СОДЕРЖАНИЕ

Номер 7, 2020

Инжекционная система для сибирского кольцевого источника фотонов
С. М. Гуров, В. Н. Волков, К. В. Золотарев, А. Е. Левичев 3

Исследования характеристик кристаллов $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$:Ce при гранном росте с помощью двух- и трехкристальной дифрактометрии
Я. А. Элиович, В. И. Аккуратов, А. Е. Благов, О. А. Бузанов, М. В. Коржик, А. Г. Куликов, Ю. В. Писаревский, П. А. Просеков, А. В. Таргонский, М. В. Ковальчук 8

Суперпротоники – новые материалы для энергоэффективных технологий
В. В. Гребенев, И. П. Макарова, Е. В. Селезнева, В. А. Коморников, И. С. Тимаков 14

Синтез, микроструктура, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамики $(Na,Bi,K)TiO_3$
Г. М. Калева, Е. Д. Политова, А. В. Мосунов, С. Ю. Стефанович, А. Б. Логинов, Д. Р. Кашапов, А. А. Ефремова, Т. А. Кокшарова, Ю. В. Хрипунов, Б. А. Логинов 18

Наноразмерный углерод в структуре заэвтектического алюмоматричного композита
А. С. Аронин, И. М. Аристова, Г. Е. Абросимова, В. В. Васенев, В. Н. Мироненко 23

Особенности структуры гибридных материалов на основе ферритов висмута, полученных методом нестационарного электролиза
А. В. Храменкова, Д. Н. Арискина, А. И. Изварин, А. В. Арзуманова, О. Е. Положенцев 28

Нитевидные микрокристаллы кадмия на поверхности пленок системы ниобий–кадмий
В. Н. Володин, Ю. Ж. Тулеушев, Б. М. Сукуров, Е. А. Жаканбаев, A. S. Kerimshe 34

Плазменно-электролитическое формирование пористых пленок оксида титана
М. Ю. Махмуд-Ахунов, А. А. Адамович 40

Влияние предварительной термической обработки хлорированного поливинилхлорида на формирование углеродных нановолокон на его поверхности при воздействии мощного ионного пучка
В. С. Ковивчак, А. Б. Арбузов, М. В. Тренихин 47

Исследование морфологии поверхности микрофильтрационных мембран МФФК, МПС методами атомно-силовой и растровой электронной микроскопии
С. В. Ковалев, С. И. Лазарев, О. А. Ковалева 52

Влияние упорядочения бинарного сплава на выход его компонентов
К. А. Толпин, К. Ф. Миннебаев, В. Е. Юрасова 62

О моделировании распределений неосновных носителей заряда, генерированных широким электронным пучком в многослойных планарных полупроводниковых структурах
Е. В. Серегина, В. В. Калманович, М. А. Степович 69

Обнаружение малых примесей воды и углекислоты в каналах структуры природного кордиерита
А. П. Дудка, М. А. Белянчиков, В. Г. Томас, З. В. Бедрань, Б. П. Горшунов 75

Управляющие свойства границ раздела в нелинейных структурах типа сэндвича с дефокусирующим внутренним слоем
С. Е. Савотченко 79

Влияние вмороженных немагнитных примесей на фазовые переходы в низкоразмерных моделях Поттса
А. К. Муртазаев, А. Б. Бабаев 85

Анализ доверительных областей для параметров регрессионной модели на основе закона Фаулера–Нордгейма
Н. В. Егоров, А. Ю. Антонов, М. И. Вараюнь 89

Отражение изотопов водорода и атомов гелия от поверхности первой стенки токамака ИТЭР
Д. С. Мелузова, П. Ю. Бабенко, А. П. Шергин, А. Н. Зиновьев 98

Эволюция энергетических и угловых распределений эмитированных атомов с изменением атомного номера вещества мишени
В. Н. Самойлов, А. И. Мусин 104

Contents

No. 7, 2020

Injection System for Siberian Ring Source of Photons
S. M. Gurov, V. N. Volkov, K. V. Zolotarev, A. E. Levichev 3

Study of Characteristics of Face Grown $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$:Ce Crystals by Using Double and Triple Crystal Diffractometry
I. A. Eliovich, V. I. Akkuratov, A. E. Blagov, O. A. Buzanov, M. V. Korghik, A. G. Kulikov, Yu. V. Pisarevsky, P. A. Prosekov, A. V. Targonskii, M. V. Kovalchuk 8

Superprotonics – the New Materials for the Energy Efficient Technologies
V. V. Grebenev, I. P. Makarova, E. V. Selezneva, V. A. Komornikov, I. S. Timakov 14

Synthesis, Microstructure, Dielectric and Ferroelectric Properties of (Na,Bi,K)TiO_3 Ceramics
G. M. Kaleva, E. D. Politova, A. V. Mosunov, S. Yu. Stefanovich, A. B. Loginov, D. R. Kashapov, A. A. Efremova, T. A. Koksharova, Yu. V. Khripunov, B. A. Loginov 18

Nanocarbon in the Structure of a Hypereutectic Aluminum Matrix Powder Composite
A. S. Aronin, I. M. Aristova, G. E. Abrosimova, V. V. Vasenev, V. N. Mironenko 23

Structure Features of Hybrid Materials on the Basis of Bismuth Ferrits Obtained by Transient Electrolysis Method
A. V. Khramenkova, D. N. Ariskina, A. I. Izvarin, A. V. Arzumanova, O. E. Polozhentsev 28

Filamentous Microcrystals of Cadmium on the Surface of Niobium–Cadmium Films
V. N. Volodin, Yu. Zh. Tuleushev, B. M. Sukurov, E. A. Zhakanbaev, A. S. Kerimshe 34

Plasma Electrolytic Formation of Porous Films of Titanium Oxide
M. Yu. Makhmud-Akhunov, A. A. Adamovich 40

Effect of Pre-Heat Treatment of Chlorinated Polyvinyl Chloride on the Formation of Carbon Nanofibers on Its Surface under High-Power Ion Beam Irradiation
V. S. Kovivchak, A. B. Arbuzov, M. V. Trenikhin 47

Study of Morphology of the Surface of MFFK and MPS Microfiltration Membranes by Atomic Power and Scanning Electron Microscopy Methods
S. V. Kovalev, S. I. Lazarev, O. A. Kovaleva 52

Influence of Binary Alloy Ordering on Component Emission
K. A. Tolpin, K. F. Minnebaev, V. E. Yurasova 62

About Modelling Distributions of Nonbasic Minority Charge Carriers Generated by the Wide Electronic Beam in a Multilayer Planar Semiconductor Structures
E. V. Seregina, V. V. Kalmanovich, M. A. Stepovich 69

Localization of Small Impurities of Water and Carbon Dioxide in Channels of Natural Cordierite Structure
A. P. Dudka, M. A. Belyanchikov, V. G. Thomas, Z. V. Bedran, B. P. Gorshunov 75

Controlling Properties of Interfaces in Nonlinear Sandwich Type Structures with a Defocusing Internal Layer
S. E. Savotchenko 79

Influence of Qenched Non-Magnetic Impurities on Phase Transitions in Low-Dimensional Potts Models
A. K. Murtazaev, A. B. Babaev 85

The Analysis of Confidence Regions for Regression Model Parameters Based on the Fowler–Nordheim Law
N. V. Egorov, A. Yu. Antonov, M. I. Varayun' 89

Reflection of Hydrogen Isotopes and Helium Atoms from the Surface of the Tokamak ITER First Wall
D. S. Meluzova, P. Yu. Babenko, A. P. Shergin, A. N. Zinoviev 98

Evolution of Energy and Angular Distributions of Sputtered Atoms with Variation of Atomic Number of Single Crystal Target
V. N. Samoilov, A. I. Musin 104

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, 2020, № 7, с. 3–7

УДК 537.533.31

ИНЖЕКЦИОННАЯ СИСТЕМА ДЛЯ СИБИРСКОГО КОЛЬЦЕВОГО ИСТОЧНИКА ФОТОНОВ

© 2020 г. С. М. Гуров[a], *, В. Н. Волков[a], К. В. Золотарев[a], А. Е. Левичев[a]

[a]Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук (ИЯФ СО РАН), Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: S.M.Gurov@inp.nsk.su

Поступила в редакцию 28.10.2019 г.
После доработки 14.12.2019 г.
Принята к публикации 17.12.2019 г.

Сибирский кольцевой источник фотонов (СКИФ), разрабатываемый в Новосибирске, – это новый источник синхротронного излучения четвертого поколения на 3 ГэВ и периметром 480 м. Для получения ярких пучков синхротронного излучения СКИФ должен иметь соответствующую инжекционную систему, которая подготавливает интенсивные пучки электронов. В статье описывается предлагаемая конфигурация инжекционной системы и ее параметры. Сгустки электронов формируются в пушке на основе СВЧ-резонатора, после этого ускоряются в линейном ускорителе до 200 МэВ, а затем ускоряются до 3 ГэВ в бустерном синхротроне с периметром 160 м. Инжекционный комплекс будет работать с частотой 1 Гц и будет способен накачать основное кольцо током от 0 до 400 мА за одну минуту.

Ключевые слова: источник синхротронного излучения, инжекционная система, бустерный синхротрон, линейный ускоритель.

DOI: 10.31857/S1028096020060072

ВВЕДЕНИЕ

Синхротронное излучение (СИ) широко используется для научных исследований и разработок. [1–3]. В настоящее время в мире действует более полусотни источников СИ. Из них около двадцати являются источниками СИ третьего поколения. Недавно в Швеции был запущен источник СИ 4-го поколения MAX-IV. Идет создание источника СИ 4-го поколения SIRIUS в Бразилии и ведутся работы по модернизации до 4-го поколения существующего источника СИ ESRF во Франции. Сейчас на многих других источниках СИ в мире готовятся проекты по модернизации. В России обсуждается проект строительства трех источников СИ 4-го поколения: один на 6 ГэВ в Протвино и два источника СИ на 3 ГэВ в Новосибирске и Владивостоке.

Для современного источника СИ требуется надежный инжекционный комплекс, снабжающий пучками электронов основное кольцо. В данной работе предлагается создать инжекционный комплекс на основе линейного ускорителя на 200 МэВ и бустерного синхротрона на полную энергию.

ТРЕБОВАНИЯ К ИНЖЕКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ

Накопитель электронов будет снабжаться сгустками электронов из инжекционного комплекса, состоящего из линейного ускорителя (далее линак) на 200 МэВ и бустерного синхротрона (далее бустер), разгоняющий сгустки электронов с 200 МэВ до 3 ГэВ. Бустер предлагается создать на подобии бустера, который недавно был спроектирован и изготовлен ИЯФ для источника СИ NSLS-II в Брукхейвенской национальной лаборатории (США) [4]. Линак на 200 МэВ будет создан на основе разработок и технологий ИЯФ, примененных недавно при создании инжекционного комплекса ВЭПП-5, который включает в себя два линака (один на 300 МэВ, а другой на 500 МэВ).

Такой инжекционный комплекс полностью удовлетворит потребность накопительного кольца в сгустках электронов, а имеющиеся разработки и технологии позволят создать и запустить источник СИ СКИФ 4-го поколения в течение пяти лет.

Инжекционный комплекс состоит из:

а) линейного ускорителя на 200 МэВ;

б) транспортного канала из линейного ускорителя в бустер;

Таблица 1. Основные параметры инжекционного комплекса

Энергия инжекции в основное кольцо	3 ГэВ
Максимальная энергия инжекции	3.15 ГэВ
Частота инжекции в накопитель	1 Гц
Время между сгустками	5.6 нс
Количество сгустков электронов в поезде	до 55
Заряд в одном сгустке	до 0.24 нКл
Максимальный заряд в поезде	13 нКл
Время заполнения накопителя электронов от 0 до 400 мА	Не более 1 мин
Эффективность транспорта заряда от пушки до накопителя	Не менее 90%
Горизонтальный эмиттанс при 3ГэВ	<40 нм · рад
Разброс по энергии	<0.1%
Время незапланированных остановок в год	Не более 0.5%

Таблица 2. Основные параметры линейного ускорителя

Номинальная энергия электронов	200 МэВ
Максимальная энергия	210 МэВ
Частота выстрелов	1 Гц
Длина последовательностей сгустков	до 310 нс
Время между сгустками	5.6 нс
Количество сгустков электронов в поезде	до 55
Максимальный заряд в поезде	15 нКл
Заряд в одном сгустке	0.27 нКл
Геометрический эмиттанс при 200 МэВ	150 нм · рад
Разброс по энергии на 200 МэВ	Не более 1% (средне квадратичное)
Время незапланированных остановок в год	Не более 0.5%

в) бустера на полную энергию;

г) транспортного канала из бустера в накопитель электронов.

Основные параметры инжекционного комплекса приведены в табл. 1.

ЛИНЕЙНЫЙ УСКОРИТЕЛЬ

Линейный ускоритель предназначен для формирования последовательности сгустков электронов требуемой интенсивности и требуемой модуляции с энергией 200 МэВ. Требования на интенсивность и модуляцию зависят от того, в каких режимах и в каких модах будет работать накопитель электронов.

Пользователям источника СИ СКИФ для своих исследований могут потребоваться различные моды заполнения накопителя электронов сгустками. Основной модой на современных источниках СИ является заполнение всех возможных сепаратрис накопителя электронов. В случае СКИФ в основной моде в накопителе электронов будут вращаться 255 сгустков электронов через 5.6 нс. Однако, в зависимости от задач, стоящих перед исследователями, использующими СИ, могут потребоваться и другие моды [5].

Чтобы иметь возможность предоставить пользователям любую моду требуется, чтобы линак мог выдавать последовательность сгустков с заданным распределением заряда в каждом сгустке. Основные параметры проектируемого линака приведены в табл. 2.

Для выполнения требований, предъявляемых к линаку, предлагается создать линак по схеме, показанной на рис. 1.

Основные элементы и их краткие описания приводятся в табл. 3.

Источник электронов предполагается сконструировать на основе СВЧ-резонатора с сеточно-управляемым термокатодом. В этом случае возможно обеспечить модуляцию тока инжекции с частотой около 178.5 МГц, используя резонатор на данную частоту, так же как это было реализовано на лазере на свободных электронах в Новосибирске [6].

Предускоритель-группирователь, разработанный в ИЯФ СО РАН совместно с Институтом химической кинетики и горения СО РАН [7], в качестве одного из вариантов предлагается выполнить на основе ускоряющей структуры с параллельной связью с частотой 2856 МГц.

Основное ускорение до 200 МэВ будет происходить в ускоряющих структурах, созданых на основе диафрагмированного волновода. Такие ускоряющие структуры, работающие в режиме бегущей вол-

ны с постоянным импедансом, были давно разработаны в ИЯФ СО РАН и успешно используются на инжекционном комплексе ВЭПП-5 [8]. Предполагается использовать секции длиной 3 метра с модой колебания $2\pi/3$ и клистроны в качестве источников СВЧ-мощности.

БУСТЕРНЫЙ СИНХРОТРОН

Бустерный синхротрон (далее бустер) предназначен для ускорения пучка электронов до проектной энергии накопителя электронов (3 ГэВ).

Бустер планируется создать, используя опыт, полученный в ИЯФ [9]. В 2010 г. в результате победы в открытом международном тендере ИЯФ СО РАН получил контракт на проектирование, изготовление и запуск под ключ бустерного синхротрона для источника СИ NSLS-II в Брукхейвенской национальной лаборатории (США). Контракт на создание бустера под ключ включал: магнито-вакуумную систему, циклические источники питания, участки впуска и выпуска вместе с импульсными источниками питания, всю диагностику и управление, интегрированное в управление всего источника СИ NSLS-II. Основные параметры бустера NSLS-II приведены в табл. 4.

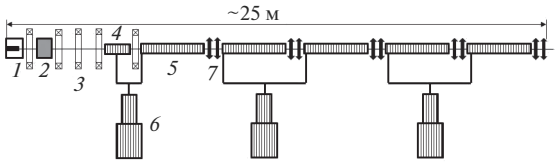


Рис. 1. Схема линейного ускорителя на 200 МэВ: *1* – СВЧ-пушка, *2* – группирователь третьей гармоники, *3* – соленоиды, *4* – предускоритель-группирователь, *5* – регулярная ускоряющая структура, *6* – клистрон 50 МВт, *7* – дублет квадрупольных линз.

Подобный бустер будет наилучшим образом отвечать требованиям проекта СКИФ и потребует минимальных корректировок на этапе проектирования. Это позволит приступить к его производству на раннем этапе, высвободив разработчиков и конструкторов для работы с другими частями комплекса СКИФ. Что позволит создать СКИФ в сжатые сроки (5 лет), в отличие от других источников СИ в мире, которые, как правило, изготавливаются за 7–10 лет. Изменения коснутся только ВЧ-резонаторов, которые должны работать на той же частоте, что и резонаторы накопителя электронов. ВЧ-система накопителя СКИФ предполагается создать для работы на частоте 357 МГц, в отличие от частоты 500 МГц, ис-

Таблица 3. Основные элементы линейного ускорителя

Название	Описание	Кол-во
Источник электронов	СВЧ-пушка на основе термо-катодного сеточного узла, частота 178 МГц	1
Группирующий резонатор 1	Резонатор с частотой 534 МГц	1
Группирователь-предускоритель	Структура с параллельной связью с частотой 2856 МГц	1
Ускоряющая структура	Частота 2856 МГц, длина 3 м, структура на бегущей волне с видом колебания $2\pi/3$	5
Источник мощности резонатора СВЧ пушки	Частота 178 МГц, мощность 1 МВт	1
Модулятор источника электронов		1
Источник СВЧ-мощности резонатора группирователя	Частота 534 МГц, мощность 10 кВт	1
Клистрон	Частота 2856 МГц, мощность 50 МВт	3
Предусилитель мощности для клистрона	Частота 2856, мощность 500 Вт	3
Модулятор клистрона	350 кВ высокое напряжение, 120 МВт импульсная мощность	3
Термостабилизация	~50 кВт	1
Соленоидальные фокусирующие элементы	Соленоид с максимальным полем 4 Гс	5
Квадрупольные линзы	Линзы регулярных ускоряющих структур	10

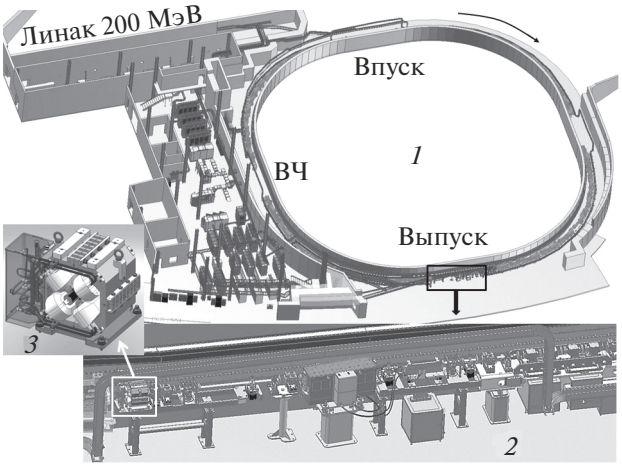


Рис. 2. 3Д-модель инжекционного комплекса: *1* – бустерный синхротрон периметром 158 м, *2* – увеличенный участок выпуска пучка из бустера, *3* – один из 24 квадрупольных магнитов.

Таблица 4. Основные параметры бустера NSLS-II согласно конкурсной спецификации

Периметр кольца	158 м
Энергия электронов на впуске	200 МэВ
Энергия электронов на выпуске	3 ГэВ
Частота работы	1 Гц
Частота ВЧ	500 МГц
Время не запланированных остановок в год	Не более 0.4% (или 24 ч в год)
Максимальный заряд	15 нКл
Эффективность пропускания заряда выпуск/впуск	>75% (достигнуто 93%)

пользуемой на NSLS-II. Магнитная система, циклические и импульсные источники питания, диагностика, управление остаются полностью без изменений. Вакуумная система тоже останется без изменений, за исключением небольших удлинений на 7 см прямолинейных промежутков бустера. Это требуется, чтобы согласовать периметр бустера с кратностью длины волны, применяемого ВЧ. При ВЧ, равной 357 МГц, периметр бустера вместит 189 сепартрис ВЧ и составит 158.7 метра в отличие от бустера NSLS-II, имеющего периметр 158.4 м.

Частота работы бустера около 1 Гц. Но бустер был спроектирован с возможностью модернизации до 2 Гц (при необходимости).

В проектировании бустера NSLS-II принимали участие 30 конструкторов. К разработке и созданию отдельных штучных узлов ускорителя было привлечено более 50 научных сотрудников и инженеров ИЯФ. Работа 30 конструкторов была интегрирована в единую модель (рис. 2). В создании ускорителя принимали участие российские и европейские субподрядчики, но большая часть ускорителя была выполнена на базе экспериментального производства ИЯФ. В феврале 2014 г. бустер был успешно запущен, сдан заказчику и надежно работает по сей день [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для проектируемого источника СИ СКИФ предлагается использовать инжекционную систему, основанную на линейном ускорителе (200 МэВ) и бустерном синхротроне на полную энергию. Данное решение полностью обеспечит источник СИ пучками электронов нужного качества. А имеющийся в ИЯФ СО РАН опыт по участию в создании различных мировых источников СИ гарантирует создание в сжатые сроки инжекционного комплекса.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работы над предускорителем-группирователем ведутся при поддержке Российского научного фонда (№ 14-50-00080).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кулипанов Г.Н., Мезенцев Н.А., Пиндюрин В.Ф.* // Журнал структурной химии. 2016. Т. 57. № 7. С. 1351.
2. *Zolotarev R.V. et al.* // Physics Procedia. 2016. V. 84. P. 4. https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.003
3. *Piminov P.A. et al.* // Physics Procedia. 2016. V. 84. P. 19. https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.005
4. *Gurov S.M. et al.* // Physics Procedia. 2016. V. 84. P. 74. https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.013
5. NSLS-II Preliminary Design Report", http://www.bnl.gov/nsls2/project/PDR
6. *Volkov V.N., Arbuzov V.S., Kenzhebulatov E.K. et al.* // Proceed. of RuPAC-2016, Peterhof, St. Petersburg, Russia 2016. C. 24.
7. *Черноусов Ю.Д., Иванников В.И., Шеболаев И.В., Левичев А.Е, Павлов В.М.* Ускоряющая структура с параллельной связью. Патент на изобретение. № RU2472244C1. Б.И. 10.01.2013. № 1.
8. *Avilov M.S. et al.* Test of accelerating section for VEPP-5 pre-injector. Preprint INP 2000-50, Novosibirsk, 2000
9. Gurov S. et al., Status of NSLS-II Booster, Problem of Atomic Science and Technology, 2012. 4(80). ISSN 1562-6016. ВАНТ. 2012. № 4 (80).
10. Willeke F., Comissioning of NSLS-II, Proceedings of International Particle Accelerator Conference IPAC'2015, Richmond, VA, USA, www.jacow.org, MOYGB3, https://doi.org/10.18429/JACoW-IPAC2015-MOYGB3

Injection System for Siberian Ring Source of Photons

S. M. Gurov[1, *], V. N. Volkov[1], K. V. Zolotarev[1], A. E. Levichev[1]

[1]Budker Institute of Nuclear Physics of Siberian Branch Russian Academy of Sciences (BINP SB RAS), Novosibirsk, 630090 Russia

**e-mail: S.M.Gurov@inp.nsk.su*

The Siberian ring source of photons (SKIF) is a new source of synchrotron radiation of the fourth generation at 3 GeV and a circumference of 480 meters, which is being developed at Novosibirsk. To obtain bright synchrotron radiation beams, the SKIF must have an appropriate injection system that prepares intense electron beams. The article describes the proposed configuration of the injection system and its parameters. Electron bunches are produced by thermogun based on RF cavity. Then they are accelerated in linac up to 200 MeV and then they are accelerated up to 3 GeV in booster with circumference 160 meters. The injection complex will operate with frequency of 1 Hz and will able to pump the main ring with current up to 400 mA in one minute.

Keywords: synchrotron light source, injection system, booster, linear accelerator.

УДК 548.73

ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛЛОВ $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$:Ce ПРИ ГРАННОМ РОСТЕ С ПОМОЩЬЮ ДВУХ- И ТРЕХКРИСТАЛЬНОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

© 2020 г. Я. А. Элиович[a, b, *], В. И. Аккуратов[a, b], А. Е. Благов[a, b], О. А. Бузанов[c], М. В. Коржик[b], А. Г. Куликов[a, b], Ю. В. Писаревский[a, b], П. А. Просеков[a, b], А. В. Таргонский[a, b], М. В. Ковальчук[a, b]

[a] *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, 119333 Россия*

[b] *Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, 123182 Россия*

[c] *ОАО "ФОМОС-материалс", Москва, 107023 Россия*

**e-mail: yan.eliovich@gmail.com*

Поступила в редакцию 18.11.2019 г.
После доработки 29.12.2019 г.
Принята к публикации 10.01.2020 г.

Методами рентгеновской дифрактометрии и рентгеновской топографии проведены исследования кристаллов гадолиний-галлий-алюминиевого граната, легированных ионами церия $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$:Ce и обладающих рядом уникальных сцинтилляционных характеристик, в том числе: высоким световыходом, быстрой кинетикой высвечивания, а также высоким энергетическим и временны́м разрешением, что делает их перспективными материалами для изготовления детекторов ионизирующего излучения в широком энергетическом диапазоне. Показано, что используемые методы позволяют проводить дальнейшую оптимизацию процессов получения объемных кристаллов за счет выявления специфики процессов их роста, например, гранной неоднородности, характерной для выращивания монокристаллов методом Чохральского.

Ключевые слова: рентгенодифракционные методы, многоволновая дифракция, гадолиний-алюминий-галлиевый гранат, рентгеновская акустооптика.

DOI: 10.31857/S1028096020070067

ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение рентгеновского излучения в современной науке и технике требует создания эффективных методов и приборов для его детектирования. Одним из наиболее распространенных классов детекторов, использующихся при работе с рентгеновским излучением, является класс сцинтилляционных детекторов. Их уникальная особенность заключается в практически пропорциональной зависимости числа излученных фотонов от поглощенной энергии, что позволяет использовать их для определения энергетических спектров излучения. Помимо самого сцинтиллятора в состав детектора также входят фотоприемники, как вакуумные, так и полупроводниковые, позволяющие преобразовывать излученный свет в электрический сигнал с возможностью последующей обработки.

Сцинтилляторы сыграли важную роль в развитии современной физики. Визуальное наблюдение сцинтилляций на экране из сульфида цинка позволило Э. Резерфорду впервые наблюдать альфа-частицы, что стало отправной точкой современной ядерной физики. До конца второй мировой войны сульфид цинка и вольфрамат кальция были самыми популярными материалами для детекторов частиц. Интенсивное развитие атомных проектов в послевоенный период стимулировало разработку новой техники детектирования ионизирующего излучения, включая сцинтилляционные счетчики. С развитием экспериментальной физики и, в частности, с появлением фотоэлектронных умножителей стало ясно, что сцинтилляционные материалы являются идеальными устройствами для обнаружения элементарных частиц и измерения их параметров. К настоящему времени известно более 200 сцинтилляционных

соединений [1], однако лишь не более двух десятков были доведены до массового производства.

Во многом это связано с затрудненной эксплуатацией некоторых материалов для создания детекторов вследствие гигроскопичности используемых сцинтилляторов, особенно щелочно-галоидных кристаллов. Именно поэтому задача поиска и исследования новых материалов, сочетающих высокие эксплуатационные параметры, радиационную стойкость и химическую инертность для создания эффективных и стабильных детекторов актуальна. К таким материалам относятся кристаллы гадолиний-галлий-алюминиевого граната, легированные ионами церия – $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce (ГГАГ) – и получаемые методом Чохральского.

