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Reimer L.* Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis. / Ed. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, N.Y. 1998.
2. *Marchman H.M., Griffith J.E., Guo J.Z.Y., Frackowiak J., Celler G.K.* // J. Vac. Sci. Technol. 1994. V. B12. № 6. P. 3585.
3. *Новиков Ю.А., Раков А.В.* // Микроэлектроника. 1996. Т. 25. № 6. С. 417.
4. *Новиков Ю.А., Раков А.В.* // Измерительная техника. 1999. № 1. С. 14.
5. *Postek M.T., Vadar A.E.* Handbook of Silicon Semiconductor Metrology / Ed. Diebold A.C. New York--Basel: Marcel Dekker Inc., N.Y.-Basel. 2001. P. 295.
6. *Кристал М.М., Ясников И.С., Полунин В.И., Филатов А.М., Ульянчиков А.Г.* Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения. / М.: Техносфера, 2009. 208 с.
7. Растровая электронная микроскопия для нанотехнологий. Методы и применение. / Под ред. Жу У., Уанга Ж.Л. Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 582 с.
8. *Волк Ч.П., Горнев Е.С., Новиков Ю.А., Озерин Ю.В., Плотников Ю.И., Прохоров А.М., Раков А.В.* // Микроэлектроника. 2002. Т. 31. № 4. С. 243.
9. *Novikov Yu.A., Gavrilenko V.P., Rakov A.V., Todua P.A.* // Proc. SPIE. 2008. V. 7042. P. 704208. <https://doi.org/10.1117/12.794834>
10. *Gavrilenko V.P., Mityukhlyayev V.B., Novikov Yu.A., Ozerin Yu.V., Rakov A.V., Todua P.A.* // Measurement Science and Technology. 2009. V. 20. P. 084022. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/20/8/084022>
11. *Frase C.G., Hassler-Grohne W., Dai G., Bosse H., Novikov Yu.A., Rakov A.V.* // Measurement Science and Technology. 2007. V. 18. P. 439. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/18/2/S16>
12. *Новиков Ю.А., Стеколин И.Ю.* // Труды ИОФАН. 1995. Т. 49. С. 41.
13. *Волк Ч.П., Горнев Е.С., Новиков Ю.А., Озерин Ю.В., Плотников Ю.И., Раков А.В.* // Микроэлектроника. 2004. Т. 33. № 6. С. 419.
14. *Gavrilenko V.P., Novikov Yu.A., Rakov A.V., Todua P.A., Volk Ch.P.* // Proc. SPIE. 2009. V. 7272. P. 72720Z. <https://doi.org/10.1117/12.813514>
15. *Гавриленко В.П., Лесновский Е.Н., Новиков Ю.А., Раков А.В., Тодуа П.А., Филиппов М.Н.* // Известия РАН. Серия физическая. 2009. Т. 73. № 4. С. 454.
16. *Gavrilenko V.P., Filippov M.N., Novikov Yu.A., Rakov A.V., Todua P.A.* // Proc. SPIE. 2009. V. 7378. P. 737812. <https://doi.org/10.1117/12.821760>
17. *Gavrilenko V.P., Kalnov V.A., Novikov Yu.A., Orlikovsky A.A., Rakov A.V., Todua P.A., Valiev K.A., Zhikharev E.N.* // Proc. SPIE. 2009. V. 7272. P. 727227. <https://doi.org/10.1117/12.814062>
18. *Новиков Ю.А.* // Микроэлектроника. 2017. Т. 46. № 1. С. 61. <https://doi.org/10.7868/S0544126917010070>
19. *Данилова М.А., Митюхляев В.Б., Новиков Ю.А., Озерин Ю.В., Раков А.В., Тодуа П.А.* // Измерительная техника. 2008. № 8. С. 20.
20. *Новиков Ю.А., Раков А.В., Филиппов М.Н.* // Известия РАН. Серия физическая. 1998. Т. 62. № 3. С. 543.
21. *Filippov M.N., Novikov Yu.A., Rakov A.V., Todua P.A.* // Proc. SPIE. 2010. V. 7521. P. 752116. <https://doi.org/10.1117/12.854696>
22. *Novikov Yu.A., Rakov A.V., Todua P.A.* // Proc. SPIE. 2006. V. 6260. P. 626015. <https://doi.org/10.1117/12.683401>
23. *Новиков Ю.А.* // Микроэлектроника. 2017. Т. 46. № 1. С. 61. <https://doi.org/10.7868/S0544126917010070>
24. *Гавриленко В., Новиков Ю., Раков А., Тодуа П.* // Наноиндустрия. 2009. № 4. С. 36.
25. *Gavrilenko V.P., Novikov Yu.A., Rakov A.V., Todua P.A.* // Proc. SPIE. 2009. V. 7405. P. 740504. <https://doi.org/10.1117/12.826164>
26. *Новиков Ю.А., Раков А.В., Филиппов М.Н.* // Труды ИОФАН. 1998. Т. 55. С. 100.
27. *Новиков Ю.А., Раков А.В., Филиппов М.Н.* // Известия вузов. Электроника. 1998. № 1. С. 91.
28. *Новиков Ю.А.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2011. № 10. С. 5.
29. *Новиков Ю.А.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2014. № 8. С. 46. <https://doi.org/10.7868/S0207352814080101>
30. *Новиков Ю.А.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2015. № 5. С. 78. <https://doi.org/10.7868/S0207352815050091>
31. *Новиков Ю.А.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2015. № 10. С. 59. <https://doi.org/10.7868/S0207352815100170>
32. *Новиков Ю.А.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2016. № 2. С. 66. <https://doi.org/10.7868/S0207352816020086>
33. *Новиков Ю.А.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2016. № 9. С. 12. <https://doi.org/10.7868/S0207352816090110>
34. *Todua P.A., Gavrilenko V.P., Novikov Yu.A., Rakov A.V.* // Proc. SPIE. 2008. V. 7042. P. 704209. <https://doi.org/10.1117/12.794926>
35. *Новиков Ю.А.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2017. Т. 46. № 11. С. 77. <https://doi.org/10.7868/S0207352817110105>
36. *Новиков Ю.А.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2018. № 12. С. 86. <https://doi.org/10.1134/S0207352818120144>
37. *Новиков Ю.А., Раков А.В., Тодуа П.А.* // Измерительная техника. 2009. № 2. С. 22.

38. *Gavrilenko V.P., Novikov Yu.A., Rakov A.V., Todua P.A.* // Proc. SPIE. 2010. V. 7718. P. 77180Y. <https://doi.org/10.1117/12.853892>
39. *Волк Ч.П., Горнев Е.С., Новиков Ю.А., Плотников Ю.И., Раков А.В., Тодуа П.А.* // Труды ИОФАН. 2006. Т. 62. С. 77.
40. *Gavrilenko V.P., Novikov Yu.A., Rakov A.V., Todua P.A.* // Proc. SPIE. 2008. V. 7042. P. 70420C. <https://doi.org/10.1117/12.794891>
41. *Брудай И., Мерей Дж.* Физические основы микро-технологии. / Пер. с англ. М.: Мир. 1985. 496 с.
42. *Haessler-Grohne W., Bosse H.* // Measurement Science and Technology. 1998. V. 9. P. 1120.
43. *Волк Ч.П., Горнев Е.С., Календин В.В., Митюхляев В.Б., Новиков Ю.А., Озерин Ю.В., Раков А.В., Bosse H., Frase C.G.* // 12 Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. Черно-головка. 2001. Тезисы докладов. С. 128.
44. *Новиков Ю.А.* // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. № 4. С. 263. <https://doi.org/10.7868/S0544126914050068>

Influence of Focusing of a SEM Probe on Formation of Relief Structures Images

Yu. A. Novikov*

Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

**e-mail: nya@kapella.gpi.ru*

The research of focusing influence of a scanning electron microscope probe on formation of relief structure images in a collection mode of secondary slow electrons and backscattering electrons is carried out. In experiments, protrusions and grooves in silicon with a trapezoid profile and large corners of an inclination of lateral walls were used. In defocusing process the probe diameter was increased up to 8 times. It is shown, that the image in a collection mode of secondary slow electrons strongly varies, while in a collection mode of back-scattering electrons the image within noise has not changed. Areas of signals which focusing of SEM probe influences are specified. The conclusion is drawn, that SEM focusing is necessary for carrying out only in a collection mode of secondary slow electrons.

Keywords: scanning electron microscope, SEM, image formation, back scattering electrons, secondary slow electrons, focusing, defocusing.

УДК 544.723.5

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ ВОДЫ С МОНОСЛОЙНОЙ ПЛЕНКОЙ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ – $Al_2 - xO_3 - y$

© 2020 г. Т. Т. Магкоев^{a, b, *}, Г. С. Григоркина^a, В. Б. Заалишвили^b,
О. Г. Бурдзиева^b, Е. Н. Козырев^b, Г. Э. Туаев^b, К. Fukutani^c

^aСеверо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ, 362025 Россия

^bРоссийская академия наук, Владикавказский научный центр, Геофизический институт,
Владикавказ, 362002 Россия

^cThe University of Tokyo, Tokyo, 153-8505 Japan

*e-mail: t_magkoev@mail.ru

Поступила в редакцию 11.10.2019 г.

После доработки 14.12.2019 г.

Принята к публикации 17.12.2019 г.

В условиях сверхвысокого вакуума методами ультрафиолетовой фотоэлектронной и термодесорбционной спектроскопии показано, что молекулы воды на поверхности монослойной пленки оксида алюминия, сформированной на Mo(110), и поддерживаемой при низкой температуре, диссоциируют, и при последующей термостимулированной рекомбинации десорбируются в виде молекул водорода, воды и кислорода. Появление нескольких каналов рекомбинации адсорбированных частиц обусловлено полным разложением молекул воды за счет метастабильного состояния монослойной оксидной пленки, обусловленной не до конца сформированными межслойными связями $Al^{(3-x)+}-O^{(2-y)-}$ и особенностями взаимодействия с ней частиц H, O, OH.

Ключевые слова: адсорбция, тонкие пленки, оксид алюминия, разложение воды, методы анализа поверхности.

DOI: 10.31857/S1028096020060138

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы адсорбции и превращения молекул воды на поверхности твердых тел привлекают большое внимание, в частности, с точки зрения катализа: вода является реагентом важнейших реакций, таких как, например, реакция водяного газа, процесс Фишера–Тропша и др. [1–5]. При этом, ключевым моментом является диссоциация молекулы H_2O при адсорбции и образование соответствующих интермедиатов. Кроме того, процессы взаимодействия воды с поверхностью адсорбентов имеют и самостоятельное значения с точки зрения активации/пассивации катализатора при протонировании/гидроксилировании или реализации процессов частичного или полного расщепления воды для получения водорода и кислорода. Реализация процессов последнего типа вызывает особые затруднения, связанные с тем, что, зачастую, несмотря даже на полное разложение воды на поверхности соответствующим образом подобранного катализатора, конечная рекомбинация продуктов расщепления (H, O, OH) происходит с образованием воды, подавляя каналы образования H_2 и O_2 [3, 4]. Главной проблемой при этом является подбор активного в

этом плане адсорбента. В связи с этим, целью работы являлось установить тип и особенности адсорбента, который был бы активен с точки зрения разложения молекул воды и образования H_2 и/или O_2 . При этом, как следует из существующего в этом направлении активного задела, наиболее перспективными являются металлооксидные системы с особыми свойствами поверхности, связанными с контролируемым введением тех или иных дефектов, чужеродных атомов, структурных неоднородностей, размерных эффектов и др. [2–5]. В качестве такового в настоящей работе использована монослойная пленка оксида алюминия, сформированная на поверхности Mo(110) в условиях сверхвысокого вакуума. Ее выбор обусловлен тем, что такая пленка обладает рядом электронных и структурных особенностей, которые не реализуются в случае массивного материала, и которые определяют ее активность для ряда превращений атомов и молекул [6, 7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проведены в модифицированной сверхвысоковакуумной системе анализа по-

верхности VGS Escalab МП при давлении остаточных газов на уровне $(2-3) \times 10^{-10}$ Торр методами ультрафиолетовой (HeI) и рентгеновской ($AlK_{\alpha 1}$) фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС, РФЭС), электронной оже-спектроскопии (ЭОС), термодесорбционной спектроскопии (ТДС), измерения работы выхода методом Андерсона. Для фотоэлектронных измерений использован полу-сферический анализатор с использованием УФ-источника He I с энергией фотонов 20.4 эВ для УФЭС измерений и монохроматизированного рентгеновского излучения $AlK_{\alpha 1}$ с энергией фотонов 1486.6 эВ для РФЭС. Для ЭОС измерений применен этот же анализатор с использованием электронной пушки при энергии первичных электронов 3 кэВ. Термодесорбционные измерения проведены с использованием квадрупольного масс-спектрометра, электронно-оптическая ось которого ориентирована вдоль нормали к поверхности образца. Скорость роста температуры образца в процессе ТДС измерений составляла около 2 К/с. Пленка оксида алюминия на поверхности кристалла Mo(110) получалась *in-situ* термическим напылением сапфира высокой степени очистки (99.999%) с использованием ячейки Кнудсена. Скорость роста пленки, согласно степени ослабления интенсивности оже-сигнала, подложки Mo MNV и данным кварцевого микровзвешивания составляет около 0.03 ML/мин. За монослойное покрытие ($\Theta = 1$ ML) принималась поверхностная концентрация условных частиц " Al_2O_3 ", равная 1.40×10^{15} см⁻². Стабильная газовая фаза при испарении оксида алюминия состоит из частиц Al_2O и AlO , и формирование пленки на поверхности адсорбента происходит за счет их рекомбинации. Адсорбция воды на поверхность адсорбента осуществлялась посредством напуска водяного пара через высокоточный сверхвысоковакуумный клапан в камеру до давления 10^{-8} Торр. За единицу экспозиции водяного пара 1 Лэнгмюр (L) принималась величина равная произведению парциального давления H_2O 10^{-6} Торр на одну секунду: $1 L = 10^{-6}$ Торр · 1 с. Для исключения суперпозиции возможных термодесорбционных сигналов водорода, связанных с водой, с одной стороны, и остаточным газом — с другой, использовалась вода с изотопом водорода — дейтерием, D_2O (Sigma Aldrich).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Достаточно хорошим тестом на предмет установления, происходит ли диссоциация частиц оксида алюминия при их осаждении на поверхность Mo(110) является вид регистрируемого оже-спектра, поскольку низкоэнергетические линии Al LVV, соответствующие металлическому алюминию, с одной стороны, и оксиду алюминия — с

другой, существенно различаются. В данном случае при напылении оксида алюминия при всех исследованных покрытиях не зарегистрирована линия, соответствующая металлическому алюминию при энергии 68 эВ. Как видно из рис. 1а, при покрытии 0.05 ML и 2 ML в спектре наблюдается лишь межатомные переходы, соответствующие оксиду алюминия при энергии в области 55 эВ. Как показано ранее, в идентичных экспериментальных условиях пленка оксида алюминия растет в виде двумерного слоя и покрытия, близком к монослойному, полностью покрывает поверхность Mo(110) [6]. Вместе с тем, детальный анализ фото- и оже-электронных линий кислорода в субмонослойной области покрытий оксида алюминия свидетельствует о том, что электронное состояние ионов кислорода и алюминия отличается от такового, характерного для более толстых пленок или массивного оксида алюминия. Это видно, в частности, из рис. 1а, иллюстрирующего сдвиг энергии межатомного Al LVV оже-перехода в сторону больших значений кинетической энергии на 4 эВ для субмонослойной пленки (0.05 ML) по сравнению с более толстой пленкой (2 ML). Это указывает на то, что в частицах оксида алюминия, находящихся в непосредственном контакте с поверхностью Mo(110), происходит ослабление межзонной Al—O-связи за счет уменьшения степени ее поляризации от алюминия к кислороду. Такое ослабление обусловлено формированием хемосорбционных связей с подложкой за счет частичной разгибридации полярной межзонной связи Al_2O_3 . Другим фактором является то, что в случае монослойной пленки происходит нарушение трехмерной симметрии и координационного окружения ионов, характерного для массивного кристалла, что в свою очередь приводит к деформации углов связи и, соответственно, изменению электронной плотности в области анионов и катионов. На основе анализа тонкой структуры оже-спектров кислорода O KLL показано, что относительное уменьшение величины связывающего заряда в одиночных адсорбированных частицах оксида алюминия составляет порядка 30% и 15% для частиц в случае сплошной монослойной пленки, по сравнению с величиной заряда в толстой пленке ($\Theta > 2$ ML) или массивном кристалле [6]. Качественно эта тенденция просматривается и из различия энергетического положения фотоэлектронных линий O 1s кислорода для тонкой (кривая 1) и толстой (кривая 2) пленки (рис. 1б). Таким образом, монослойную пленку оксида алюминия $Al_{2-x}O_{3-y}$ можно рассматривать как метастабильное состояние, релаксирующее при ее дальнейшем росте и приобретающее свойства, близкие к свойствам массивного оксида при покрытии, превышающем 2 ML. Как таковая она представляет интерес в качестве адсорбента, потенциально обладающего новыми свой-

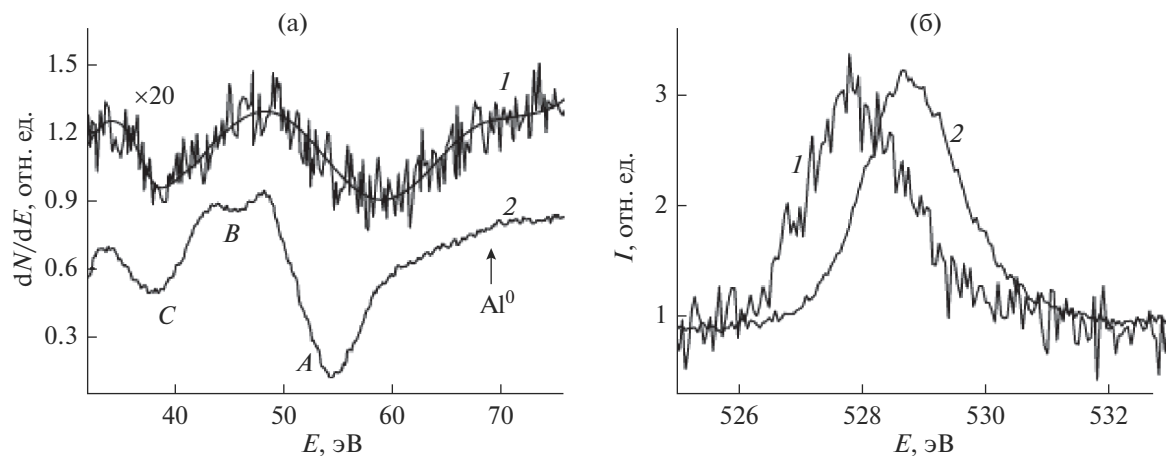


Рис. 1. Межатомные оже-переходы Al (L)—O(VV) (а) и рентгеновские фотоэлектронные линии O 1s (б) пленок оксида алюминия на поверхности Mo(110) при покрытии 0.05 ML (спектры 1) и 2 ML (спектры 2).

ствами, обусловленными особым электронным состоянием анионов и катионов, а также нарушенной симметрией объемного кристалла оксида алюминия.

На рис. 2 приведены УФЭ спектры при адсорбции воды (экспозиция 3 L) на поверхности монослойной пленки оксида алюминия (кривая 1), пленке оксида алюминия при толщине, соответствующей покрытию 3 ML (кривая 2), поддерживаемых при температуре 95 K, а также спектр монослойной пленки оксида алюминия до адсорбции воды (кривая 3). Для более наглядного проявления особенностей, связанных с водой, приведены соответствующие спектры (кривые 1' и 2') после вычитания спектров подложек, зарегистрированных до адсорбции воды. Видно, что состояние адсорбированных молекул на поверхности монослойной ($\Theta = 1$ ML) и трехслойной ($\Theta = 3$ ML) пленок кардинально различаются. В первом случае спектр можно рассматривать как состоящий из трех компонент при величине энергий связи 8.5, 9.8 и 14.5 эВ, в то время как во втором — в основном из одной особенности при 0.9 эВ. Наблюдаемые компоненты в спектре 2' соответствуют молекулярным орбиталям воды $D_2O - 1b_1, 3a_1 b 1b_2$, а линия в спектре 1' — молекулярной орбитали 3σ гидроксильной группы OD. Это является указанием на то, что на поверхности монослойной пленки оксида алюминия происходит диссоциация молекул воды, в то время как на поверхности более толстой пленки ($\Theta = 3$ ML) имеет место преимущественно молекулярная, недиссоциативная адсорбция. Движущей силой процесса диссоциации следует считать стремление к релаксации метастабильной монослойной пленки, которая происходит вследствие протонирования и/или гидроксильирования поверхности. Не до конца сформированные межслойные связи $Al^{(3-x)+}-O^{(2-y)-}$

стремятся к релаксации ($x, y \rightarrow 0$) за счет переноса заряда от D к иону кислорода и от OD к иону алюминия для компенсации недостатков зарядов x и y . Немаловажную роль играет и туннелирование электронов из металлической подложки сквозь сверхтонкую пленку оксида на незаполненные разрыхляющие орбитали молекулы D_2O . Заметную роль в этом процессе должны играть и неизбежно присутствующие дефекты поверхности, в частности, дефекты двумерной структуры и анионные вакансии, например, F^- -центры.

Термодесорбционные спектры адсорбционной системы вода/монослойная пленка $Al_{2-x}O_{3-y}$ приведены на рис. 3. Квадрупольный масс-спектрометр настроен на одновременную регистрацию в газовой фазе частиц с величинами $m/z = 4$ (D_2); 20 (D_2O); 32 (O_2). Видно, что наиболее интенсивный сигнал соответствует молекулярному водороду при температуре десорбции порядка 164 K (кривая 1). Менее интенсивный десорбционный сигнал наблюдается для D_2O при $T = 209$ K (кривая 2). Наименьшим по интенсивности является сигнал, соответствующий молекулярному кислороду при $T = 271$ K (кривая 3). Наличие нескольких типов десорбирующихся молекул свидетельствует о том, что имеет место несколько каналов рекомбинации адсорбированных частиц, преобладающим из которых является $D + D \rightarrow D_2$. Как установлено в литературе, атомы водорода, кислорода и группы OH могут при определенных условиях иметь свои индивидуальные каналы поверхностной диффузии вдоль поверхности оксидных подложек [4]. Тот факт, что преобладающим десорбционным сигналам является D_2 , указывает на наибольшую активность поверхностной диффузии протонов вдоль поверхности пленки оксида алюминия. Это, наряду с рекомбинативной десорбцией D_2 , приводит, хотя и в меньшей

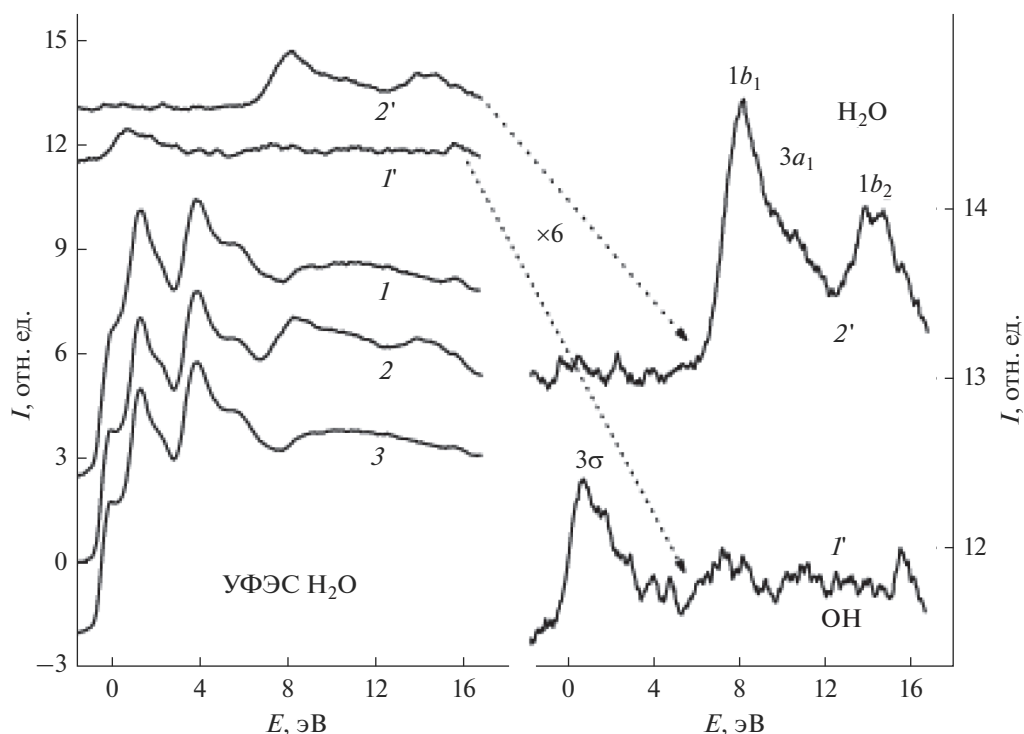


Рис. 2. Ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры при адсорбции воды (экспозиция 3 L) на поверхности монослойной пленки оксида алюминия (спектр 1), пленке оксида алюминия при $\Theta = 3$ ML, поддерживаемых при температуре 95 K, спектр монослойной пленки оксида алюминия до адсорбции воды (спектр 3). Спектры 1' и 2' в правой части рисунка соответствуют спектрам 1, 2 в левой части после вычитания спектров соответствующих подложек, зарегистрированных до адсорбции воды.

степени, и к рекомбинации D и OD, и десорбции воды. Наличие молекулярного кислорода в десорбционном сигнале может быть обусловлено разложением гидроксильной группы OD на O и D с последующей рекомбинацией части атомов кислорода друг с другом. Как указано выше, группа OD с наибольшей вероятностью взаимодействует с недоокисленным ионом $Al^{(3-x)+}$. Это приводит к уменьшению расстояния между гидроксильной группой и подложкой вследствие притяжения связывающей электронной 3σ -орбитали OD к положительному иону алюминия. Данное обстоятельство, в свою очередь, повышает вероятность заполнения разрыхляющей $1\pi^*$ -орбитали OD за счет обратного переноса делокализованного отрицательного заряда анионной вакансии оксидной пленки (F^- -центра) и/или электрона металлической подложки в результате туннелирования сквозь тонкую пленку. В пользу такого переноса заряда свидетельствует зарегистрированное повышение работы выхода на 0.23 эВ при адсорбции воды (экспозиция — 3 L) на поверхности монослойной пленки оксида алюминия. Это приводит к диссоциации гидроксильной группы и последующей поверхностной диффузии продуктов диссоциации по различным каналам, приводящей к рекомбинации атомарного кислорода не только с

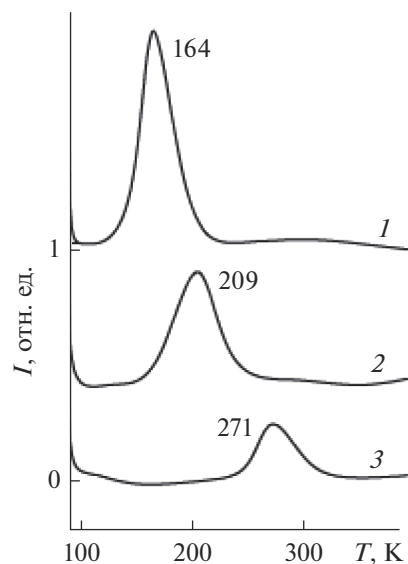


Рис. 3. Термодесорбционные спектры водорода D_2 (спектр 1), воды D_2O (спектр 2) и кислорода O_2 (спектр 3) системы, полученной при адсорбции воды D_2O (экспозиция 3 L) на поверхности монослойной пленки оксида алюминия, поддерживаемой при температуре 95 K. Скорость роста температуры подложки в процессе регистрации ТДС спектров — 2 K/с.

D, но и друг с другом с образованием O_2 . Нередко образующийся при диссоциации воды на поверхности металлического или оксидного адсорбента атомарный кислород не десорбируется рекомбинативно, а окисляет/доокисляет подложку [3–5]. В данном случае такой процесс (доокисление метастабильной монослойной пленки оксида алюминия) не является предпочтительным вследствие отсутствия центров встраивания атомарного кислорода в двумерную решетку оксида. Для формирования полноценной объемной структуры кристалла оксида алюминия должны быть сформированы тетраэдрические или октаэдрические анионные решетки, что нереализуемо в случае двумерной монослойной пленки, связанной достаточно прочными хемосорбционными связями с металлической подложкой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенностью монослойной пленки оксида алюминия на поверхности Mo(110) является то, что на ее поверхности происходит диссоциативная адсорбция молекул воды, сопровождаемая последующей термоактивированной рекомбинативной десорбцией водорода, воды и кислорода. Это связано с особенностями ее электронного строения, обусловленного промежуточным зарядовым состоянием хемосорбированных ионов кислорода $O^{(2-y)-}$ и алюминия $Al^{(3-x)+}$ и пониженной размерностью, что меняет характер взаи-

модействия на поверхности сверхтонкой пленки оксида по сравнению с массивным материалом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект СОГУ № 3.9281.2018) и РФФ, проект № 19-47-02010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ghosh T.K., Nair N.N. // Surf. Sci. 2015. V. 632. P. 20. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.09.009>
2. Wu Z., Zou Z., Huang J., Gao F. // J. Catal. 2018. V. 358. P. 243. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.12.020>
3. A. Hodgson A., Haq S. // Surf. Sci. Reports. 2009. V. 64. P. 381. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2009.07.001>
4. Henderson M.A. // Surf. Sci. Reports. 2002. V. 46. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(01\)00020-6](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(01)00020-6)
5. Chen Y.-W., Chu I.-H., Wang Y., Hai-Ping Cheng H.-P. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 155444. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.155444>
6. Magkoev T.T., Christmann K., Moutinho A.M.C., Murata Y. // Surf. Sci. 2002. V. 515. P. 538. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)01972-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)01972-6)
7. Valero C.M., Raybaud P., Sautet P. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 045427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.045427>

Interaction of Water Molecules with Aluminum Oxide Monolayer Film – $Al_{2-x}O_{3-y}$

T. T. Magkoev^{1,2,*}, G. S. Grigorkina¹, V. B. Zaalishvili²,
O. G. Burdzieva², E. N. Kozyrev², G. E. Tuae², K. Fukutani³

¹North Ossetian State University named after K.L. Khetagurov, Vladikavkaz, 362025 Russia

²Russian Academy of Sciences, Vladikavkaz Scientific Center, Geophysical Institute, Vladikavkaz, 362002 Russia

³The University of Tokyo, Tokyo, 153-8505 Japan

*e-mail: t_magkoev@mail.ru

By means of ultraviolet photoelectron spectroscopy and thermal desorption spectroscopy in ultra-high vacuum it is shown that water molecules dissociate at low temperature on the surface of aluminum oxide monolayer film formed on Mo(110) substrate, and after subsequent thermostimulated recombination desorb in the form of hydrogen, water and oxygen molecules. Several recombination channels are due to total splitting of water molecule as an effect induced by metastable aluminum oxide monolayer film featuring uncompleted interionic $Al^{(3-x)+}-O^{(2-y)-}$ bonds and to specific interaction of H, O, OH particles with this type of film.

Keywords: adsorption, thin films, aluminum oxide, water splitting, surface analysis techniques.

УДК 66-669.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОСТРУКТУРНЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОМ C₆₀

© 2020 г. И. А. Евдокимов*, Р. Р. Хайруллин^{a, b, **}, С. В. Прокудин^a, Р. Х. Баграмов^a,
В. В. Аксененков^a, С. А. Перфилов^a, А. А. Поздняков^a, А. С. Усеинов^a

^aТехнологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк, 108840 Россия

^bМосковский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская область, 141701 Россия

*e-mail: ivan_911@mail.ru

**e-mail: radionovi4@bk.ru

Поступила в редакцию 30.10.2019 г.

После доработки 25.12.2019 г.

Принята к публикации 26.12.2019 г.

Исследовано влияние термической обработки на структуру, фазовый состав и механические свойства наноструктурных алюмоматричных композиционных материалов, модифицированных фуллереном C₆₀. Методом индентирования и одноосного сжатия в интервале температур от 25 до 350°C изучены прочность, твердость и модуль упругости исследуемых материалов. Установлена зона температурной стабильности структуры и фазового состава композитов и возможный температурный интервал эксплуатации изделий на их основе.

Ключевые слова: алюминий, композит, углерод, твердость, прочность, фуллерен C₆₀, термообработка.

DOI: 10.31857/S1028096020060059

ВВЕДЕНИЕ

Современное материаловедение направлено на создание новых материалов с улучшенными физико-механическими, технологическими и эксплуатационными свойствами для различных областей науки и техники. Наиболее обширный класс конструкционных материалов – это металлы, сплавы и композиты на их основе [1]. Традиционные методы получения и обработки таких материалов зачастую не позволяют добиться требуемого уровня физико-механических свойств. Одним из перспективных методов повышения прочностных характеристик металлических материалов является наноструктурирование в совокупности с дополнительным модифицированием различными ультрадисперсными частицами, волокнами или усами. В последнее десятилетие в данном направлении проведено множество работ и получены наноструктурные композиционные материалы с экстремально высокими прочностными, транспортными, электронными и другими свойствами, востребованными в современной науке и технике [2]. Наиболее изучаемый класс подобных наноструктурных металломатричных композитов – класс композитов на основе алюминия, что обусловлено его широким примене-

нием, относительно низкой температурой плавления и привлекательными физико-механическими и химическими свойствами.

В качестве модифицирующей фазы наноструктурных алюмоматричных композитов, как правило, выступают различные ультрадисперсные оксиды, карбиды, нитриды и другие частицы, например, углеродные наноструктуры (УНС) [2]. Каждая из перечисленных выше систем обладает совокупностью тех или иных привлекательных свойств, однако алюмоматричные композиционные материалы, модифицированные углеродными наноструктурами, представляют отдельный вид композитов, так как в данном случае речь идет не только о дисперсном упрочнении наноструктурной матрицы высокомолекулярными частицами, но и об использовании уникальных свойств УНС [3].

Стоит отметить, что в данном направлении выполнено множество работ, получены прорывные свойства, однако этот класс материалов все еще не нашел своего широкого применения [4–6]. В первую очередь это связано со сложностью получения объемных образцов наноструктурных композитов, их обработки и исследования. Для установления возможных областей применения таких материалов необходимо пройти один из

важных этапов характеризации – исследование их термической стабильности и влияния температуры на ключевые механические свойства.

В рамках настоящей работы методами порошковой металлургии получен объемный наноструктурный композиционный материал на основе алюминий-магниевого сплава АМг6, модифицированный фуллереном C_{60} , и исследована его термическая стабильность в интервале температур 25–350°C.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных материалов для получения наноструктурного композита использовали алюминий-магниевый сплав АМг6 (ГОСТ 4784-97) и фуллерен C_{60} (99.5%). Механическое легирование исходных материалов проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2У. Для предотвращения окисления и протекания других нежелательных реакций все манипуляции с исходными материалами и наноструктурными порошками осуществляли в заполненном аргоном изолирующем перчаточном боксе, поддерживающем чистоту атмосферы по кислороду и парам воды не хуже 0.1 млн^{-1} . Объемные образцы наноструктурного композиционного материала были получены методом прямой горячей экструзии механолегированных порошковых смесей через фильеру с круглым сечением (степень деформации 6.2, давление истечения материала 1.5–1.7 ГПа).

Образцы для структурных исследований методами оптической (Olimpus BX51), растровой (JSM-7600F) и просвечивающей (JEM-2010) электронной микроскопии подвергали механической полировке и химическому травлению. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков выполняли на дифрактометре PANalytical Empyrean (CuK_{α} -излучение). На основании полученных дифрактограмм с помощью программы MAUD методом функциональных параметров определяли средний размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния). Исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) проводили с помощью установки на базе спектрометра TRAIХ 552 и детектора CCD Spec-10, 2КВUУ 2048 × 512. В качестве возбуждающего излучения применяли лазер BeamLok 2065-7S (Spectra-Physics) с длиной волны 512 нм и лазер WaveTrain с длиной волны 257 нм. Термическую стабильность полученных материалов исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке Perkin Elmer DSC8000.

Механические свойства (твердость и модуль упругости) измеряли с использованием нано-

твердомера “НаноСкан-4D” оснащенного высокотемпературным измерительным модулем, методом инструментального индентирования в соответствии с ISO 14577. Исследование прочности образцов при сжатии проводили на универсальной испытательной машине Instron 5982, оснащенной высокотемпературным испытательным модулем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы наноструктурных алюмоматричных композиционных материалов, модифицированных фуллереном C_{60} , были получены методом совместного размол исходных компонентов в планетарной шаровой мельнице АГО-2У в атмосфере аргона. Подробно особенности получения порошков таких материалов описаны в [7].

Методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1а) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рис. 1б) было установлено, что средний размер кристаллитов алюминия в полученных порошках составляет 50–60 нм. Наноструктурированные металлические материалы, как правило, метастабильны и при приложении к ним внешнего воздействия, в частности температуры, переходят в энергетически более выгодное состояние. В случае металлов это может быть рекристаллизация, распад твердого раствора и другие структурно-фазовые превращения. Для исследования термической стабильности полученных порошков наноструктурного композита был применен метод ДСК. В интервале температур 290–310°C на кривых ДСК наблюдаются экзо- и эндотермические пики (рис. 2).

Для выявления обратимости происходящих превращений каждый образец был подвергнут испытанию дважды. Было установлено, что превращения, происходящие при нагреве до 290°C и выше, необратимы. Методом КРС и РФА было установлено, что наблюдаемые тепловые эффекты вызваны процессами рекристаллизации (средний размер кристаллитов после испытания увеличился до 130–140 нм) и образованием карбида алюминия Al_4C_3 (рис. 3). Таким образом, на основании полученных данных был установлен температурный интервал стабильности структуры и фазового состава полученных порошков наноструктурного композита 270–290°C и определены параметры получения его объемных образцов (рис. 4).

Как известно, особенностью экструдированных материалов является анизотропия структуры и свойств. Для оценки ее влияния были испытаны образцы, вырезанные вдоль и поперек оси экструзии. Вследствие резкого разупрочнения алюминиевых сплавов при высоких температурах

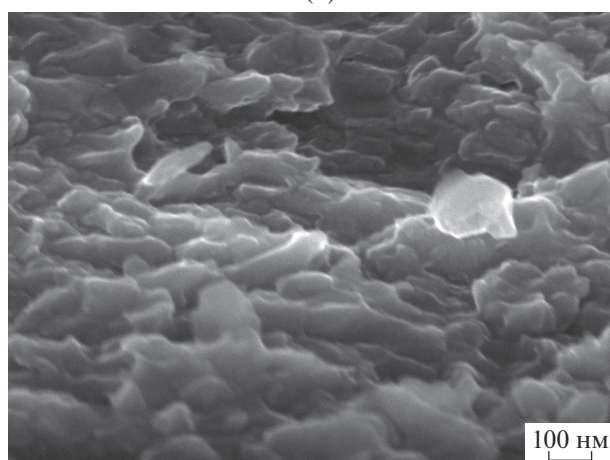
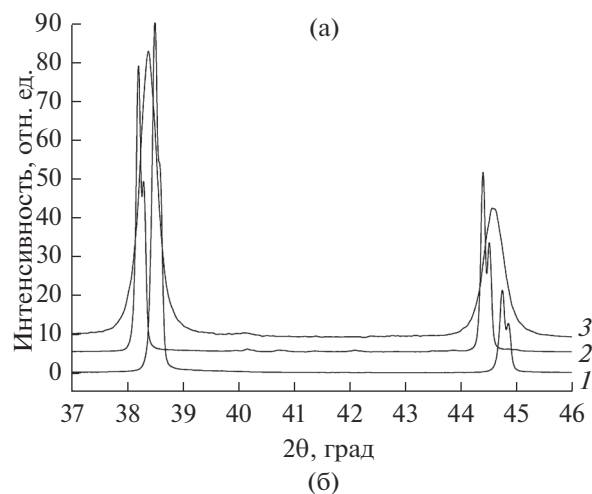


Рис. 1. Исследование структуры порошков наноструктурного композиционного материала методами: а – РФА (1 – алюминий 99.9%, 2 – исходный сплав АМг6, 3 – порошок АМг6 + 0.3 мас. % фуллера C_{60} после механического легирования); б – РЭМ-изображение порошка композита АМг6 + 0.3 мас. % фуллера C_{60} после механического легирования.

диапазон их эксплуатации сплавов, как правило, составляет 120–250°C и крайне редко превышает 300°C. Поэтому механические свойства полученных образцов измеряли в диапазоне температур 25–350°C [8]. Измерение твердости и модуля упругости проводили методом инструментального индентирования с помощью нанотвердомера “НаноСкан-4D” [9, 10]. Нагрев и контроль температуры подготовленных образцов осуществляли с использованием встраиваемого высокотемпературного модуля, позволяющего осуществлять гомогенный нагрев образца и поддерживать заданную температуру с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Твердость измеряли в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002) [11]. На рис. 5 приведены графики зависимости твердости образцов наноструктурного композиционного ма-

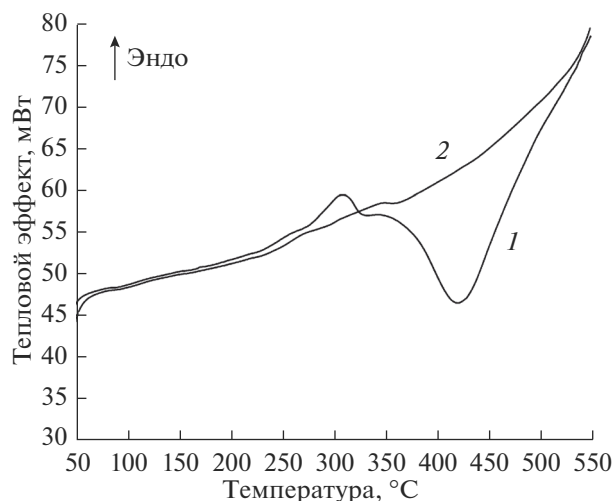


Рис. 2. Исследование порошка наноструктурного композиционного материала, методом ДСК: 1 – первое измерение; 2 – повторное измерение.