Кристалл ГГАГ относится к новому поколению сцинтилляционных материалов на основе смешанных кристаллов. Использование различных катионов, изоморфно замещающих друг друга в кристаллической решетке, создает разупорядочение, способствующее сокращению треков неравновесных носителей, образовавшихся вследствие ионизации в сцинтилляторе, что в свою очередь приводит к более эффективной и быстрой передаче возбуждений матрицы ансамблю активаторных ионов церия. Сцинтилляционные кристаллы ГГАГ обеспечивают высокое энергетическое и временно́е разрешение, особенно при использовании кремниевых фотоумножителей [2]. В отличие от многочисленных вариаций сцинтилляторов ГГАГ, мультидопированные сцинтилляционные кристаллы $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$, разработанные ОАО “Фомос–Материалс”, позволяют эксплуатировать детекторы на их основе в широком диапазоне температур [3], что делает перспективным использование этого материала в детекторах с охлаждаемыми фотоприемниками. Важным фактором технологии выращивания кристаллов, обеспечивающим его массовое применение, является получение крупногабаритных бездефектных кристаллов высокого качества. Настоящая работа посвящена исследованию макродефектов, возникающих в кристалле в процессе гранного роста и обеспечивающих предельную прочность получаемого кристалла.

МАТЕРИАЛЫ

Кристаллы ГГАГ, легированные Ce, были выращены в компании ОАО “Фомос–Материалс” методом Чохральского на модернизированной установке типа “Кристалл-3М”. В качестве исходного материала для выращивания служила шихта стехиометрического состава, полученная методом твердофазного синтеза из смеси исходных оксидов чистоты 99.99%. Кристаллы были выращены из иридиевого тигля диаметром 80 мм в атмосфере аргона с добавлением 1–2 об. % кислорода. Частота вращения затравки изменялась в диапазоне от 5 до 15 об./мин, а скорость вытягивания составляла 0.5–2 мм/ч. Затравка была ориентирована вдоль кристаллографической оси [100]. Выращенные кристаллы были подвергнуты послеростовому высокотемпературному отжигу на воздухе при температуре 1100°C. Они характеризуются полосчатой неоднородностью, и наблюдается эффект гранного роста. Он проявляется в виде симметричной четырехлепестковой розетки, видимой в поляризованном свете на полированных пластинах, вырезанных перпендикулярно оси роста. Как правило, наличие областей гранного роста приводит к изменению условий формирования структуры граната на грани и вне нее. Это, в свою очередь, может служить причиной образования структурных дефектов на границе грани.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Рентгеновские методы – традиционные методы диагностики различных материалов. Благодаря высокой чувствительности и неразрушающему характеру воздействия на исследуемые образцы они широко применяются для исследования различных перспективных кристаллических материалов. Одним из наиболее распространенных методов является двухкристальная рентгеновская дифрактометрия, позволяющая проводить измерения кривых дифракционного отражения (КДО), которые несут в себе информацию как о межплоскостных расстояниях, так и о дефектной структуре исследуемого образца. Путем сравнения получаемых в процессе эксперимента данных – координаты максимума и ширины пика на половине высоты – с расчетами динамической теории дифракции можно сделать вывод о качестве исследуемого образца, а также изучать его дефектную структуру [4–6]. В настоящий момент также активно развивается комплекс методов для быстрого управления параметрами рентгеновского пучка непосредственно в процессе проведения экспериментов [7, 8], открывающий возможности для изучения структуры упорядоченных [9] и неупорядоченных объектов [10] с высоким временны́м и пространственным разрешением.

В настоящей работе КДО кристалла ГГАГ измеряли на модифицированном лабораторном трехкристальном рентгеновском спектрометре (ТРС) производства СКБ РАН [11], на котором была реализована схема двухкристальной рентгеновской дифрактометрии. Данный дифрактометр позво-

ляет проводить эксперименты методом рентгеновской топографии, который также можно использовать для получения уникальной информации [12]. Принципиальная конфигурация схемы представлена на рис. 1.

Однако при исследовании кристаллов часто возникает задача не только определить точки, в которых наблюдается какая-то дефектная структура, но и определить природу этих дефектов. Метод двухкристальной дифрактометрии для этой цели не подходит, так как не позволяет разделить вклады различных дефектов в получаемые данные, будь то изгиб кристаллических плоскостей, изменение межплоскостного расстояния или другие дефекты. Данное ограничение можно обойти с помощью трехкристальной схемы рентгеновской дифракции, в которой помимо кристалла-монохроматора и образца перед детектором устанавливается также кристалл-анализатор. Пример реализации такой схемы на базе дифрактометра ТРС, используемого в настоящей работе, представлен на рис. 2.

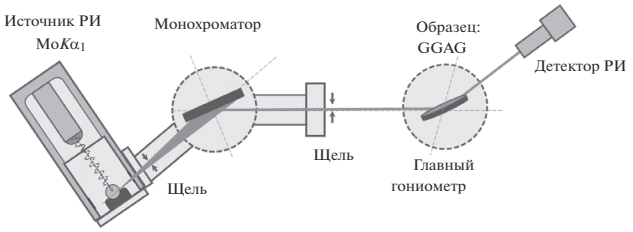


Рис. 1. Двухкристальная экспериментальная схема, реализованная на базе дифрактометра ТРС.

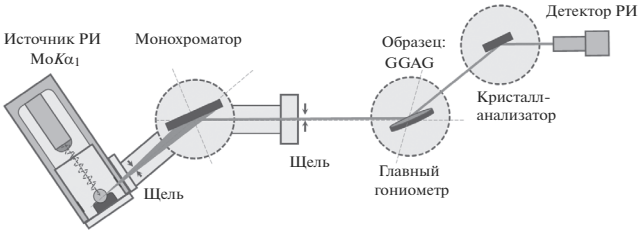


Рис. 2. Трехкристальная экспериментальная схема, реализованная на базе дифрактометра ТРС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования образца ГГАГ в двухкристальной схеме рентгеновской дифракции, проводили на модернизированном дифрактометре ТРС. Источник излучения – рентгеновская трубка с Mo анодом. Использовали схему с симметричным кремниевым монохроматором с отражением 220. Коллимацию пучка осуществляли с помощью набора вертикальных и горизонтальных щелей, размеры области засветки на образце составляли около 0.72 × 8 мм. Расчетный угол Брэгга в такой схеме для рефлекса 800 в образце $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ составляет 13.4° (двойной 26.9°). Экспериментально определенные углы: двойной угол 27.2 ± 0.5°, одинарный угол 17.5 ± 1°. Таким образом, наблюдается разориентация отражающих плоскостей примерно на 4.1° относительно поверхности образца. Фотографии образца и областей гранного роста представлены на рис. 3.

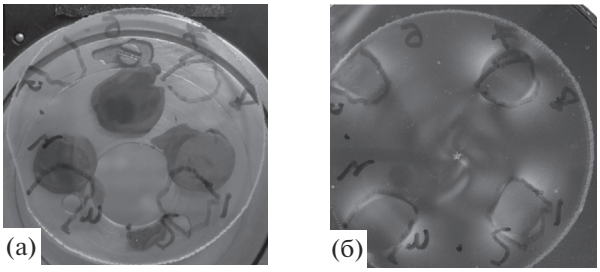


Рис. 3. Фотографии образца ГГАГ (а) и областей гранного роста в поляризованном свете (б).

Проводилась серия экспериментов, направленных на изучение переходных участков вблизи областей гранного роста, отмеченных на фотографии. Было проведено продольное сканирование с шагом 1 мм по всей поверхности образца с “захватом” отмеченных областей (рис. 4). Полученное распределение было сопоставлено с реальными геометрическими размерами исследуемого кристалла. Анализируя полученные результаты, можно выделить три области. Полуширины областей различаются, причем в переходной точке они резко изменяются. Такое изменение характерно для малоугловых двойников в дефектных областях кристалла, что отчетливо видно на КДО – наличие переходной точки. Установлено, что данные области, наблюдаемые при продольном сканировании, соответствуют отмеченным на фотографии областям гранного роста исследуемого образца (рис. 4в).

Проведена также оценка угловой разориентации соседних областей. Для фиксированных угловых координат проводили серию измерений при последовательном сканировании переходной области с шагом 0.5 мм с помощью горизонтальной подвижки (рис. 5). Полученные результаты демонстрируют относительный сдвиг КДО примерно на 30 угл. с между соседними (1 мм) точками на кристалле, а также интерференционный характер формы пика в переходной точке.

На следующем этапе были проведены более детальные исследования переходной области с

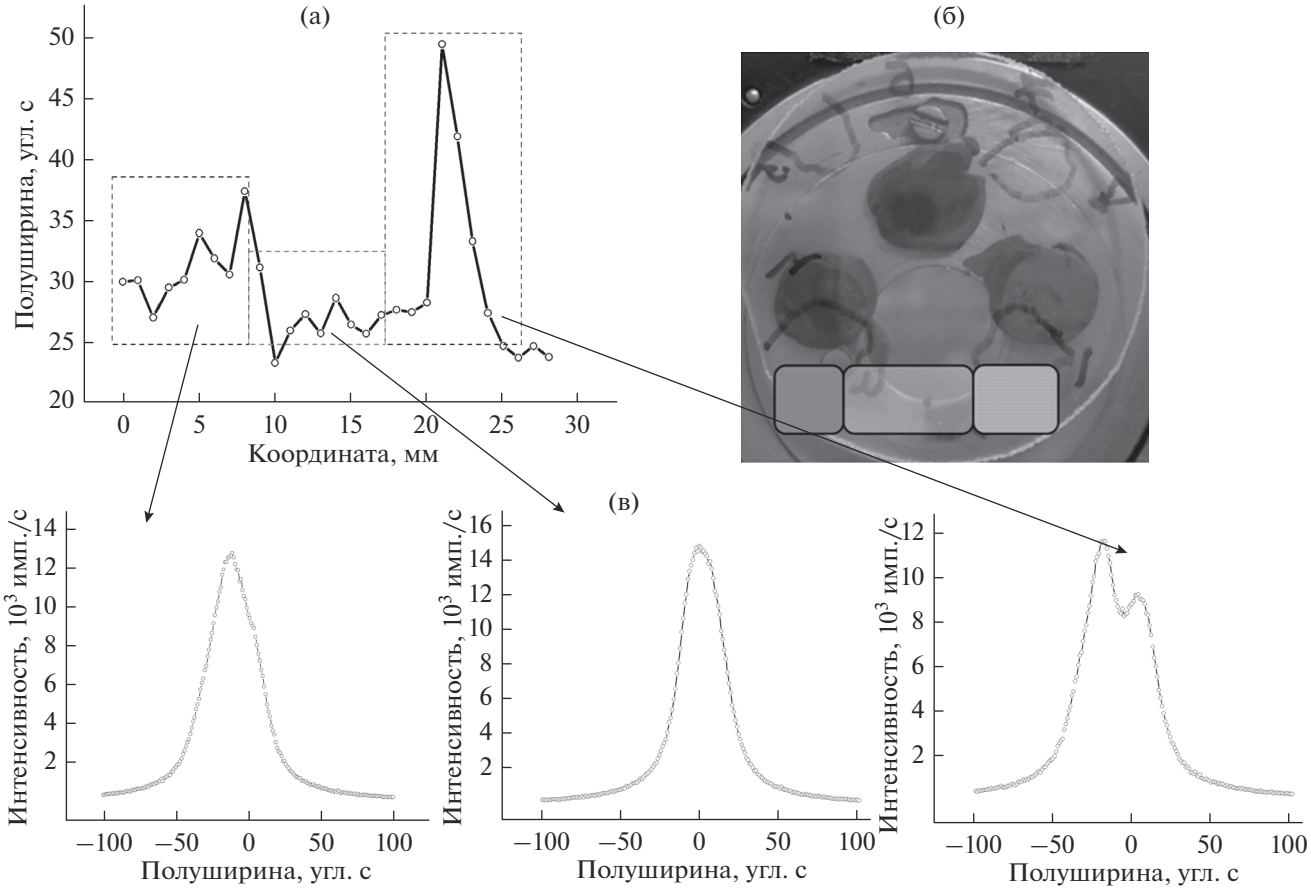


Рис. 4. Результаты продольного сканирования образца ГГАГ (а); схематичное изображение направления сканирования на образце (б); примеры КДО в различных областях кристалла (в).

помощью трехкристальной дифрактометрии и получены карты обратного пространства для четырех различных точек: трех точек переходной области с шагом 0.5 мм, а также одной точки в центральной, бездефектной области примерно на расстоянии 15 мм от левого края образца (рис. 4в). Полученные данные представлены на рис. 6.

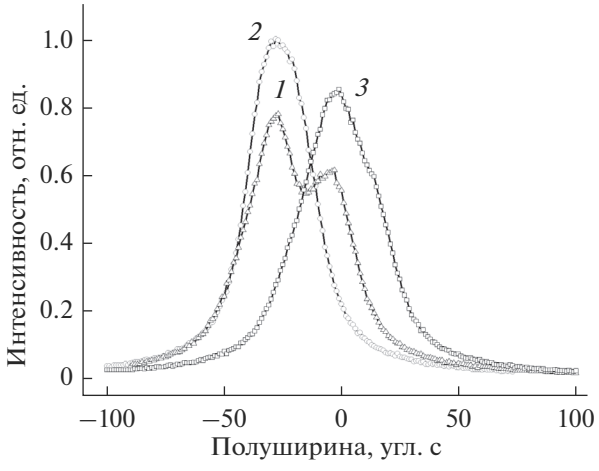


Рис. 5. Относительный сдвиг КДО при сканировании переходной области: *1* – КДО в переходной точке; *2* – КДО слева от граничной точки; *3* – КДО в дефектной области.

Области гранного роста также хорошо видны на рентгеновских топограммах (рис. 7), полученных на дифрактометре ТРС-К, оснащенном двумерным детектором Bruker с разрешением матрицы 1024 × 1024 точек. Исследовали тот же рефлекс 800 с отклонением от угла θ. На рентгеновских топограммах отчетливо видна угловая разориентация областей гранного роста, что подтверждает данные дифракционных экспериментов. Таким образом, с помощью методов рентгеновской дифрактометрии и рентгеновской топографии были проведены взаимодополняющие исследования перспективных кристаллов ГГАГ, работы с которыми в дальнейшем будут продолжены. Наличие областей гранного роста при выращивании кристаллов небольших (до 40 мм диаметром) размеров не приводит к росту внутренних напряжений в кристалле, превышающих предел прочности, и последующему образованию трещин. Однако по мере роста линейных размеров выращиваемых

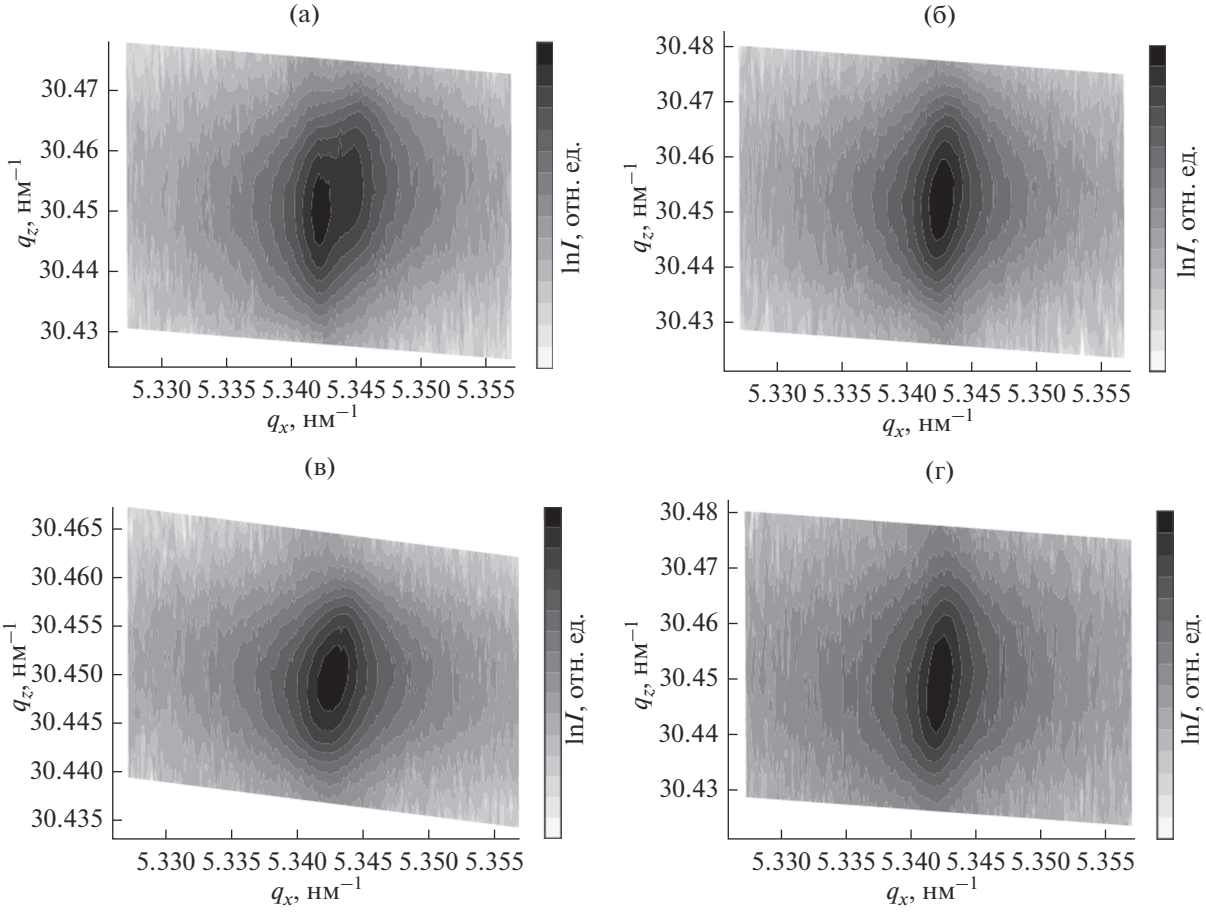


Рис. 6. Полученные карты обратного пространства для различных точек на кристалле GGAG. Дефектная точка и соседние с ней (+0.5мм, +1 мм) точки (а–в), точка в середине кристалла (г).

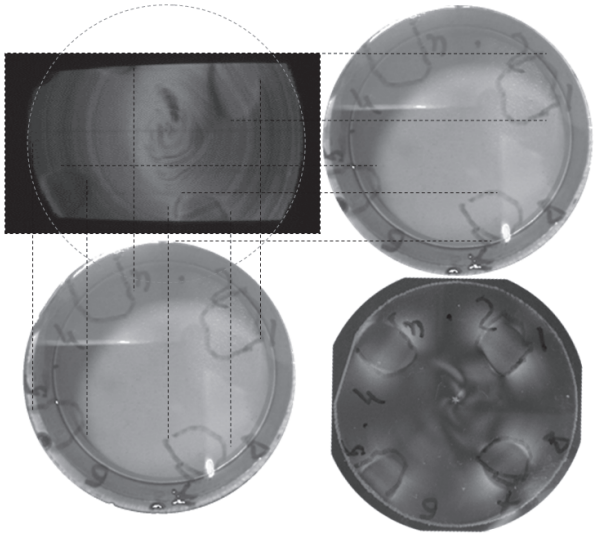


Рис. 7. Топограмма образца, зарегистрированная с помощью 2D детектора, и изображения кристалла, сделанные в одном масштабе.

кристаллов это обстоятельство обязательно должно быть учтено. Полученные результаты в настоящее время используются при совершенствовании технологии синтеза крупноразмерных кристаллов ГГАГ диаметром более 60 мм и массой более 2.5 кг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в кристаллах ГГАГ с увеличением диаметра були образуются дефектные области, наблюдаемые в поляризованном свете, которые также обнаруживаются в результате продольного сканирования с помощью двухкристальной дифрактометрии. При сканировании четко выделяются три области, хорошо заметные на топограммах, отличающиеся качеством и характеризующиеся резкими изменениями на границах. Полученные данные свидетельствуют о том, что в данных областях имеет место разориентация по углу Брэгга, а в переходных точках на-

блюдается уширение КДО, что соответствуют малоугловым двойникам.

В настоящей работе показано, как комбинация поляризационно-оптического метода, двухкристальной рентгеновской дифрактометрии, рентгеновской топографии и трехкристальной дифрактометрии позволяет сочетать оперативные методы контроля дефектной структуры с более сложными, но более информативными методами, а получаемые в ходе таких взаимодополняющих исследований данные позволяют эффективно улучшать технологию выращивания монокристаллов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" (проект № RFMEFI62119X0035) в части подготовки образцов, а также при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 19-52-12029 ННИО_а, № 18-32-20108 мол_а_вед).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lecoq P., Gektin A., Korzhik M. et al.* Inorganic Scintillators for Detecting Systems. Springer, 2017. 408 p.
2. *Tamulatis G., Vasil'ev A., Korzhik M. et al.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2019. V. 66. P. 1879.
3. *Korjik M., Alenkov V., Borisevich A. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2017. V. 871. P. 42.
4. *Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Таргонский А.В. и др.* // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 5. С. 947.
5. *Мололкин А.А., Проценко А.И., Благов А.Е. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 1. С. 81.
6. *Buzanov O.A., Kozlova N.S., Kozlova A.P. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2018. V. 57. № 11S. P. 11UD08.
7. *Благов А.Е., Даринский А.Н., Ковальчук М.В. и др.* // Акустический журн. 2013. Т. 59. № 5. С. 561.
8. *Благов А.Е., Быков А.С., Кубасов И.В. и др.* // Приборы и техника эксперимента. 2016. № 5. С. 109.
9. *Элиович Я.А., Аккуратов В.И., Таргонский А.В., Благов А.Е.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 5. С. 708.
10. *Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Просеков П.А. и др.* // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 6. С. 870.
11. А.с. 463045 (СССР) Рентгеновский спектрометр / ИК АН. *Пинскер З.Г., Ковьев Э.К., Миренский А.В. и др.* // 05.03.1975. Бюл. № 9.
12. *Куликов А.Г., Марченков Н.В., Благов А.Е. и др.* // Акустический журн. 2016. Т. 62. № 6. С. 675.

Study of Characteristics of Face Grown $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$:Ce Crystals by Using Double and Triple Crystal Diffractometry

I. A. Eliovich[1, 2, *], V. I. Akkuratov[1, 2], A. E. Blagov[1, 2], O. A. Buzanov[3], M. V. Korghik[2], A. G. Kulikov[1, 2], Yu. V. Pisarevsky[1, 2], P. A. Prosekov[1, 2], A. V. Targonskii[1, 2], M. V. Kovalchuk[1, 2]

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

[2]NRC "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia

[3]OJSC "FOMOS-materials", Moscow, 107023 Russia

**e-mail: yan.eliovich@gmail.com*

X-ray diffractometry and X-ray topography were used to study gadolinium-gallium-aluminum garnet crystals doped with cerium ions $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$:Ce (GGAG). These crystals possess a number of unique scintillation characteristics, including high light output, fast emission kinetics, as well as high energy and time kinetics, which makes them a promising material for the manufacture of ionizing radiation detectors in a wide energy range. It is shown that the methods used make it possible to further optimize the processes of obtaining bulk crystals by identifying the specifics of crystal growth processes, for example, the facet heterogeneity characteristic of single crystal growth by the Czochralski method.

Keywords: X-ray diffraction, multiple-wave diffraction, gadolinium-aluminum-gallium garnet, X-ray acoustooptics.

УДК 539

СУПЕРПРОТОНИКИ – НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

© 2020 г. В. В. Гребенев[a, *], И. П. Макарова[a], Е. В. Селезнева[a], В. А. Коморников[a, **], И. С. Тимаков[a]

[a] Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" Российской академии наук", Москва, 119333 Россия

*e-mail: vadim.grebenev@gmail.com

**e-mail: v.a.kom@mail.ru

Поступила в редакцию 24.11.2019 г.
После доработки 10.01.2020 г.
Принята к публикации 14.01.2020 г.

Одно из самых быстроразвивающихся направлений в области альтернативных источников энергии – водородная энергетика. Топливные элементы, основным компонентом которых является протонообменная мембрана, обеспечивают прямое преобразование химической энергии в электрическую. Перспективными материалами для создания протонообменных мембран топливных элементов и других электрохимических устройств являются кристаллы-суперпротоники. С целью получения новых кристаллов-суперпротоников $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ (M = K, Rb, Cs, NH_4, $AO_4 = SO_4$, SeO_4, HPO_4) и модификации свойств известных соединений проведены исследования многокомпонентных водно-солевых ростовых систем. Определены условия роста ряда новых суперпротоников и изучены закономерные связи их структуры и свойств.

Ключевые слова: суперпротоники, протонная проводимость, структурный анализ, водородные связи, фазовые переходы.

DOI: 10.31857/S1028096020070092

В связи с растущими темпами энергопотребления активно ведутся исследования и разработки в области альтернативных источников энергии, и одно из самых быстроразвивающихся направлений, связанных с использованием таких источников, – водородная энергетика. Топливные элементы, основным компонентом которых является протонообменная мембрана, обеспечивают прямое преобразование химической энергии в электрическую с очень высоким КПД (теоретически до 100%). При этом они экологически безопасны и не загрязняют окружающую среду. Первые топливные элементы были разработаны для применения в космосе. В настоящее время созданы или находятся на стадии разработок топливные элементы мощностью от 1 Вт и до десятков МВт, и в недалеком будущем топливные элементы станут источником энергии для транспорта, промышленности, портативной электроники, домашнего хозяйства, во всем спектре – от батареек до стационарной автономной энергетики.

Перспективными материалами для создания протонообменных мембран топливных элементов и других электрохимических устройств являются кристаллы-суперпротоники $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ (M = K, Rb, Cs, NH_4, $AO_4 = SO_4$, SeO_4, HPO_4), обладающие при температурах 70–230°C протонной проводимостью порядка 10^{-3}–10^{-1} Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$ [1–8], обусловленной их структурными особенностями – формированием динамически разупорядоченных систем водородных связей [9].