териала от температуры испытания. Кривые демонстрируют немонотонное убывание твердости. В области температур 25–200°C наблюдается плавное снижение прочностных характеристик на 8–12%. Стоит отметить, что многократное испытание того же образца в данной температурной области показало стабильность значений твердости при каждой итерации. Такая стабильность свойств подтверждает отсутствие в наноструктурных композиционных материалах каких-либо структурно-фазовых превращений, способных негативно повлиять на результаты испытания. В диапазоне температур 200–300°C наблюдается резкое, но обратимое падение свойств композита до характеристик исходного матричного сплава. Значения твердости и модуля упругости изменяются квазилинейно, что позволяет прогнозировать прочность материала при испытании или эксплуатации. При испытании наноструктурного композита выше 300°C наблюдается дальнейшее ухудшение свойств, однако в данном случае оно необратимо. Повторное испытание перегретых выше 300°C образцов показало существенное (более чем на 50%) ослабление свойств даже при 25°C. Такое поведение материала полностью согласуется с результатами исследований методами ДСК, РФА и КРС.

В дополнение к испытаниям методом индентирования полученные образцы были испытаны методом одноосного сжатия при различных температурах. На рис. 6 представлены результаты проведенных исследований. Из представленных данных видно, что предел прочности при сжатии снижается с увеличением температуры и достигает минимума при 300–350°C. Характер изменения свойств образцов при сжатии идентичен

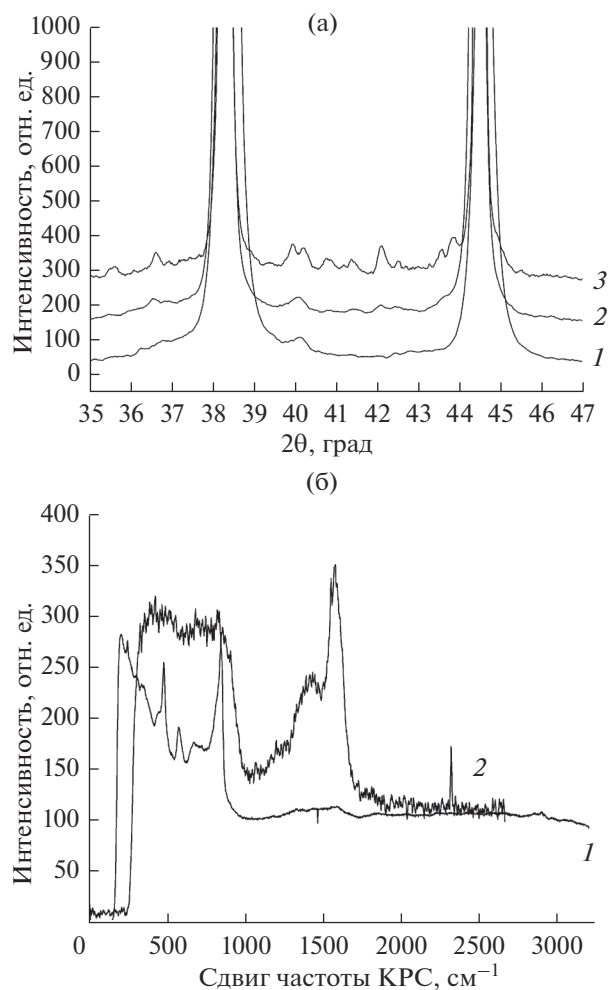


Рис. 3. Исследование структуры и фазового состава наноструктурного композиционного материала после термической обработки методом: а – РФА (1 – порошок композита после механического легирования, 2 – композит после экструзии при 270°C, 3 – экструдированный композит после отжига при 400°C); б – КРС (1 – композит после экструзии при 270°C, 2 – экструдированный композит после отжига при 400°C).

результатам индентирования, описанным выше. Разницу в динамике изменения прочности/твердости/модуля упругости можно объяснить объемным фактором.

Согласно данным РЭМ полученные наноструктурные композиты обладают сложной иерархической структурой – наноразмерные кристаллиты (50–60 нм) объединены в прочные высокоплотные агломераты (5–10 мкм), которые в свою очередь составляют агрегаты размером порядка 50–150 мкм (рис. 7). При измерении твердости и модуля упругости испытание проводится в масштабах одного агломерата – высокоплотного и прочного образования, в то время как при испы-

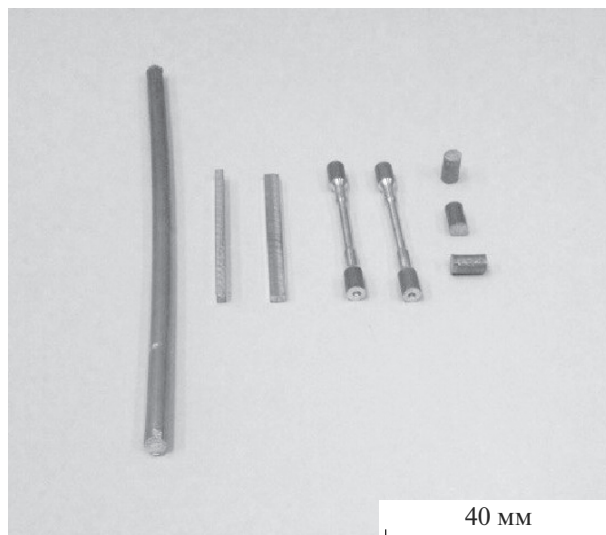


Рис. 4. Внешний вид экструдатов наноструктурного композиционного материала и подготовленных образцов для испытаний.

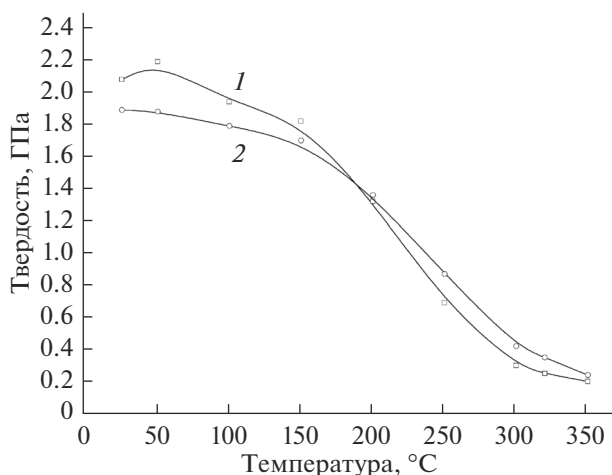


Рис. 5. Зависимость твердости образцов наноструктурного композиционного материала от температуры испытания: 1 – вдоль оси экструзии; 2 – поперек оси экструзии.

тании на сжатие, свойства образца дифференциальны: они охватывают как свойства самих кристаллитов, агрегатов и агломератов, так и границ, пор, включений и других дефектов между ними. Тем не менее, по сравнению с матричным сплавом АМгб полученные наноструктурные композиционные материалы обладают большей термостойкостью, т.е. демонстрируют меньшее снижение предела прочности/твердости/модуля упругости при увеличении температуры на 1°C, что характеризует их как материалы, потенциально пригодные для эксплуатации при температурах 25–200°C. Сам по себе сплав АМгб не является жаропрочным, однако его наноструктурирование

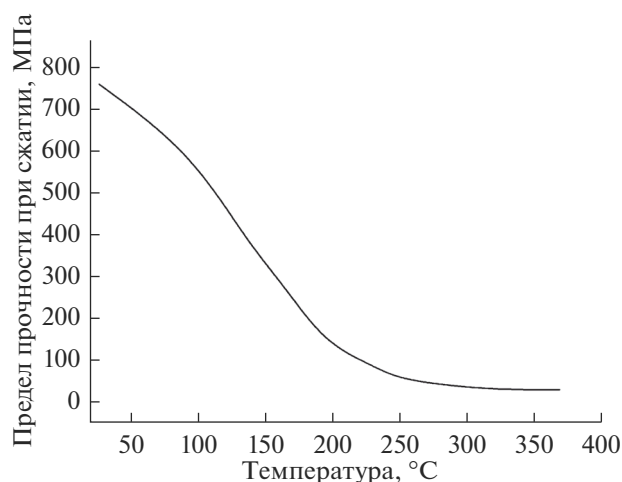
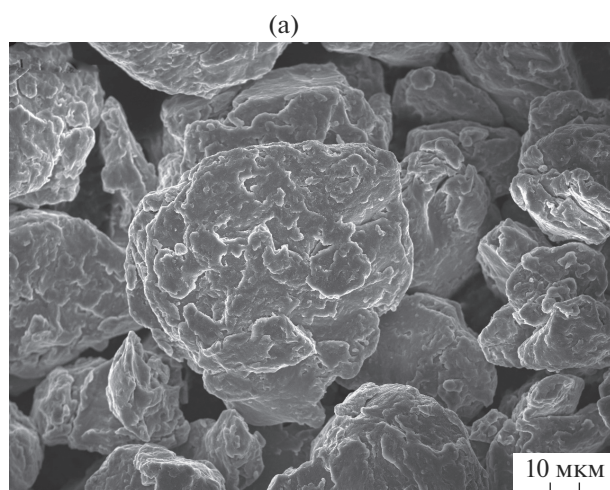


Рис. 6. Результаты испытания методом одноосного сжатия образцов наноструктурного композиционного материала при различных температурах.



(а)

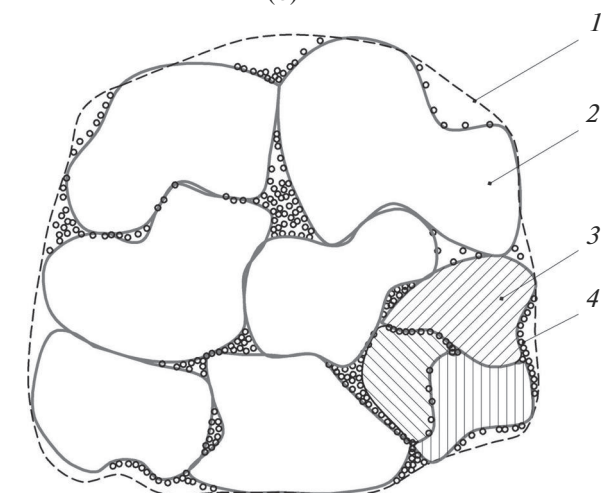


Рис. 7. Наноструктурный композиционный материал: а — РЭМ-изображение частицы композита после механического легирования; б — модель частицы композита после механического легирования: 1 — агрегат; 2 — агломерат; 3 — кристаллит; 4 — УНС.

и модифицирование УНС позволили улучшить его физико-механические свойства и повысить термическую стабильность. В дальнейшем подобный подход может быть применен к системам жаропрочных сплавов типа Д19, АК6, АК8, АК4-1, Д20, 1201 и так далее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По сравнению с исходным сплавом АМгб наноструктурные композиционные материалы на его основе обладают лучшими механическими свойствами при повышенных температурах. Отсутствует сильная анизотропия твердости и модуля упругости (вдоль и поперек оси экструзии), характерная для традиционных материалов после аналогичной обработки. При нагревании композита выше 300 °C происходят необратимые структурно-фазовые превращения, в результате которых его механические свойства резко снижаются. Наноструктурирование в совокупности с модифицированием УНС может быть рассмотрено как один из способов увеличения термической стабильности композитов на основе алюминия и других металлов. Увеличение термической стабильности может быть объяснено тем, что УНС, располагаясь по границам кристаллитов, замедляют или полностью исключают диффузионные процессы, связанные с массопереносом при рекристаллизации матричного сплава при повышенных температурах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 14.06.2019 г. № 075-15-2019-1307 (№ 14.574.21.0162), идентификатор соглашения RFMEFI57417X0162.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Metal Matrix Composites. Soviet Advanced Composites Technology Series (V. 3) / Ed. Fridlyander J.N. Dordrecht: Springer, 1994. 704 p.
2. Casati R., Vedani M. // Metals. 2014. V. 4. P. 65.
3. Thostenson E.T., Ren Z.F., Chou T.W. // Compos. Sci. Technol. 2001. V. 61. P. 1899.
4. Murashkin M.Yu., Kil'mametov A.R., Valiev R.Z. // Phys. Metals Metallogr. 2008. V. 106. № 1. P. 90.
5. Borgonovo C., Apelian D. // Mater. Sci. Forum. 2011. V. 678. P. 1.
6. Popov M., Medvedev V., Blank V. et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. № 9. P. 094317.
7. Evdokimov I.A., Perfilov S.A., Pozdnyakov A.A. et al. // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2018. V. 9. № 3. P. 472.

8. Каблов Е.Н. // Все материалы. Энциклопедический справ. 2008. № 3. С. 2.
9. Maslenikov I., Useinov A., Birykov A., Reshetov V. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2017. V. 256. P. 012003.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/256/1/012003>
10. Gladkikh E.V., Kravchuk K.S., Useinov A.S. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 443. P. 012007.
11. ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002) ГСИ. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Ч. 1. Метод испытаний.

Study of Thermal Stability of Nanostructured Aluminum Matrix Composite Materials Modified with Fullerene C₆₀

I. A. Evdokimov^{1, *}, R. R. Khayrullin^{1, 2, **}, S. V. Prokudin¹, R. H. Bagramov¹,
V. V. Aksenkov¹, S. A. Perfilov¹, A. A. Pozdnyakov¹, A. S. Useinov¹

¹ Technological Institute of Superhard and New Carbon Material, Moscow, Troitsk, 108840 Russia

² Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, Moscow Region, 141701 Russia

*e-mail: ivan_911@mail.ru

**e-mail: radionovi4@bk.ru

The effect of heat treatment on the structure, phase composition and mechanical properties of nanostructured aluminum-matrix composite materials modified with fullerene C₆₀ was studied. The strength, hardness and elastic modulus of the composites were measured using the methods of indentation and uniaxial compression in the temperature range from 25 to 350°C. A zone of thermal stability of the structure and phase composition and a possible operation temperature range for the obtained materials were found.

Keywords: aluminum, composite, carbon, hardness, strength, fullerene C₆₀, heat treatment.

УДК 53.539.8:53.539.25

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ У8 ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ДЕФОРМИРУЮЩИМ РЕЗАНИЕМ

© 2020 г. О. М. Жигалина^{a, b, *}, А. Г. Дегтярева^{b, **}, Д. Н. Хмеленин^a, В. Н. Симонов^b

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

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

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

**e-mail: dega_70@mail.ru

Поступила в редакцию 15.11.2019 г.

После доработки 25.12.2019 г.

Принята к публикации 27.12.2019 г.

Проведено исследование структуры стали У8 после высокоскоростной обработки деформирующим резанием. Установлены фазовый состав и особенности структуры упрочненного поверхностного слоя, состоящего из отдельных областей (так называемых ребер), плотно прилегающих друг к другу. Методами оптической и электронной микроскопии в прирезцовой зоне ребра обнаружены: феррит неравновесной формы и крупноигльчатый мартенсит с размерами кристаллов около 100 нм, паркетные мартенситоподобные структуры с шириной пластин десятки нанометров, а также кристаллы цементита различной дисперсности – от 10 до 100 нм. Такое неоднородное структурное состояние возникает в зоне ребра, прилегающей к резу во время обработки деформирующим резанием. Структура противоположной зоны ребра принципиально отличается и состоит из равноосных зерен феррита величиной ~500 нм с пограничными мелкими выделениями (предположительно, карбидов) размером 10–20 нм.

Ключевые слова: деформирующее резание, электронная микроскопия, фазовый состав, феррит, мартенситоподобная структура, наноцементит, микротвердость.

DOI: 10.31857/S1028096020060230

ВВЕДЕНИЕ

Распространение новых технологий, основанных на температурно-силовом воздействии на конструкционные материалы, обуславливает необходимость научных исследований, связанных со спецификой структурных и фазовых превращений при высокоскоростных методах поверхностного упрочнения. Такие методы, как правило, приводят к упрочнению не всего изделия, а только его поверхности. Тем не менее, именно свойства поверхности являются основополагающими для износостойкости, коррозионной стойкости, контактной выносливости, усталостной прочности и других эксплуатационных качеств материала.

Получаемые при высокоскоростных обработках поверхности, как правило, обладают уникальными свойствами, характеризуются высокой твердостью, их структура резко отличается от структуры основного металла, они плохо или совсем не травятся. Такие структуры образуются за счет нагрева поверхностного слоя выше температуры

фазового превращения перлит–аустенит, а быстрое охлаждения со скоростью, превышающей $V_{\text{крит}}$ (быстрый отвод тепла в сердцевину заготовки), обеспечивает протекание процессов закалки [1]. Структуры имеют специфические названия: белый слой, гарденит, белая полоса, зона вторичной закалки и так далее [2–6]. Для удобства из всего многообразия терминов выберем один и будем называть такую структуру белым слоем. По сравнению с мартенситом, полученным в результате стандартной закалки, повышенная твердость белого слоя объясняется возникновением бесструктурного мартенсита, когерентностью межфазных границ, концентрационной неоднородностью структуры, высокой дисперсностью и наличием нерастворенных карбидов [7–10].

Обобщая данные литературных источников о природе белого слоя, можно сказать, что для его получения требуется интенсивный нагрев с одновременной пластической деформацией и быстрый отвод тепла вглубь заготовки. Такие условия выполняются при обработке деформирующим ре-

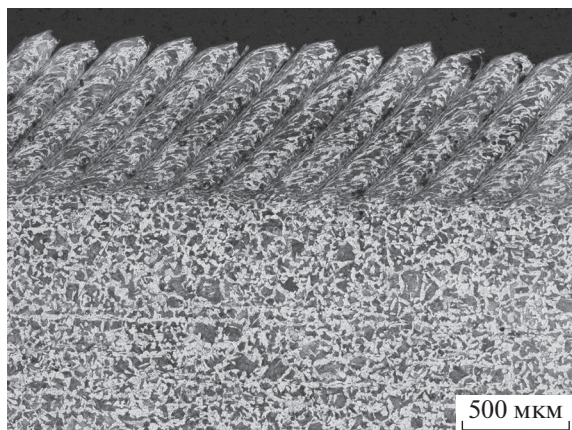


Рис. 1. Типичная оребренная поверхность стали (наклонные ребра без зазора, сталь 35).

занием [11], в результате которой может происходить закалочное упрочнение [12]. На поверхности заготовки (вала) образуется рельеф в виде наклонных ребер (рис. 1), плотно (без зазора) прилегающих друг к другу [13]. Эти ребра, образующиеся при резании, представляют собой не отделившуюся от заготовки стружку.

Ранее проведенные исследования [14] показали, что в результате деформирующего резания на оребренной поверхности в сталях можно наблюдать как деформированную структуру, так и структуры полной и неполной закалки. Было установлено, что полученное структурное состояние обеспечивает увеличение твердости обработанной поверхности материала втрое. Необходимо отметить, что структура в данном случае может определяться многими факторами, в том числе составом стали, выбранными параметрами режимов деформирующего резания. В этом отношении структурное состояние поверхности различных материалов и его роль в упрочнении практически не изучены. В связи с этим в настоящей работе проведено исследование фазового состава и структуры ребер, формирующихся в стали У8 при деформирующем резании, с целью выявления роли структурного фактора в упрочнении поверхности данного материала (данной марки стали).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве заготовки использовали стальной вал У8 диаметром 56 мм в состоянии поставки (отжиг на зернистый перлит). Обработку деформирующим резанием проводили на кафедре “Инструментальная техника и технологии” МГТУ им. Н.Э. Баумана в режиме: скорость резания $V_{рез} = 3.26$ м/с, подача $S = 0.05$ мм/об., припуск $t = 1$ мм.

Структуру и фазовый состав образцов изучали следующими методами. Металлографический анализ поверхности шлифов проводили с помощью микроскопа Olympus GX51 с увеличением до 1000 крат. Для выявления структуры поверхность шлифов подвергали травлению 4% раствором HNO_3 в C_2H_5OH . Микротвердость образцов измеряли автоматическим микротвердомером EMCO-TEST DuraScan-70 при нагрузке 100 г.

Изображения поверхности образцов получены с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) FEI Scios при ускоряющем напряжении 20–30 кВ в режиме регистрации вторичных электронов с использованием детектора Эверхарта–Торнли. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), просвечивающая растровая микроскопия (ПРЭМ), энергодисперсионный анализ и дифракционный анализ выполнены с помощью микроскопа Tescan Osiris при ускоряющем напряжении 200 кВ. Полученные данные анализировали с использованием программ Digital Micrograph, JEMS. Образцы для ПЭМ-исследований вырезали ионным пучком в колонне растрового микроскопа FEI Scios.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показана структура упрочненной поверхности стали У8, сформированная в процессе деформирующего резания. Хорошо видно, что обработка в вышеуказанном режиме привела к крайне неоднородной структуре ребра, что не наблюдалось ранее. Например, в [15] показано, что в стали 35 уменьшение подачи от 0.1 до 0.05 мм/об. приводит к гомогенной структуре ребра. Из прирезочной зоны (это часть подрезанного слоя, испытывающая интенсивное трение в контакте с инструментом) наблюдается так называемый бесструктурный слой, плохо поддающийся травлению и состоящий в основном из светлых гладких областей. Противоположная часть ребра (свободная зона) хорошо травится, а светлые области в ней почти отсутствуют. Однако, несмотря на принципиальную разницу между структурой прирезочной и свободной зон, их микротвердость отличается несущественно ($630 HV_{0.1}$ прирезочная зона и $550 HV_{0.1}$ свободная зона). Исходная микротвердость до обработки деформирующим резанием составляла $\sim 200 HV_{0.1}$.

На РЭМ-изображениях (рис. 2б, 3а) видна рельефная, хорошо протравленная поверхность свободной зоны и гладкая, почти без ямок, прирезочная зона. Для сравнительного анализа особенностей тонкой структуры, выявляемых методами ПЭМ, необходимо было вырезать ламели точно из каждой зоны. Для этого в режиме вторичных

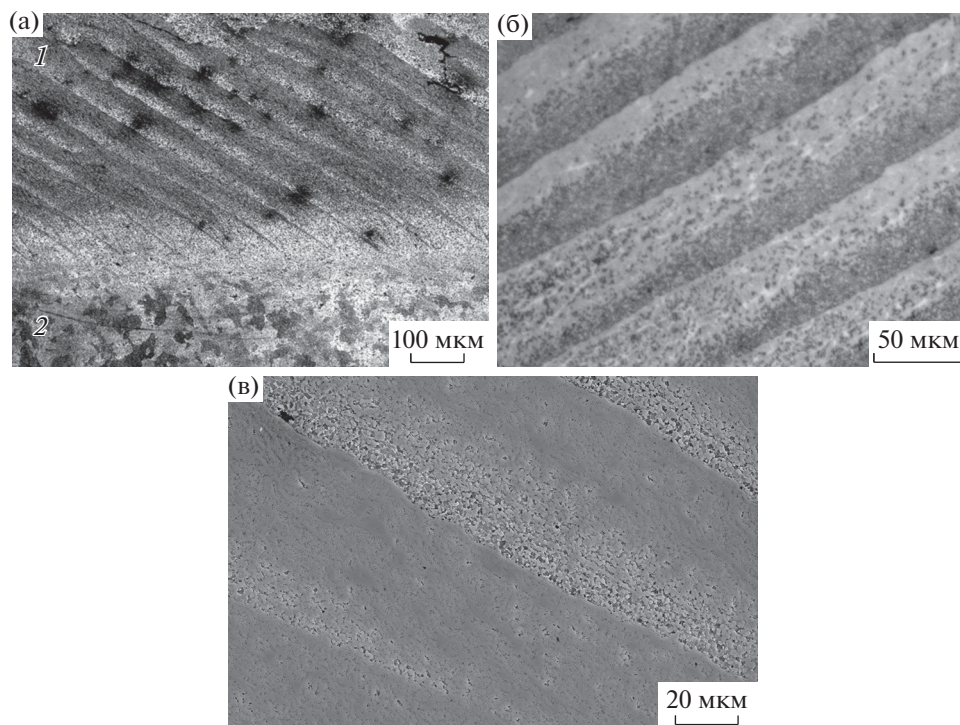


Рис. 2. Неоднородная структура упрочненной поверхности: а – общий вид (1 – ребра поверхностного слоя после деформирующего резания, 2 – объем, не затронутый обработкой); б, в – увеличенное РЭМ-изображение структуры отдельных ребер.

электронов были выбраны характерные участки из прирезцовой, так называемой бесструктурной, и протравленной свободной зоны. Места, из которых ионным пучком перпендикулярно поверхности образца были вырезаны ламели с полезной площадкой размером 7×7 мкм, отмечены черными горизонтальными линиями на рис. 3а.

Для ПЭМ-исследований ламели утоняли ионами галлия до толщины 50–70 нм. Отдельные небольшие участки ламелей утоняли до толщины 10–20 нм для изучения тонкой структуры с высоким разрешением. На рис. 3б, в представлены панорамные изображения структуры образцов, вырезанных из этих двух зон, полученные в ПЭМ. Исследования методами ПЭМ показали, что свободная зона ребра состоит из равноосных зерен размером 500 нм, а прирезцовая зона имеет сложную структуру. Интересно отметить, что микротвердость областей прирезцовой зоны составляет $900 HV_{0,1}$, что в полтора раза выше среднего значения по ребру ($\sim 600 HV_{0,1}$). ПЭМ-исследования выявили, что на участке с гладкими областями присутствуют зерна феррита неравновесной, произвольной формы размером в сотни нанометров (рис. 4). Кроме того, обнаружены мартенситоподобные участки с дисперсной паркетной структурой

с размером кристаллов несколько десятков нанометров (рис. 4в), а также пластинчатые выделения цементита разных размеров (рис. 5): крупные одиночные пластины шириной около 100 нм (рис. 5а) и мелкие пластины шириной 5–15 нм, растущие в виде “бахромы” на границах ферритных зерен (рис. 5б). Мелкие выделения цементита были визуализированы с помощью электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 5). Анализ Фурье дифрактограмм, полученных от участков изображений высокого разрешения, и сопоставление с теоретическими электронограммами подтвердили, что нанопластины являются цементитом и их размер составляет несколько нанометров.

Структура образца, вырезанного из свободной зоны того же ребра, имеет принципиально другой вид. Наблюдаются только зерна феррита равноосной формы размером в сотни нанометров, без признаков мартенситной структуры и цементита (рис. 6а). Темнопольный анализ при большем увеличении отдельных зерен свидетельствует о наличии субструктуры. По границам зерен расположены мелкие выделения (предположительно, карбиды) размером в десятки нанометров (рис. 6б). Таким образом, обнаружено особое структурное

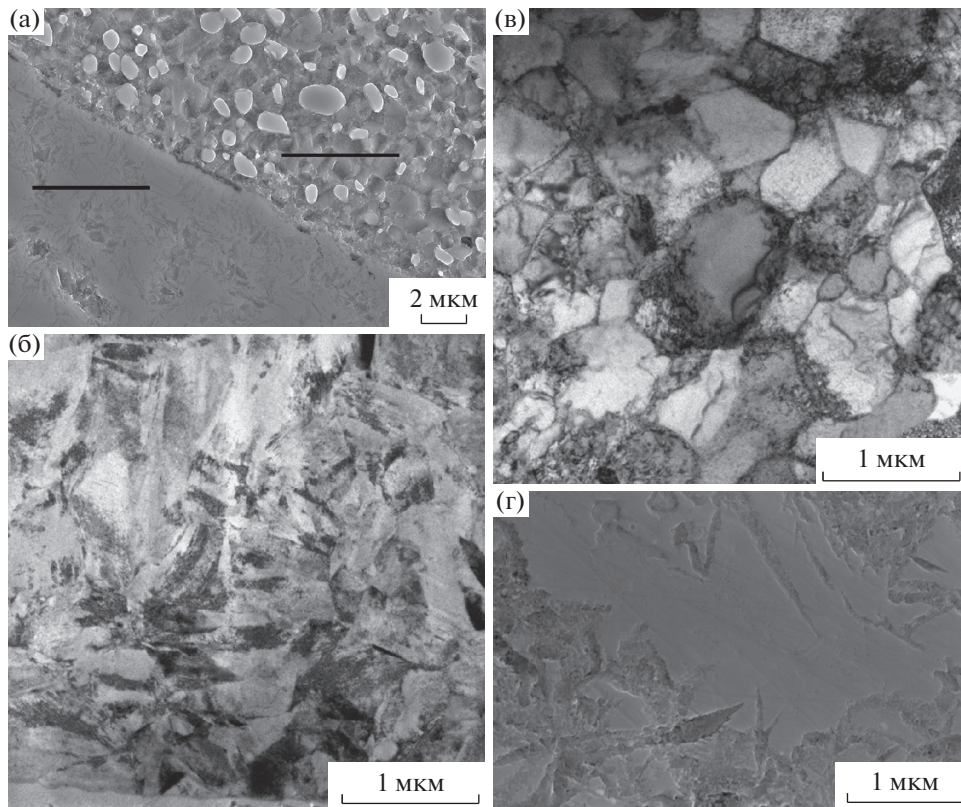


Рис. 3. РЭМ-изображение приграничной области прирезковой и свободной зон, черные линии показывают места, откуда были вырезаны ламели (а); ПЭМ-изображение структуры в поперечном сечении прирезковой (б) и свободной (в) зоны; увеличенное РЭМ-изображение бесструктурного участка и игольчатых кристаллов в прирезковой зоне (планарный вид поверхности образца) (г).

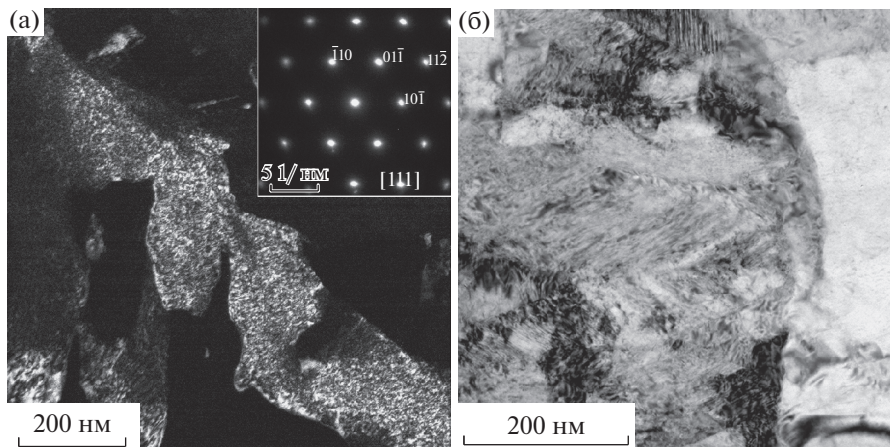


Рис. 4. Структура прирезковой области: а – темнопольное изображение зерен феррита; б – соответствующая микроэлектронограмма; в – паркетная мартенситоподобная структура участка высокой твердости.

состояние стали У8 после деформирующего резания, которое характеризуется наличием мартенситоподобной структуры, возникающей, как известно, в процессе закалки стали. При этом сохраняется исходный нерастворившийся цементит.

Для выяснения возможности реализации закалки сталей и соответствующих структурных превращений при деформирующем резании были проведены экспериментальные и расчетные исследования температур в зоне обработки. С по-

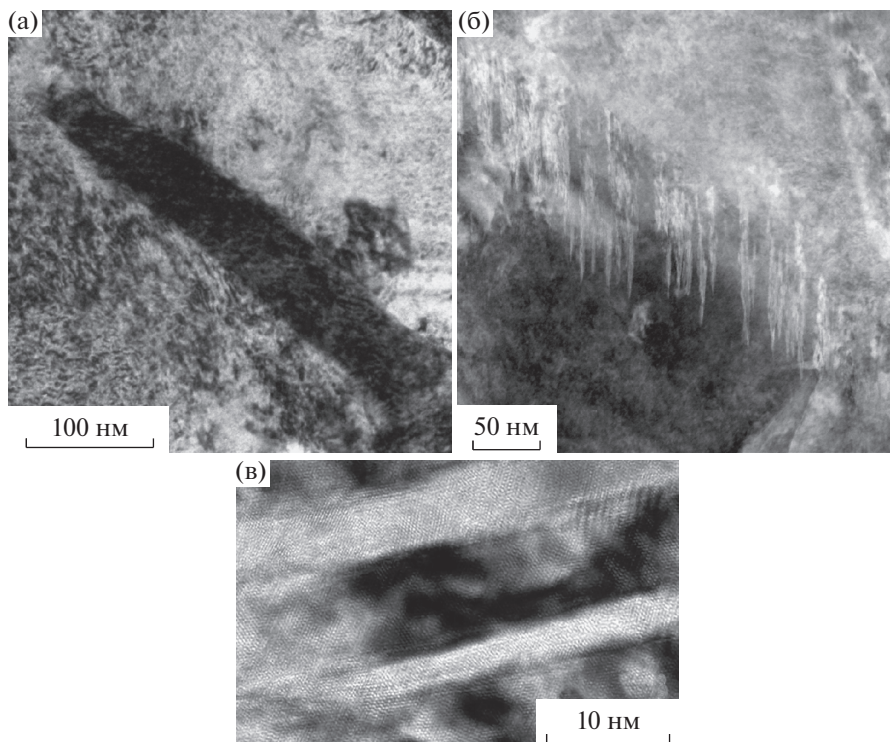


Рис. 5. Пластины цементита разных размеров: а – ПЭМ-изображение крупной пластины; б – ПРЭМ-изображение мелких пластин, растущих на границе зерна; в – РЭМ-изображение высокого разрешения пластин наноцементита.

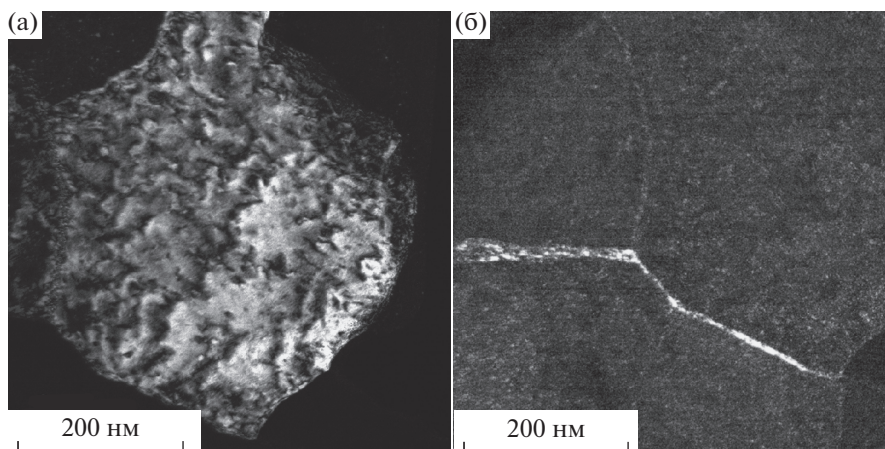


Рис. 6. Субструктура ферритных зерен и пограничные выделения.

мощью термопары была определена средняя температура в зоне резания, которая составила 1100°C . По термодинамическим расчетам средняя температура могла достигнуть даже значения 1500°C . Данные условия достаточны для протекания фазовых превращений при нагреве в процессе деформирующего резания. Оценка скорости нагрева составила 2.7×10^6 град/с, а скорости охлаждения

– 10^4 град/с. Анализ полученных результатов показал, что в процессе деформирующего резания сталь испытывает импульсный нагрев и охлаждение за время порядка 1 с. Таким образом, проведенные исследования позволили определить особенности структурно-фазовых превращений при сверхкритических условиях их реализации, и установлено, что поверхностная закаленная зона

после обработки деформирующим резанием имеет вид наклонных ребер без зазора, может достигать высоты порядка 1 мм.

В [14] была изучена структура стали 35 после обработки деформирующим резанием, которая при толщине ребра ~ 0.07 мм проявляет большую чувствительность к травлению, более дисперсная по сравнению с исходной структурой. Однако структура мартенсита закалки не выявляется. В свободной зоне ребра, т.е. области с меньшей температурой нагрева, наблюдаются даже поля с пониженной твердостью $550 HV_{0.1}$, при твердости $670 HV_{0.1}$ в середине ребра. В стали У8, в отличие от стали 35, поверхностная закаленная зона ребра неоднородна по толщине и обнаруживает целый спектр наноразмерных фаз. Вследствие этого при толщине ребра ~ 0.04 мм травимость прирезцово-й и свободной зоны разная, а микротвердость в прирезцовой части ребра, где обнаружены светлые бесструктурные участки, составляет $900 HV_{0.1}$, по сравнению с серединой ребра $670 HV_{0.1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами электронной микроскопии установлены следующие особенности структуры упрочненной поверхности стали У8, сформированной в процессе деформирующего резания. Показано, что структура оребренной поверхности крайне неоднородна. При толщине ребра ~ 0.04 мм прирезцовая зона плохо поддается травлению, в ней обнаружены светлые гладкие области, которые имеют сложную структуру, состоящую из разных фаз: феррита неравновесной формы с размерами кристаллов в сотни нанометров, участков с паркетной мартенситоподобной структурой размером в десятки нанометров, нерастворившегося цементита толщиной около 100 нм и вновь образовавшегося наноцементита с шириной пластинок 5–15 нм. Такой спектр структур способствует тому, что микротвердость светлых участков составляет $900 HV_{0.1}$, что в 1.5 раза выше по сравнению со средней микротвердостью прирезцовой зоны.

Свободная зона, наоборот, хорошо травится, светлые области в ней почти отсутствуют, а значение микротвердости $550 HV_{0.1}$ соизмеримо со средней микротвердостью прирезцовой зоны ($600 HV_{0.1}$). Структура этой зоны ребра принципиально отличается и состоит из равноосных ферритных зерен размером ~ 500 нм, имеющих субструктуру с пограничными мелкими выделениями (предположительно, карбидов) размером ~ 10 –20 нм.

БЛАГОДАРНОСТИ

Структурные исследования методами электронной микроскопии частично проведены на оборудовании ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН (проект RFMEFI62119X0035) при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зубков Н.Н., Васильев С.Г., Попцов В.В.* // Обработка металлов. 2018. Т. 20. № 2. С. 35.
2. *Bulpet R.* The Characterization of White-Etching Layers Formed on Engineering Steels. PhD Thesis. Brunel Technological Institute, 1990.
3. *Металлы и сплавы. Справочник / Ред. Солнцев Ю.П.* СПб: Професионал, Мир и Семья, 2003. 1066 с.
4. *Davim J.P.* Machining Fundamentals and Recent Advances. Springer, 2008.
5. *Davim J.P.* Surface Integrity in Machining. Springer, 2010.
6. *Sipos K., Lopez M., Trucco M.* // Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2008. V. 28. № 1. P. 46.
7. *Завьялов А.С., Гольдштейн Л.Я.* // Ж. техн. физики. 1953. Вып. 5. С. 817.
8. *McIntire H.O., Manning E.K.* // Met. Prog. 1958. V. 74. № 5. P. 94.
9. *Савицкий К.В., Коган Ю.И.* // Трение и износ в машинах. 1962. Вып. 15. С. 211.
10. *Палатник Л.С., Любарский И.М., Бойко Б.Т.* // Физика металлов и металловедение. 1956. Т. 2. Вып. 2. С. 285.
11. Patent 5775187 (U.S). Method and Apparatus of Producing a Surface with Alternating Ridges and Depressions / Zoubkov N., Ovtchinnikov A. // N 8/545, 640. Appl. date 27.04.1994. Publ. date 07.07.1998.
12. Патент 2556897 (РФ). Способ поверхностного закалочного упрочнения режущо-деформирующим инструментом / Зубков Н.Н., Васильев С.Г., Попцов В.В. // № 2014101642/02. Заявл. 21.01.2014. Оpubл. 20.07.2015. Бюл. № 20.
13. Патент 2015202 (РФ). Способ упрочнения поверхности детали. / Зубков Н.Н., Овчинников А.И., Васильев С.Г. и др. // Изобретения. 1994. № 12.
14. *Десярева А.Г., Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н. и др.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 1. С. 120.
15. *Десярева А.Г., Симонов В.Н., Иванова А.Ю.* // Электрометаллургия. 2017. № 12. С. 31.

Surface Structure of Steel U8 after Processing by Deforming Cutting

O. M. Zhigalina^{1, 2, *}, A. G. Degtyareva^{2, **}, D. N. Khmelenin¹, V. N. Simonov²

¹*Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia*

²*Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005 Russia*

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

***e-mail: dega_70@mail.ru*

The structure of steel U8 after high-speed deformation cutting has been investigated. The phase composition and structural features of the hardened surface layer consisting of areas (so-called ribs) tightly adjacent to each other are established. Optical and electron microscopy methods have revealed the following structural features in the near-edge zone of the rib: nonequilibrium ferrite and coarse-grained martensite with crystal sizes of about 100 nm, parquet martensite-like structures with plate widths of tens of nanometers and cementite crystals of various sizes from 10 to 100 nm. Such an inhomogeneous structural state arises in the area of the rib adjacent to the cutter during the deformation cutting. The structure of the opposite zone of the rib is different and consists of equiaxed ferrite grains of ~500 nm in size with fine precipitates (presumably carbides) in the grain boundaries of 10–20 nm in size.

Keywords: deformation cutting, electron microscopy, phase composition, ferrite, martensite-like structure, nanocementite, microhardness.