С целью получения новых соединений проведены исследования многокомпонентных водно-солевых систем: $CsHSO_4$–CsH_2PO_4–H_2O, $Rb_3H(SO_4)_2$–RbH_2PO_4–H_2O, Cs_2SO_4–Rb_2SO_4–H_2SO_4–H_2O (рис. 1), K_2SO_4–Rb_2SO_4–H_2SO_4–H_2O, $(NH_4)_2SO_4$–K_2SO_4–H_2SO_4–H_2O, $CsHSO_4$–CsH_2PO_4–$NH_4H_2PO_4$–H_2O, определены условия воспроизводимого получения целого ряда кристаллов-суперпротоников, многие из которых получены впервые [10–12]. Исследования свойств полученных кристаллов проведены комплексом физико-химических методов. Анализ химического и фазового составов проводился методами РФА и энергодисперсионного рентгеновского

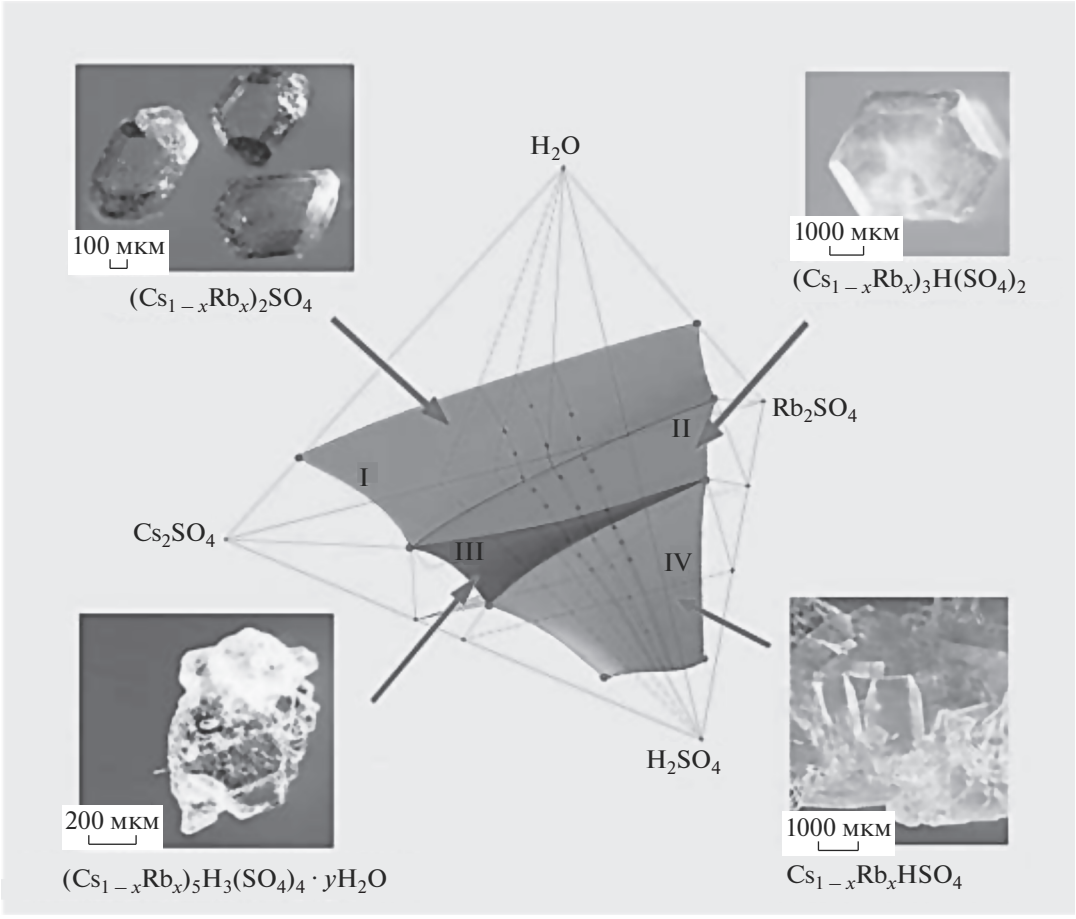


Рис. 1. Схематичное представление диаграммы фазовых равновесий системы Cs_2SO_4–Rb_2SO_4–H_2SO_4–H_2O; поверхности ликвидуса фаз: I – $(Cs_{1-x}Rb_x)_2SO_4$; II – $(Cs_{1-x}Rb_x)_3H(SO_4)_2$; III – $(Cs_{1-x}Rb_x)_5H_3(SO_4)_4 \cdot yH_2O$; IV – $Cs_{1-x}Rb_xHSO_4$ (для упрощения на диаграмме не обозначены кристаллогидраты).

микроанализа. Исследования свойств, полученных моно- и поликристаллических образцов, проводились методами поляризационно-оптической микроскопии, импедансной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, атомно-силовой микроскопии. Атомное строение выращенных кристаллов определялось методом структурного анализа в широком температурном интервале с использованием рентгеновского, синхротронного излучений и нейтронов.

Впервые полученные (способ получения защищен патентом [13]) кристаллы $Cs_6H(HSO_4)_3 \cdot (H_2PO_4)_4$ (рис. 2а) уникальны по своей структуре среди суперпротоников – имеют кубическую симметрию уже при обычных условиях окружающей среды. Водородные связи в кристаллах $Cs_6H(HSO_4)_3(H_2PO_4)_4$ образуют трехмерную структуру, которая существенным образом отличается от систем связей, ранее исследованных кристаллов-суперпротоников и по формированию и параметрам близка соединениям H_2SO_4 и H_3PO_4, что обусловливает высокую проводимость этих кристаллов [14]. В температурном интервале 80–120°C проводимость этого соединения более чем на порядок превышает аналогичные параметры полимерных материалов.

Выращенные кристаллы $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ ($x \geq 57\%$) являются уникальными, так как впервые уже при комнатной температуре полученный материал проявляет суперпротонные свойства (рис. 2б) [15]. Температурный интервал химической устойчивости и возможного применения этого соединения перекрывает температурный интервал эксплуатации протонпроводящих полимеров типа “Nafion” (DuPont, США).

Выполненные исследования кристаллов-суперпротоников $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ показали, что замещение катионов (даже несколько %) или

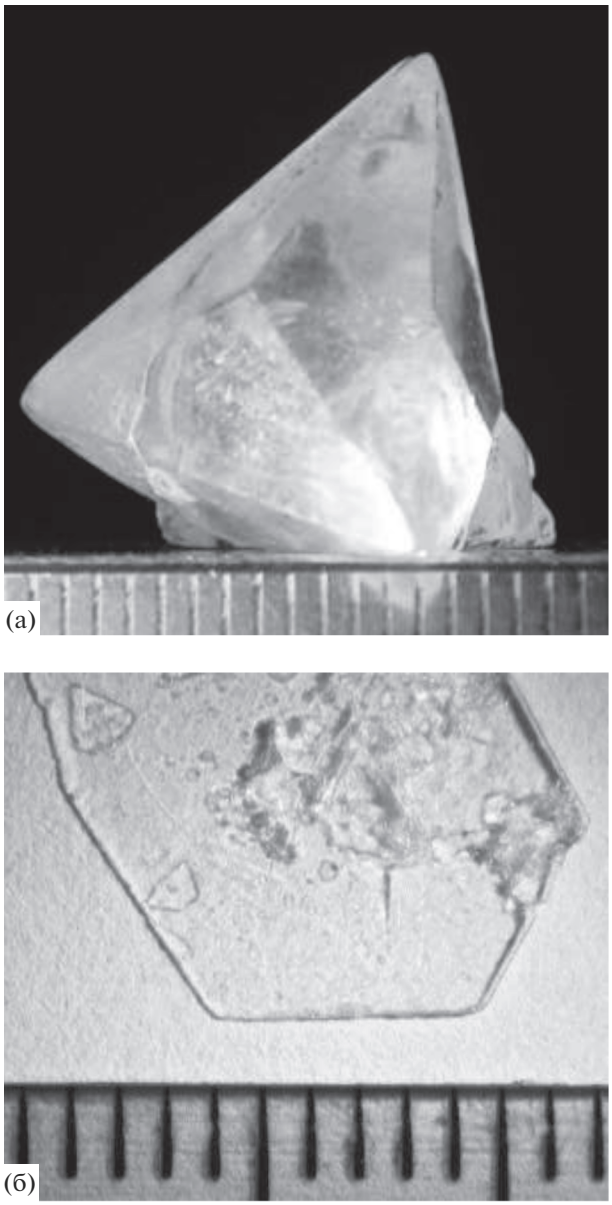


Рис. 2. Выращенные монокристаллы $Cs_6H(HSO_4)_3(H_2PO_4)_4$ (а) и $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ (б).

групп AO_4 приводит к образованию дополнительных водородных связей в структуре и может изменять кинетику формирования суперпротонных фаз, обусловливая увеличение проводимости на порядок и более [14–16].

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 (Минобрнауки, проект RFMEFI62119X0035). Исследования водно-солевых ростовых систем выполнены при поддержке РФФИ (грант № 18-32-20050).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баранов А.И., Шувалов Л.А., Щагина Н.М.* // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. № 11. С. 381.
2. *Baranov A.I., Fedosyuk R.M., Schagina N.M., Shuvalov L.A.* // Ferroelectrics Letters Section. 1984. V. 2. P. 25. https://doi.org/10.1080/07315178408202428
3. *Kreuer K.-D.* // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 610. https://doi.org/10.1021/cm950192a
4. *Norby T.* // Nature. 2001. V. 410. P. 877. https://doi.org/10.1038/35073718
5. *Fitzgerald R.* // Physics Today. 2001. V. 54(7). P. 22. https://doi.org/10.1063/1.1397388
6. *Баранов А. И.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. 1081. https://doi.org/10.1134/1.1627443
7. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. Т. 2. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. 999 с.
8. *Colomban P.* // Solid State Ionics. 2019. V. 334. P. 125. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.01.032
9. *Макарова И.П.* // Физика твердого тела. 2015. Т. 57(3). С. 433. https://doi.org/10.1134/s1063783415030117
10. *Коморников В.А., Гребенев В.В., Макарова И.П. и др.* // Кристаллография. 2016. Т. 61(4). С. 645. https://doi.org/10.7868/S002347611604010X
11. *Коморников В.А., Тимаков И.С., Зайнуллин О.Б. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63(6). С. 967. https://doi.org/10.1134/S0023476118060188
12. *Коморников В.А., Тимаков И.С., Зайнуллин О.Б. и др.* // Кристаллография. 2019. Т. 64(6). С. 979. https://doi.org/10.1134/S0023476119060109
13. *Коморников В.А., Зимина Г.В., Гребенев В.В., Макарова И.П.* Патент № 2636713 от 22.12.2016.
14. *Makarova I., Selezneva E., Grebenev V. et al.* // Ferroelectrics. 2016. V. 500. P. 54. https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1215204
15. *Selezneva E.V., Makarova I.P., Malyshkina I.A. et al.* // Acta Cryst B. 2017. V. 73. P. 1105. https://doi.org/10.1107/S2052520617012847
16. *Малышкина И.А., Селезнева Е.В., Макарова И.П. и др.* // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. 2019. Т. 4. С. 52. https://doi.org/10.3103/S002713491904012X

Superprotonics – the New Materials for the Energy Efficient Technologies

V. V. Grebenev[1, *], I. P. Makarova[1], E. V. Selezneva[1], V. A. Komornikov[1, **], I. S. Timakov[1]

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

**e-mail: vadim.grebenev@gmail.com*

***e-mail: v.a.kom@mail.ru*

One of the most rapidly developing directions in the field of alternative energy sources is hydrogen energetics. Fuel cells, the main component of which is a proton-exchange membrane, provide a direct conversion of chemical energy into electrical energy. Promising materials for the creation of proton-exchange membranes of fuel cells and other electrochemical devices are superprotonic crystals. The multicomponent water-salt growth systems have been studied in order to obtain the new superprotonic crystals $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ (M = K, Rb, Cs, NH_4, $AO_4 = SO_4$, SeO_4, HPO_4) and modify the properties of known compounds. The conditions for the growth of the number of new superprotonics were found, and relationships of their structure and properties were studied.

Keywords: superprotonics, proton conductivity, structural analysis, hydrogen bonds, phase transitions.

УДК 54.165:539.24

СИНТЕЗ, МИКРОСТРУКТУРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ (Na,Bi,K)TiO_3

© 2020 г. Г. М. Калева[a, *], Е. Д. Политова[a], А. В. Мосунов[b], С. Ю. Стефанович[b], А. Б. Логинов[b], Д. Р. Кашапов[c], А. А. Ефремова[d], Т. А. Кокшарова[c], Ю. В. Хрипунов[d], Б. А. Логинов[e]

[a]*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, 119991 Россия*

[b]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия*

[c]*Образовательный центр "Сириус", Сочи, 354003 Россия*

[d]*Орловский государственный университет им. И.С. Тургенева, Орел, 302026 Россия*

[e]*Национальный исследовательский университет "МИЭТ", Москва, 124498 Россия*

**e-mail: kaleva@nifhi.ru*

Поступила в редакцию 23.11.2019 г.
После доработки 14.12.2019 г.
Принята к публикации 12.01.2020 г.

Методом твердофазного синтеза получены однофазные керамические образцы со структурой перовскита $[(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}K_x]TiO_3$ ($x = 0$, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06) и изучены их структура, микроструктура, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства. Установлено, что повышение содержания катионов калия сопровождается увеличением параметра решетки перовскита в соответствии с отношением радиусов катионов в подрешетке *A*. Метод генерации второй гармоники показал, что введение катионов калия в *A*-позиции решетки перовскита способствует усилению сегнетоэлектрических свойств изученных образцов. Выявлены эффекты диэлектрической релаксации, указывающие на присутствие вакансий в подрешетке атомов кислорода.

Ключевые слова: титанат натрия-висмута, керамика, структура перовскита, микроструктура, сегнетоэлектрик, диэлектрические свойства.

DOI: 10.31857/S1028096020070109

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные ионные проводники находят широкое применение во множестве важнейших технологических приборов и устройств, таких как твердооксидные топливные элементы, кислородные сенсоры, насосы, кислородопроницаемые мембраны [1–5]. Последнее десятилетие ознаменовано необычайным прогрессом в исследовании новых оксидных ионных проводников, соответствующих требованиям создания экологически чистых источников энергии, сенсоров и других устройств. Перед учеными стоит задача поиска бессвинцовых технологических материалов в области создания экологически чистых керамических пьезоэлектрических материалов для применений в сенсорах, актюаторах и преобразователях ввиду существующей в настоящее время острой необходимости замены наиболее широко используемого в течение нескольких десятилетий цирконата-титаната свинца $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (ЦТС). Токсичность свинца как элемента, входящего в состав практически всех широко используемых пьезоэлектриков, наносящая существенный вред окружающей среде, в последнее десятилетие инициировала поиск и развитие бессвинцовых материалов. Поэтому новое семейство оксидных ионных проводников на основе сегнетоэлектрика со структурой перовскита – титаната натрия-висмута $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (NBT) – является одним из наиболее перспективных кандидатов для замещения ЦТС и образования твердых растворов с другими сегнетоэлектрическими материалами, такими как $BaTiO_3$ и $K_{1-x}Na_xNbO_3$, и пьезоэлектрических и высокотемпературных диэлектрических конденсаторных применений [6–8].

В нестехиометрическом соединении $Na_{0.5}Bi_{0.49}TiO_{2.985}$ была обнаружена высокая ионная проводимость [9]. Слабые связи Bi–O обеспечивают миграцию ионов кислорода через пути с низкими диффузионными барьерами (число переноса ионов $t_i > 0.9$ при температурах 600–700°C). Существуют два типа составов соединений NBT, кардинально различающихся характером электрических свойств. Первый тип включает составы, близкие к стехиометрическому $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$. Соединения этих составов характеризуются электронной проводимостью с энергией активации $E_a \sim 1.7$ эВ и являются превосходными диэлектриками. Другой тип – это Bi-дефицитные составы. Такие соединения NBT проявляют высокую ионную проводимость. В области температур ниже 600°C энергии активации

понижается до значений $E_a < 0.9$ эВ, и проводимость значительно повышается – более чем на три порядка величины. Эффект переключения между электронной и ионной проводимостью в NBT индуцируется нестехиометрией на уровне ≤2 ат. % в *A*-позициях структуры перовскита (катионов Na и/или Bi). Влияние нестехиометрии по катионам в *A*-позициях на электрические и пьезоэлектрические свойства NBT изучали в ряде работ [10–18]. Однако ввиду неконтролируемых потерь оксида висмута в процессе высокотемпературного синтеза сложной задачей остается воспроизводимое получение однофазных образцов. Кроме того, несмотря на интенсивное исследование керамик на основе NBT, представляется целесообразным более тщательно изучить и систематизировать эффекты донорного и акцепторного допирования в твердых растворах на основе NBT.

Целью настоящего исследования было комплексное изучение влияния акцепторной добавки, а именно катионов калия, в позиции *A* структуры перовскита на структурные параметры, микроструктуру и функциональные свойства керамик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы составов $[(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}K_x] \cdot TiO_3$ ($x = 0$, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 и 0.06) получены методом твердофазного синтеза в процессе двукратного отжига. Гомогенизированные стехиометрические смеси прессовали и отжигали при температурах $T_1 = 1073$ K (8 ч) и $T_2 = 1423$ K (2 ч) с промежуточным перетиранием в среде этилового спирта. Оптимальный режим синтеза был определен путем варьирования температуры и длительности термообработки. В качестве исходных реактивов использовали оксиды висмута Bi_2O_3 (ОСЧ) и титана TiO_2 (ОСЧ) и карбонаты натрия Na_2CO_3 (ЧДА) и калия K_2CO_3 (ЧДА). Фазовый состав и параметры кристаллической структуры изучали при комнатной температуре методом рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3М, CuK_α-излучение).

Микроструктуру образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе СММ-2000 (Завод ПРОТОН, Зеленоград, Россия) с применением зондов-кантилеверов типа MSNL из нитрида кремния фирмы Bruker (США) с радиусом закругления зонда 2 нм, определяющим разрешающую способность (1 нм по горизонтали и 0.2 нм по вертикали). Для вычисления средних горизонтальных размеров зерен изучаемых образцов, достигающих 2–3 мкм, были сняты кадры размером 8.632 × 9.151 × (1.153–1.786) мкм и вычислены средний размер зерен *S* и средняя шероховатость поверхности R_a по методикам международного стандарта ISO 4287.

Для оценки величины спонтанной поляризации P_s образцов использовали метод генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения (Nd:YAG лазер, $\lambda = 1.064$ мкм), учитывая, что измеряемый сигнал $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(SiO_2)$ пропорционален величине спонтанной поляризации P_s: $q \sim P_s^2$. Диэлектрические свойства керамик изучали методом диэлектрической спектроскопии (измеритель Agilent 4284 A, 1 В) в интервале температур 300–1000 K и частот 100 Гц–1 МГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа, фаза со структурой перовскита формируется в процессе отжига при температуре $T_1 = 1073$ K (8 ч). В результате спекания при $T_2 = 1423$ K (2 ч) получены однофазные образцы во всей изученной области частичного замещения катионов натрия и висмута катионами калия. Образцы характеризуются псевдокубической структурой (рис. 1). На рис. 2 представлены фрагменты дифрактограмм образцов с замещением части катионов натрия и висмута катионами калия, демонстрирующие последовательное смещение дифракционных пиков с $h^2 + k^2 + l^2 = 14$ в область меньших углов, что указывает на увеличение параметра элементарной ячейки в результате замещения катионов Na^+ и Bi^{3+} катионами K^+ в соответствии с отношением радиусов катионов в подрешетке *A* (Na^+ – 1.39, Bi^{3+} – 1.17, K^+ – 1.64 Å).

Микроструктуру модифицированной керамики изучали методом атомно-силовой микроскопии. Поверхность образцов характеризуется однородной микроструктурой с изометричными зернами размером ~2–5 мкм (рис. 3). Следует отметить эффект подплавления границ зерен, что отражает факт жидкофазного механизма спекания в процессе высокотемпературной обработки. Микроструктура такой керамики характеризуется плотной упа-

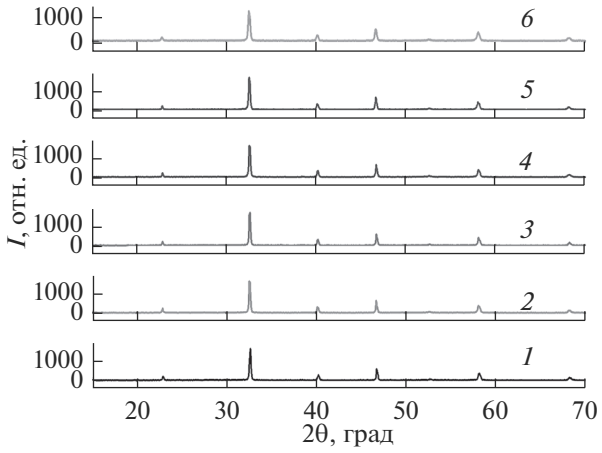


Рис. 1. Дифрактограммы поверхности образцов керамик $[(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}K_x]TiO_3$ с $x = 0$ (*1*), 0.01 (*2*), 0.02 (*3*), 0.03 (*4*), 0.04 (*5*), 0.05 (*6*), 0.06 (*7*), полученных при $T_1 = 1073$ K (6 ч), $T_2 = 1423$ K (2 ч).

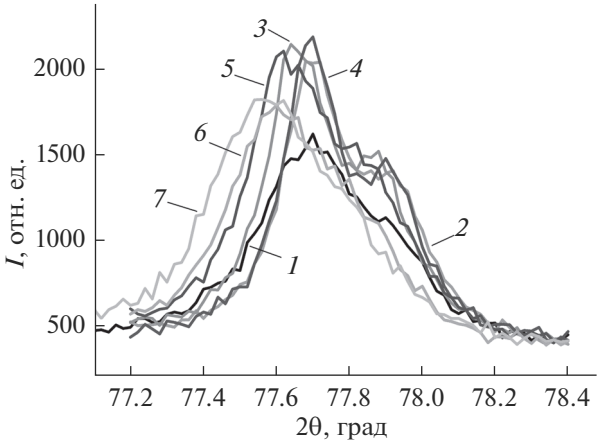


Рис. 2. Участки дифрактограмм поверхности образцов керамик $[(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}K_x]TiO_3$ с $x = 0$ (*1*), 0.01 (*2*), 0.02 (*3*), 0.03 (*4*), 0.04 (*5*), 0.05 (*6*), 0.06 (*7*), полученных при $T_1 = 1073$ K (6 ч), $T_2 = 1423$ K (2 ч).

ковкой зерен. Средний размер зерен составляет ~3 мкм в образцах с низким содержанием катионов калия ($x = 0.01$–0.02) и ~2.5 мкм в образцах с их более высоким содержанием ($x =$ 0.04–0.06).

С целью подтверждения сегнетоэлектрических свойств образцов применяли метод ГВГ лазерного излучения. Как и предполагалось, все синтезированные образцы принадлежат полярному классу веществ. Полученные результаты свидетельствуют об усилении сегнетоэлектрических свойств керамики NBT при введении катионов калия в *A*-позиции решетки перовскита (рис. 4). При повышении содержания катионов калия в образцах (значения x) наблюдается увеличение сигнала ГВГ $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(SiO_2)$, пропорционального величине спонтанной поляризации, от $q = 10$ до $q = 50$ в образцах с $x = 0.0$ и 0.06 соответственно.

В результате диэлектрических измерений выявлены сегнетоэлектрические фазовые переходы первого рода: наблюдаются выраженные максимумы на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости ε вблизи 600 K и соответствующие минимумы на температурных зависимостях диэлектрических потерь (рис. 5). Значения диэлектрической проницаемости модифицированных калием образцов при комнатной температуре понижаются по мере увеличения содержания катионов калия в керамиках. Вблизи T_C они также снижаются с ростом x, причем более чем в два раза при удвоении содержания катионов калия в образцах. В модифицированных калием керамиках наблюдается понижение полной электропроводности σ вблизи температуры фазового перехода (рис. 5). В области высоких температур при ~1000 K для синтезированных образцов характерно повышение электропроводности до значений $\sigma \sim 10^{-4}$ См/см.

При температурах более 700 K в образцах, модифицированных катионами калия, выявлены

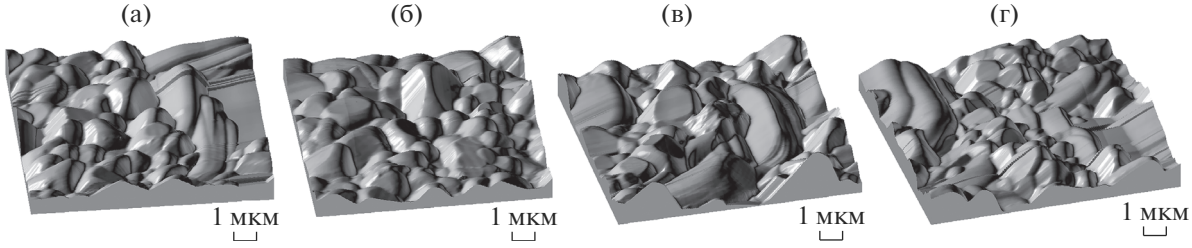


Рис. 3. Микроструктура поверхности керамик $[(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}K_x]TiO_3$ с $x = 0.01$ (а), 0.02 (б), 0.04 (в), 0.06 (г).

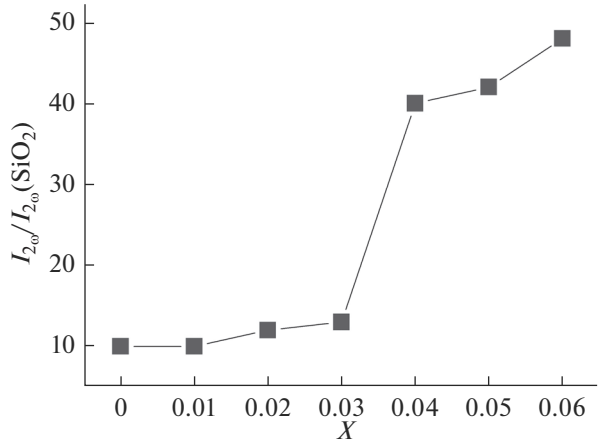


Рис. 4. Концентрационная зависимость интенсивности сигнала ГВГ $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(SiO_2)$ образцов $[(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}K_x]TiO_3$, полученных при $T_1 = 1073$ K (6 ч), $T_2 = 1423$ K (2 ч).

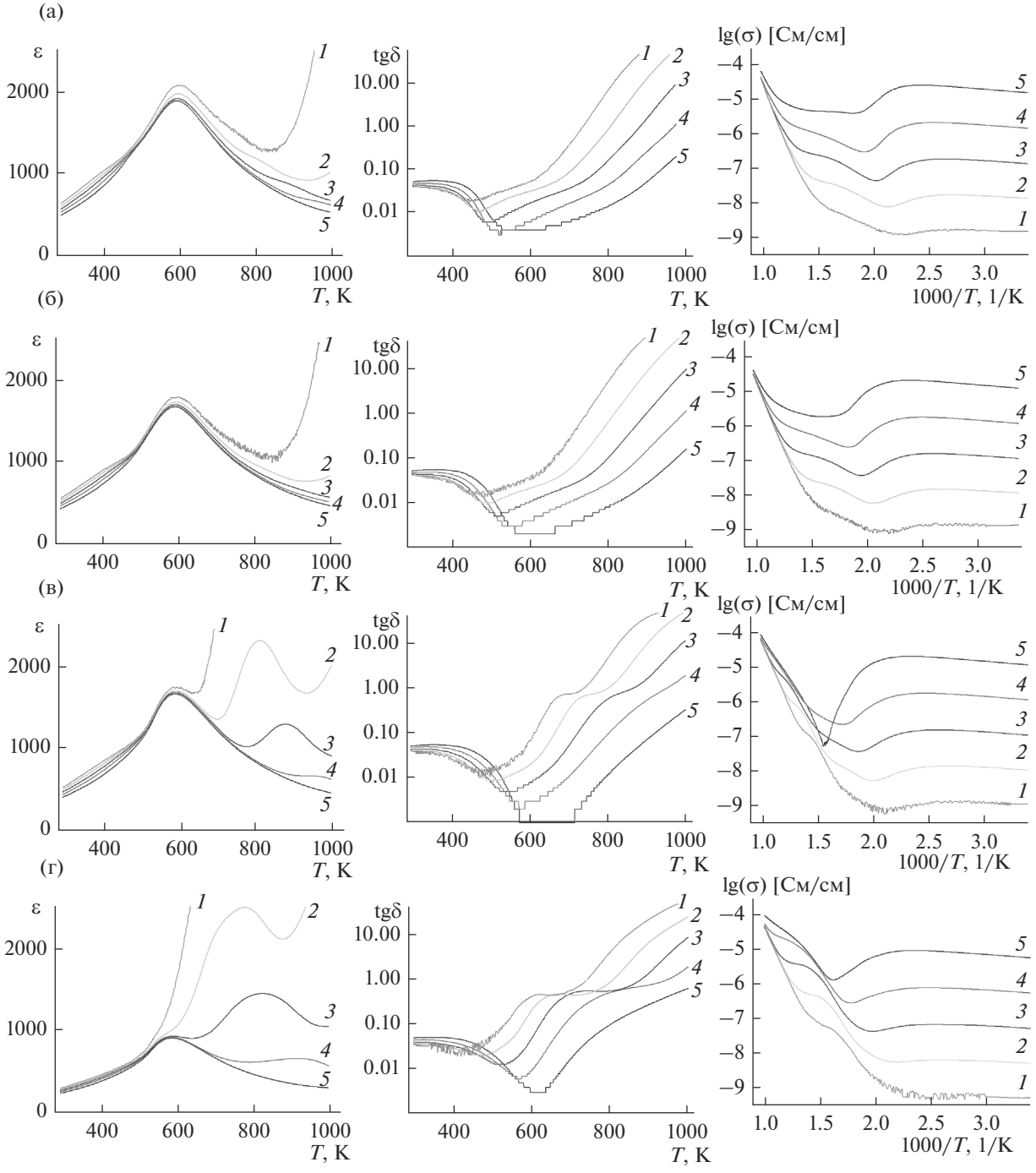


Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε, диэлектрических потерь tgδ и электропроводимости lgσ образцов керамик $[(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}K_x]TiO_3$ с $x = 0.03$ (а), 0.04 (б), 0.05 (в), 0.06 (г), измеренные на частотах *f*: 100 Гц (*1*); 1 (*2*); 10 (*3*); 100 кГц (*4*); 1 МГц (*5*).