УДК 669.15-194:539.538

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ АУСТЕНИТНОЙ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ, ИНИЦИИРОВАННЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕМ И ОКСИДИРОВАНИЕМ

© 2020 г. Л. Г. Коршунов^а, *, Н. Л. Черненко^а, **

^аИнститут физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: korshunov@imp.uran.ru,

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

Поступила в редакцию 17.10.2019 г.

После доработки 26.12.2019 г.

Принята к публикации 28.12.2019 г.

Методами металлографического, электронно-микроскопического и рентгеновского анализа исследовано влияние предварительной пластической деформации в зоне фрикционного контакта на структурные превращения и сопротивление изнашиванию аустенитной нержавеющей стали 12Х18Н9Т, подвергнутой далее оксидированию в воздушной среде при температурах 300–800°C в течение 1 ч. Интенсивная деформация, происходящая в условиях сухого трения скольжения, создает в поверхностном слое толщиной ~10 мкм нанокристаллическую двухфазную структуру $\gamma + \alpha'$, микротвердость 5.2 ГПа. Последующее оксидирование при 300–500°C вызывает дополнительный рост микротвердости деформированного поверхностного слоя стали до уровня 7.0 ГПа. Это обусловлено активным насыщением аустенита и α' -мартенсита деформации атомами кислорода, ускоренно диффундирующими вглубь металла по границам зерен. Концентрация кислорода в поверхностном слое и продуктах изнашивания стали достигает 8.5 мас. %. Атомы растворенного кислорода эффективно закрепляют дислокации в γ - и α' -фазах, увеличивая прочность и износостойкость поверхности стали 12Х18Н9Т. Оксидирование при 550–800°C приводит к образованию в стали значительного количества наночастиц оксида Fe_3O_4 (магнетита), повышающих сопротивление термическому разупрочнению и износостойкость стали.

Ключевые слова: поверхностный слой, нержавеющая аустенитная сталь, наноструктурирование трением, оксидирование, трибологические свойства.

DOI: 10.31857/S1028096020060102

ВВЕДЕНИЕ

Важным результатом механического взаимодействия металлических поверхностей является формирование нанокристаллических структур. Под воздействием трения скольжения в поверхностном слое металлических материалов происходят экстремальные пластические деформации, причиной которых является напряженное состояние, возникающее в локальных участках фрикционного контакта. Металл здесь подвергается одновременному воздействию высоких сдвиговых и сжимающих напряжений, которые препятствуют образованию и развитию микротрещин в деформированном материале [1, 2]. Количественная оценка контактных напряжений, выполненная с использованием наковален Бриджмена (сдвиг под высоким давлением) показала, что уровень сжимающих напряжений (давлений) в зоне трения соответствует величине микротвердости по-

верхностей трения металлов. Это создает условия для развития в пограничном слое трущихся тел толщиной до 10 мкм ротационного механизма пластичности (развороты фрагментов на большие углы, двойникование), который позволяет без разрушения достигать в поверхностных слоях металлических материалов чрезвычайно больших величин пластической деформации. В деформированных трением слоях создается нанокристаллическая структура, которая обладает необычным комплексом физико-механических, специальных и других свойств. Такая нанокристаллическая структура трения подобна нанокристаллической структуре, возникающей в металлических материалах в условиях деформации в наковальнях Бриджмена [3]. Однако рассматриваемая структура часто характеризуется большей неоднородностью – размер ее элементов (нанозерен) меняется от нескольких до сотен наномет-

ров. Размерная неоднородность нанокристаллов, ее сохранение в процессе трения указывает на активное развитие в структуре аккомодационных процессов, препятствующих нарушению сплошности материала и формированию частиц изнашивания. Нанокристаллическая структура трения характеризуется чрезвычайно высоким уровнем дефектности — большой протяженностью границ, экстремальной плотностью дислокаций, дисклинаций, точечных дефектов — вакансий и внедренных атомов [3, 4]. Плотность дислокаций, определенная рентгеновским методом по физическому уширению дифракционных линий, составляет $1-5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Высокая дефектность является причиной диффузионной активности, которая реализуется преимущественно по границам, субграницам, дислокационным трубкам [4]. В результате ускоренной диффузии элементов вглубь деформированного металла в микрообъемах нанокристаллической структуры трения могут возникать неравновесные, пересыщенные по составу структуры, обладающие необычными свойствами и представляющие существенный материаловедческий интерес [5–12]. Важное научное и практическое значение представляет комплексное исследование оксидирования нанокристаллической структуры трения стали 12X18H9T, широко применяемой в технике и медицине, анализ структуры, микротвердости и трибологических свойств (коэффициента трения, износостойкости). Оксидирование как метод химико-термической обработки имеет важные преимущества: он не требует применения экологически вредных и опасных рабочих сред и может осуществляться на воздухе; не нуждается в дорогостоящем оборудовании; не связан с дополнительными затратами энергии, времени; уменьшает нежелательные объемные эффекты (коробление); может применяться как дополнительная часть используемых технологий термической и химико-термических обработок самых разнообразных металлических материалов. Однако, несмотря на столь важные преимущества, оксидирование нанокристаллической структуры трения не получило заметного применения в технике, что во многом объясняется отсутствием необходимой информации. В предлагаемой работе надеемся отчасти восполнить этот недостаток.

МЕТОДИКА

Материалом исследования служила промышленная сталь 12X18H9T (0.10 мас. % C; 0.93 Mn; 18.66 Cr; 9.10 Ni; 0.52 Si; 0.62 Ti; 0.17 Mo; 0.05 P; 0.02 S) в виде листа толщиной 3 мм, закаленной в воде от 1120°C. Размеры образцов составляли $7 \times 7 \times 3$ мм, микротвердость поверхности 1.8 ГПа. Рабочие поверхности образцов (7×7 мм) шлифовали механически на абразивных корундовых

шкурках до получения шероховатости восьмого класса ($R_a = 0.5$ мкм). Образцы подвергали фрикционному деформированию в режиме однократного сканирования их рабочей поверхности скользящим цилиндрическим индентором из кубического нитрида бора с микротвердостью 90 ГПа, диаметром 7 мм и длиной 5 мм. Фрикционное деформирование образцов выполняли без смазки на воздухе при комнатной температуре. Длина рабочего хода индентора составляла 8 мм, нормальная нагрузка 98 Н, средняя скорость скольжения 0.014 м/с, поперечное смещение образца за один двойной ход индентора (цикл нагружения) 0.12 мм, общее число циклов нагружения 100. Вследствие малой скорости скольжения фрикционный нагрев образцов практически отсутствовал. Фрикционную обработку, как и их последующие трибологические испытания, выполняли на лабораторной установке по схеме “плоский образец (индентор)—пластина” при комнатной температуре на воздухе без смазки. Подробно методика испытаний приведена в [7]. Оксидирование образцов осуществляли в воздушной среде в условиях нагрева до температур 300–800°C в течение 1 ч с последующим охлаждением на воздухе.

Структуру сплава исследовали методами металлографического и электронно-микроскопического (просвечивающая и растровая микроскопия) анализа. Рентгеновское исследование проводили на дифрактометре ДРОН-0.5 с использованием FeK_α -излучения по методике [13]. Микротвердость образцов измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0.2 Н и определяли как среднее арифметическое десяти параллельных измерений. Электронно-микроскопическое исследование выполняли с помощью микроскопов JEM-200СХ и Quanta 200. Фольги готовили посредством одностороннего и двухстороннего электролитического полирования заготовок толщиной 7 мкм, полученных путем электроискровой резки и тонкого механического шлифования, в струе хлорно-уксусного (1 : 10) электролита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что хромоникелевые аустенитные стали проявляют фазовую нестабильность при деформации и нагреве [14, 15]. В зависимости от условий деформирования в данных материалах возможно образование α' - и ϵ -мартенсита. При температурах 500–850°C в рассматриваемых сталях происходят процессы старения α -мартенсита и аустенита, связанные с выделением дисперсных частиц карбидной фазы типа Me_{23}C_6 (Me — металл) [15]. За счет высокого уровня легированности и фазовой метастабильности может быть существенно улучшен комплекс физико-механических и трибологических свойств стали 12X18H9T, в частности, при использовании комбинирован-

ной обработки, включающей наноструктурирующую деформацию поверхностного слоя материала и последующее низкотемпературное оксидирование.

Из рис. 1а видно, что в полностью аустенитной структуре закаленной стали 12Х18Н9Т присутствуют двойники отжига после закалки от 1120°С и дислокации. Отсутствие расщепленных дислокаций и дефектов упаковки указывает на то, что энергия дефекта упаковки исследуемой стали заметно превышает 10 мДж/м² [16]. Фрикционное воздействие приводит к формированию в поверхностном слое образца толщиной около 10 мкм двухфазной нанокристаллической структуры из кристаллов аустенита и α' -мартенсита (рис. 1б, в). Размер кристаллов аустенитной матрицы и мартенсита 10–60 нм. Согласно рентгеновским данным (рис. 2а) трение инициирует образование в поверхностном слое стали толщиной до 5 мкм α' -мартенсита деформации, количество которого превышает 40 об. %. Рассматриваемому высокопрочному структурному состоянию стали соответствует микротвердость 5.2 ГПа и плотность дислокаций в аустените $\rho = 8 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (рис. 2).

Окисидирование при температурах 300–800°С в течение 1 ч существенно изменяет микротвердость деформированной трением стали 12Х18Н9Т. С повышением температуры оксидирования от 300 до 500°С происходит рост микротвердости стали от ~6.0 до 6.5–7.0 ГПа (рис. 2б). В интервале температур 600–800°С имеет место двукратное снижение микротвердости. Это указывает на активизацию термического разупрочнения стали по мере повышения температуры оксидирования. Максимальная микротвердость (6.0–6.5 ГПа) поверхности стали сохраняется до температур 600–650°С, что указывает на повышенную теплостойкость структуры, сформированной в поверхностном слое. Рост температуры оксидирования от 550 до 700°С существенно снижает количество α' -мартенсита и плотность дислокаций в аустените (рис. 2а, в). Это объясняется термической стабилизацией стали перед превращением $\gamma \rightarrow \alpha'$, протеканием превращения $\alpha' \rightarrow \gamma$ в процессе фрикционного деформирования и активизацией процессов термического разупрочнения (возврата) в аустените. Микротвердость стали в интервале температур 450–700°С сохраняется на уровне выше 5 ГПа (рис. 2).

Электронно-микроскопическое исследование показывает, что при температурах 300–500°С поверхностный слой стали 12Х18Н9Т сохраняет нанокристаллическое двухфазное строение. Нагрев до 550–700°С существенно изменяет фазовый состав поверхностного слоя. Кроме аустенита и α' -мартенсита в структуре стали фиксируется дисперсная оксидная фаза – Fe₃O₄ (рис. 3). Размеры частиц оксидов, кристаллов аустенита и мартен-

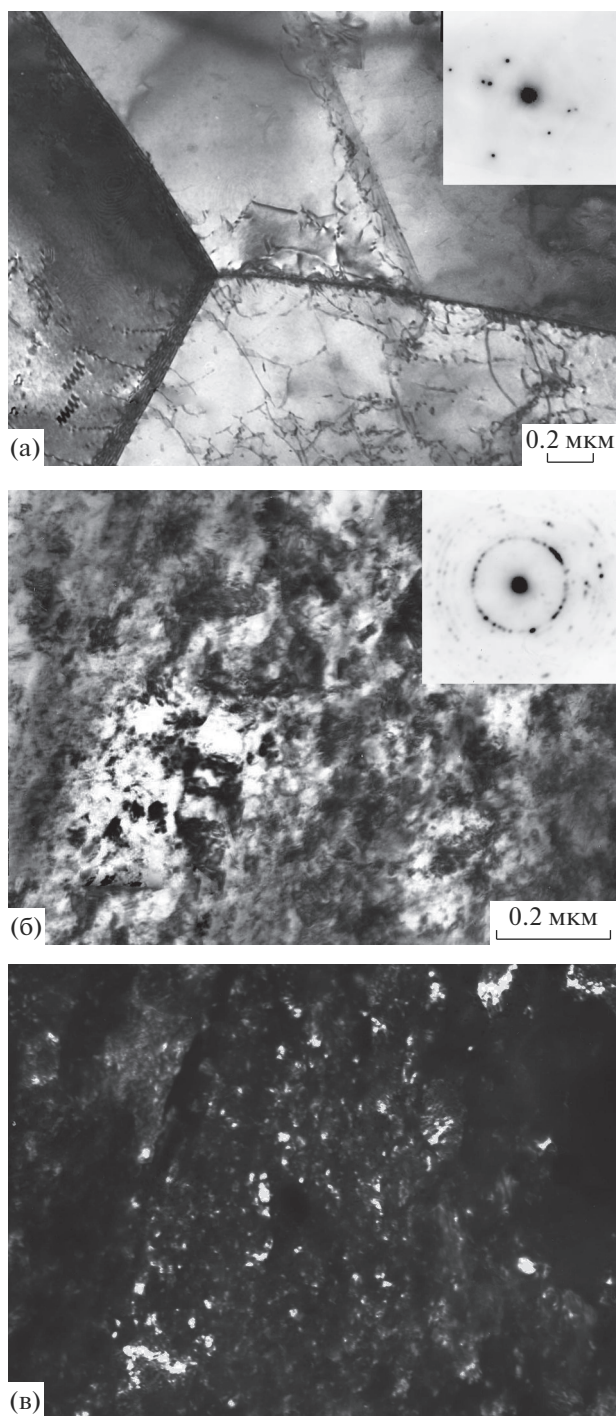


Рис. 1. Светлопольные (а, б) и темнопольное (рефлексы $111_{\gamma} + 110_{\alpha}$) (в) изображения микроструктуры стали 12Х18Н9Т: а – после закалки от 1120°С; б, в – после закалки и фрикционной обработки. На вставках – картины, полученные в режиме электронной микродифракции.

сита находятся на уровне 50 нм. Присутствие в стали нанокристаллических частиц упрочняющей фазы – оксида Fe₃O₄ (магнетита) – обеспечивает

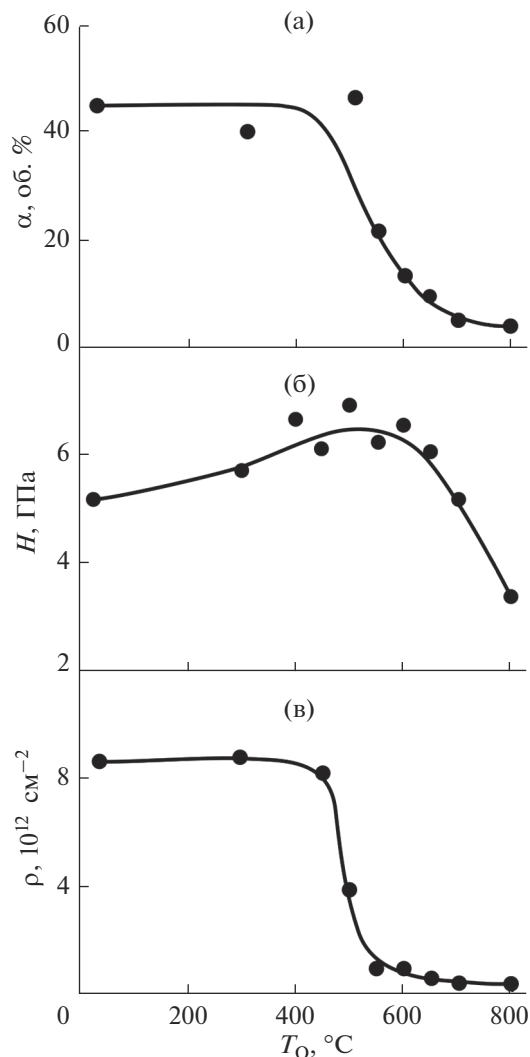


Рис. 2. Зависимость количества α' -мартенсита деформации (а), микротвердости H (б) и плотности дислокаций ρ (в) в аустените поверхностного слоя стали 12X18H9T от температуры оксидирования T_0 .

повышенную микротвердость стали 12X18H9T после оксидирования при 550–700°C, несмотря на то, что в стали активно протекают процессы термического разупрочнения аустенита, и велика его стабильность по отношению к мартенситному превращению $\gamma \rightarrow \alpha'$ (рис. 2а, в).

С повышением температуры до 800°C в поверхностном слое стали образуются структуры, содержащие нанокристаллы оксида Fe_3O_4 размером ~30 нм и относительно крупные (до 200 нм) рекристаллизованные аустенитные зерна, практически свободные от дислокаций (рис. 4а, б). Оксид Fe_3O_4 характеризуется повышенной твердостью 5.5–6.5 по шкале Мооса [17], твердостью $HV = 700\text{--}900 \text{ кг/мм}^2$ по Виккерсу [18]. Магнетит обладает повышенной термической устойчиво-

стью и сохраняет нанокристаллическое строение до температур оксидирования 700–800°C (рис. 4).

Результаты исследования влияния структурного состояния стали 12X18H9T, подвергнутой деформированию цилиндрическим индентором и оксидированию, на интенсивность изнашивания рассматриваемого материала в условиях сухого трения скольжения в паре со сталью 40X13 приведены на рис. 5. Видно, что трение мало изменяет интенсивность изнашивания закаленной стали, хотя микротвердость поверхности стали в результате наноструктурирования возрастает от 1.8 до 5.2 ГПа. Последующее оксидирование при 400–800°C приводит к значительному снижению (в 2.3–13.0 раз) интенсивности изнашивания стали, минимальные значения которой достигаются после оксидирования при 600 и 800°C, когда структура стали нанокристаллическая, трехфазная ($\gamma + \alpha' + \text{оксид Fe}_3\text{O}_4$).

Коэффициент трения (f) пары сталей 12X18H9T–40X13 имеет повышенное значение ($f = 0.50\text{--}0.75$) и слабо зависит от структурного состояния стали 12X18H9T. Рис. 6, 7 иллюстрируют результаты исследования поверхности и продуктов изнашивания стали 12X18H9T методом растровой электронной микроскопии. Микрорельеф поверхности изнашивания стали, предварительно деформированной индентором, довольно грубый, свидетельствующий об активном развитии адгезионного взаимодействия и деформационных процессов в зоне фрикционного контакта сталей 12X18H9T–40X13. Толщина образующихся частиц деформированных пластинок (чешуек) несколько микрометров, их диаметр 10–30 мкм (рис. 6б). Микрорентгеноспектральный анализ (рис. 6в) выявил в продуктах изнашивания стали 12X18H9T повышенное (4.07 мас. %) содержание кислорода, что свидетельствует о диффузионном насыщении поверхностного слоя стали кислородом из воздуха в процессе деформирования индентором (явление фрикционного окисления металлической поверхности). Приведенные на рис. 6 результаты указывают на смешанный адгезионно-окислительный характер (механизм) изнашивания стали 12X18H9T, подвергнутой предварительной фрикционной обработке. Последующее оксидирование при 400°C не приводит к изменению механизма изнашивания стали, но наблюдается существенное уменьшение размера частиц изнашивания (рис. 7б), что свидетельствует о снижении интенсивности адгезионного взаимодействия пары трения сталей 12X18H9T–40X13. В условиях оксидирования при 400°C процесс насыщения деформированной стали кислородом происходит весьма интенсивно. Содержание кислорода в продуктах изнашивания оксидированной стали в два раза превышает значения, полученные в продуктах изнашивания стали, деформированной трением (8.49 против 4.07 мас. %) (рис. 6в и 7в). Аналогичный результат

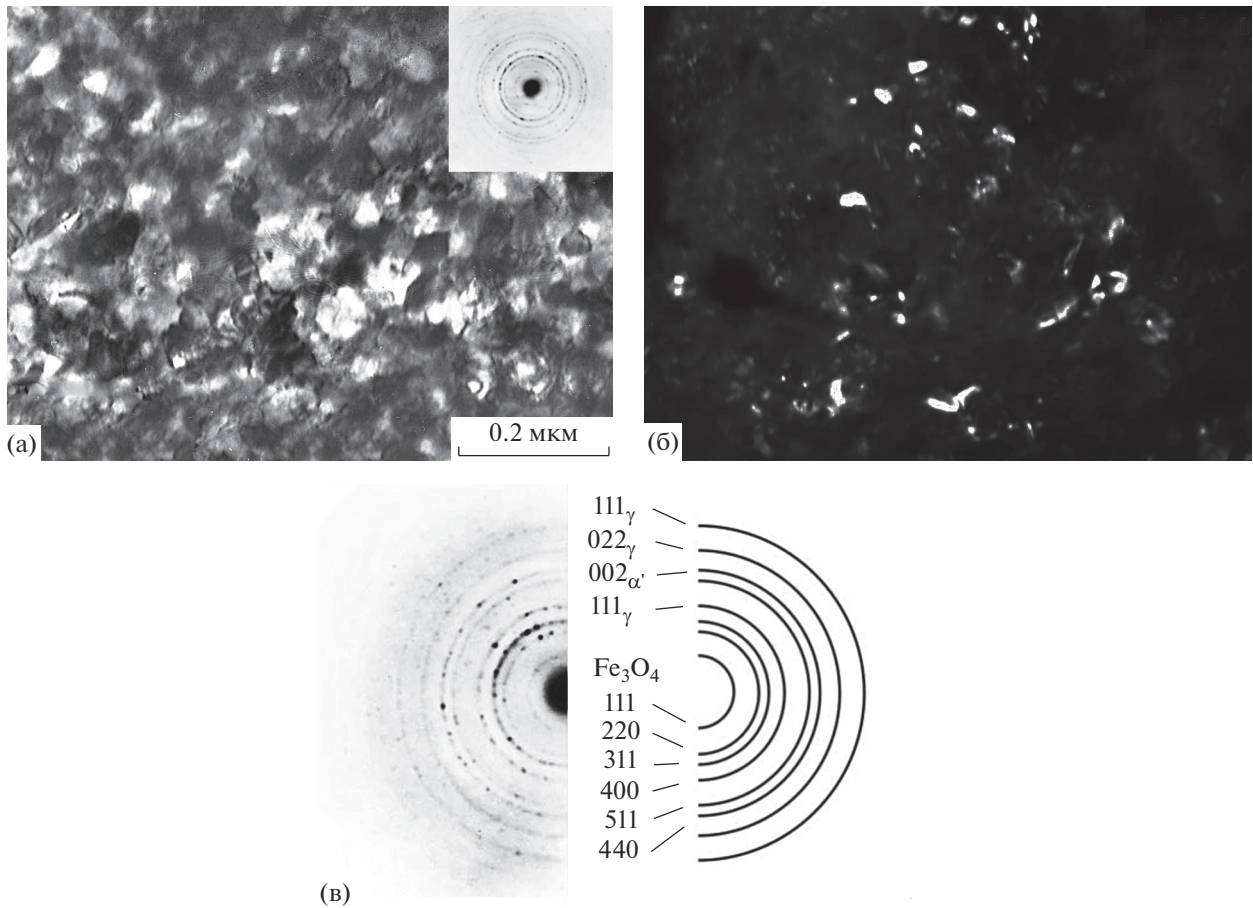


Рис. 3. Микроструктура стали 12Х18Н9Т после деформации трением и оксидирования при 550°С: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение (рефлексы 111_{γ} + 110_{α} и $111_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ соответственно); в – схема расшифровки дифракционной картины на вставке рис. 3а.