также эффекты диэлектрической релаксации, указывающие на присутствие вакансий в подрешетке кислорода, обусловленных, в том числе, потерями оксида висмута в процессе высокотемпературного синтеза (рис. 5в, 5г). В процессе транспорта ионов кислорода в сегнетоэлектрических керамиках формируются диполи, релаксирующие в переменном электрическом поле [19–21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы однофазные керамические образцы новых составов на основе титаната натрия-висмута $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, модифицированного катионами калия, и изучены их структура, микроструктура, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства. Установлен эффект расширения

элементарной ячейки образцов, модифицированных катионами калия, при частичном замещении катионов подрешетки *A* структуры перовскита катионами с большим ионным радиусом.

Сегнетоэлектрические фазовые переходы первого рода вблизи 600 K подтверждены методами диэлектрической спектроскопии и генерации второй гармоники лазерного излучения. Результаты измерения образцов методом ГВГ свидетельствуют об усилении сегнетоэлектрических свойств керамики NBT при введении катионов калия в *A*-позиции решетки перовскита. Выявлены эффекты диэлектрической релаксации, указывающие на присутствие вакансий в подрешетке кислорода.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме № 45.22 “Фундаментальные основы создания наноструктурированных систем нового поколения с уникальными эксплуатационными электрическими и магнитными свойствами” (АААА-А18-118012390045-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ishihara T., Honda M., Shibayama T., Minami H., Nishiguchi H., Takita Y.* // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. P. 3177.
2. *Huang K., Tichy R.S., Goodenough J.B.* // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V. 81. P. 2576.
3. *Badwal S.P.S., Giddey S., Munnings C., Kulkarni A.* // J. Australian Ceram. Soc. 2014. V. 50. P. 23.
4. *Biswal R., Biswas K.* // Int. J. Hydrogen En. 2015. V. 40. P. 509.
5. *Majewski P., Rozumek M., Tas C.A., Aldinger F.* // J. Electroceramics. 2002. V. 8. P. 65.
6. *Panda P.K.* // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. P. 5049.
7. *Shvartsman V.V., Lupascu D.C.* // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. P. 1.
8. *Rödel J., Webber K.G., Dittmer R., Wook Jo, Kimura M., Damjanovic D.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 1659.
9. *Ming L., Zhang H., Cook S.N., Linhao L., Kilner J.A., Reaney J.M., Sinclair D.C.* // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 629.
10. *Vakhrushev S.B., Isupov V.A., Kvyatkovsky B.E., Okuneva N.M., Pronin I.P., Smolensky G.A., Syrnikov P.P.* // Ferroelectrics. 1985. V. 63. P. 153.
11. *Jones G.O., Thomas P.A.* // Acta Crystallogr. B. 2002. V. 58. P. 168.
12. *Dorcet V., Trolliard G., Boullay P.* // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 5061.
13. *Tan X., Cheng M., Frederick J., Beckman S., Webber K.* // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. P. 4091.
14. *Политова Е.Д., Стребков Д.А., Мосунов А.В., Голубко Н.В., Калева Г.М., Садовская Н.В., Стефанович С.Ю.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. С. 312.
15. *Политова Е.Д., Мосунов А.В., Стребков В.А., Голубко Н.В., Калева Г.М., Логинов Б.А., Логинов А.Б., Стефанович С.Ю.* // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. С. 784.
16. *Политова Е.Д., Голубко Н.В., Калева Г.М., Мосунов А.В., Садовская Н.В., Белькова Д.А., Стефанович С.Ю.* // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. С. 426.
17. *Politova E.D., Golubko N.V., Mosunov A.V., Sadovskaya N.V., Kaleva G.M., Kiselev D.A., Kislyuk A.M.* // Ferroelectrics. 2018. V. 531. P. 22.
18. *Политова Е.Д., Калева Г.М., Голубко Н.В., Мосунов А.В., Садовская Н.В., Белькова Д.А., Стефанович С.Ю.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. С. 288.
19. *Mosunov A.V., Venskovskii N.U., Kaleva G.M.* // Ferroelectrics. 2004. V. 299. P. 149.
20. *Li W., Wang C., Zhu J., Wang Y.* // J. Phys.: Condens. Matt. 2004. V. 16. P. 9201.
21. *Politova E.D., Fortalnova E.A., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Safronenko M.G., Venskovskii N.U., Shvartsman V.V., Kleemann W.* // Ferroelectrics. 2009. V. 391. P. 3.

Synthesis, Microstructure, Dielectric and Ferroelectric Properties of (Na,Bi,K)TiO_3 Ceramics

G. M. Kaleva[1, *], E. D. Politova[1], A. V. Mosunov[2], S. Yu. Stefanovich[2], A. B. Loginov[2], D. R. Kashapov[3], A. A. Efremova[4], T. A. Koksharova[3], Yu. V. Khripunov[4], B. A. Loginov[5]

[1]Federal Research Centre N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Moscow, 119991 Russia
[2]Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia
[3]Educational center “Sirius”, Sochi, 354003 Russia
[4]Turgenev Orel State University, Orel, 302026 Russia
[5]National Research University “MIET”, Moscow, 124498 Russia
**e-mail: kaleva@nifhi.ru*

Single phase ceramic samples with perovskite structure $[(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}K_x]TiO_3$ ($x = 0$, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06) have been prepared by solid-state reaction and their structure, microstructure and dielectric and ferroelectric properties have been studied. The increase in unit cell parameters of perovskite lattice as a result of increase in K-cations content in accordance with the ratio of the radii of cations in *A*-sublattice of perovskite structure is proved. The second harmonic generation method has confirmed that the introduction of potassium cations in the *A* positions of the perovskite lattice promotes enhancing of the ferroelectric properties of studied samples. Dielectric relaxation effects are revealed, which indicate the presence of vacancies in the oxygen sublattice.

Keywords: sodium bismuth titanate, ceramics, perovskite structure, microstructure, ferroelectrics, dielectric properties.

УДК 669.018.9

НАНОРАЗМЕРНЫЙ УГЛЕРОД В СТРУКТУРЕ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО АЛЮМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА

© 2020 г. А. С. Аронин[a], *, И. М. Аристова[a], **, Г. Е. Абросимова[a], ***, В. В. Васенев[b], В. Н. Мироненко [b], ****

[a]Институт физики твердого тела РАН, Московская область, Черноголовка, 142432 Россия

[b]ОАО "Композит", Московская область, Королев, 141070 Россия

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

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

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

****e-mail: info@kompozit-mv.ru

Поступила в редакцию 02.11.2019 г.
После доработки 28.12.2019 г.
Принята к публикации 10.01.2020 г.

Исследованы особенности тонкой структуры алюмоматричного композита Al–Si–Ni с низким температурным коэффициентом линейного расширения после механоактивации с добавками наноразмерного восстановленного оксида графена. Структура исследована методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей, просвечивающей и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии. Обнаружено наличие квазиграфеновых слоев на поверхности частиц алюминия и кремния. Показано, что эта оболочка защищает их от комкования при механическом легировании, существенно повышая технологичность процесса механоактивации и последующего компактирования. Таким образом обеспечивается, возможность получения композиционных материалов с однородной структурой и более высокими физическими свойствами (применение ВОГ вместо электродного графита снижает температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) композита на 10%).

Ключевые слова: поверхность, алюмоматричный композит, термостойкость, восстановленный оксид графена, микроструктура.

DOI: 10.31857/S102809602007002X

ВВЕДЕНИЕ

Графен (монослой атомов углерода) вызывает огромный интерес главным образом из-за необычных электронных свойств и эффектов, которые возникают из-за его действительно атомной толщины [1, 2]. Он считается одним из самых перспективных материалов для будущей электроники и фотоники. Графен обладает рядом необычных свойств. Это самый тонкий, прочный, гибкий и самый тугоплавкий материал [3]. Такие свойства сделали графен чрезвычайно популярным материалом. В настоящее время проводятся многочисленные исследования, направленные на определение областей практического применения материалов этого типа. В процессе таких работ возникла идея использовать модификации графена, в частности, восстановленный оксид графена (ВОГ) [4–7], в качестве поверхностно-активного вещества, находящегося на поверхностях раздела между металлическими частицами и защищающего их от комкования при измельчении, а также предотвращающего их рост при компактировании. Оксид графена представляет собой наноуглеродный материал, полученный из природного графита путем окисления, расслоения и термического восстановления. Он характеризуется высокой дисперсионной способностью, большой удельной поверхностью, смазывающей способностью и низким коэффициентом трения. В частности, удельная поверхность по БЭТ (теория Брунауэра–Эммета–Теллера) составляет более 500 м^2/г. Частицы ВОГ имеют высокое (до 20000) отношение среднего диаметра (20 мкм и ниже) к толщине (2–10 атомных слоев).

Структура и свойства сплавов на основе Al широко изучались для различных структурных состояний [8–10]. В настоящей работе рассматриваются алюмоматричные композиты Al–Si–Ni с низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), которые подвер-

гаются механоактивации в присутствии наноразмерного ВОГ и последующему компактированию. Легкие алюмоматричные композитные материалы (КМ) с низким ТКЛР предназначены для использования в промышленности точного приборостроения, двигателестроении и других отраслях машиностроения. Среди этих материалов большой интерес представляют заэвтектические порошковые КМ на основе систем Al–Si и Al–Si–Ni с ТКЛР 10–13 ppm/°C. Выбор компонентов обусловлен тем, что кремний уменьшает ТКЛР более эффективно, чем большинство других элементов (Ni, Fe, Cr и другие переходные металлы) и соединений (SiC, Al_3N_4). Добавление никеля также приводит к снижению ТКЛР, оптимизации ряда физико-механических свойств, но его содержание не может быть большим из-за высокой плотности. ТКЛР композиционного материала уменьшается с увеличением концентрации кремния. В заэвтектическом силумине, полученном методом литья, содержание кремния ограничивается, как правило, 15–20%. Промышленная технология порошковой металлургии позволяет повысить содержание кремния до 30%. Для получения ТКЛР порядка 10–13 ppm/°C, объемная доля Si должна составлять до 50%. Это может быть достигнуто путем включения Si в алюминиевую матрицу активационным механическим легированием [11]. Для получения массивных изделий из порошковых материалов используется компактирование.

Следует отметить, что размер и форма частиц порошка оказывают существенное влияние на плотность и механические свойства материала.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы состава Al–45 мас. % Si–3 мас. % Ni были получены методом механоактивации порошка состава Al–(25–30%)Si–(5–7%)Ni с порошковым кремнием, измельченным до размера менее 2 мкм. При этом процессе достигается как необходимое измельчение составляющих, так и их перемешивание. Процесс механоактивации проводился в высокоэнергетических мельницах с использованием стальных шаров. Чтобы избежать агломерации порошковых составляющих, изолировать частицы порошка друг от друга и повысить технологичность последующего компактирования использовали ВОГ в количестве 0.5–1 мас. %. Из массивных брикетов после компактирования для исследований структуры вырезали образцы, которые имели цилиндрическую форму диаметром 3 мм и длину приблизительно 50 мм.

Структуру исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа, сканирующей, просвечивающей и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии. Съемка рентгенограмм осуществлялась на автоматическом рентгеновском дифрактометре Siemens D500 с использованием CoK_α-излучения. Для исследования структурной однородности образцов и распределения элементов использовали метод рентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе Supra 50 VP. Структуру граничных областей исследовали с помощью высокоразрешающего электронного микроскопа JEM 2100. При наличии графеноподобной поверхностно-активной добавки (ПАД) анализ межзеренных слоев проводили при увеличении, достаточном для надежной визуализации плоскостей (002) графеноподобного углерода (межплоскостное расстояние (002) графена равно 0.338 нм).

Образцы для просвечивающей электронной микроскопии готовили методом ионного утонения с использованием VERSA 3D HighVac. ТКЛР в температурном интервале 50–150°C определяли на дилатометре DIL 402PC Netzsch.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура исходного ВОГ представляет собой полоски многослойного псевдографена. Типичное изображение структуры показано на рис. 1. На рис. 2 приведена рентгенограмма порошка Al–45% Si–3% Ni. Для более наглядного представления наиболее интенсивные отражения на рисунке обрезаны. Как видно из рентгенограммы, основными фазами в порошках с углеродным наполнителем после шарового размола являются Al и Si. Дифракционные пики на рентгенограммах от углерода имеют малую интенсивность из-за его малой концентрации и низкой амплитуды рассеяния углеродом рентгеновских лучей. При анализе неосновных отражений можно выделить и другие фазы (Al_3Ni, а также следы фаз SiC, SiO_2, Al_2O_3), однако суммарное количество этих фаз не превышает нескольких процентов. Ni также частично находится в твердом растворе в решетке Al (о чем свидетельствует небольшое уменьшение параметра решетки Al). Рентгенограммы КМ до и после компактирования практически идентичны (рис. 3). Для наглядности рентгенограммы смещены вдоль оси ординат.

Структура порошковых образцов и компактных брикетов алюмоматричного композита с графеноподобной ПАД (рис. 4) неоднородна, и типична для этого класса материалов [11–13]. Размер зерен в компактных брикетах варьируется от десятков нанометров до десятков микрометров. В структуре имеются поры, наблюдаются заметные различия в структуре межзеренных границ. Одни из них имеют малую толщину, размер других может доходить до сотен нанометров. Последние содержат поры и области пониженной плотности.

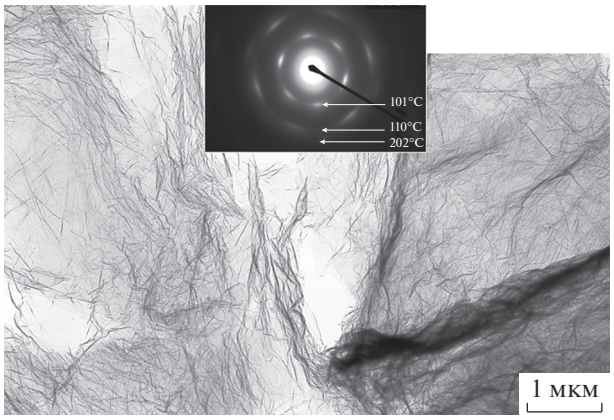


Рис. 1. Микроструктура восстановленного оксида графена (электронограмма на врезке).

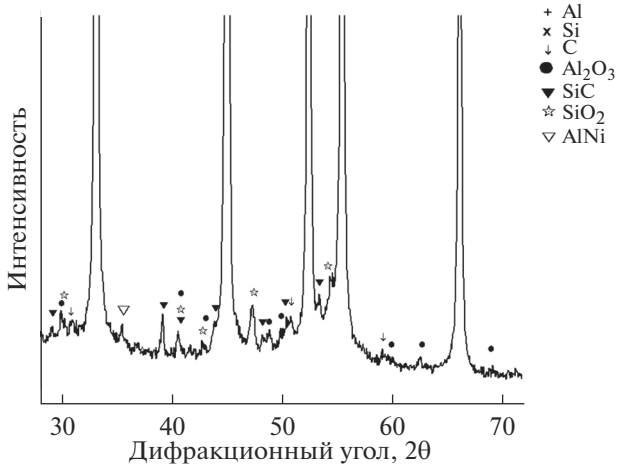


Рис. 2. Участок рентгенограммы порошка Al–45% Si–3% Ni.

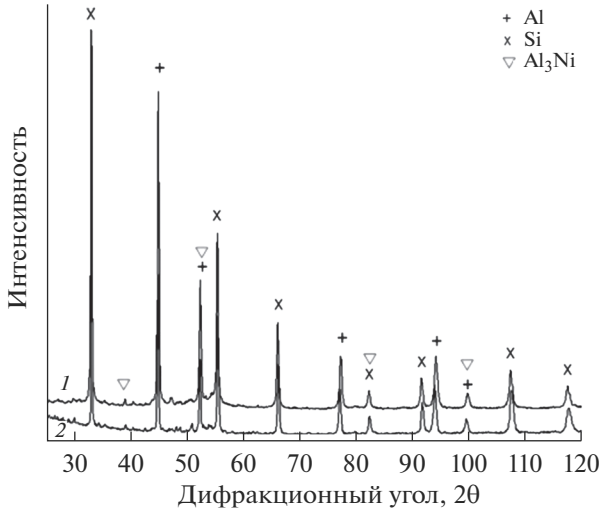


Рис. 3. Рентгенограммы образцов до (1) и после компактирования (2).

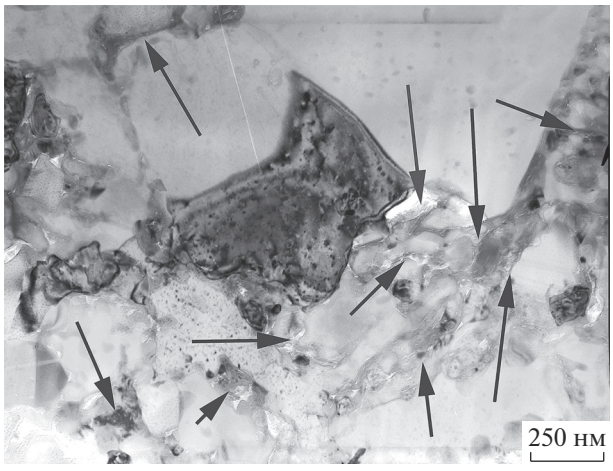
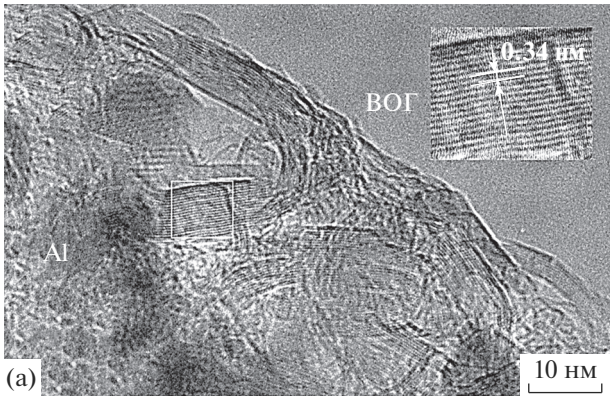


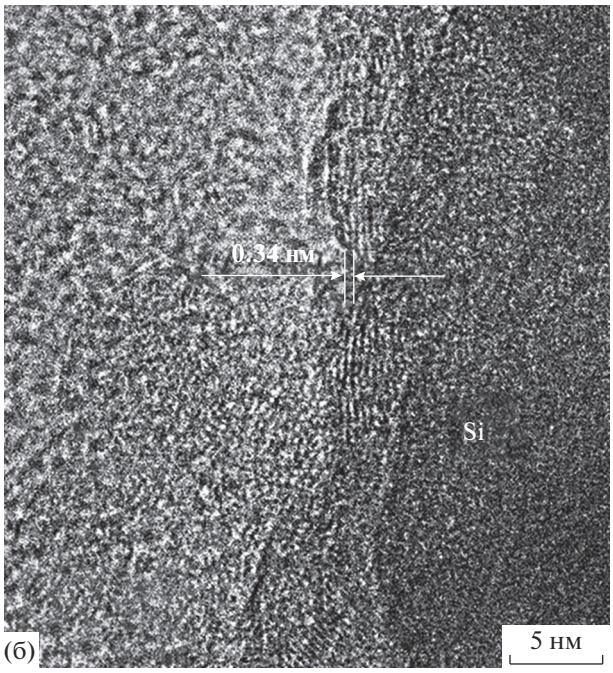
Рис. 4. Микроструктура образца после компактирования. Стрелками указаны места ожидаемого расположения углерода.

На рис. 5а, 5б показана структура образцов после компактирования. Обнаружено, что после механоактивации слои графеноподобной ПАД покрывают поверхность частиц алюминия и кремния, причем покрытие частиц является островковым (не сплошным). После компактирования углерод содержится в форме межзеренных слоев (рис. 5в) толщиной в несколько сотен нанометров и в виде областей размером около одного микрометра, которые, вероятно, образовались из углерода, оставшегося свободным в порошковой композиции. Структура межзеренного слоя соответствует структуре графеноподобного углерода. На рис. 5 приведены изображения частиц Al и Si после шарового помола и структура компактных брикетов. Видно, что слои ВОГ покрывают поверхность частиц в порошке и расположены между частицами в компакте. Толщина поверхностного углеродного слоя составляет 5–10 нм. Таким образом, оболочка из графеноподобного углерода предохраняет частицы порошка от комкования при механоактивации и обеспечивает возможность получения КМ с однородной структурой и более высокими свойствами.

Увеличения размера частиц в результате компактирования обнаружено не было. По-видимому, оболочка графеноподобного углерода защищает частицы порошка от комкования при механическом легировании и обеспечивает возможность получения КМ с однородной структурой.

Для сравнения были получены компактированные образцы с добавлением электродного гра-





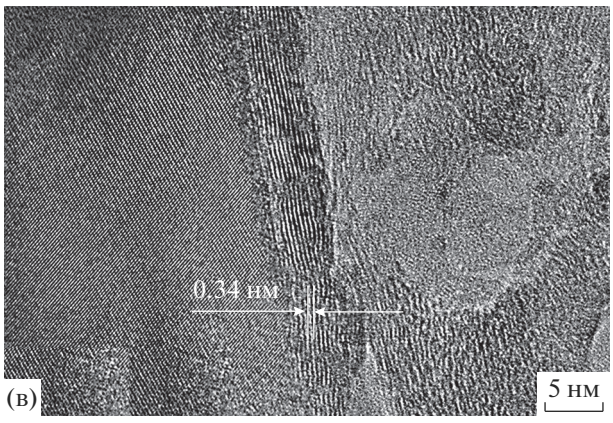


Рис. 5. ВРЭМ-изображения структуры оболочки на частицах алюминия (а) и кремния (б) после механического легирования, а также межзеренного слоя в компактном брикете (в). На вставке показана отмеченная область с большим увеличением.

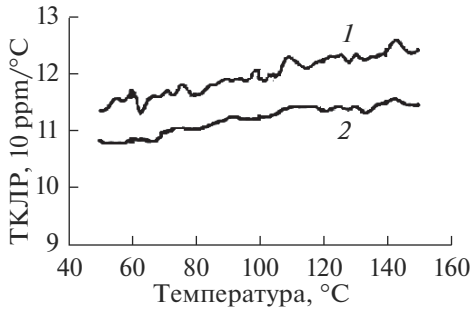


Рис. 6. Истинный (физический) ТКЛР композита, механически легированного в присутствии электродного графита (*1*) и нанодисперсного ВОГ (*2*).

фита вместо псевдографена (ВОГ). На рис. 6 показаны сравнительные характеристики (ТКЛР) композитов, полученных с разными углеродными ПАД. Полученные результаты свидетельствуют, что использование ВОГ вместо электродного графита снижает ТКЛР примерно на 10% (рис. 6). Более того, в случае добавления ВОГ структура была более однородной.

Таким образом, композиты с матрицей из алюминия и его сплавов и нанодисперсными графеноподобными наполнителями демонстрируют существенно более высокие характеристики и представляют интерес в связи с потенциальной возможностью улучшения физико-механических свойств подобных материалов.

Характер распределения графеноподобного углерода позволяет предположить более эффективное взаимодействие с матрицей по сравнению с обладающими высокой прочностью и термомеханическими свойствами углеродными нанотрубками и нановолокнами [14–16]. Это особенно существенно, поскольку потенциальная польза использования нанотрубок и нановолокон до сих пор остается под вопросом, так как ряд исследований показал незначительный эффект улучшения свойств либо вовсе отсутствие такого эффекта [17].

ВЫВОДЫ

Исследована структура порошковых образцов Al–42.5% Si–3% Ni с добавками 0.5–1% (мас.) восстановленного оксида графена после механического легирования. Обнаружено, что в процессе размола в шаровой мельнице графеноподобный углерод адсорбируется на поверхности частиц алюминия и кремния. Показано, что оболочка квази-графенового углерода на поверхности частиц предохраняет их от слипания в процессе механического легирования и обеспечивает получение образцов с однородной структурой, характеризующейся хорошими физическими свойствами (в частности, низким ТКЛР).

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проводилось в рамках Государственного задания ИФТТ РАН. Декларация интересов: конфликта интересов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al.* // Science. 2004. V. 306. № 5696. P. 666. https://doi.org/10.1126/science.1102896
2. *Geim A.K., Novoselov K.S.* // Nat. Mater. 2007. V. 6. P. 183–191.
3. *Los J.H., Zakharchenko K.V., Katsnelson M.I., Fasolino A.* // Phys. Rev. 2015. V. B. 91. № 4. P. 045415. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.045415
4. *Allen M.J., Tung V.C. Kaner R.B.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 132. https://doi.org/10.1021/cr900070d
5. *Gholampour A., Valizadeh K.M., Tran D.N.H. et al.* // ACS Appl. Mater. & Interfaces. 2017. V. 9. P. 43275.
6. *Ming Li, Xu Wu, Yang Yi. et al.* // Materials Characterization. 2018. V. 143. P. 197.
7. *Qiu-hong Yuan, Zhi-qiang Qiu, Guo-hua Zhou. et al.* // Materials Characterization. 2018. V. 138. P. 215.
8. *Abrosimova G., Matveev D., Pershina E., Aronin A.* // Materials Letters. 2016. V. 183. P. 131. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.07.053
9. *Abrosimova G.E., Aronin A.S.* // Phys. Solid State. 2009. V. 51. P. 1765. https://doi.org/10.1134/S1063783409090017
10. *Абросимова Г.Е., Аронин А.С.* // Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 2. С. 28. (*Abrosimova G.E., Aronin A.S.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron and Neutron Tech. 2015. V. 9. № 1. P. 134.)
11. *Vasenev V.V., Mironenko V.N., Butrim V.N.* // Powder Metallurgy and Functional Coatings. 2017. V. 3 P. 41.
12. *Mironenko V.N., Vasenev V.V., Petrovich S.Y., Myshlyaev V.S.* // Tsvetnye Metally. 2018. V. 4. № 904. P. 86.
13. *Vasenev V.V., Mironenko V.N., Butrim V.N.* // Intern. Conf. Powder Metallurgy and Particulate Materials sponsored by the Metal Powder Industries Federation. Chicago, 2013. № 7. P. 156.
14. *Li Q., Rottmair Ch.A., Singer R.F.* // Composites Science and Technology. 2010. V. 70. P. 2242.
15. *Bakshi S.R., Agarwal A.* // CARBON. 2011. V. 49. P. 533.
16. *Bansal S.A., Singh A.P., Kumar S.* // Materials Research Express. 2018. V. 5. № 7. P. 075602.
17. *Molina-Aldareguia J.M., Elizalde M.R.* // Composites Science and Technology. 2010. V. 70. P. 2227.

Nanocarbon in the Structure of a Hypereutectic Aluminum Matrix Powder Composite

A. S. Aronin[1, *], I. M. Aristova[1, **], G. E. Abrosimova[1, *], V. V. Vasenev[2], V. N. Mironenko[2, ****]**

[1]*Institute of Solid State Physics RAS, Moscow district, Chernogolovka, 142432 Russia*

[2]*JSC "Kompozit", Moscow district, Korolev, 141070 Russia*

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

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

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

*****e-mail: info@kompozit-mv.ru*

Peculiarities of the fine structure of Al–Si–Ni aluminum matrix composite with low thermal coefficient of linear expansion, mechanically alloyed in the presence of nano-sized reduced graphene oxide (RGO) is investigated. The structure was studied by X-ray diffraction analysis, scanning, transmission and high-resolution transmission electron microscopy. It was detected the presence of quasi-graphene layers on the surface of aluminum and silicon particles and it was assumed that this shell protects them from clumping during mechanical alloying, significantly increasing the manufacturability of the process of mechanical activation and subsequent compaction. Thus, it is possible to obtain composite materials with a homogeneous structure and higher physical properties (the use of RGO instead of electrode graphite reduces the thermal coefficient of linear expansion (TCLE) of the composite by 10%).

Keywords: aluminum-silicon composite, powder metallurgy, thermal stability, reduced graphene oxide, microstructure.

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, 2020, № 7, с. 28–33

УДК 621.35

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ ВИСМУТА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

© 2020 г. А. В. Храменкова[a], *, Д. Н. Арискина[a], А. И. Изварин[a], А. В. Арзуманова[a], О. Е. Положенцев[b]

[a] *Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, Новочеркасск, 346428 Россия*

[b] *Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия*

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

Поступила в редакцию 17.10.2019 г.
После доработки 23.12.2019 г.
Принята к публикации 25.12.2019 г.

Показана возможность использования метода нестационарного электролиза, основанного на поляризации переменным асимметричным током промышленной частоты, для получения гибридных материалов на основе ферритов висмута на твердом носителе из водных растворов электролитов. Методом рентгенофазового анализа установлено, что сформированные на поверхности стали материалы являются многофазными системами. Исследовано влияние температуры термообработки на элементный, фазовый состав и морфологию поверхности разработанных гибридных материалов. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучено зарядовое состояние висмута и железа в поверхностных слоях и по глубине ионного травления гибридного материала, а также установлен послойный характер осаждения компонентов гибридного материала.

Ключевые слова: гибридные материалы, нестационарный электролиз, переменный асимметричный ток, ферриты висмута.

DOI: 10.31857/S1028096020070110

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время весьма перспективной областью исследований является создание новых гибридных и композиционных материалов на твердом носителе [1, 2], в том числе материалов, сочетающих в себе диэлектрические и магнитные свойства, так называемых мультиферроиков [3]. Такие материалы могут находить применение в микроэлектронике, различных сенсорных устройствах, в спинтронике. Одним из наиболее перспективных соединений, на основе которого получают новые магнитоэлектрические материалы, является феррит висмута, $BiFeO_3$ [4]. Он характеризуется высокими температурами сосуществования магнитного и сегнетоэлектрического упорядочений [5]. Кроме того, это единственный известный однофазный материал, который является мультиферроиком при комнатной температуре. В связи с этим, феррит висмута, $BiFeO_3$, обладает огромным потенциалом применения в устройствах энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти с произвольным доступом и микроволновой техники в датчиковой аппаратуре [6]. В то же время основная проблема, ограничивающая возможность практического применения однофазных магнитоэлектрических материалов, сопряжена с недостаточной величиной магнитоэлектрического взаимодействия, что может быть решено созданием композиционных материалов – гетерогенных мультиферроиков.

Кроме того, получение беспримесного $BiFeO_3$ методом твердофазных реакций – достаточно сложная задача [7]. Это связано с образованием побочных, термодинамически более стабильных фаз: $Bi_{25}FeO_{39}$ и $Bi_2Fe_4O_9$ [8]. В связи с чем часто используют химические методы [9–12], которые достаточно трудоемки и многостадийны.

Поэтому весьма актуальными представляются исследования по поиску принципиально новых подходов к созданию гибридных и композиционных материалов на основе ферритов висмута. Одним из них может являться метод нестационарного электролиза, который основан на использовании периодически переменных (симметричных, асимметричных и пульсирующих) токов [13]. Применение этого метода позволяет получать покрытия на твердых носителях и дает возможность регулировать фазовый состав и свойства материа-

лов электрическим путем (регулируя плотности токов), а также наносить покрытия на основу разной химической природы и геометрии [14].

МЕТОДИКА

Электрохимической ячейкой служил стеклянный термостатированный электролизер емкостью 250 мл, в который помещали рабочий электрод, противоэлектрод и магнитную мешалку. В качестве рабочего электрода использовали макроэлектроды из стали марки Ст. 3 размером 30 × × 20 × 0.2 мм (с обеих сторон), противоэлектрод – нержавеющая сталь. Состав электролита для получения феррита висмута состоял (г · $л^{-1}$) из нитрата висмута(III) ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) – 100.0; нитрата железа(III) ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) – 100.0; винной кислоты ($C_4H_6O_6$) – 30.0. Соотношение плотностей средних за период катодного и анодного токов ($j_k : j_a$) составлял 2 : 1 при температуре 65–70°C, pH доводили 0.1 M раствором NaOH до значения 11.0. Время электролиза составило 60 мин.

Морфологию и элементный состав полученных гибридных материалов исследовали с использованием растрового электронного микроскопа Vega-Tescan с вольфрамовым катодом с аналитической опцией энергодисперсионного спектрометра (EDX) с программным обеспечением INCAEnergy.

Рентгенофазовый анализ (РФА) гибридных материалов проводили с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра Bruker D2 Phaser с детектором Lynxeye (1D). Съемку вели на излучении Cu$K_{\alpha 1}$ (длина волны 1.5418 Å) в диапазоне 25°–90° с шагом 0.02° и временем измерения 0.4 с на точку. Мощность рентгеновской трубки составляла 300 Вт. Расшифровку рентгенограмм проводили с использованием комплексного пакета полнопрофильных программ Pwc 2.3.

Исследования материалов, полученных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), проводили на электронном спектрометре SPECS с использованием возбуждающего MgK_{α}-излучения с энергией 1253.6 эВ при энергии пропускания 15 эВ энергоанализатора Phoibos-150 (оборудование ЦКП УдмФИЦ УрО РАН). Измерения проводились при остаточном давлении в камере анализатора 2×10^{-9} Торр. Фотоэлектронные спектры снимали в диапазоне энергий связи от 0 до 1100 эВ. Послойный анализ проведен с использованием травления ионами Ar^+ с энергией 4 кэВ при плотности ионного тока 30 мкА · $см^{-2}$. Скорость травления, измеренная на эталонных пленках, составляла 0.9–1.1 нм · $мин^{-1}$. Глубина РФЭС-анализа без ионного травления составляла 2–4 нм. Обработка результатов проведена с использованием программного обеспечения Casa XPS. Концентрации элементов рассчитаны с учетом сечений фотоионизации соответствующих электронных уровней.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известно, что магнитные, диэлектрические и тепловые свойства ферритов висмута в высокой степени зависят от выбора температуры обработки, при которой происходит рекристаллизация [15]. При этом предпочтительная ориентация тонких пленок $BiFeO_3$ достигается после отжига при температуре 300°C [16]. Рентгеноструктурные исследования, проведенные авторами [17], показали, что реакция образования $BiFeO_3$ из чистых оксидов происходит при температуре порядка 550–700°C. Поэтому в настоящей работе было проведено исследование зависимости элементного состава и морфологии поверхности от температуры термообработки. Она составила 300, 500 и 700°C соответственно. Как показали данные рентгеноспектрального микроанализа (табл. 1), в состав вещества гибридных материалов входят кислород, железо и висмут. Однако их количественный состав в зависимости от температуры термообработки сильно отличается.

Из анализа СЭМ-изображений (рис. 1) видно, что морфология поверхности полученных покрытий также зависит от температуры термообработки. Так, морфология гибридных материалов, термообработанных при 300 и 700°C имеет ярко выраженную фрагментарную, блочную структуру, в то время как материалы, термообработанные при 500°C и не подвергавшиеся термообработке, имеют более однородную плотную структуру.

Характерной особенностью многокомпонентных систем на основе оксидов и сложных оксидов висмута и железа является образование метаста-

Таблица 1. Данные рентгеноспектрального микроанализа

Температура термообработки, °C	Масс. %			Атомное соотношение Bi/Fe
	O	Fe	Bi	
300	12.1	1.2	86.7	18.9
500	20.6	13.2	65.6	1.3
700	10.6	4.0	85.4	5.7
Без термообработки	4.8	20.0	75.1	1.0

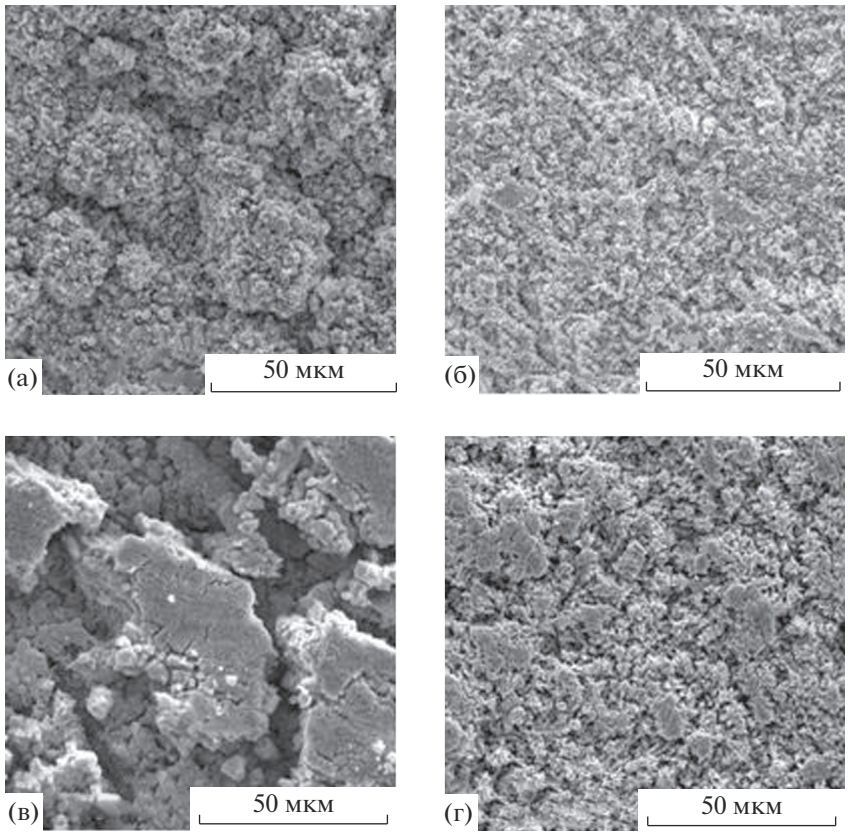


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности гибридных материалов на основе ферритов висмута, термообработанных при температурах 300, 500, 700°С и без термообработки – а, б, в, г, соответственно.

бильных состояний [17]. Известно, что при определенных условиях изготовления $BiFeO_3$ может происходить образование промежуточных фаз $Bi_{25}FeO_{39}$ и $Bi_2Fe_4O_9$. Однако природа метастабильных состояний в оксидных висмутсодержащих системах еще до конца не выявлена. Поэтому возникает необходимость исследования механизма образования этих метастабильных состояний в данной системе [18].

Для определения фазового состава разработанных гибридных материалов использовали дисперсные осадки вещества такого материала, сформированного на фольге из технического титана марки ВТ1-0, с которой они легко удалялись ввиду крайне низкой адгезии. Рентгенофазовому анализу подвергали как нетермообработанные образцы гибридных материалов, так и обожженные в атмосфере воздуха при температурах 300, 500 и 700°С (рис. 2).

Установлено, что на дифрактограмме нетермообработанного порошка обнаружен только металлический висмут пространственной группы R-3m:H тригональной кристаллической системы (параметры ячейки a = 4.5350 Å, c = 11.8140 Å). Соединения железа с кислородом идентифицировать не удалось. Последнее, вероятно, можно объяснить сложным механизмом осаждения металлов и их соединений. РФА проводили в объеме вещества покрытия, а осаждение железосодержащих компонентов может носить послойный характер. На дифрактограмме вещества, термообработанного при 300°С, обнаружены пики, соответствующие моноклинному оксиду висмута(III)

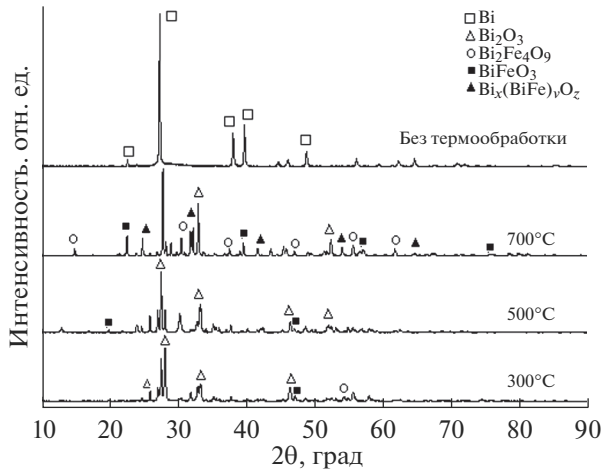


Рис. 2. Дифрактограммы вещества гибридных материалов при различных температурах.

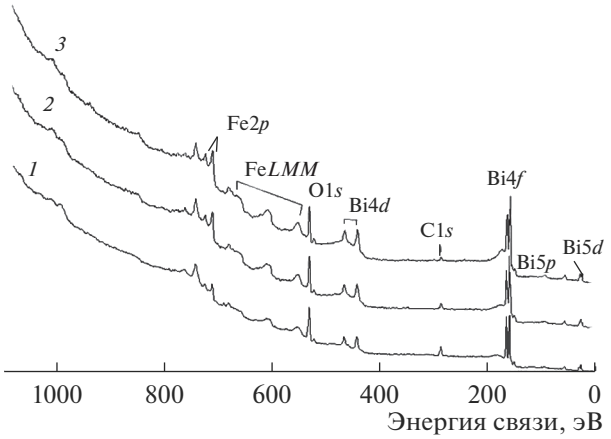


Рис. 3. Обзорные рентгеноэлектронные спектры поверхности покрытия в исходном состоянии (кривая *1*) и после ионного травления в течение 1 и 15 мин – кривые *2* и *3* соответственно.

α-Bi_2O_3 (параметры ячейки a = 5.8300 Å, b = = 8.1400 Å, c = 7.4800 Å, β = 67.070°). Некоторые малоинтенсивные пики были определены путем анализа литературных данных. Так, сопоставление углов 2θ на дифрактограмме и углов 2θ соединений, синтезированных авторами [12], позволило определить наличие фаз $BiFeO_3$ и $Bi_2Fe_4O_9$.

Это согласуется с литературными данными [19], где установлено, что при выдержке при температурах около 250°C термодинамически возможны две конкурирующие реакции:

$$\frac{1}{6}Bi_2O_3 + \frac{1}{6}Fe_2O_3 \rightarrow \frac{1}{3}BiFeO_3,$$
$$\Delta G\ (\text{кДж/моль}) = 22.2 - 0.048T,$$
$$\frac{1}{6}Bi_2O_3 + \frac{2}{9}Fe_2O_3 \rightarrow \frac{1}{9}Bi_2Fe_4O_9,$$
$$\Delta G\ (\text{кДж/моль}) = 27.5 - 0.051T.$$

На дифрактограмме вещества гибридного материала, термообработанного при 500°C, наблюдается сужение пиков, присущих и веществу гибридного материала, термообработанного при 300°C. Однако, они более интенсивны и имеют ярко выраженный характер. Основными фазами в этом случае также являются α-Bi_2O_3, $BiFeO_3$ и $Bi_2Fe_4O_9$. При этом более четким становится пик, соответствующий углу 2θ, равному 30 градусам. Он может соответствовать оксиду железа(III) [20], что согласуется с данными элементного анализа. Возможна еще одна интерпретация этого пика. Авторами [21] методом импульсного лазерного осаждения получены эпитаксиальные пленки $Bi_3Fe_5O_{12}$ (001), на дифрактограмме его пик также соответствует углу 2θ, равному 30 градусам. При термоообработке вещества гибридного материала при 700°C на дифрактограмме идентифицировано наибольшее число соединений. Все пики хорошо окристаллизованы. Здесь присутствуют орторомбический $Bi_2Fe_4O_9$ (пространственная группа Pbam), тригональный $BiFeO_3$ (пространственная группа R3c:H), а также кубическая фаза состава $Bi_xFe_yO_z$ (пространственная группа I23), также наблюдается пик Fe_3O_4.

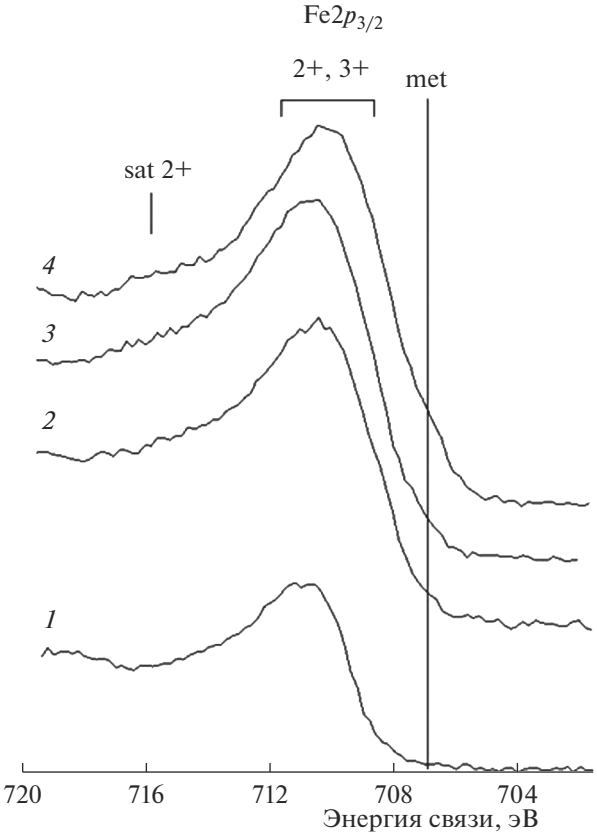


Рис. 4. Рентгеноэлектронные спектры $Fe2p_{3/2}$ поверхности покрытия в исходном состоянии (кривая *1*) и по глубине ионного травления в течение 1, 5 и 15 мин – кривые *2*, *3*, *4* соответственно.

Для объяснения данных РФА нетермообработанного вещества гибридного материала проводили анализ химического состава поверхности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Анализ характерных полос на спектрах РФЭС позволил определить состояние висмута и железа в приповерхностных слоях покрытия. При этом учитывали возможность присутствия на высокоразвитой поверхности материала молекул абсорбированной воды. Обзорные спектры, позволяющие качественно оценить состав исследуемых поверхностных слоев, приведены на рис. 3. Они представлены набором пиков железа, кислорода, висмута и углерода, а также пиков Оже-серий от этих же элементов. Для анализа химического состояния элементов были подробно исследованы отдельные участки спектров Fe2*p*3/2, Bi4*f* и O1*s*.

На всей глубине анализа железо окислено (рис. 4). Спектры $Fe2p_{3/2}$ характерны для оксидов

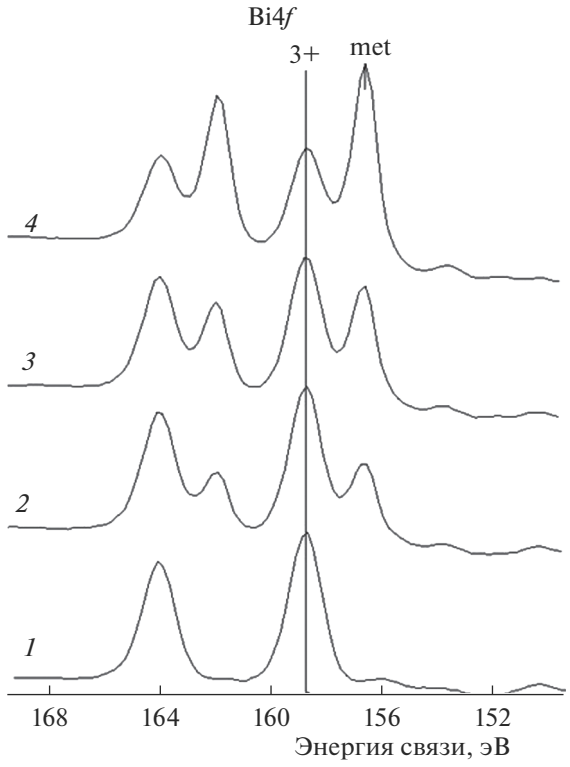


Рис. 5. Рентгеноэлектронные спектры Bi4*f* (спин-дублет) поверхности покрытия в исходном состоянии (кривая *1*) и по глубине ионного травления в течение 1, 5 и 15 мин – кривые *2*, *3*, *4* соответственно.

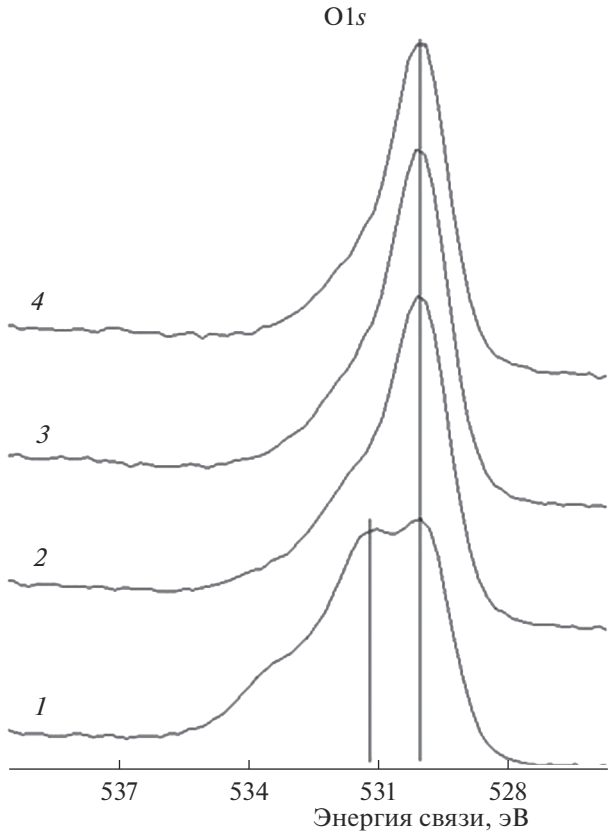


Рис. 6. O1*s* спектры образца по глубине поверхности покрытия в исходном состоянии (кривая *1*) и по глубине ионного травления в течение 1, 5 и 15 мин – кривые *2*, *3*, *4* соответственно.

железа 2+ и 3+ и являются суперпозицией этих состояний. Аналогичные спектры получаются для образцов типа Fe_3O_4 переменного состава по катионам различной валентности. Подъем интенсивности в области $E_{св}$ = 715 эВ (сателлит shake-up) обусловлен возрастанием доли Fe^{2+} в глубоких слоях пленки. Большая ширина спектров обусловлена их характерным мультиплетным расщеплением. Металлического (неокисленного) состояния железа не обнаружено.

На поверхности до травления висмут окислен до состояния 3+ (рис. 5). Далее, по мере травления вглубь пленки, возникает и растет спин-дублет от висмута в металлическом состоянии. Эта компонента после 15 мин травления становится доминирующей. Висмут в промежуточном 2+ состоянии не обнаружен.

Преимущественное окисление железа, по сравнению с висмутом, в исследованном слое возможно объяснить их различным сродством к кислороду, которое, в свою очередь, можно оценить на основании данных по стандартным энтальпиям образования оксидов из элементов при нормальных условиях: ΔH (FeO) ~ –526 кДж/моль O_2, ΔH (Bi_2O_3) ~ –385 кДж/моль O_2.

На свободной поверхности кроме основной компоненты O1*s* спектра ($E_{св}$ = 530.0 эВ) наблюдаются еще две компоненты ~531.2 эВ (вероятно, адсорбированные –OH группы) и ~533 эВ от кислорода, взаимодействующего с углеводородными загрязнениями поверхности (рис. 6). При травлении адсорбированные компоненты удаляются и остается преимущественно главный пик, энергия связи которого соответствует кислороду в связи с металлами. Значение $E_{св}$ для кислорода, взаимодействующего с железом и висмутом, по справочным и эталонным данным составляет ~530–530.3 эВ.

Таким образом, из анализа приведенных спектров следует, что поверхностные слои полученного на стальной подложке гибридного материала состоят из оксидов железа и висмута. В исследованных слоях железо окислено по всей глубине ионного травления, в то время как висмут находится как в окисленном (3+, преимущественно на поверхности), так и в металлическом состоянии по мере продвижения вглубь пленки. Последнее, вероятно, может объяснить обнаружение металлического висмута методом РФА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методом нестационарного электролиза на поверхности стали сформированы гибридные материалы на основе ферритов висмута, основными фазами которых являются Bi, Bi_2O_3, $Bi_2Fe_4O_9$, $BiFeO_3$, $Bi_x(BiFe)_yO_z$.

Показана высокая эффективность метода РФЭС при исследовании поверхностных слоев разработанных гибридных материалов, при этом данные РФЭС коррелируют с результатами рентгенофазового анализа и дополняют их.