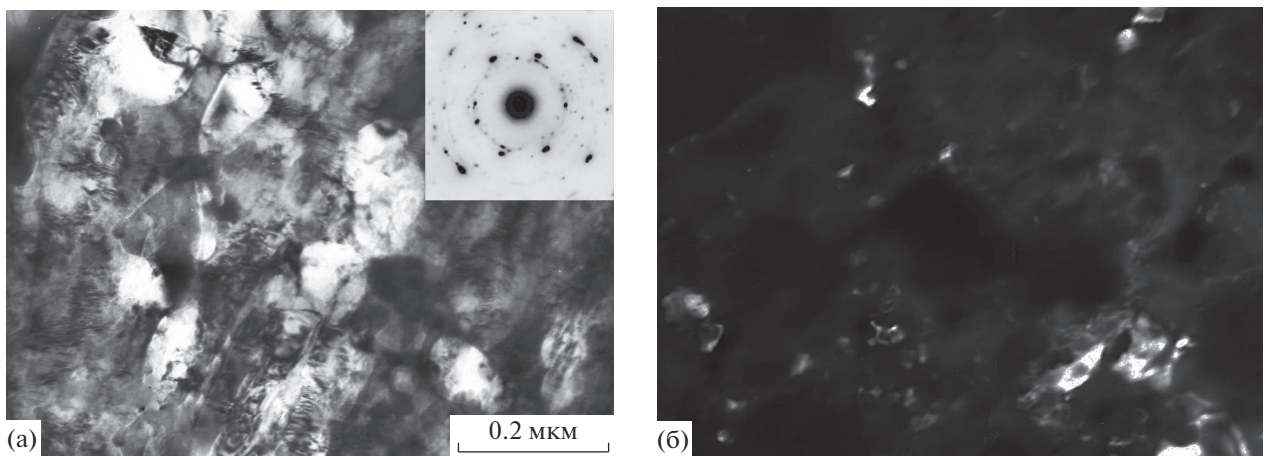


Рис. 4. Микроструктура стали 12Х18Н9Т после деформации трением и оксидирования при 800°С; а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение, рефлекс $111_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$.

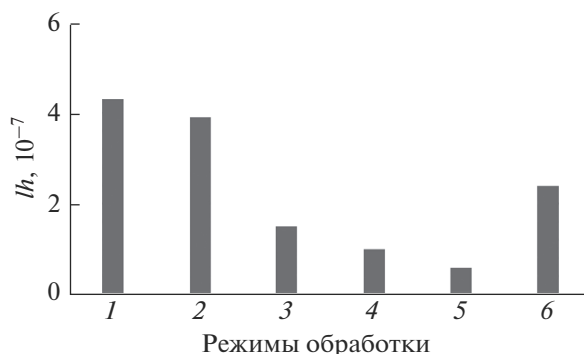


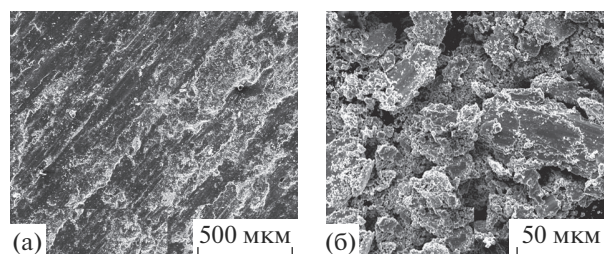
Рис. 5. Диаграмма, отображающая значение интенсивности изнашивания стали 12X18H9Т при выбранных режимах обработки: закалка от 1120°С в воде (1); фрикционное деформирование (2); фрикционное деформирование + оксидирование при 400 (3), 500 (4), 600 (5), 800°С (6).

был получен при химическом анализе поверхностей изнашивания рассматриваемых материалов.

Анализ результатов (рис. 2–7) показывает, что повышенная износостойкость стали 12X18H9, подвергнутой деформации и оксидированию при 400°С и имеющей двухфазную нанокристаллическую аустенитно-мартенситную структуру, обусловлена присутствием в ней большого количества растворенного кислорода. Это усиливает прочность и износостойкость деформированной трением и оксидированной при 400°С стали. Оксидирование при температурах 550–800°С, приводящее к появлению в структуре стали большого количества твердых наночастиц оксида Fe_3O_4 , позволяет раздвинуть интервал повышенных значений микротвердости в область более высоких температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экстремальная пластическая деформация, возникающая в условиях трения скольжения, создает в поверхностном слое толщиной до 10 мкм аустенитной стали 12X18H9Т двухфазную ($\gamma + \alpha'$, ~50 об. %) нанокристаллическую структуру. Размер кристаллов 10–60 нм, твердость 5.2 ГПа. Последующее оксидирование при 300–500°С в течение 1 ч приводит к росту микротвердости деформированного трением поверхностного слоя исследуемой стали до уровня 7.0 ГПа. Это объясняется ускоренным насыщением аустенита и мартенсита атомами кислорода, активно диффундирующими по границам γ - и α' -нанокристаллов. Экспериментально обнаружено, что концентрация кислорода в поверхностном слое и в продуктах изнашивания стали достигает 8.5 мас. %. Атомы кислорода усиливают примесное закрепление многочисленных дефектов в стали, повышая ее прочность и износостойкость. Оксидирование при



(в)

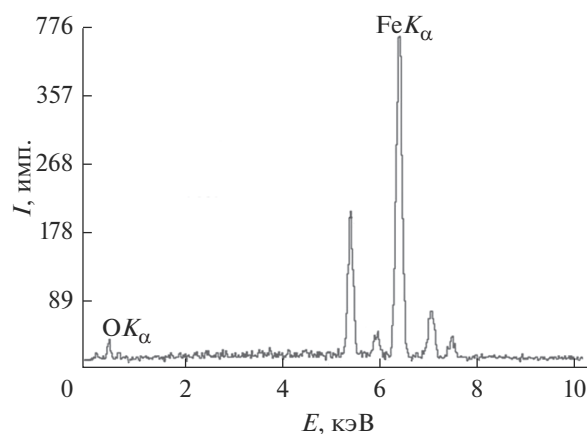


Рис. 6. Сталь 12X18H9Т, подвергнутая деформации трением: вид поверхности (а) и продуктов изнашивания (б), рентгеновский спектр продуктов изнашивания (в).

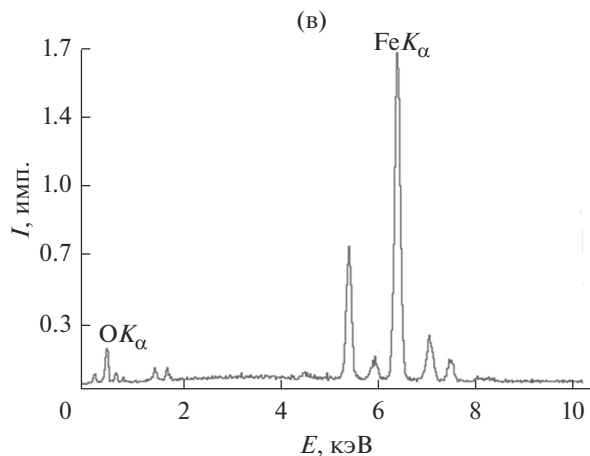
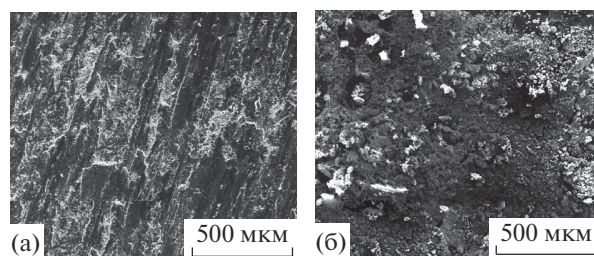


Рис. 7. Сталь 12X18H9Т, подвергнутая деформации трением и оксидированию при 400°С: вид поверхности (а) и продуктов изнашивания (б), рентгеновский спектр продуктов изнашивания (в).

температурах 550–700°C создает в структуре стали высокую концентрацию твердых наночастиц оксида Fe₃O₄ (магнетита). Эта дисперсная фаза увеличивает сопротивление термическому разрушению деформированной стали, а также значительно (до 13 раз) увеличивает сопротивление стали адгезионно-окислительному изнашиванию при сухом трении скольжения. Структурное состояние, создаваемое в стали 12X18H9T сильной пластической деформацией и оксидированием, не оказывает заметного влияния на коэффициент трения стали 12X18H9T, который относительно велик: 0.50–0.75.

БЛАГОДАРНОСТИ

Электронно-микроскопическое исследование проведено в отделе электронной микроскопии ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Структура” № АААА-А18-118020190116-6 и Комплексной программы УрО РАН № 18-10-2-39.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршунов Л.Г., Макаров А.В., Черненко Н.Л. // Развитие идей академика В.Д. Садовского. Сб. трудов. Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2008. С. 218.
2. Коршунов Л.Г., Шабашов В.А., Черненко Н.Л., Пиллюгин В.П. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2008. № 12. С. 24.
3. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
4. Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. М.: Металлургия, 1987. 214 с.
5. Shafiei M., Alpas A.T. // Metal. Mater. Trans. A. 2007. V. 38. Iss. 7. P. 1621.
6. Metin E., Inal O.T. // Metal. Mater. Trans. A. 1989. V. 20. № 9. P. 1819.
7. Коршунов Л.Г., Пушин В.Г., Черненко Н.Л. // Физика металлов и металловедение. 2012. Т. 113. № 6. С. 664.
8. Коршунов Л.Г., Черненко Н.Л. // Физика металлов и металловедение. 2013. Т. 114. № 9. С. 859. <https://doi.org/10.7868/S0015323013070061>
9. Коршунов Л.Г., Черненко Н.Л. // Физика металлов и металловедение. 2014. Т. 115. № 10. С. 1090. <https://doi.org/10.7868/S001532301410009X>
10. Коршунов Л.Г., Черненко Н.Л. // Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116. № 5. С. 541. <https://doi.org/10.7868/S0015323015050095>
11. Коршунов Л.Г., Черненко Н.Л., Бродова И.Г., Ширинкина И.Г. // Физика металлов и металловедение. 2017. Т. 118. № 11. С. 1175. <https://doi.org/10.17804/2410-9908.2017.3.006-014>
12. Белкин П.Н., Борисов А.М., Кусманов С.А. // Поверхность, рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 5. С. 54. <https://doi.org/10.7868/S020735281605005X>
13. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Изд. физ.-мат. лит., 1961. 863 с.
14. Химушин Ф.Ф. Нержавеющие стали. М.: Металлургия, 1967. 798 с.
15. Сагарадзе В.В., Уваров А.И. Упрочнение и свойства аустенитных сталей. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 720 с.
16. Хериберг Р.В. Деформация и механика разрушения конструкционных материалов. М.: Металлургия, 1989. 576 с.
17. Справочник химика. Т. 5. М.: Химия, 1968. 974 с.
18. Боуден Ф.П., Тейбор Д. Трение и смазка твердых тел. М.: Машиностроение, 1968. 543 с.

The Structural Transformations and Tribological Effects in a Surface Layer of Austenitic Chrome-Nickel Steel Initiated by Nanostructuring and Oxidation

L. G. Korshunov¹, *, N. L. Chernenko¹, **

¹Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620990 Russia

*e-mail: korshunov@imp.uran.ru,

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

Metallography, electron microscopy, and X-ray diffraction have been used to study the effect of preliminary plastic deformation in the friction contact zone on the structural transformations and wear resistance of 12Kh19N9T austenitic stainless steel subjected to subsequent oxidation in air at temperatures of 300–800°C for 1 h. The severe deformation under dry sliding friction produces the two-phase ($\gamma + \alpha$) nanocrystalline structure in the ~10 μm thick surface layer of the steel. The microhardness is 5.2 GPa. Subsequent oxidation at 300–500°C causes an additional increase in the microhardness of the deformed surface layer of steel to the value of 7.0 GPa. This is due to the active saturation of the austenite and deformation-induced α' -martensite with the oxygen atoms, which rapidly diffuse deep into the metal along the grain boundaries. The oxygen concentration in the surface layer and steel wear products reaches 8.5 wt %. The atoms of the dissolved oxygen efficiently pin dislocations in the γ and α' phases, increasing the strength and wear resistance of the surface of the 12Kh19N9T steel. The oxidation at 550–800°C results in the formation of a large number of Fe₃O₄ (magnetite) nanoparticles, which increase the resistance of the steel to thermal softening and its wear resistance.

Keywords: surface layer, austenitic stainless steel, friction-induced nanostructuring, oxidation, tribological characteristics.

УДК 532.612.539.612

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА

© 2020 г. Е. Н. Козырев^а, В. К. Кумыков^б, А. С. Кушхабиев^б,
А. Р. Манукянц^а, Ю. Н. Касумов^а, В. А. Созаев^а, *

^аСеверо-Кавказский горно-металлургический институт
(Государственный технологический университет), Владикавказ, 362021 Россия

^бКабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова, Нальчик КБР, 360004 Россия

*e-mail: sozaeff@mail.ru

Поступила в редакцию 21.08.2019 г.

После доработки 23.09.2019 г.

Принята к публикации 23.09.2019 г.

Предлагается технология создания новых алмазно-металлических композиций для камнерезного алмазного инструмента, основанная на подборе новых металлических связок с использованием порошков “хвостов” (измельченной пробы карбида вольфрама и кобальта) Тырныаузского вольфрамомолибденового комбината и “черных отвалов” завода “Победит”, имеющих примерно такой же состав. Использование предлагаемой технологии существенно повышает эффективность алмазно-металлических композиций. Добавка в шихту порошков Тырныаузского вольфрамомолибденового комбината или их смеси с порошками “черных отвалов” завода “Победит” обеспечивает высокую твердость алмазно-металлических композиций и более высокую мелкопористость, повышая долговечность алмазного инструмента.

Ключевые слова: шихта, нанопорошок, алмазно-металлические композиции, углы смачивания, поверхностное натяжение.

DOI: 10.31857/S1028096020050076

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее распространенными методами изготовления алмазно-металлических композиций (АМК) является спекание вольфрамкобальтовых порошков с участием жидкой металлической фазы и дальнейшая пропитка. В этих процессах важное место занимают капиллярные явления, такие как смачивание и растекание металлических расплавов по поверхности твердых частиц, пропитка, адгезия расплавов к алмазу, карбидам, оксидам и т.д. [1].

Управление капиллярными явлениями достигается путем контролируемого введения в расплавы адгезионно-активных добавок, металлов с электронными дефектами в d - или f -слое, а также элементов, образующих с углеродом ковалентные соединения (Al, Si, В и др.). С помощью неметаллических добавок к связкам и к шихте (карбидов, боридов, нитридов, силицидов, оксидов и др.) можно также регулировать физико-химические свойства АМК, в том числе и режим “самозатачивания” инструмента, который существенно зависит от соответствия прочностных свойств обрабатываемого изделия и АМК. В ряде случаев для

этих целей в шихту АМК в качестве дополнительного компонента вводятся также порошки материалов, которые предполагается обрабатывать алмазным инструментом.

В настоящей работе путем подбора новых металлических связок предлагается технология создания новых АМК для камнерезного алмазного инструмента. Повышение эффективности предполагается осуществить двумя способами. Первый связан с добавлением материалов, близких по своим прочностным свойствам к камнерезному инструменту. Второй основан на использовании малых добавок вольфрам – кобальтовых нанопорошков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В первом случае шихта АМК состояла из порошков карбида вольфрама и кобальта, а в качестве добавок использовались измельченные в порошок пробы из “хвостов” Тырныаузского вольфрамомолибденового комбината (ТВМК) – измельченной пробы карбида вольфрама и кобальта – и имеющих примерно такой же состав

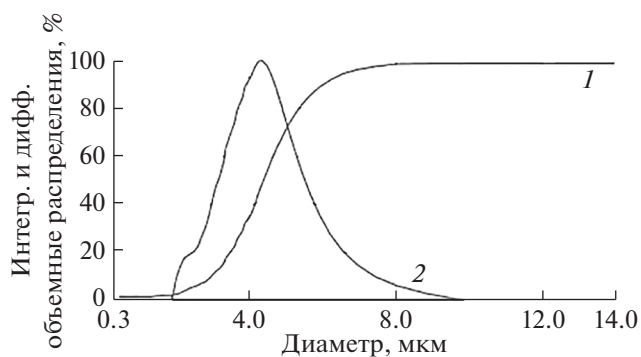


Рис. 1. Распределение по размерам частиц вольфрамкобальтового порошка, полученного в режиме центрифугирования на приборе Brookhaven XDC: 1 – интегральное распределение, 2 – дифференциальное распределение.

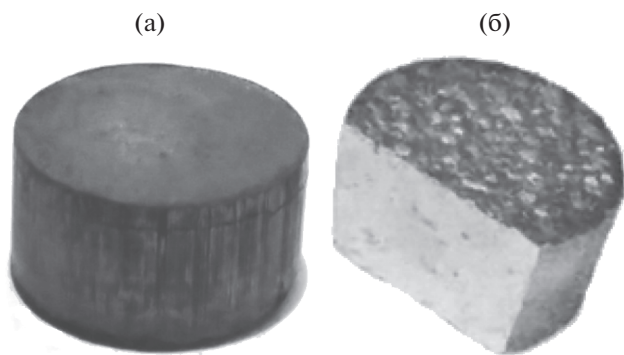


Рис. 2. Фотография спрессованной шихты: а – до пропитки медью, б – после пропитки медью.

“черных отвалов” завода “Победит”, смешанные в различных соотношениях. Распределение частиц по размерам изучалось в режиме центрифугирования на установке Brookhaven XDC (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из рис. 1 видно, что наибольшее число частиц имеет размер 4.38 мкм. Примерно такого же порядка размер порошков предприятия ТВМК и “Победит”. Для испытаний из шихты спрессовались таблетки диаметром 15 мм и толщиной 5–7 мм, давление прессования составляло 200–300 МПа. Таблетки пропитывались в атмосфере водорода медью и сплавом состава: Cu – 80 мас. %, Sn – 20 мас. %. Углы смачивания расплавами материала шихты АМК изучались методом большой капли [2–4], параллельно изучалась микроструктура и твердость металлических связей и безалмазный слой АМК.

Добавки в шихту порошков из “хвостов” ТВМК или смеси с порошками “черных отвалов” завода “Победит” в сочетании с этими связками обеспечивают высокую твердость АМК (40 НРС) и большую мелкопористость, повышая долговечность алмазного инструмента. На процессы жидкофазного спекания и пропитки существенное влияние оказывают явления смачивания и растекания, капиллярное впитывание, которые могут регулироваться добавками нанопорошков, например, WC–Co.