Гибридные материалы на основе ферритов висмута могут быть использованы для создания устройств энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти, так как содержат в своем составе активные фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yoshioka T., Chavez-Valdez A., Rocther J.A. et al.* // J. Coll. and Interf. Sci. 2013. V. 392. P. 167. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.087
2. *Anikin V.A., Borisov A.M., Vostrikov V.G. et al.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2015. V. 9. № 2. P. 221. https://doi.org/10.1134/S1027451015020044
3. *Макоед И.И., Ревинский А.Ф.* // Вестник БарГУ. Серия: физ.-мат. науки, техн. науки. 2013. № 1. С. 21.
4. *Затюпо А.А., Башкиров Л.А., Шичкова Т.А.* // Химия и технол. неорган. веществ. 2014. № 3. С. 44.
5. *Садыков Х.А., Вербенко И.А., Резниченко Л.А.* // Конструкции из композиционных материалов. 2013. № 2. С. 50.
6. *Singh M., Yang Y., Takoudis C.G. et al.* // Electrochemical and Solid-State Letters. 2009. V. 12. № 5. P. 161. https://doi.org/10.1149/1.3080612
7. *Абубакаров А.Г., Шилкина Л.А., Вербенко И.А. и др.* // Известия РАН. Сер. Физ. 2014. Т. 78. № 8. С. 940.
8. *Carvalho T.T., Tavares P.B.* // Materials Letters. 2008. V. 62. P. 3984. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.05.051
9. *Морозов М.И.* // Журн. общей химии. 2003. Т. 73. № 11. С. 1772.
10. *Shirahata Y., Oku T.* // Coatings. 2016. V. 6. № 68. P. 9. https://doi.org/10.3390/coatings6040068
11. *Iakovlev S. Multiferroic, Solterbeck C.-H., Kuhnke M. et al.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 6. https://doi.org/10.1063/1.1881776
12. *Kayani Z.N., Riaz S., Naseem S.* // Sci. Int. (Lahore). 2011. V. 23. № 4. P. 255.
13. *Килимник А.Б., Дегтярева Е.Э.* // Вестник ТГТУ. 2006. Т. 12. № 1. С. 92.
14. *Bespalova Zh.I., Khramenkova A.V.* // Nanosystems: Phys., Chem., Mathem. 2016. V. 7. № 3.P. 433. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2016-7-3-433-450
15. *Садыков С.А., Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х. и др.* // ФТТ. 2016. Т. 58. № 5. С. 929.
16. *Ahmed T., Vorobiev A., Gevorgian S.* // Thin Solid Films. 2012. V. 520. № 13. P. 4470. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.02.082
17. *Денисов В.М., Белоусова Н.В., Жереб В.П. и др.* // Журн. Сибирского федерального университета. Химия. 2012. № 5. С. 146.
18. *Lu J., Qiao L.J., Fu P.Z. et al.* // J. Cryst. Growth. 2011. V. 318. № 1. P. 936. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.10.181
19. *Лисневская И.В., Петрова А.В.* // Неорган. матер. 2009. Т. 45. № 8. С. 1001.
20. *Prabhu Y.T., Rao K.V., Kumari B.S. et al.* // Int. Nano Lett. 2015. V. 5. P. 85. https://doi.org/10.1007/s40089-015-0141-z
21. *Adachi N., Denysenkov V.P., Khartsev S.I. et al.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. № 5. P. 2734. https://doi.org/10.1063/1.1287227

Structure Features of Hybrid Materials on the Basis of Bismuth Ferrits Obtained by Transient Electrolysis Method

A. V. Khramenkova[1, *], D. N. Ariskina[1], A. I. Izvarin[1], A. V. Arzumanova[1], O. E. Polozhentsev[2]

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

[2]Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

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

The possibility of using transient electrolysis method based on the polarization with an alternating asymmetric current of industrial frequency for preparing hybrid materials based on bismuth ferrites on a solid substrate from aqueous solutions of electrolytes was demonstrated. Using X-ray diffraction (XRD) it was determined that the materials formed on the surface of the steel substrate are multiphase systems. The influence of heat treatment temperature on the elemental, phase compositions and surface morphology of the developed hybrid materials was investigated. Using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the charge state of bismuth and iron in the surface layers and in the depth of the hybrid material after ion etching were studied, and the layer-by-layer deposition character of the hybrid material components was also established.

Keywords: hybrid materials, transient electrolysis, alternating asymmetric current, bismuth ferrites.

УДК 544.227.022.344.2

НИТЕВИДНЫЕ МИКРОКРИСТАЛЛЫ КАДМИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ НИОБИЙ–КАДМИЙ

© 2020 г. В. Н. Володин[a, b], Ю. Ж. Тулеушев[a, *], Б. М. Сукуров[b], Е. А. Жаканбаев[a], A. S. Kerimshe[a]

[a] РГП Институт ядерной физики, Алматы, 050032 Республика Казахстан

[b] АО Институт металлургии и обогащения, Алматы, 050010 Республика Казахстан

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

Поступила в редакцию 17.11.2019 г.
После доработки 10.01.2020 г.
Принята к публикации 15.01.2020 г.

При формировании пленочных покрытий системы ниобий–кадмий поочередным осаждением распыленных в плазме низкого давления ультрадисперсных частиц ниобия и кадмия на перемещающуюся подложку на образцах с концентрацией 55.3–84.2 ат. % Cd (остальное Nb) методом растровой электронной микроскопии обнаружены нитевидные микрокристаллы. Кристаллы отличаются по форме, длине и диаметру, при этом такие кристаллы отсутствуют на пленочных покрытиях из элементного кадмия. Методом рентгеноспектрального анализа показано, что элементный состав нитевидных кристаллов отвечает Cd. Подтверждено предположение о вероятности участия паровой фазы, представленной кадмием, вследствие высокой относительной величины давления пара над наночастицами в формировании нитевидных кристаллов.

Ключевые слова: кадмий, ниобий, нитевидные микрокристаллы, электронная микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096020070183

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание исследователей привлекает использование размерного эффекта, как в теоретической, так и прикладной области, открывающего новые технологические возможности получения новых материалов. К настоящему времени выполнено значительное количество работ, посвященных влиянию размера частиц на температуру плавления [1–7], термодинамику малых образований [8–11], структуру материала и др. Тем не менее влияние паровой фазы над малыми частицами на процесс формирования покрытий и сопутствующие этому эффекты не рассматривались.

Вместе с тем, ранее при формировании пленочных покрытий соосаждением распыленных в плазме низкого давления наноразмерных кластеров отмечены единичные проявления нитевидных микрокристаллов (НМК) в системах тантал–кадмий [12] и вольфрам–кадмий [13] на поверхности покрытий с большим содержанием кадмия в двойной системе – 56.6 и 74.0 ат. % соответственно.

При нанесении подобным образом покрытий в системе ниобий–кадмий [14] получены пленки с концентрацией до 86.2 ат. % Cd. В системах с концентрацией Cd менее 64.5 ат. % покрытие представлено твердыми растворами: сплавами с ОЦК-решеткой, параметр которой линейно увеличивается вследствие того, что атомы кадмия имеют больший атомный радиус, чем атомы ниобия: $(r_a)_{Cd} = 0.1727$ нм, $(r_a)_{Nb} = 0.1625$ нм. При содержании 68 ат. % Cd в покрытии обнаружено новое соединение, идентифицированное как дикадмид ниобия ($NbCd_2$) [14]. В этой системе также случайным образом обнаружены нитевидные кристаллы на поверхности покрытия с концентрацией кадмия 64.2 ат. %.

Другими исследователями подобные факты не наблюдались, равно как и не было попыток объяснения причин их появления применительно к рассматриваемому способу получения образцов.

Ранее автором [15] изучен процесс роста НМК в вакууме при напылении кадмия источником Кнудсена на стеклянную подложку, покрытую слоями серебра и углерода толщиной 10–12 нм, с

наблюдением в оптическом стереомикроскопе и электронном микроскопе. Однако, в нашем случае присутствует двухкомпонентная система, одним из составляющих которой является кадмий.

Возможный механизм без каталитического формирования НМК, по-видимому, аналогичен образованию нитевидных нанокристаллов нитрида галлия [16–18], выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии, при этом механизм состоит из двух стадий: сначала происходит нуклеация островков и формирование их по размерам, затем – трансформация наноостровков в нитевидные нанокристаллы. Начальная стадия роста нитевидных кристаллов в пленках нитрида галлия, рассмотренная в работе [17], где определены морфологические параметры ансамбля островков (при островковом, подобном нашему, формировании пленки) на стадии независимого роста и морфологического перехода "островок – наноразмерный нитевидный кристалл", предполагает равенство количества островков, достигших некоторого критического размера, количеству образовавшихся нитевидных кристаллов. Данное предположение явно не соотносится с результатами наших исследований.

В нашем случае вероятность образования НМК на несколько порядков ниже, тем не менее механизм их образования в приведенной последовательности стадий отрицать нельзя. В пользу такого предположения свидетельствуют результаты работы [19], согласно которым, с уменьшением размера частиц (Ag) радиусом 8–13 нм при отжиге при 500°C давление пара над ними возрастает в соответствии с термодинамической формулой Томсона. Иначе говоря, вполне вероятно, принимая во внимание высокое давления пара кадмия по отношению к другим металлам, участие паровой фазы, представленной кадмием, в формировании НМК.

Кроме того, при рассмотрении термодинамики малых систем Родунер Э. (Roduner E.) отметил несколько ключевых моментов [20], в частности, для достаточно малых систем представления о фазовом состоянии и фазовых переходах теряют физический смысл, при этом температура плавления и кипения жидких наноразмерных капель вещества всегда оказывается ниже соответствующих значений объемной фазы.

Следует отметить, что термин "кипение" в отношении металлов является условным, вследствие физической невозможности зарождения парового пузыря в толще расплава большой плотности. За температуру "кипения" принимают температуру, при которой давление насыщенного пара металла равно атмосферному.

Из отмеченного автором [20] вытекает следующее: давление пара над ультрадисперсными квазижидкими частицами металла(образование сплавов при низкой температуре (100–200°C) подтверждает их жидкоподобное состояние) значительно выше, чем над компактным металлом и подразумевает постоянное присутствие паровой фазы над наночастицами. Следовательно, и пересыщение паровой фазы (возможно локальное) при этих условиях легко достижимо и способствует росту нитевидных кристаллов из паровой фазы, происходящему одновременно с процессом осаждения распыленных наночастиц.

В данной работе нами выполнено исследование по целенаправленному поиску НК на поверхности пленочных покрытий системы ниобий–кадмий, определению элементного состава нитевидных кристаллов и, по возможности, условий их образования.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для формирования образцов покрытий использована ионно-плазменная установка с двумя DC-магнетронами планарного типа, расположенными на боковых стенках вакуумной камеры напротив друг друга. В качестве мишеней диаметром 40 и толщиной 4 ммбыли использованы ниобий с содержанием 99.96 мас. % основного элемента и кадмий (99.99 мас. %). Для обеспечения равномерности состава покрытия подложки, закрепленные на карусельном устройстве, перемещали через потоки распыляемых материалов. Толщина единичных слоев, напыляемых за один проход, составляла: для ниобия 0.3–2.1 нм, для кадмия 0.4–1.9 нм. Суммарная толщина покрытия (0.9–2.1 мкм) достигалась при многократном проходе подложек через потоки распыляемых металлов, скорость перемещения при этом составляла 5×10^{-2} м $\cdot$ с$^{-1}$. Массовое соотношениеNb : Cd в пленке регулировали путем изменения подводимой на магнетроны мощности, контроль проводили весовым методом: по массе распыленного и осажденного каждого из элементов во время формирования покрытия. Для сравнения были

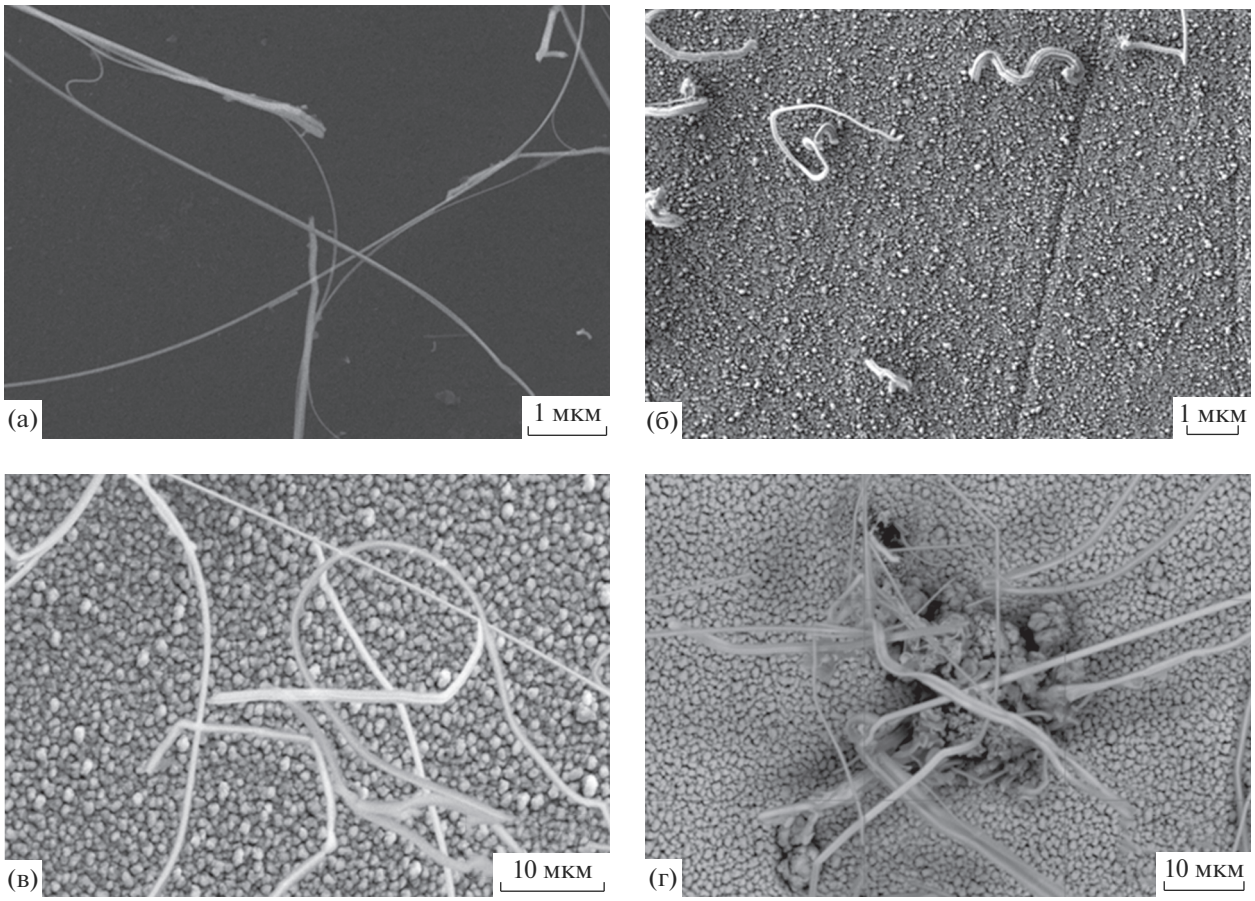


Рис. 1. РЭМ-изображения нитевидных кристаллов на поверхности пленочного покрытия системы ниобий–кадмий с содержанием Cd, ат. %: а – 55.3; б – 60.4; в, г – 84.2.

сформированы образцы покрытий из кадмия с разной величиной единичных слоев.

Исследования морфологии пленочных покрытий проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), при этом использовали сканирующий электронный микроскоп с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) JXA-8230 (JEOL).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения на предмет поиска НК использованы образцы пленочных покрытий с концентрацией кадмия 28.9, 47.4, 55.3, 60.4, 64.6, 84.2 и 100 ат. % Cd.

На поверхности образцов пленочного покрытия, сформированной микрокристаллами глобулярной формы, в интервале концентраций 55.3–84.2 ат. % Cd (остальное ниобий) обнаружены нитевидные микрокристаллы (рис. 1), отличающиеся по форме, длине и диаметру. Наряду с относительно прямыми НМК, отмечены нитевидные кристаллы разнообразные по форме. Диаметр НМК не превышает 400 нм. Присутствуют НМК различного диаметра, сформированные в одинаковых условиях. Определение соотношения длины к меньшему измерению затруднено вследствие того, что длина НМК превышает размеры снимка.

Поиск НМК на поверхности пленок из чистого кадмия в интервале толщины субслоев (0.24–6.4 нм) – размеров наночастиц кадмия, перекрывающих интервал размеров субслоев кадмия при формировании двойной системы, обеспечивающих рост нитевидных кристаллов, не привел к положительному результату (рис. 2).

Обнаружение НК в определенном интервале концентраций кадмия (55.3–84.2 ат. %) свидетельствует с одной стороны о необходимости на-

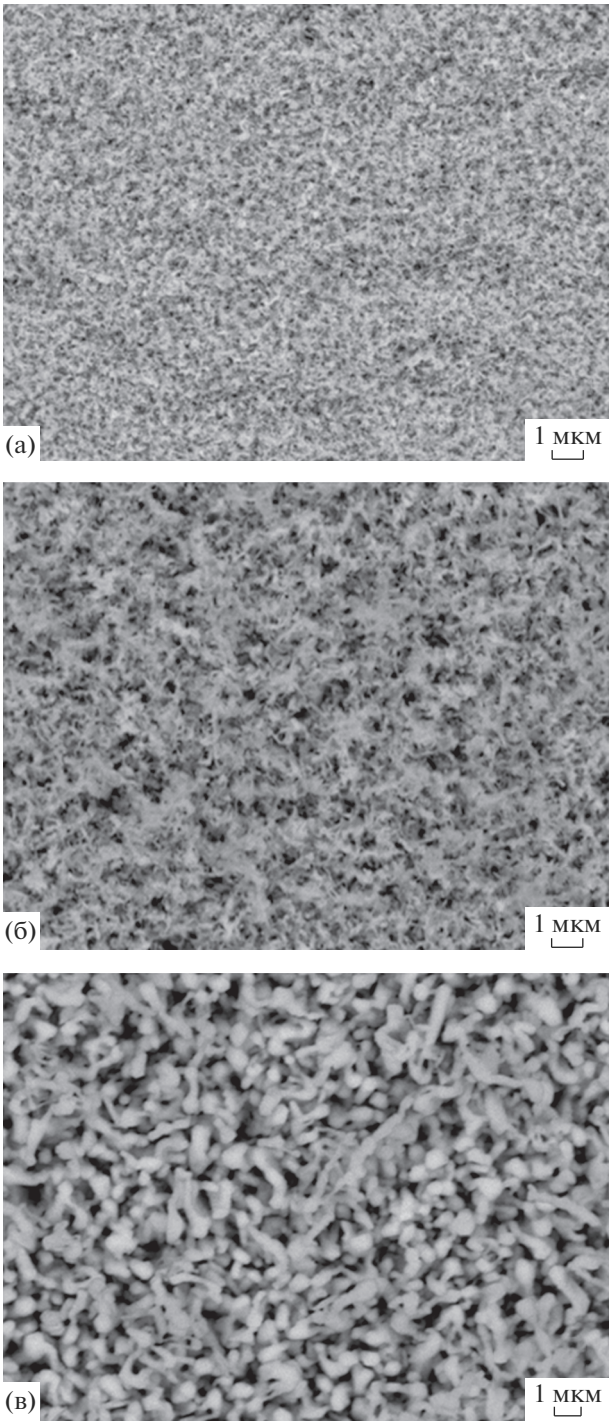


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности пленок кадмия, сформированных субслоями толщиной, нм: а – 0.24; б – 0.91; в – 6.4.

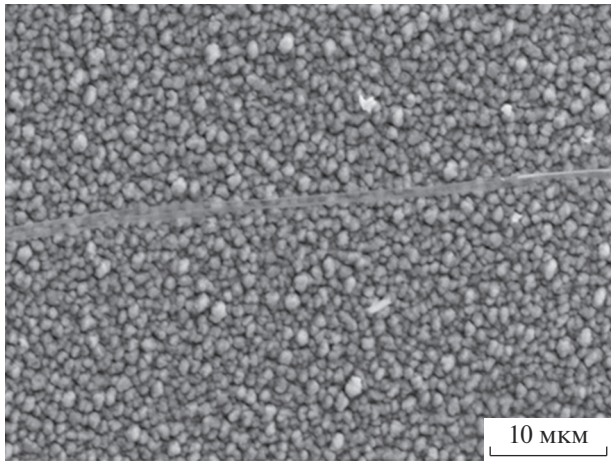


Рис. 3. Нитевидный кристалл и оксидная оболочка от него на поверхности покрытия ниобий–кадмий (84.2 ат. % Cd).

сыщения до определенной степени паровой фазы кадмия, с другой – о наличия существования зародышей фазы НМК. Появление этих зародышей обеспечено процессом формирования двойной системы с различным фазовым составом, включающим твердый раствор, интерметаллическое соединение ($NbCd_2$), кадмий элементный с весьма малым количеством растворенного ниобия [14]. Присутствие при нанесении покрытия только наночастиц кадмия не обеспечивает зародышеобразования НМК, несмотря на аналогичный состав паровой фазы.

Исследование элементного состава НМК методом РСМА было затруднено из-за размеров объекта (поперечник вискерса 100 нм и менее) и испарения нитевидного кристалла под действием электронного пучка. В результате под воздействием электронного пучка в НМК происходит испарение металла, а на поверхности пленки остается лишь оксидный слой, покрывавший НК при извлечении образца в атмосферу после напыления. На рис. 3 видны часть НМК и продолжением прозрачная оксидная оболочка от него.

Вследствие невозможности прямого определения состава микрозондированием из-за разрушения кристаллов, состав нитевидных образований осуществлен картированием (рис. 4). В результате установлено, что НМК представлены элементным кадмием.

Нитевидные кристаллы, представляющие собой элементный кадмий, подтверждают наличие насыщенной паровой фазы и ее непосредственное участие в формировании НК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами РЭМ и РСМА при исследовании пленочных покрытий системы ниобий–кадмий

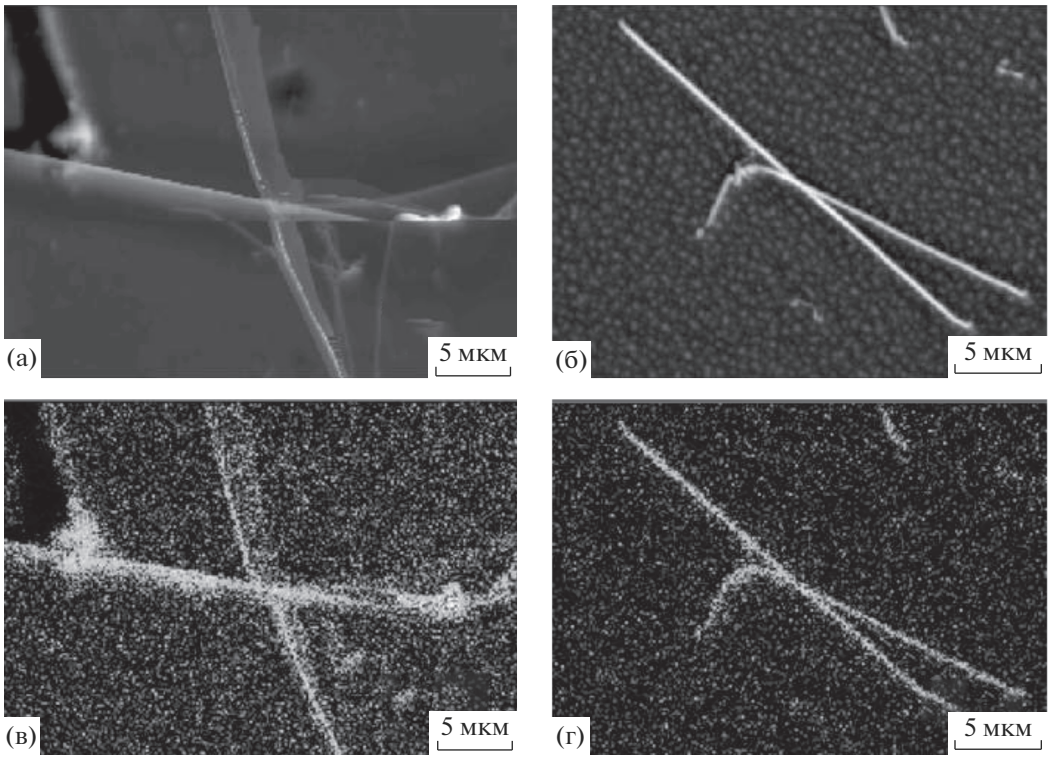


Рис. 4. Картирование методом РСМА нитевидных кристаллов на поверхности пленочного покрытия системы ниобий – кадмий с содержанием Cd, ат. %: а – 55.3; б – 64.2.

в интервале концентраций 55.3–84.2 ат. % Cd (остальное ниобий) обнаружены нитевидные микрокристаллы, разнящиеся по форме, длине и диаметру. Механизм образования НМК предположительно состоит из двух стадий: вначале происходит нуклеация островков и формирование их по размерам, затем трансформация наноостровков в нитевидные нанокристаллы. Отсутствие НМК на поверхности пленок из элементного кадмия пока не нашло объяснения. В результате картирования методом РСМА установлено, что НМК представлены кристаллами кадмия. Подтверждено предположение о вероятности участия паровой фазы, представленной кадмием, вследствие высокой относительной величины давления пара над наночастицами в формировании НМК, на что указывает элементный состав кристаллов.

Приведенное исследование может служить отправной позицией для разработки технологии получения нитевидных кристаллов осаждением ультрадисперсных частиц металлов на несущую поверхность.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант AP05132506/ГФ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stowell M.J.* // The Philosophical Magazine: A J. Theoretical Experimental and Applied Physics. 1970. V. 22. № 176. P. 1.
2. *Perepezko J.H., Rasmussen D.H.* // J. Non-Crystalline Solids. 1993. V. 156–158. P. 463.
3. *Roduner E.* // Chem. Soc. Rev. 2006. V. 35. P. 583.
4. *Jiang H., Moon K., Dong H.* // Chemical Physics Letters. 2006. V. 429. № 4. P. 492–496.
5. *Zou C., Gao Y., Yang B., Zhai Q.* // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2010. V. 20. № 2. P. 248.
6. *Долгов А.С., Стеценко Н.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 1. С. 108.
7. *Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Жаканбаев Е.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 2. С. 75.
8. *Qingshan F., Yongqiang X., Zixiang C.* // J. Phys. Chem. Solid. 2018. V. 116. P. 79–85.
9. *Mu J., Zhu Z.W., Zhang H.F.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. № 4. P. 043515(1–4).

10. *Luo W., Su K., Li K., Li Q.* // Solid. State Communications. 2011. V. 151. № 3. P. 229.
11. *Takagi M.* // J. Appl. Phys. 1954. V. 9. № 3. P. 359.
12. *Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Сукуров Б.М.* // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 11. С. 30.
13. *Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н., Жаканбаев Е.А. и др.* // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. № 11. С. 63.
14. *Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Жаканбаев Е.А. и др.* // ФММ. 2018. Т. 119. № 2. С. 180.
15. *Neumann H.-G.* // Thin Solid Films. 1971. V. 8. № 5. P. 55.
16. *Songmuang R., Landre O., Daudin B.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 251902.
17. *Landre O., Bougerol C., Renevier H. et al.* // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 415602.
18. *Consonni V., Knelangen V., Gttlhaar L. et al.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 085310.
19. *Piuz. F., Borel J.-P.* // Phys. Status Solidi (a). 1972. V. 14. № 1. P. 129.
20. *Родунер Э.* Размерные эффекты в наноматериалах. М.: Техносфера, 2010. С. 192.

Filamentous Microcrystals of Cadmium on the Surface of Niobium–Cadmium Films

V. N. Volodin[1, 2], Yu. Zh. Tuleushev[1, *], B. M. Sukurov[2], E. A. Zhakanbaev[1], A. S. Kerimshe[1]

[1]Institute of Nuclear Physics, Ibragimova street, 1, Almaty, 050032 Kazakhstan
[2]Institute of Metallurgy and Ore Benefication, Almaty, 050010 Kazakhstan
**e-mail: yuriy.tuleushev@mail.ru*

At formation a film coatings of the niobium–cadmium system by alternate deposition sputtered of ultrafine niobium and cadmium particles in low-pressure plasma to a moving substrate on samples with a cadmium concentration of 55.3–84.2 at. % (the rest is niobium), researches on SEM (scanning electron microscope)revealed filamentous microcrystals, different in shape, length and diameter and the absence of those on the film coatings of elemental cadmium. By mapping due to evaporation of a metal when an electron beam is touched, it has been established that nanowireare represented by elemental cadmium. The assumption about the probability of the participation of the vapor phase represented by cadmium due to the high relative value of vapor pressure over nanoparticles in the formation of nanocrystals, as indicated by the elemental composition of the crystals, was confirmed.

Keywords: cadmium, niobium, whisker microcrystals, electron microscopy.

УДК 539.232

ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА ТИТАНА

© 2020 г. М. Ю. Махмуд-Ахунов[a], *, А. А. Адамович[a]

[a] *Ульяновский государственный университет, Ульяновск, 432017 Россия*

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

Поступила в редакцию 25.11.2019 г.
После доработки 22.12.2019 г.
Принята к публикации 26.12.2019 г.

В работе исследованы особенности формирования электролитной плазмы и ее влияния на структуру поверхности Ti. Выявлено, что образование плазмы в процессе анодной поляризации Ti в водном растворе серной кислоты приводит к формированию на поверхности пористого оксида. Показано, что пористый характер формируемых оксидных слоев предопределят специфическое поведение плазмы. Методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии исследована топология поверхности образовавшейся пористой пленки оксида титана. Установлено, что распределение пор на поверхности носит сложный стохастический характер и их размеры составляют ~200–300 нм.

Ключевые слова: титан, анодное окисление, пористый оксид, механизм порообразования, наноструктурирование, электролитная плазма, тонкие пленки.

DOI: 10.31857/S102809602006014X

ВВЕДЕНИЕ

Метод электрохимической анодной обработки металлов и полупроводников является активно развиваемым, с точки зрения простоты, дешевизны и возможности управления параметрами формируемых слоев и структур [1]. Так, например, особенностью анодной обработки вентильных металлов, в том числе и Ti, в кислотных электролитах является рост пористого оксидного слоя [2]. По сравнению с другими наноструктурами, на поверхности титана образуются одномерные нанотрубки из диоксида со средним диаметром от 50 до 200 нм [3], имеющие ряд преимуществ: более высокую удельную площадь поверхности, высокую механическую прочность, высокую адсорбционную способность, эффективность фотоэлектрического преобразования и фотокаталитическую активность [4–7], а также обладают хорошей биосовместимостью [8–10].

Тем не менее, несмотря на широкий спектр практического применения пористых пленок, движущая сила и механизм образования и упорядочения пор до сих пор не ясны, что может быть связано с одновременным влиянием многих факторов на рост оксидной пленки, а также с отсутствием подходящих методов исследования для изучения процесса упорядочения на количественном уровне. Характерно, также, что большинство работ посвящено получению пористых оксидных слоев титана в электролитах, содержащих фторид-ионы [11–15]. В данной же работе будут описаны особенности образования пористого оксида титана с точки зрения неравномерного перераспределения силовых линий поля по поверхности, а также возбуждения и образования электролитной плазмы.

МЕТОДИКА

Для исследования особенностей плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) использовался титан марки ВТ1-00 (чистота 99.7%) цилиндрической формы (∅ 5.7 мм). Перед процессом ПЭО образцы подвергались механической шлифовке и полировке до зеркального состояния. В работе исследовалась обработка титана в 1М водном растворе серной кислоты при различных режимах анодного воздействия с целью корреляции морфологических и структурных свойств оксида с условиями анодирования. Анализ особенностей зарождения электролитной плазмы проводился на основе ВАХ. Снятие ВАХ проводилось как в ручном, так и в автоматическом режимах, путем изменения скорости подачи анодного потенциала на электроды ячейки (v = 0.1, 0.2 и 1 В/с). После операций по анодной обработке окисленные образцы тщательно промывались дистиллированной водой и сушились в течение 10 мин при температуре 60°С.

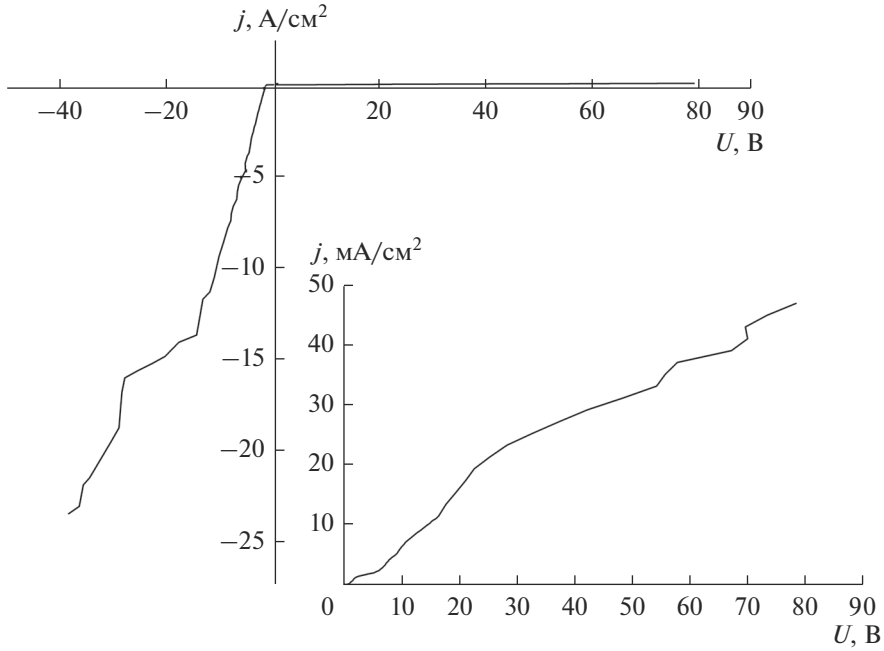


Рис. 1. Вид вольтамперной характеристика Ti, снятой в водном растворе серной кислоты в ручном режиме. Все падения напряжения снимались относительно Pt электрода сравнения.

Анализ морфологии поверхности оксидных слоев проводился с помощью сканирующей электронной (PHENOM PRO-X) и атомно-силовой микроскопии (Solver P-47 PRO).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основой для анализа процессов происходящих на поверхности Ti электрода служили ВАХ, типичный вид которой представлен на рис. 1. Видно, что кривая имеет типичный вид для вентильных металлов. Характерная катодная часть практически линейно возрастает с ростом потенциала, угол наклона которой определяется сопротивлением используемого электролита. По достижении катодного потенциала в ~15 В происходит пробой экранирующих пузырьков газа с образованием плазмы. Однако это не приводит к более резкому росту тока, что очевидно определяется возрастающим влиянием пузырьковой экранизации поверхности электрода.

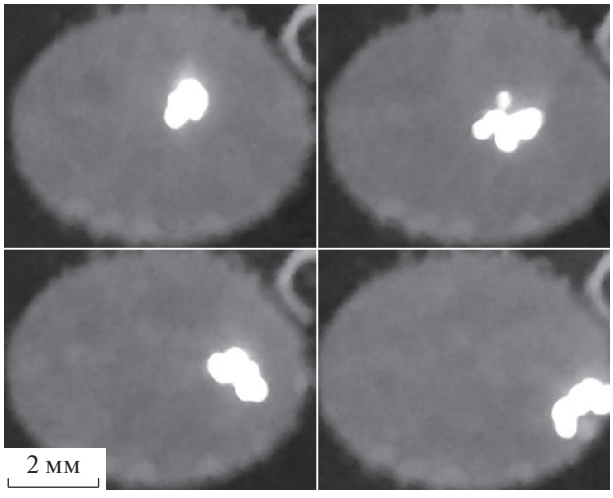


Рис. 2. Перемещение плазменного разряда по поверхности Ti в процессе снятия анодной ВАХ.

Смена поляризации на анодную обеспечивает помимо пузырьковой еще и пассивацию диэлектрической оксидной пленкой, что приводит к росту сопротивления, и, следовательно, к уменьшению угла наклона ВАХ (вставка на рис. 1). В отличие от катодной поляризации образование экранирующей оксидной пленки при анодной поляризации препятствует интенсивному образованию электролитной плазмы, и наблюдаются лишь микропробои по поверхности оксидной пленки по достижении анодного потенциала ~75–80 В. Причем фиксируемые разряды, сконцентрированные на поверхности образца, хаотично двигались, образуя ветвистую структуру. Наблюдаемое перемещение плазмы по поверхности (рис. 2) вероятно создается последовательным пробоем рядом стоящих пузырьков газа, образующихся в результате реакции:

$$2H_2O - 4e^- \rightarrow 4H^+ + O_2\uparrow. \quad (1)$$

Особенностью оксидной пленки у дна поры является ее малая толщина (барьерный слой), по-

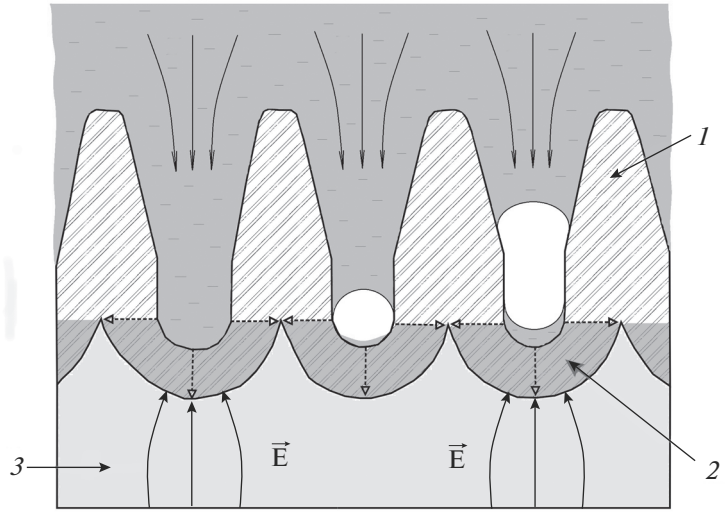


Рис. 3. Схема возможных вариантов пузырьковой экранизации пор в оксиде титана: *1* – растущие выступы окисла; *2* – барьерный окисный слой; *3* – растравленная поверхность окисляющейся подложки Ti. Стрелки в барьерном слое указывают равноправность направлений диффузии окислителя к поверхности подложки. Масштаб соответствует профилограмме на рис. 7.

этому электроны практически беспрепятственно преодолевают этот барьер, следовательно, преимущественная локализация тока и образование пузырьков газа по реакции (1) будет происходить именно в поре (рис. 3). Образование плазмы же происходит за счет ионизации газа внутри пузырьков при достижении критического значения потенциала. Часть выделяемого кислорода из адсорбционного слоя диффундирует к поверхности Ti сквозь барьерный слой, где и протекает реакция окисления.

Подтверждением выше сказанному служат данные сканирующей электронной микроскопии. Видно (рис. 4), что поверхность титана после снятия ВАХ покрыта множеством пор с максимальным диаметром ~200–300 нм. Образование пор оксида титана в данном случае в растворе без фторид-ионов обусловлено реализацией в процессе съемки ВАХ экстремальных условий, заключающихся в повышении химической активности раствора вблизи анода, как за счет поля, так и температуры. Действительно, под действием внешнего поля мигрирующие анионы электролита и выделяющиеся электрохимически ионы H^+ (1) приводят к некоторому подкислению прианодной области электролита (анолит) [16]. Что касается повышения температуры, то известно, что при повышенных плотностях тока происходит нагрев электролита, а наличие плазменного разряда усиливает данный эффект (локально, температура в плазменном разряде достигает ~1000°C [17]). Все это и приводит к растравливанию поверхности в виде пор, образующихся в местах локализации тока, к которым могут относиться как дефекты поверхности, так и узлы стыковки оксидных островков, образующихся на старте поляризации.

Снятие ВАХ в ручном режиме от опыта к опыту может характеризоваться разными временными задержками между соседними снимаемыми точками. Для исключения влияния данного параметра на формируемые оксидные слои проводилось снятие ВАХ в режиме ступенчатого наращивания потенциала. Сравнение результатов ВАХ приведено на рис. 5. Очевидно, что при более длительной временной задержке на поверхности образца образуется более толстый оксидный слой, в результате чего сопротивление ячейки возрастает и, как следствие, угол наклона снимаемой ВАХ уменьшается (в пределах от 60 до 100 В). В целом характер зависимости $j(U)$ носит идентичный характер, во всех случаях наблюдается повышение тока, вызванное ростом на поверхности диэлектрического оксидного слоя. Фиксируемые скачки тока связаны с микропробоями диэлектрической пленки в наиболее дефектных местах. Характерно, что амплитуда наблюдаемых всплесков уменьшается по мере увеличения временной задержкой подачи потенциала, в пределах которых успевает пройти “залечивание” дефектов.

Несмотря на изменение временной задержки при снятии ВАХ, размер образующихся пор остался прежним, так как все зависимости снимались до одинакового значения потенциала в ~120 В. Вид поверхности оказался идентичен рис. 4, распределение количества пор по размерам имело сложный характер со средним значением ~80–160 нм, максимальное значение не превышало 300 нм.

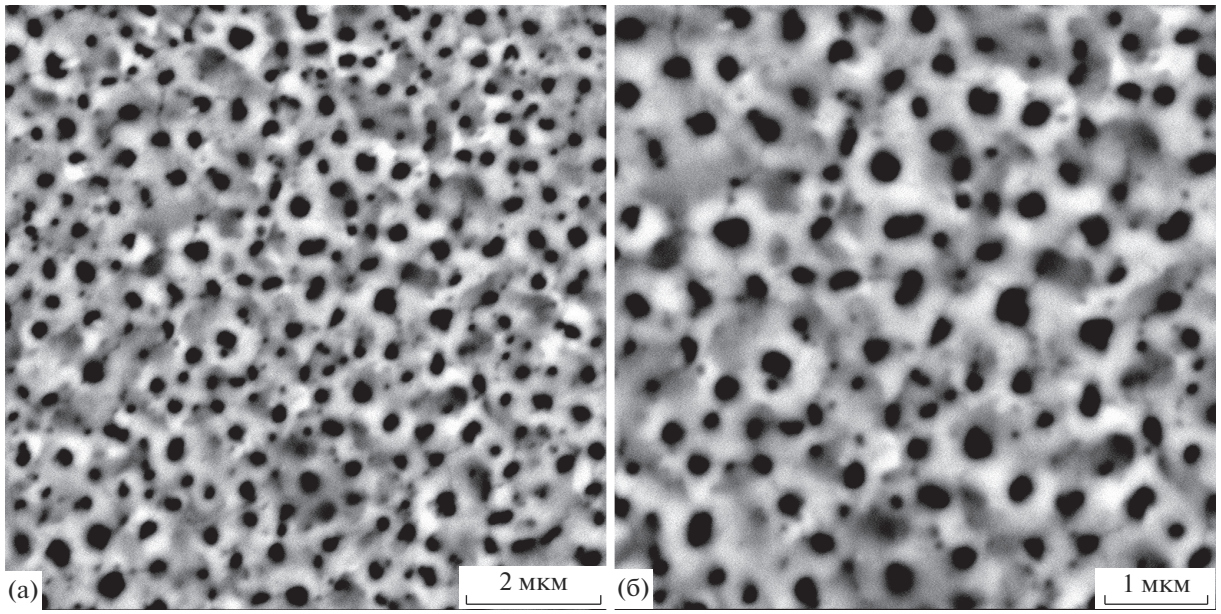


Рис. 4. СЭМ-снимки поверхности Ti после анодной обработки в водном растворе серной кислоты (режимы соответствуют рис. 1).

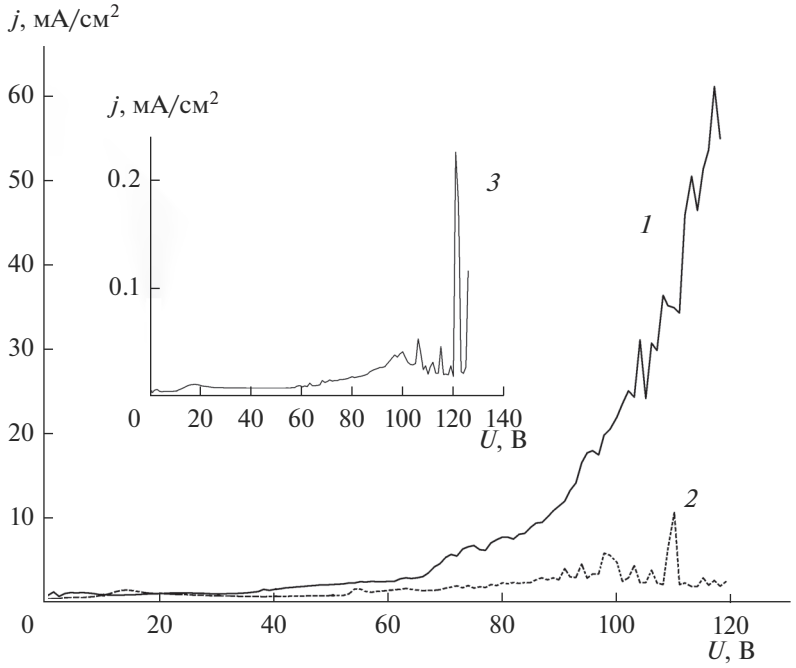


Рис. 5. Вид вольтамперной характеристика Ti, снятой в водном растворе серной кислоты в режиме ступенчатого наращивания потенциала U, В/с: *1* – 1; *2* – 0.2; *3* – 0.1.

Изменяющиеся во времени ток и напряжение в процессе съемки ВАХ напрямую влияют на формируемые структуры. Для исключения влияния одного из этих параметров проводилось анодное воздействие на Ti электрод в потенциостатическом режиме в диапазоне от 50 до 150 В.

Перераспределение силовых линий электрического поля по поверхности поляризуемого электрода, вероятно, является следствием наличия поверхностных дефектов. Основными активными центрами локализации тока могут являться границы зерен, дислокации и механические де-

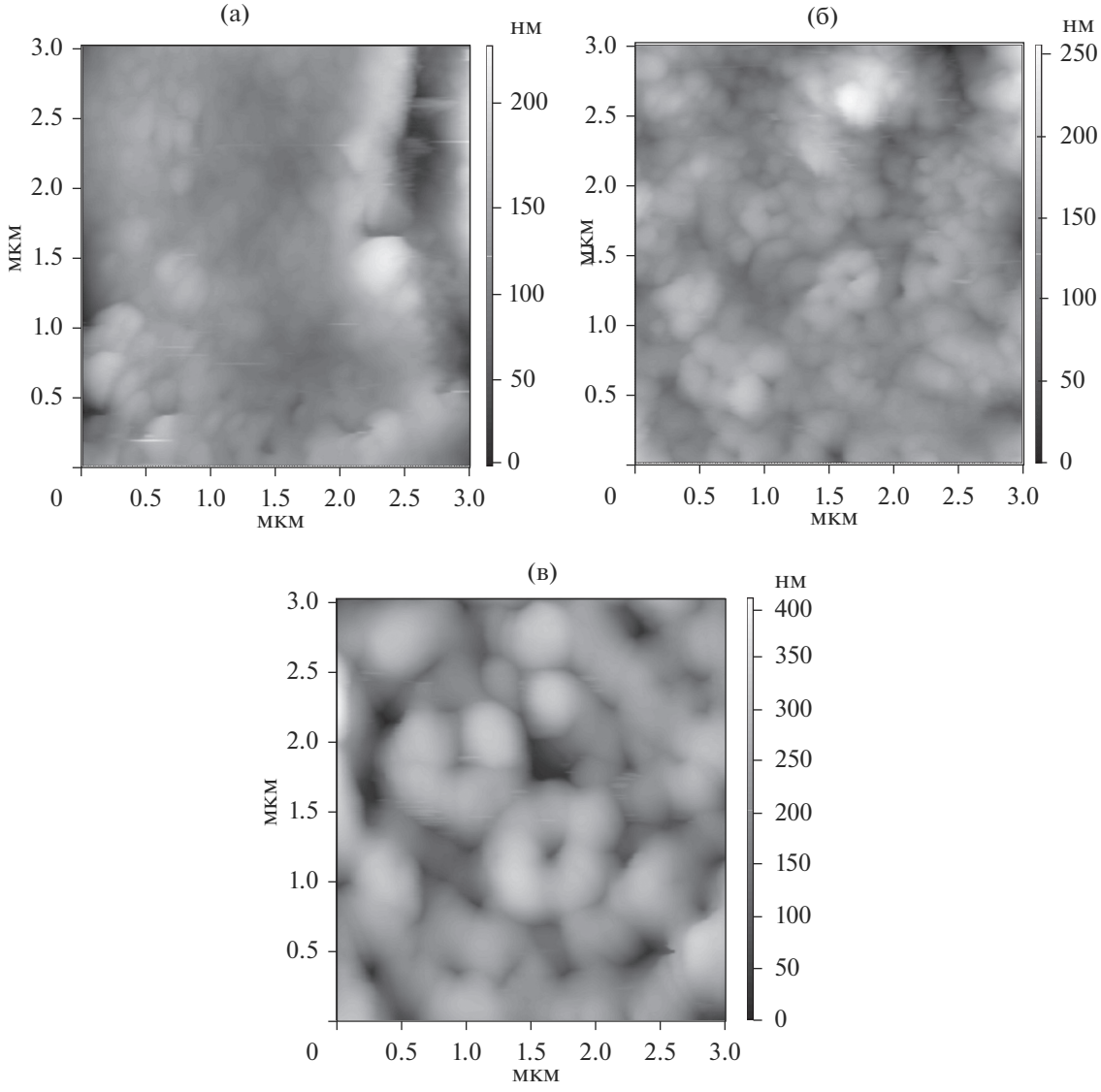


Рис. 6. Топология поверхности титана после анодной обработки в течение 60 с при постоянном U, В: а – 50; б –100; в –150.

фекты типа выступов и микроцарапин [18]. На рис. 6 приведены снимки поверхности титана после анодной обработки при различных потенциалах формирования. Видно, что размеры пор увеличиваются, а их концентрация уменьшается с приложенным напряжением. И если при потенциале в 50 В (рис. 6а) формируются лишь зародыши пор, поскольку за временной интервал в 60 с не успевает произойти их углубление и расширение, то при 150 В за тот же промежуток времени образуются крупные поры в связи с вовлечением в окислительный процесс все менее значимых дефектов и объединением более мелких пор (рис. 6в). Причем большее значение плотности тока вынуждает перераспределять силовые линии по всей поверхности образца, с образованием большого числа центров зародышеобразования оксидных островков. Их образование происходит непрерывно, поскольку, достигнув критической толщины на доминирующих дефектах и неровностях, ток перераспределяется на другие участки с меньшим сопротивлением. Все это повышает сопротивление титанового электрода и понижает падающее на нем напряжение и проходящий через систему ток.

При определенных условиях анодного воздействия рост оксидного слоя происходит в виде полусферических плотно упакованных островков. В результате каждый их них должен быть окружен шестью островками (гексагональная плотная упаковка). Как было отмечено выше, в местах стыковки островков за счет меньшего сопротивления происходит преимущественная локализация тока, а, следовательно, и образование пор. Тогда, их

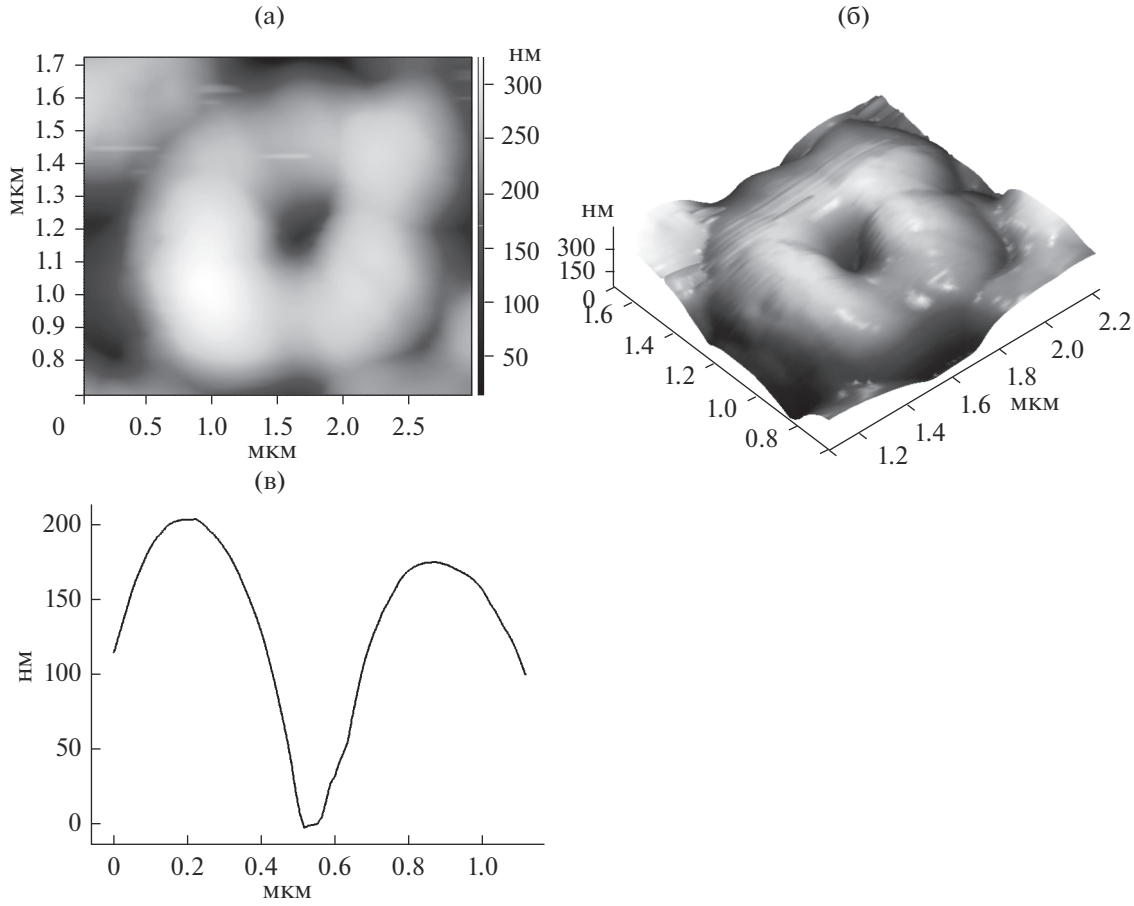


Рис. 7. (а), (б) – Увеличенное изображение поры (см. рис. 6в); (в) – и ее профилограмма.

формирование будет происходить в просвете трех стыкующихся островков. Однако, возникающие возмущения температуры и концентрации электролита вблизи поверхности электрода могут приводить к нарушению правильности расположения островков и объединению близко расположенных пор. В итоге пора может быть окружена большим количеством островков. Наиболее ярко данный механизм описывает увеличенное изображение поры оксида титана на образце, полученном при $U = 150$ В (рис. 6в). Видно (рис. 7), что пора глубиной ~200 нм и размером ~200–300 нм окружена ~4–5 островками диаметром ~400–600 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом электролитно-плазменного оксидирования исследованы особенности роста пористых оксидных слоев на поверхности Ti в водном растворе электролита. Установлено, что образование плазмы при анодной поляризации титана происходит за счет ионизации газа внутри пузырьков при достижении критического значения потенциала. Последовательный пробой рядом стоящих пузырьков газа, локализованных в порах, создает впечатление перемещения плазмы по поверхности.

Выявлено, что саморегулирующийся процесс формирования окисла приводит к образованию пористой структуры. Методами АСМ показано, что рост оксидной пленки происходит в виде островков, в узлах стыковки которых за счет локального повышения химической активности электролита вытравливаются поры, и при потенциале в 150 В их глубина достигает ~200 нм, размер ~200–300 нм.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 3.2111.2017/4.6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Орлов А.М.* Физические основы технологии полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. Ульяновск: УлГУ, 2015. 370 с.