Образцы для исследования изготавливали из порошковых металлов методом прессования. При этом использовалась шихта на железокобальтовой основе. В шихту добавляли железо, медь, никель и нанопорошок WC–Co. Окончательный состав шихты определялся как WC–Co – 31 мас. %, Fe – 30 мас. %, Cu – 30 мас. %, Ni – 8 мас. %, нанопорошок WC–Co – 31 мас. % (размер частиц ≈ 500 нм).

Порошки чистых металлов и смеси, входящие в состав шихты, взвешивали на лабораторных электронных весах ЛВ 210-А с допустимой погрешностью 0.6 мг. Далее порошки смешивали в специальном контейнере с постепенным добавлением порошков металлов. Сначала смешивали металлы с большей плотностью, а затем добавляли с меньшей плотностью. Далее смесь металлических порошков помещали в обезжиренную пресс-форму высотой 30 мм и внутренним диаметром отверстия для прессования 10 мм. Затем пресс-форма с порошком помещалась в гидравлический пресс Sirio P400 для формирования образцов в виде таблеток.

Спрессованный порошок выдерживался под давлением 10^7 Па в течение пяти минут, после чего готовые таблетки помещались в вакуумную печь и пропитывались чистой медью. Изучение углов смачивания θ в интервале температур от 1083 до 1200°C показало, что с увеличением температуры угол θ уменьшается. Пропитка осуществлялась также сплавом Cu – 80 мас. % + Sn – 20 мас. %. В этом случае углы смачивания были меньше.

Следует отметить, что в последнее время данные по поверхностному натяжению (ПН) меди уточнены как в твердом, так и в жидком состояниях [5–8]. Измеренные методом нулевой ползучести [9–12] значения ПН меди σ составляют 1520 ± 14 мДж/м² при температуре 1253 К, в жидком состоянии ПН меди – 1290 мДж/м². Эти данные позволяют оценить адгезионные характеристики в композициях. Фотографии образцов спрессованной шихты представлены на рис. 2.

Для изучения морфологии поверхности образцов и глубины пропитки изготавливался продольный шлиф, часть которого обрабатывалась уксусной кислотой, который помещали в высо-

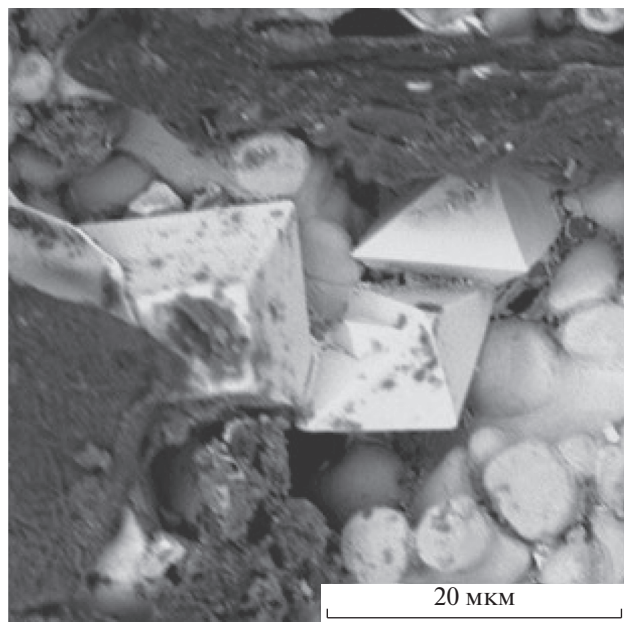


Рис. 3. РЭМ-изображение интерметаллических соединений Co_7W_6 и Fe_7W_6 . Увеличение $\times 6300$.

ковакуумную камеру растрового электронного микроскопа Phenom G2 Pure. При этом выявлялась зернистая структура. Как было показано, с тыльной стороны образца обнаруживаются интерметаллические соединения (рис. 3). Малые добавки нанопорошков позволяют регулировать капиллярное впитывание. Теоретический анализ этой проблемы позволил уточнить зависимость скорости капиллярного впитывания от размера капилляра [13].

Рентгенофазовый анализ, выполненный на установке D2-PHASER с длиной волны $1,54060 \text{ \AA}$, показал (рис. 4) наличие фаз Co_7W_6 и Fe_7W_6 с ромбоэдрической структурой $R-3m$.

Периоды решеток для фазы Co_7W_6 составляют: $a = 4,723 \text{ \AA}$, $c = 25,480 \text{ \AA}$ и для фазы Fe_7W_6 – $a = 4,757 \text{ \AA}$, $c = 25,840 \text{ \AA}$. Остальные данные рентгенофазового анализа приведены в табл. 1.

Для изготовления алмазного инструмента в шихту добавляли 25% природных металлизированных алмазов, подвергнутых импульсно-плазменной металлизации. Твердость с алмазосодержащей стороны по шкале HRV составила 46 единиц.

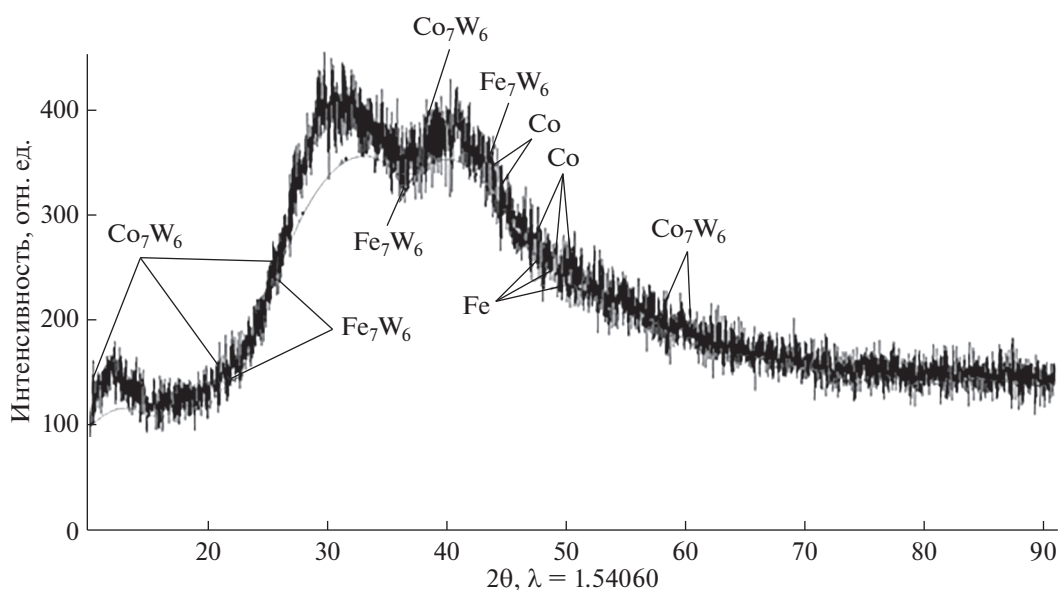


Рис. 4. Дифрактограмма алмазно-металлической композиции.

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа шихты

Формула	I/I_c^*	Система	Группа	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	z
Co_7W_6	9.92	Ромбоэдрическая	$R-3m$ (166)	4.7230	25.4800	3
Co	3.46	Гексагональная	$P63mc$ (186)	8.2880	10.5420	46
Fe	2.54	Тетрагональная	$P42/mnm$ (136)	8.4283	4.3911	28
Fe_7W_6	6.83	Ромбоэдрическая	$R-3m$ (166)	4.7570	25.8400	3
Co	2.29	Тетрагональная	$P42/mnm$ (136)	8.4244	4.4557	28

* Примечание: I/I_c – нормированная интенсивность рентгеновского излучения, z – координационное число.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлена новая технология, существенно повышающая эффективность алмазно-металлических композиций. Технология основана на введении малых добавок нанопорошков карбида вольфрама и кобальта в алмазно-металлические композиции, что обеспечивает высокую твердость алмазно-металлических композиций, более высокую мелкопористость, что в свою очередь, позволяют регулировать капиллярное впитывание. Долговечность алмазного инструмента при этом повышается.

Как показал рентгенофазовый анализ, введение добавок нанопорошков приводит к образованию фаз Co_7W_6 и Fe_7W_6 с ромбоэдрической структурой $R\text{-}3m$ (1). Периоды решеток для фазы Co_7W_6 составляют: $a = 4.723 \text{ \AA}$, $c = 25.480 \text{ \AA}$ и для фазы Fe_7W_6 : $a = 4.757 \text{ \AA}$, $c = 25.840 \text{ \AA}$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения соглашения № 14.577.21.0196 от 27 октября 2015 г. Уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57715X0196.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поверхностные свойства расплавов твердых тел и их использование в материаловедении. / Под ред. Найдича Ю.В., Киев: Наукова думка, 1991. 280 с.
2. Созаев В.А., Сергеев И.Н., Кумыков В.К., Манукянц А.Р. // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 7. С. 891.
3. Елекоева К.М., Касумов Ю.Н., Кутуев Р.А., Манукянц А.Р., Понежев М.А., Созаев В.А., Хасцаев Б.Д. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 10. С. 48.
4. Камболов Д.А., Кашежев А.З., Кутуев Р.А., Манукянц А.Р., Понежев М.А., Созаев В.А., Шерметов А.Х. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 12. С. 92.
5. Сергеев И.Н., Кумыков В.К., Созаев В.А., Гедгагова М.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 3. С. 386.
6. Гедгагова М.В., Гукетлов Х.М., Кумыков В.К., Манукянц А.Р., Сергеев И.Н., Созаев В.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 5. С. 631.
7. Сергеев И.Н., Кумыков В.К., Созаев В.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 3. С. 319.
8. Сергеев И.Н., Кумыков В.К., Созаев В.А., Шебзухова М.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 10. С. 1464.
9. Kumikov V.K. // Materials Science and Engineering. 1983. V. 60. № 3. P. L23.
10. Kutykov, V.K., Guketlov, H.M. // Zavodskaya Lab. Diagnostika Mat. 2004. V. 70. № 6. P. 35.
11. Digilov R.M., Zadumkin S. N., Kutykov V.K., Khokonov Kh.B. // Phys. Metals Metallogr. 1976. V. 41. № 5. P. 68.
12. Kutykov V.K., Guketlov Kh.M. // Phys. Metals Metallogr. 1983. V. 56. № 2. P.185.
13. Lesev V.N., Sozaev V.A. // J. Heat Mass Transfer. 2016. V. 13. № 2. P. 183.

The Development of Diamond-Metal Compositions with the Purpose of Efficiency Improvement of the Diamond Tool

E. N. Kozyrev¹, V. K. Kumykov², A. S. Kushhabiev², A. R. Manukyants¹, Y. N. Kasumov¹, V. A. Sozaev^{1,*}

¹North Caucasus Mining and Metallurgical Institute (State Technological University), Vladikavkaz, 362021 Russia

²Kabardino-Balkar State University, Nalchik KBR, 360004 Russia

*e-mail: sozaeff@mail.ru

The creation technology of new diamond-metal compositions for stone-cutting diamond tool, based on selection of new metallic sheaves with use of powders of “tails” of “Tyrnyauz Tungsten-molibdenum Concern” – crushed the trials of tungsten carbide and Co and “black mouldboards” of plant “Pobedit”, having much the same the composition is offered. Use proposed technology essentially increases the efficiency of diamond-metal compositions. Additive the charge TTMC powders or their mixtures with powders of black mouldboards of plant “Pobedit” provides higher fine porosity, increasing the durability of diamond tool.

Keywords: blend, nanopowder, diamond-metall compositions, angles of wetting, surface tension.

УДК 537.533.35:621.382

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОСТРОЕНИЯ ТЕРРИГЕННЫХ ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ НЕФТИ И ГАЗА МЕТОДАМИ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2020 г. В. А. Кузьмин*

Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, 119333 Россия

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

Поступила в редакцию 26.10.2019 г.

После доработки 27.12.2019 г.

Принята к публикации 28.12.2019 г.

Показаны результаты изучения терригенных пород-коллекторов в растровом электронном микроскопе (РЭМ). Исследования проведены на образцах керна из перспективных пластов для разработки нефти и газа на территории республики Калмыкии. Были изучены породы среднеюрских отложений одной из скважин Восточно-Бирюзакской площади. Исследования проводились в РЭМ NVision 40 (фирма Carl Zeiss). Применялись как стандартные методы исследования, так и интегральная катодолюминесценция, и компьютерный анализ РЭМ-изображений. Были получены микроструктурные параметры для “цифровой модели керна” и моделирования фильтрационных процессов.

Ключевые слова: растровый электронный микроскоп, катодолюминесценция, породы, микростроение, поровое пространство, нефтеотдача, нефтяные и газовые месторождения, цифровая модель керна.

DOI: 10.31857/S1028096020060114

ВВЕДЕНИЕ

Одной из причин актуальности изучения микростроения и порового пространства пород-коллекторов нефти и газа связана с тем, что при оценке запасов и выборе методов разработки применяют математическое моделирование. Эффективность математических моделей зависит от комплекса литологических, петрофизических, и гидродинамических исследований, а также детальных исследований керна, поднятого из скважины. Недостатки, связанные с моделированием пластовых моделей, в последние годы компенсируются математическим моделированием на основе “цифрового керна” [1–3]. В основе подхода к виртуальному керну, независимо от исследуемых процессов, лежит детальная характеристика микростроения емкостного пространства породы и моделирование физики процесса.

Целью настоящей работы являются исследования в РЭМ микроструктурных параметров терригенных пород для моделирования фильтрационных процессов. Для этого были исследованы образцы керна среднеюрских отложений ааленского–байосского ярусов (J_2a-b) отложений Калмыкии — региона который в настоящее время рассматривается как перспективный нефтегазовый регион.

МЕТОДИКА

Исследования проводили с помощью растрового электронного микроскопа NVision 40 (производство фирмы Carl Zeiss), который является универсальным автоэмиссионным растровым микроскопом высокого разрешения, использующим электронно-оптическую колонну GEMINI третьего поколения. Возможности микроскопа позволяют вести исследования с разрешением 1.1 нм. РЭМ оборудован рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA Energy (фирма Oxford Instruments) для анализа элементного состава.

Подготовка образцов пород заключалась в том, что из керна были приготовлены свежие сколы, поверхность которых изучали в РЭМ при разных увеличениях. Для устранения зарядки образцы напыляли металлом по стандартной методике [4, 5]. Кроме этого применяли методический прием, основанный на сопоставлении растровых изображений, полученных с помощью традиционного детектора вторичных электронов и детектора In Lenss, который расположен непосредственно в электромагнитной объективной линзе микроскопа и за счет своей конструкции, как показали исследования, имеет возможность выявлять органическое вещество [6, 7]. Также применяли полупроводниковый детектор обратно отраженных

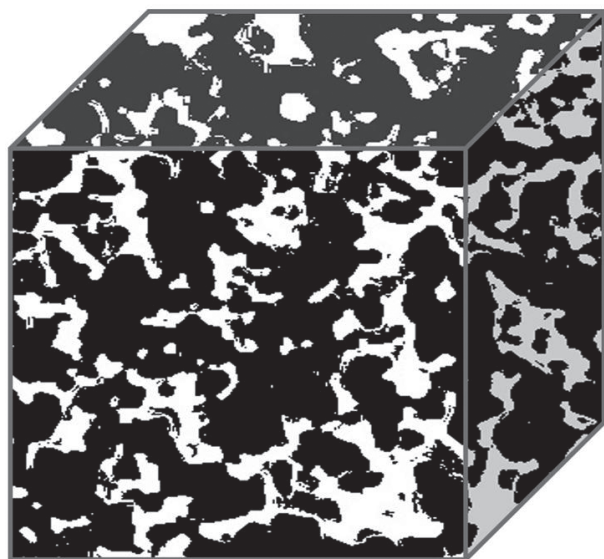


Рис. 1. Модель порового пространства в породе на основе катодолюминесценции.

электронов высоких энергий QBSD, который детектирует обратно рассеянные электроны с энергией 5–20 кэВ. С помощью этого детектора определяли химический (минеральный) контраст (Z -контраст) на сколах изучаемых пород. Опыт работы в этом режиме показал высокую эффективность при изучении литологического типа участков пород [8]. Образцы также исследовались в режиме интегральной катодолюминесценции для получения изображений порового пространства. Методика подробно описана в работе [9]. Вкратце суть методики исследования порового пространства заключается в следующем. Из керна приготавливаются шлифованные образцы пород, поровое пространство которых предварительно полностью насыщено люминесцирующим под электронным пучком органическим люминофором. Образцы исследуются в режиме катодолюминесценции. Получаемые при этом бинарные изображения сечений пустот на поверхности образца породы высвечиваются белыми участками на черном фоне и легко распознаются анализатором изображения для обсчета с помощью специальных программ [10, 11]. На рис. 1 показана модель порового пространства на основе катодолюминесценции в РЭМ. Метод позволяет анализировать структуру порового пространства на основе сеточного модельного представления, и определять усредненные размерные параметры ячейки пора–канал. В качестве основных размерных характеристик рассчитываются средний диаметр поры, усредненное количество каналов, выходящих из поры, их средний диаметр и другие микроструктурные параметры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения пород был отобран керн из среднеюрских отложений ааленского–байосского ярусов (J_2a-b) одной из скважин, в верхней части которой преобладают песчаники. Ниже песчаники сменяются глинисто-кремнистыми и карбонатно-глинисто-кремнистыми алевритистыми породами, в которых содержится органическое вещество в виде рассеянных включений или органическое вещество насыщает кремнисто-карбонатную матрицу. Из керна были приготовлены образцы и проведены литолого-петрографические исследования с использованием РЭМ, на основании которых в табл. 1 приведена их краткая литологическая характеристика. Также был проведен количественный анализ порового пространства в РЭМ методом катодолюминесценции для изучения геометрии и размеров поровых каналов. По катодолюминесцентным изображениям были рассчитаны микроструктурные параметры, влияющие на коэффициент извлечения углеводородов при разработке месторождения. К ним относятся размерные величины пор и поровых каналов: площадь сечений, периметр, эквивалентный диаметр, а также отношение среднего диаметра пор к среднему диаметру каналов $\alpha = (d_{\text{пор}}/d_{\text{кан}})$ и координационное число сеточной модели емкостного пространства $\beta_{\text{кч}} = N_{\text{кан}}/N_{\text{пор}}$, (т.е. усредненное количество каналов, приходящееся на одну пору) [12].

Ниже приведены примеры порометрического РЭМ – анализа пород этих литологических типов. Примеры даны для песчаника разнозернистого гравелитового с карбонатным цементом – образец № 22, аргиллита алевритистого слоистого – образец № 39 и для карбонатно-глинисто-кремнистой породы – образец № 49, которые были изучены более детально, так как в последние годы они привлекают все большее внимание из-за проблемой разработки коллекторов с их участием.

1. Песчаник разнозернистый гравелитовый с карбонатным цементом

Образец № 22. Интервал отбора 2962.68–2962.75 м, площадь Восточно-Бирюзакская (J_2a-b). На рис. 2 показана структура порового пространства в катодолюминесцентном режиме РЭМ, и в табл. 2 приведены параметры структуры порового пространства, рассчитанные методом анализа РЭМ-изображений.

2. Аргилит алевритистый слоистый

Образец № 39. Интервал отбора 2970.12–2970.22 м, площадь Восточно-Бирюзакская (J_2a-b). Поровое пространство образца № 39 в режиме катодолюминесценции представлено на рис. 3. Рас-

Таблица 1. Краткая литологическая характеристика образцов пород среднеюрских отложений (J_{2a-b}) Восточно-Бирюзакской площади, отобранных для микроструктурных исследований

№ пп	№ обр.	Интервал отбора керна	Краткая литологическая характеристика
1	№ 22	2962.68 – 2627.75	Песчаник разномерный гравелитовый с карбонатным цементом, пористый
2	№ 28	2965.76 – 2965.87	Песчаник разномерный, структура псаммитовая, обломочная часть 50–55% матрицы породы
3	№ 31	2966.62 – 2966.8	Песчаник разномерный с линзами карбонатно-глинистой породы, с алевро-песчаной примесью. Структура: псаммитовая, обломочная часть 40–50% матрицы породы
4	№ 33	2967.4 – 2967.62	Песчаник мелкозернистый алевроитовый. Структура: псаммитовая, обломочная часть 45–50% матрицы породы
5	№ 36	2968.57 – 2968.76	Песчаник мелкозернистый с карбонатно-кремнисто-глинистым цементом, обломочная часть составляет ~55–60% объема породы, структура обломочной части алевро-псаммитовая
6	№ 39	2970.12 – 2970.22	Глинисто-кремнистая алевроитовая слоистая порода
7	№ 43	2971.66 – 2971.88	Порода карбонатно-кремнисто-глинистая алевроитовая, микротекстура слоистая и неравномерного (послойного) распределения глинистого материала, структура пелитовая, мелкозернистая, алевроитовая
8	№ 46	2973.01 – 2973.15	Глинисто-кремнистая алевроитовая, биотурбированная битуминозная, микротекстура биотурбации, пятнистая, сложена преимущественно мелкозернистым кремнистым и микро-тонкошелушчатый (<0.01–0.02 мм) глинистым веществом, примесь пирокластического материала
9	№ 49	2976.14 – 2976.27	Карбонатно-глинисто-кремнистая алевроитовая с ОВ, микротекстура неоднородная подчеркнута неравномерным распределением карбонатно-кремнистой части породы и кремнистой, насыщенной ОВ, пятнистая, волнисто-слоистая, линзовидно-слоистая
10	№ 54	2977.59 – 2977.72	Порода глинисто-кремнистая слабо известковистая алевроитовая. Порода, сложена преимущественно микро-тонкозернистым кремнистым веществом с примесью глинистого материала и терригенных обломков, представленных кварцем, полевыми шпатами. Повсеместно в породе присутствуют рассеянные гелефицированные и углефицированные включения, преимущественно в мелкодробленном виде

Таблица 2. Структурные параметры порового пространства в образцах разных литологических типов, полученные компьютерным анализом электронно-микроскопических изображений

Тип породы	Песчаник разномерный гравелитовый с карбонатным цементом	Глинисто-кремнистая алевроитовая слоистая порода.	Порода карбонатно-глинисто-кремнистая
Структурные параметры порового пространства	Обр. № 22	Обр. № 39	Обр. № 49
Средняя площадь пор и каналов, мкм ²	121.48	17.34	6.08
Средний эквивалентный диаметр пор и каналов, мкм	12.44	4.7	2.79
Средний периметр пор и каналов, мкм	43.54	16.83	9.46
Координационное число, $N_{\text{кан}}/N_{\text{пор}}$	26.44	3.88	2.01
Средний диаметр каналов, мкм	2.85	1.76	1.32
Средний диаметр пор, мкм	50.62	7.92	3.38
Среднее отношение $d_{\text{пор}}/d_{\text{кан}}$	17.76	4.5	2.56

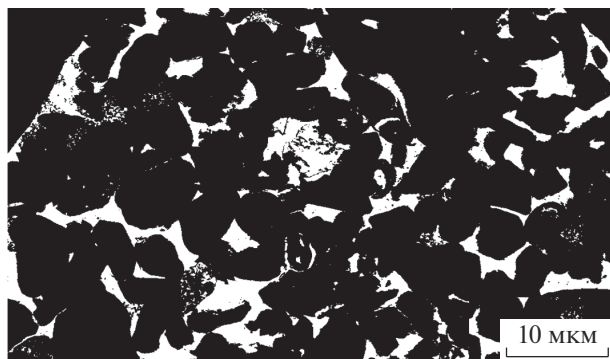


Рис. 2. Структура порового пространства в катодолюминесцентных изображениях в РЭМ в образце № 22. Интервал отбора 2962.68–2962.75 м, площадь Восточно-Бирюзакская, К₁.

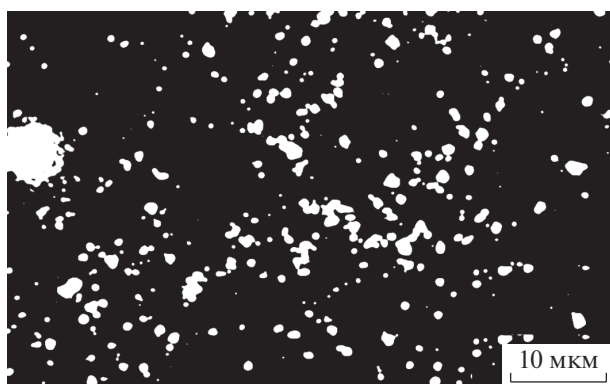


Рис. 3. Структура порового пространства в катодолюминесцентных изображениях в РЭМ в образце № 39, (Интервал отбора 2970.12–2970.22 м, площадь Восточно-Бирюзакская, J_{2a-b}).

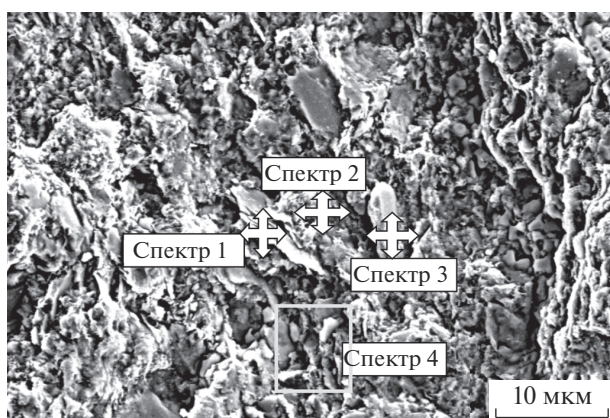


Рис. 4. Микростроение образца № 49. Микроучастки спектрального анализа.

считанные методом анализа РЭМ-изображений структурные параметры порового пространства приведены в табл. 2.

3. Порода карбонатно-глинисто-кремнистая

Образец № 49. Интервал отбора 2976.14–2976.27 м, площадь Восточно-Бирюзакская (J_{2a-b}). Петрографическое изучение и исследование в режиме вторичных электронов в РЭМ (морфологическое изучение) показало, что порода сложена микрозернистым глинисто-кремнистым веществом, в котором присутствуют неравномерно распределенные, многочисленные включения органогенных остатков и гелифицированные растительные фрагменты (10–200 мкм), в количестве 5–7% при этом встречаются также включения сульфидов железа. В породе присутствует неравномерно распределенное органическое вещество и терригенная примесь (0.5–1%): обломки кварца и полевых шпатов алевритовой размерности (20–100 мкм) полушарообразной формы. В глинисто-кремнистых прослоях содержится терригенная примесь (3–5%). К более глинистым прослоям приурочено большее количество органогенных остатков (5–7%), иногда пиритизированных, и единичные включения сульфидов железа (10–50 мкм).

На рис. 4 показано чешуйчатое микрослоистое строение поверхности скола образца в РЭМ. Наличие глинисто-карбонатного вещественного состава подтверждаются микронзондовыми рентгеноспектральными исследованиями (табл. 3). Из табл. 3 видно, что более крупные овальные зерна имеют элементный состав кварца и полевых шпатов, а мелкая чешуйчатая цементирующая компонента (1–5 мкм) имеет глинистый и карбонатный состав. По составу преобладает гидрослюдистый цемент (рис. 5). Поры двух видов первичные более крупные в среднем 10–15 мкм и поры глинистого цемента размером 1–5 мкм. На рис. 6 показан участок образца с характерным распределением сечений поровых каналов на катодолюминесцентных изображениях. Микроструктурные параметры даны в табл. 2.

Из приведенных примеров хорошо видна тенденция изменения порового пространства в различных типах пород изучаемого интервала. Средний диаметр пор в породах резко снижается при переходе от песчаника (50.62 мкм) к аргиллиту (7.92 мкм) и затем к карбонатно-глинисто-кремнистой породе (3.38 мкм), а отношение $d_{\text{пор}}/d_{\text{кан}}$ изменяется, соответственно, от 17.76 (для песчаника) до 4.5 (для аргиллита) и далее до 2.56 (для карбонатно-кремнистой породы).

По результатам катодолюминесцентных исследований образцов среднеюрских юрских отложений были получены порометрические данные

Таблица 3. Результаты спектрального анализа в образце № 49, интервал 2976.14–2976.27 м., J_{2a-b}. Площадь Восточно-Бирюзакская

Обр. № 49	Весовые %												
	С	О	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ag
Спектр 1	11.98	63.93	0.25	1.47	6.29	11.30	0.11	2.75				1.93	
Спектр 2	11.47	47.72		0.80	8.83	10.03		1.04	1.77		0.48	17.85	
Спектр 3	11.25	50.49	0.52	1.32	10.95	15.02		4.42		0.80		4.32	0.91
Спектр 4	30.44	49.96	0.70	0.72	3.71	9.94	0.16	0.78	0.13	0.11		3.35	
Элементы	Атомные %												
	С	О	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ag
Спектр 1	17.18	68.80	0.18	1.04	4.01	6.93	0.05	1.21				0.60	
Спектр 2	18.89	59.02		0.65	6.48	7.07		0.53	0.88		0.17	6.32	
Спектр 3	17.58	59.27	0.42	1.02	7.62	10.04		2.12		0.31		1.45	0.16
Спектр 4	40.24	49.58	0.48	0.47	2.18	5.62	0.07	0.32	0.05	0.04		0.95	

(табл. 4), из которых видно, что наличие глинистого цемента в породах, а также кремнисто-карбонатный состав, указывающий на развитие процесса кальцитизации, значительно изменили структуру порового пространства в нижней части исследуемого интервала.

Детальное изучение в электронном микроскопе микростроения карбонатно-кремнистых пород показало, что в плотных породах поровое пространство в них имеет очаговое развитие в виде скоплений (очагов) мелких пор [11]. При этом очаги имеют фрактальное строение, то есть более крупные пористые очаги представляют собой скопление более мелких. Степень развития очаговой пористости различна, чем объясняется разная плотность пор в породах. Наличие очаговой пористости является косвенным признаком генерации углеводородов некоторых типов нефти.

Поровая система в образцах среднеюрских пород, для изученной коллекции, имеет различное координационное число $N_{\text{кан}}/N_{\text{пор}}$, которое изменяется в широких пределах от 2 до 50 при среднем

значении 12.25. Среднее значение размеров пор в образцах изменяется от 3.12 мкм до 50.62 мкм. Отношение диаметров пор и каналов (средние величины) изменяется от 2.6 до 17.8.

По результатам электронно-микроскопических исследований порового пространства и лабораторных определений коэффициента струк-

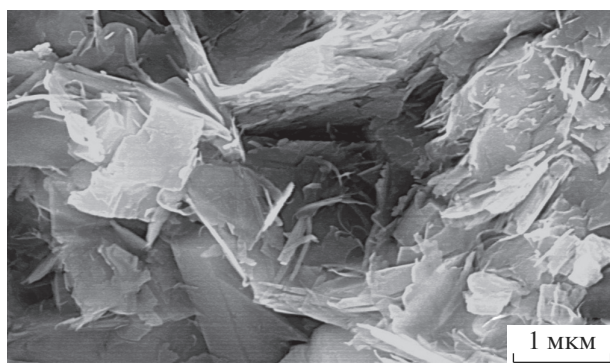
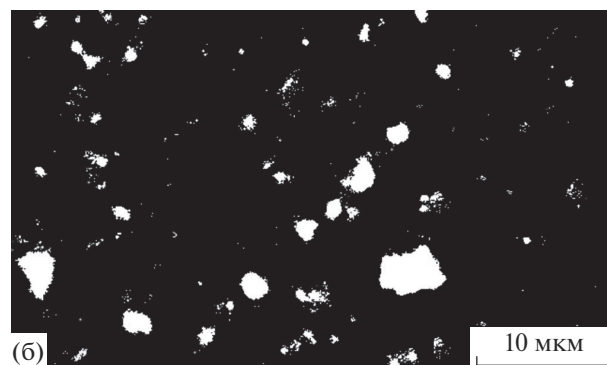
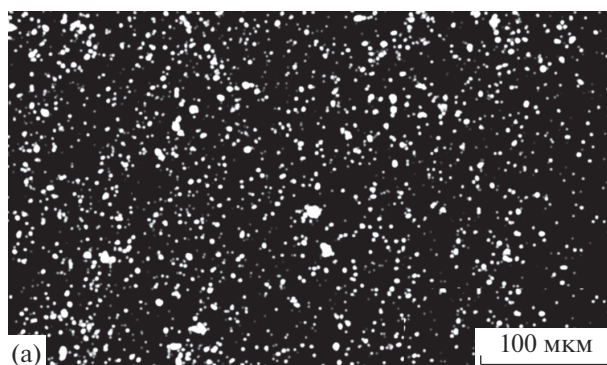
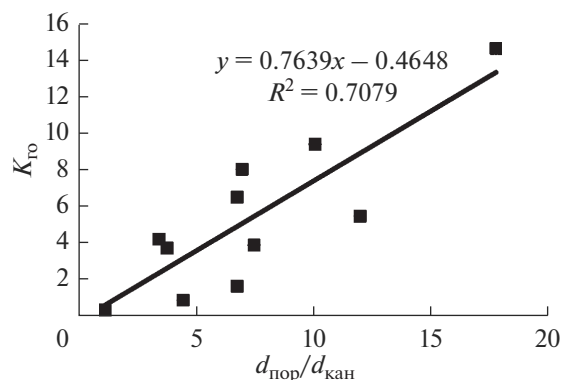
**Рис. 5.** Гидрофильный глинистый цемент в обр. № 49.**Рис. 6.** (а, б) – Структура порового пространства в катодолуминесцентных изображениях в образце № 49 (Интервал отбора 2976.14–2976.27 м, площадь Восточно-Бирюзакская, J_{2a-b}).

Таблица 4. Структурная характеристика поровой системы в образцах пород среднеюрских отложений Восточно-Бирюзакской площади в интервале глубин 2961.75–2985.75 м

№ образца	Средний площадь пор и каналов, мкм ²	Средний эквивалентный диаметр пор и каналов, мкм	Координационное число, $N_{\text{кан}}/N_{\text{пор}}$	Средний диаметр каналов, мкм	Средний диаметр пор, мкм	Отношение $d_{\text{пор}}/d_{\text{кан}}$
№ 22	121.48	12.44	26	2.85	50.62	17.8
№ 28	77.94	9.97	16	2.53	30.31	12.0
№ 31	134.66	13.1	2	3.65	13.82	3.8
№ 33	13.17	4.1	15	1.77	2.07	1.2
№ 36	10.96	3.74	4	1.32	4.63	3.5
№ 39	17.34	4.7	4	1.76	7.92	4.5
№ 40	6.77	2.94	2	0.53	3.6	6.8
№ 43	4.72	2.46	6	1.32	4.05	7.0
№ 46	14.45	4.29	16	1.76	11.91	6.8
№ 49	6.08	2.79	2	1.32	3.38	2.6
№ 51	5.73	2.71	50	1.63	12.25	7.5
№ 54	3.89	2.23	4	0.3	3.12	10.1

Таблица 5. Микроструктурные параметры цифровой модели зерна

Микроструктурные параметры в среднеюрских отложениях (J2a-b)	
Средняя площадь пор и каналов, мкм ²	34.8
Средний эквивалентный диаметр пор и каналов, мкм	5.5
Средний периметр пор и каналов, мкм	19.1
Координационное число (среднее значение), $N_{\text{кан}}/N_{\text{пор}}$	12.3
Средний диаметр каналов, мкм	1.7
Средний диаметр пор, мкм	12.3
Отношение среднее $d_{\text{пор}}/d_{\text{кан}}$	7

**Рис. 7.** Корреляционная связь коэффициента структурно-зашемленной газонасыщенности (нефтенасыщенности) $K_{\text{го}}$ ($K_{\text{но}}$)* с отношением диаметров пор и каналов ($d_{\text{пор}}/d_{\text{кан}}$) в породах среднеюрских отложений Восточно-Бирюзакской площади в интервал отбора 2961.75–2985.75 м. (*Данные Марутяна О.О.)

турно-зашемленной газонасыщенности, для среднеюрских отложений построена корреляционная связь $K_{\text{го}}$ с параметром $\alpha = d_{\text{пор}}/d_{\text{кан}}$ (рис. 7). Из графика видно, что между коэффициентом $K_{\text{го}}$ и параметром α имеется линейная связь вида $K_{\text{го}} = 0.7639\alpha - 0.4648$ с величиной аппроксимации 0.7079.

Для пород также были рассчитаны усредненные микроструктурные параметры емкостного (порового) пространства, те есть “цифровой модели зерна” (табл. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов катодоллюминесцентного исследования в РЭМ показал, что поровое пространство пород среднеюрских отложений в исследуемой скважине тесно связано с микростроением и характерно для зернистых пород с глинистым цементом. Цемент, заполняя межзеренные объемы, незначительно уменьшает емкость породы и при этом резко снижает ее фильтрационные характеристики. Поровое пространство в этих породах имеет значительную изменчивость по размерам пор и по морфологическим особенностям строения поровой системы. Породы испытывают значительные колебания в величинах координационного числа и отношения $\alpha = d_{\text{пор}}/d_{\text{кан}}$. В верхней части интервала песчаники имеют более крупно-поровое емкостное пространство с межзеренными каналами и канално-поровое строение [13, 14]. В средней части разреза скважины емкостное пространство переходит в микрокапиллярную каналную систему со значительно меньшим сечением каналов. В нижней части в карбонатно-глинисто-кремнистых породах со зна-

чительной долей карбоната матрица уплотняется, количество каналов и их сечение еще больше уменьшается. В тоже время в этих породах развивается очаговая пористость, связанная с воздействием органического вещества, что несколько нивелирует процессы уплотнения. В целом в отложениях преобладают порово-канальный и канальный типы порового пространства.

С помощью катодолюминесцентного метода были рассчитаны параметры для “цифровой модели зерна” и построена связь коэффициента структурно заземленной газонасыщенности (нефтенасыщенности) $K_{го}$ ($K_{но}$) с отношением диаметров пор и каналов ($d_{пор}/d_{кан}$), с помощью которой можно проводить сравнительную оценку нефтеотдачи в породах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Статья подготовлена сотрудником ИПНГ РАН в рамках выполнения государственного задания по темам “Прогноз состояния ресурсной базы нефтегазового комплекса России на основе системных исследований перспектив нефтегазонасыщенности природных резервуаров в карбонатных, терригенных и сланцевых формациях”, № АААА-А19-119030690047-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dvorkin J., Walls J., Tutuncu A., Prasad M., Nur A., Mese A. // Rock property determination using digital rock physics: 73rd Ann. Internat. Mtg. Soc. Expl. Geophys., Expanded Abstracts. 2003. Gessner. № 650. Houston. P. 1660.
2. Мизгулин В.В., Штуркин Н.А., Нурканов Р.М. и др. Метод трехмерного статистического анализа микроструктуры и порового пространства зерна по теневым изображениям с рентгеновского микромографов // Тез. докл. III научно-практической конференции “Математическое моделирование и компьютерные технологии в разработке месторождений” Уфа: ЗАО Изд. “Нефтяное хозяйство”, 2010. С. 51
3. Бетелин В.Б. Проблемы создания отечественной технологии “цифровое месторождение” // Сб. Межд. конф. “Математика и информационные технологии в нефтегазовом комплексе”. Сургут-нефтегаз и компании SAP, г. Сургут, Изд.: Сургутский гос. университет, 2014. С. 15.
4. Практическая растровая электронная микроскопия // Под ред. Гоулдстейна Дж. и Яковица Х. М.: Мир, 1978. 656 с.
5. Гоулдстейна Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Пер. с англ. Под ред. Петрова В.И. В 2-х книгах. Т. 1. М.: Мир, 1984. 303 с.
6. Кузьмин В.А., Скибицкая Н.А., Гаршев А.Б. // Изв. РАН. Сер. Физ. 2008. № 11. С. 1567.
7. Скибицкая Н.А., Кузьмин В.А., Гаршев А.Б. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 1. С. 103.
8. Скибицкая Н.А., Кузьмин В.А., Судьин В.В. // Электронно-микроскопические исследования ОБ в карбонатных породах—коллекторах нефти и газа // Сб. XXVI Российской конференции по электронной микроскопии (30 мая—3 июня 2016 г.). Москва, Зеленоград: ИПТМ РАН, 2016. Т. 1. С. 636.
9. Kuzmin V.A. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2007. V. 1. № 6. P. 687.
10. Кузьмин В.А., Соколов В.Н. Использование компьютерного анализа РЭМ-изображений для оценки емкостных и фильтрационных свойств пород — коллекторов нефти и газа // Тез. докл. VIII Симп. по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. РЭМ-93. Черногловка: ИПТМ, 1993. С. 45.
11. Большаков М.Н., Скибицкая Н.А., Кузьмин В.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2007. № 8. 108.
12. Ромм Е.С. Структурные модели порового пространства горных пород. Ленинград: Изд-во Недра, 1985 г. 240 с.
13. Дмитриевский А.Н., Скибицкая Н.А., Прибылов А.А. // Актуальные проблемы нефти и газа. Вып. 1 (20) 2018. <http://oilgasjournal.ru>.
14. Кузьмин В.А., Скибицкая Н.А. // Актуальные проблемы нефти и газа. 2018. Вып. 3(22). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.201822.art37>

Results of Study of Microstructure of Terrigenous Rocks-Collectors of Oil and Gas by Scanning Electron Microscopy Methods

V. A. Kuzmin*

Institute of Oil and Gas Problems of RAS, Moscow, 119333 Russia

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

Results of study of terrigenous rocks-collectors in scanning electron microscope (SEM) are shown. Studies were carried out on core samples from promising formations for oil and gas development in the territory of the Republic of Kalmykia. Rocks of Middle Jurassic deposits of one of the wells of East Biryuzak area were studied. Research was conducted at SEM NVision 40 (Carl Zeiss). Both standard research methods and integral cathodoluminescence and computer analysis of SEM images were used. Microstructural parameters were obtained for the “digital core model” and simulation of filtration processes.

Keywords: scanning electron microscope, cathodoluminescence, rocks, micro-structure, pore space, oil recovery, oil and gas fields, digital core model.