2. *Hang Shi* // Advances in Engineering Research. 2017. V. 123. P. 785.
3. *Selda Ozkan., Nhat Truong Nguyen., Anca Mazare., Patrik Schmuki* // Electrochemistry Communications. 2016. V. 69. P. 76.
4. *Kaneko M., Okuro I.* // N. Y.: Springer, 2003. P. 356.
5. *Smith Y.R., Rupashree S.R., Carlson K. et al.* // Materials. 2013. V. 6. P. 2892.
6. *Fukuhara M., Kuroda T., Hasegawa F.* // Scientific Reports. 2016. V. 6. P. 5.
7. *Allam N.K., Grimes C.A.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 13028.
8. *Хороших В.М., Белоус В.А.* // Физическая инженерия поверхности. 2009. Т. 7. № 3. С. 223.
9. *Brammer K.S., Frandsen C.J., Jin S.* // Trends Biotechnol. 2012. V. 30. P. 315.
10. *Uttiya S., Contarino D., Prandi S. et al.* // Journal of Materials Science & Nanotechnology. 2014. V. 1. P. 2
11. *Mingthong P., Veerasai W., Aeimbhu A.* // 6th World Congress of Biomechanics. 2010. V. 31. P. 1209.
12. *Dawei G., Grimes C.A., Varghese O.K. et al.* // Materials Research Society. 2001. V. 16. P. 3331.
13. *Dongliang Yu., Zhang S., Zhu X. et al.* // Solid State Electrochem. 2014. V. 18. P. 2609.
14. *Beranek R., Hildebrand H., Schmuki P.* // Electrochemical and Solid-State Letters. 2003. V. 6. № 3. P. 12.
15. *Macak J.M., Schmuki P.* // Electrochim. Acta. 2006. V. 52. P. 1258.
16. *Макаров В.М.* // Межд. журн. прикладн. и фундамент. исслед. 2016. № 12-4. С. 734.
17. *Орлов А.М., Явтушенко И.О., Чурилов М.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 10. С. 44.
18. *Орлов А. М., Явтушенко И.О., Махмуд-Ахунов М.Ю.* // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 8. С. 1616.

Plasma Electrolytic Formation of Porous Films of Titanium Oxide

M. Yu. Makhmud-Akhunov[1], *, A. A. Adamovich[1]

[1] Ulyanovsk State University, Ulyanovsk, 432017 Russia

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

In this work, the features of the formation of electrolyte plasma and its influence on the structure of the Ti surface are investigated. It is revealed that the formation of plasma in the process of anodic polarization of Ti in an aqueous solution of sulfuric acid leads to the formation of a porous oxide on the surface. It is shown that the porous nature of the formed oxide layers will predetermine the specific behavior of the plasma. The topology of the surface of the formed porous titanium oxide film was studied by scanning electron and atomic force microscopy. It is established that the distribution of pores on the surface is of a complex stochastic nature and their maximum sizes did not exceed 300 nm.

Keywords: titanium, anodic oxidation, porous oxide, mechanism of pore formation, nanostructuring, electrolyte plasma, thin films.

УДК 538.975:539.24:54.03

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА НА ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН НА ЕГО ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА

© 2020 г. В. С. Ковивчак[a, b, *], А. Б. Арбузов[c], М. В. Тренихин[b, c]

[a]*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, 644077 Россия*

[b]*Омский научный центр СО РАН, Омск, 644024 Россия*

[c]*Центр новых химических технологий Института катализа СО РАН, Омск, 644040 Россия*

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

Поступила в редакцию 19.12.2019 г.
После доработки 22.01.2020 г.
Принята к публикации 25.01.2020 г.

Исследовано воздействие мощного ионного пучка наносекундной длительности на слои хлорированного поливинилхлорида с каталитической добавкой (ферроцен), предварительно подвергнутого обработке на воздухе или в инертной среде в диапазоне температур 100–400°C. Показано, что обработка при температуре 150°C в течение 1 ч снижает длину образующихся углеродных нановолокон в ~20 раз. На поверхности полимера, облученного после обработки при 200°C, наблюдаются дискообразные углубления, обусловленные локальным удалением приповерхностного слоя, которые, вероятно, связаны с охрупчиванием полимера при термообработке. Между этими углублениями наблюдается сетчато-подобная структура. Увеличение температуры обработки до 400°C (в инертной среде) приводит к образованию нановолокон длиной, не превышающей 0.5 мкм. Обсуждено влияние предварительной термообработки на рост углеродных нановолокон и возможные механизмы их роста при воздействии мощного ионного пучка на хлорполимер, содержащий каталитическую добавку.

Ключевые слова: мощный ионный пучок, полимеры, катализаторы, термическая обработка, морфология поверхности, углеродные нановолокна.

DOI: 10.31857/S1028096020070134

ВВЕДЕНИЕ

Слои наноструктурированного углерода, сформированные на поверхности полимерных пленок, имеют большие перспективы для изготовления гибких сенсоров, супермикроконденсаторов, аккумуляторов [1]. В настоящее время такие слои на поверхности ряда полимеров могут быть получены при воздействии импульсного лазерного излучения различной длительности [2, 3], мощного ионного пучка наносекундной длительности [4]. Трансформация поверхностного слоя полимера в углеродный материал происходит вследствие быстрого нагрева поверхностного слоя до температуры разложения полимера и последующей карбонизации и, в ряде случаев, графитизации углеродсодержащего остатка разложения полимера. Механизмы образования слоев наноструктурированного углерода на поверхности полимеров при воздействии импульсного лазерного излучения, ионного пучка изучены в недостаточной степени. Особенно это касается воздействия импульсного ионного пучка, поскольку в этом случае полимер содержит каталитическую добавку, что существенно усложняет изучение процесса трансформации. Предположено, что рост углеродных нановолокон при облучении хлорполимера (с каталитической добавкой) мощным ионным пучком может протекать как по газофазному механизму [5], так и по твердофазному [6]. Возможна и одновременная реализация этих механизмов.

Целью настоящей работы была оценка вклада различных механизмов роста (газофазного, твердофазного) в формирование слоев углеродных нановолокон на поверхности доступного промышленного хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) с каталитической добавкой под действием мощного ионного пучка наносекундной длительности. Исследован рост углеродных нановолокон при воздействии мощного ионного пучка на поверхность ХПВХ, предварительно подверг-

нутого обработке (на воздухе, в инертной среде или в вакууме) при различных температурах. Термообработка позволяет изменить количество выделяемых углеродсодержащих газов при последующем воздействии мощного ионного пучка и тем самым уменьшает вклад газофазного механизма роста углеродных нановолокон за счет уменьшения взаимодействия углеродсодержащих газов с наночастицами катализатора.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования выбраны тонкие слои хлорированного поливинилхлорида, содержащие каталитическую добавку – ферроцен ($Fe(C_5H_5)_2$). Концентрация добавки, как правило, не превышала 10% от массы полимера. Образцы исследуемого полимера были в виде свободных тонких пленок (толщиной ~100 мкм) и тонких пленок (толщиной 5–30 мкм), нанесенных на подложки из кремния или натрий-силикатного стекла из раствора полимера в органических растворителях (тетрагидрофуран, ацетон). Для получения гладкой поверхности полимера сушку нанесенных слоев проводили в несколько этапов. На первом этапе образцы выдерживали в течение 1 ч при комнатной температуре в замкнутом объеме в присутствии паров растворителя, затем при комнатной температуре на воздухе в течение 24 ч и после этого в течение 2–4 ч на воздухе (или в вакууме) при температуре, как правило, не выше 70°C. Диапазон температур обработки (100–400°C) выбирали исходя из данных термического разложения хлорполимеров в различных средах [7] с учетом возможного влияния на этот процесс хлоридов металлов [8]. Время термообработки на воздухе, в инертной среде или вакууме составляло 1 ч.

Облучение проводили на ускорителе “Темп” (Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского) протонно-углеродным пучком (30% H^+ и 70% C^+) с энергией частиц $E \approx 200$ кэВ (длительность импульса облучения $\tau = 60$ нс) в диапазоне плотностей тока пучка 50–150 А/см^2. Остаточное давление в камере ускорителя составляло 5×10^{-3} Па. В экспериментах варьировали плотность тока пучка j и число импульсов облучения n. В основном облучение проводили при плотностях тока 100–150 А/см^2, обеспечивающих формирование на поверхности ХПВХ длинных углеродных нановолокон с узким распределением по диаметру. Оценочные значения пробегов ионов пучка в исследуемом полимере составляют ~0.7 мкм для ионов углерода и ~3 мкм для протонов. Морфологию поверхности, структуру и состав полимерных слоев исследовали с помощью растровой (РЭМ) (микроскоп JSM-6610LV JEOL с энергодисперсионным анализатором Inca-350) и просвечивающей (ПЭМ) (микроскоп JEM-2100 JEOL с энергодисперсионным анализатором Inca-250, рабочее напряжение 200 кВ) электронной микроскопии. Перед исследованием на поверхность полимерного слоя, имеющего низкую проводимость, наносили тонкий слой (~10 нм) платины. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были записаны при комнатной температуре на спектрометре DXR Smart Raman spectrometer (Thermo Fisher Scientific) на длине волны 632.8 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а показано РЭМ-изображение углеродных нановолокон, сформировавшихся на поверхности ХПВХ с добавкой ферроцена (без предварительной термообработки) после облучения мощным ионным пучком с плотностью тока 150 А/см^2. Обработка полимера на воздухе при 100°C незначительно влияет на рост и размеры нановолокон, наблюдается более сильное переплетение волокон и небольшое уменьшение их длины (рис. 1б) по сравнению с ростом на полимере в отсутствие термообработки. Более существенные изменения происходят после облучения ХПВХ с добавкой ферроцена, который был предварительно обработан при температуре 150°C. При воздействии ионного пучка с плотностью тока 100 А/см^2 на облученной поверхности полимера появляются частично и полностью открытые поры. Средний размер пор составляет ~20 мкм. Зарождение этих пор, вероятно, происходит еще во время термообработки при удалении остатков органического растворителя из пленки. Последующее облучением мощным ионным пучком приводит к росту пор, удалению части поверхностного слоя (как за счет абляции, так и вследствие возникающих высоких механических напряжений в поверхностном слое) и открытию пор. На облученной поверхности образуются структуры, сформированные из наночастиц размером ~40 нм. Увеличение плотности тока пучка до 150 А/см^2 приводит к росту порообразования и удалению существенной части поверхностного слоя, вызывающего открытие большинства пор (рис. 1в). На поверхности между порами формируется сетчато-подобная структура (рис. 1г). Облучение ХПВХ, подвергнутого обработке при 200°C и выше, вызывает еще более сильное разрушение поверхностного слоя, вероятно, связанное с значительным охрупчиванием полимера после термообработки. На участках неповрежденной поверхности наблюдаются тонкие короткие нитевидные образования, часть которых состоит из наночастиц. Средний диаметр этих нитей составляет 50 нм. Из представленных данных видно, что обработка на воздухе при температуре 150°C и выше существенно влияет на рост углеродных нановолокон. Образующиеся в этом случае поверх-

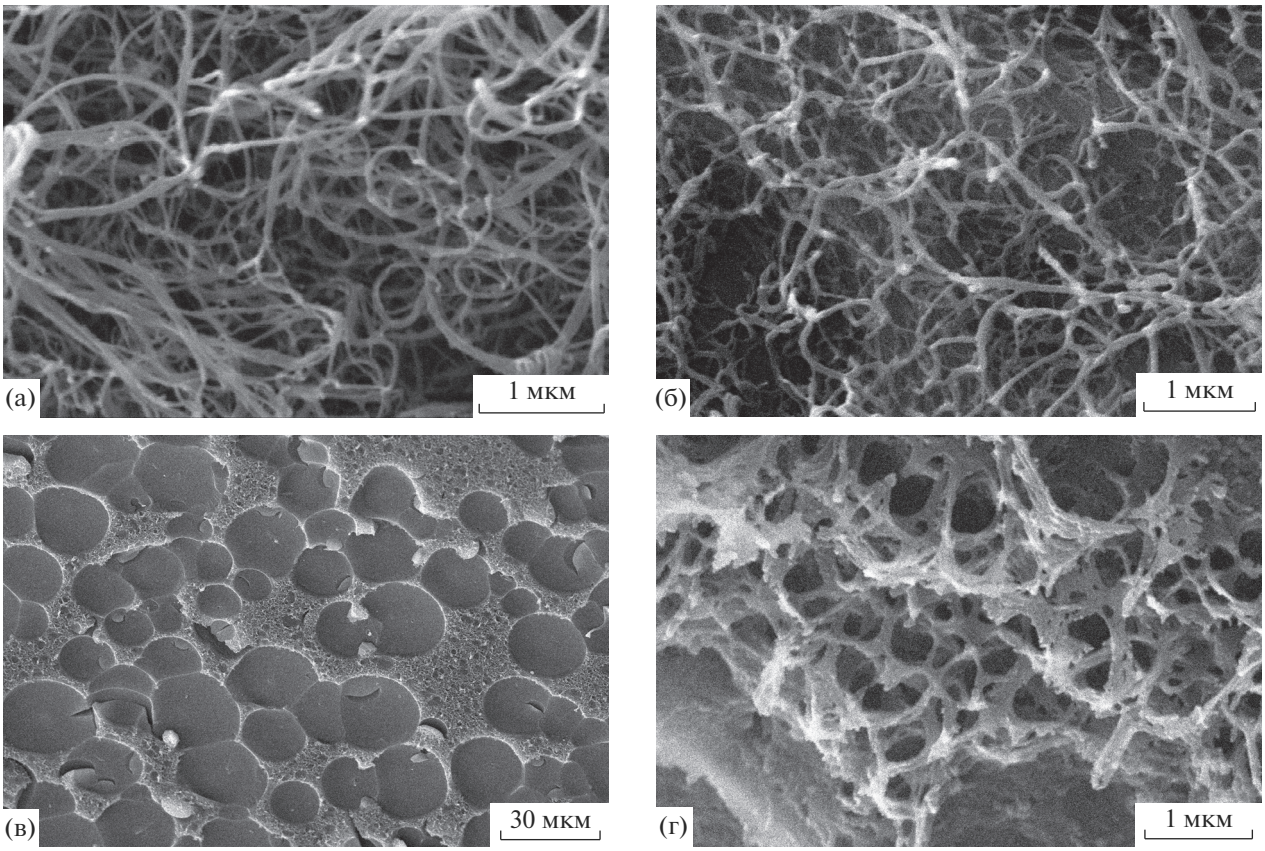


Рис. 1. РЭМ-изображение облученной мощным ионным пучком поверхности исходного (а) ХПВХ с добавкой ферроцена и подвергнутого предварительной обработке при температуре: б – 100; в – 150; г – 200°С (увеличенное изображение поверхности между порами).

ностные структуры состоят из наноразмерных волокон и частиц, преимущественно аморфного углерода. При облучении ХПВХ с добавкой ферроцена, подвергнутого обработке в инертной среде (CO_2) при температуре вплоть до 400°С, образуются схожие поверхностные наноструктуры, однако количество пор и поверхностных разрушений существенно меньше. Возможно, при отжиге в кислородсодержащей среде происходит модификация механических свойств полимера, приводящая к его значительному охрупчиванию. По данным ПЭМ при облучении ХПВХ с добавкой ферроцена, подвергнутого обработке при температуре 100°С, на поверхности образуются массивы переплетенных углеродных нановолокон, имеющих аморфную структуру. После обработки этого ХПВХ при температуре 150°С и выше на поверхности после облучения образуется тонкий слой, состоящий из различных по форме и размеру волокон, частиц и конгломератов аморфного углерода (рис. 2). На некоторых частицах наблюдаются нановолокна на начальном этапе роста. По данным рентгеновского микроанализа, выполненного в ПЭМ, нановолокна и наночастицы состоят из углерода и небольшого количества кислорода (до 3 ат. %), а в некоторых случаях наблюдаются следы остаточного хлора.

При нагревании ХПВХ на воздухе происходит термоокислительное старение. В присутствии кислорода разложение хлорполимеров может начинаться при более низких температурах. Наряду с отщеплением хлористого водорода наблюдается окисление ХПВХ с выделением двуокиси углерода. Для ХПВХ при термическом дигидрохлорировании образуются цепочки с чередующимися одинарными и двойными связями, т.е. диеновые фрагменты, которые достаточно стабильны. При таком окислительном процессе формирование сопряженных диенов (а далее и полиенов) термодинамически выгодно [9]. Нагревание ХПВХ до высоких температур приводит в конечном итоге к образованию полициклических систем – сначала хлорированных неразветвленных полициклических молекул, схожих с замещенными полиаценами, а затем, при вторичной конденсации, т.е. при сшивании ранее образованных плоских фрагментов, к разупорядоченным кристаллитам графитоподобной структуры с высокоразвитой поверхностью [10].

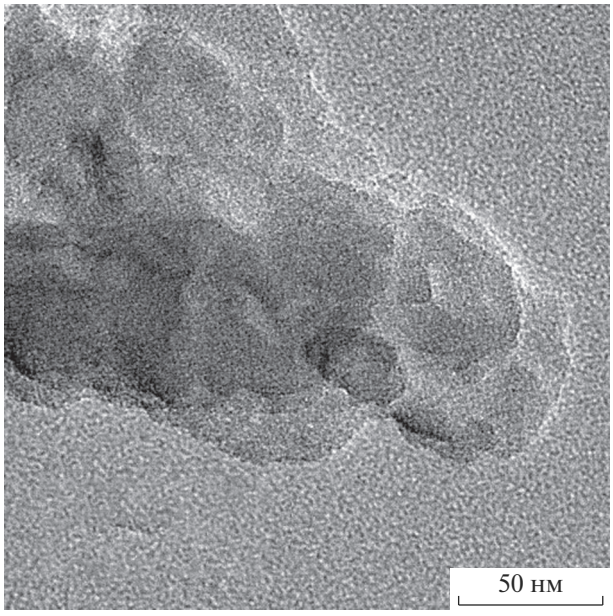


Рис. 2. ПЭМ-изображение углеродных частиц облученного поверхностного слоя ХПВХ, предварительно обработанного при 150°С.

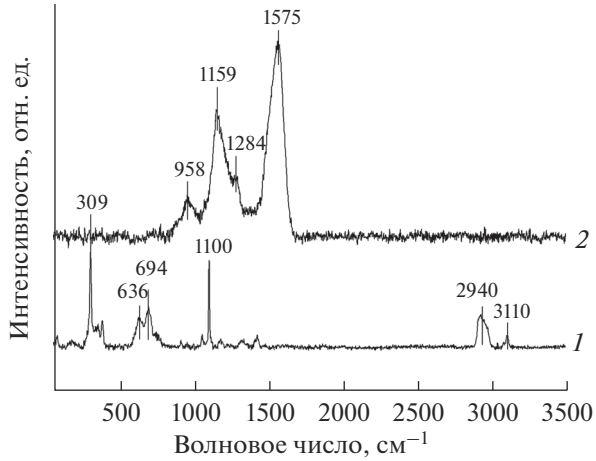


Рис. 3. Спектры КРС пленки ХПВХ с ферроценом, обработанной на воздухе при температуре: 100 (*1*); 150°С (*2*).

Для выяснения влияния термообработки на происходящие в полимере изменения и трансформации его в углеродный материал при воздействии мощного ионного пучка образцы исследовали методом КРС. На рис. 3 представлены спектры КРС пленки ХПВХ с ферроценом (10% от массы полимера), обработанной на воздухе при температуре 100 (кривая *1*) и 150°С (кривая *2*). Термическое воздействие при 100°С на пленку ХПВХ в присутствии ферроцена не приводит к заметным изменениям спектра КРС. Термическое воздействие при 150°С существенно изменяет спектры КРС (кривая *2*). Так, полосы ферроцена и ХПВХ исчезают и появляются новые при 958, 1159, 1284 и 1575 $см^{-1}$, которые характерны для частично дегидрохлорированного хлорполимера. Спектры КРС свидетельствуют о том, что различные виды предварительной обработки при температуре не менее 150°С приводят к началу трансформации хлорполимера в углеродсодержащий материал. Последующее облучение ионным пучком вызывает его дальнейшее преобразование в слой аморфного углерода или углеродных нановолокон за счет нагрева до температуры ~1500°С. В спектрах КРС облученных образцов в этом случае появляются полосы, характерные для аморфных углеродных нановолокон [6]. Следует отметить, что из-за удаления части поверхностного слоя при облучении ХПВХ, обработанного при высоких температурах, спектры КРС таких образцов в большей степени отражают состояние не поверхностного, а нижележащего (на уровне дна поры) слоя материала.

Температура поверхностного слоя исходного и термически обработанного хлорполимера при воздействии мощного ионного пучка достигает значений, достаточных для взаимодействия наночастиц железа (образующихся в результате разложения ферроцена) как с газообразными прекурсорами роста углеродных нановолокон, так и с твердым углеродсодержащим остатком. Поскольку потеря массы при предварительной обработке в этом диапазоне температур (до 200°С) мала, то можно предположить, что количество газообразных прекурсоров и твердого углеродсодержащего остатка при облучении будет близко к количеству, получаемому при облучении хлорполимера без термообработки. Однако рост углеродных нановолокон значительно уменьшается после предварительной термообработки. Полученные данные не могут быть корректно объяснены с точки зрения существующих механизмов роста углеродных нановолокон из полимерных материалов. Можно предположить, что основную роль в процессе образования углеродных нановолокон на поверхности ХПВХ играют процессы, протекающие на начальной стадии облучения, когда поверхность имеет температуру 150–200°С. Увеличение вязкости расплава полимера, повышение термостойкости, вероятно, приводят к гидродинамическому движению расплава и формированию на его поверхности длинных и тонких полимерных волокон на этом этапе воздействия мощного ионного пучка. Наличие каталитической добавки вызывает быстрое дегидрохлорирование этих волокон, а высокие температуры способствуют их трансформации в углеродные нановолокна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения работы впервые установлено, что предварительная обработка хлорированного поливинилхлорида, проведенная как на воздухе, так и в инертной среде в диапазоне температур 150–200°C (когда по литературным данным потеря массы полимера не превышает единиц процентов) приводит к значительному подавлению роста углеродных нановолокон. Длина образующихся нановолокон снижается более чем в 20 раз. Наблюдаемое влияние предварительной термообработки на рост углеродных нановолокон не может быть корректно интерпретировано с точки зрения известных механизмов роста (газофазного, твердофазного). Можно предположить, что при воздействии мощного ионного пучка из расплава поверхностного слоя полимера формируются тонкие полимерные волокна, которые в течение действия ионного пучка в присутствии каталитической добавки трансформируются в углеродные нановолокна.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с применением оборудования Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН при финансовой поддержке правительства Омской области и РФФИ (проект № 18-43-550009 р_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stanford M.G., Yang K., Chyan Y., Kittrell C., Tour J.M.* // ACS Nano. 2019. V. 13. P. 3474. https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09622
2. *Lin J., Peng Z., Liu Y., Ruiz-Zepeda F., Ye R., Samuel Errol L.G., Yacaman M.J., Yakobson B.I., Tour J.M.* // Nature Commun. 2014. V. 5. P. 5714. https://doi.org/10.1038/ncomms6714
3. *Wang F., Wang K., Zheng B., Dong X., Mei X., Lv J., Duan W., Wang W.* // Mater. Technol. 2018. V. 33. P. 340. https://doi.org/10.1080/10667857.2018.1447265
4. *Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запевалова Е.С.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. Вып. 3. С. 84. https://doi.org/10.1134/S1063785016020103
5. *Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запевалова Е.С., Лихолобов В.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 4. С. 61. https://doi.org/10.7868/S0207352816040089
6. *Kovivchak V.S., Kryazhev Yu.G., Trenikhin M.V., Arbuzov A.B., Zapevalova E.S., Likholobov V.A.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 448. P. 642. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.093
7. *Elakesh E.O., Hull T.R., Price D., Carty P.* // J. Vinyl Additive Technol. 2003. V. 9. № 3. P. 116. https://doi.org/10.1002/vnl.10073
8. *Xu R.R., Song L.X., Teng Y., Xia J.* // Thermochim. Acta. 2013. V. 565. P. 205. https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.05.009
9. *Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А.* Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1976. 440 с.
10. *Донцов А.А., Лозовик Г.Я., Новицкая С.П.* Хлорированные полимеры. М.: Химия, 1979. 232 с.

Effect of Pre-Heat Treatment of Chlorinated Polyvinyl Chloride on the Formation of Carbon Nanofibers on Its Surface under High-Power Ion Beam Irradiation

V. S. Kovivchak[1, 2, *], A. B. Arbuzov[3], M. V. Trenikhin[2, 3]

[1]*Dostoevsky Omsk State University, Omsk, 644077 Russia*

[2]*Omsk Scientific Center SB RAS, Omsk, 644024 Russia*

[3]*Center of New Chemical Technologies BIC, Omsk, 644040 Russia*

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

The effect of high-power ion beam of nanosecond duration on layers of chlorinated polyvinyl chloride with a catalytic additive (ferrocene) previously subjected to treatment in air or an inert medium in a temperature range 100–400°C has been studied. Heat treatment at 150°C for 1 h is shown to reduce the length of the formed carbon nanofibers by ~20 times. On the surface of a polymer irradiated after treatment at 200°C, disk-shaped depressions are observed due to the removal of a part of the surface layer, which are likely to be associated with polymer embrittlement during heat treatment. A net-like structure is observed between these grooves. An increase in the treatment temperature to 400°C (in an inert medium) results in the formation of nanofibers with a length not exceeding 0.5 μm. The effect of preliminary heat treatment on the growth of carbon nanofibers and possible mechanisms of their growth under the influence of a high-power ion beam on a chloropolymer containing a catalytic additive is discussed.

Keywords: high-power ion beam, polymers, catalysts, heat treatment, surface morphology, carbon nanofibers.

УДК 66.081.63

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН МФФК, МПС МЕТОДАМИ АТОМНО-СИЛОВОЙ И РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2020 г. С. В. Ковалев[a], *, С. И. Лазарев[a], О. А. Ковалева[a]

[a] *Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, 392000 Россия*

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

Поступила в редакцию 12.12.2019 г.
После доработки 25.01.2020 г.
Принята к публикации 27.01.2020 г.

Методами атомно-силовой и растровой электронной микроскопии исследована морфология поверхности полимерных микрофильтрационных мембран. В качестве объектов исследования использованы промышленно выпускаемые мембраны МФФК (на основе гидрофобной фторопластовой композиционной мембраны, размер пор 0.45 мкм) и МПС (на основе полиэфирсульфона, размер пор 0.45 мкм) ООО НПП "Технофильтр", г. Владимир. В качестве технологической жидкости, применяемой для рабочих образцов мембран МФФК, МПС при проведении процесса микрофильтрации, выступала зрелая мелассная бражка ОАО "Биохим", г. Рассказово. Анализ морфологии поверхности микрофильтрационных мембран позволил идентифицировать участки расположения пор, дрожжей, полисахаридов, межпоровые связующие области. В результате анализа микроскопических изображений выявлены линии потока разделяемого раствора во "впадинах" профиля на поверхности рабочих микрофильтрационных мембран. Установлено, что исходные мембраны МФФК, МПС имеют щелевые поры (длиной и шириной 0.4–0.6 мкм), а рабочие мембраны загрязняются (засоряются) дрожжами, полисахаридами и их частицами, что связано с остаточным динамическим мембранообразованием. Выявлено, что параметры шероховатости поверхности рабочих мембран МФФК и МПС различаются: R_a, R_z – в 1.69 и 1.87 раза, R_{max} – в 1.67 и 1.05 раза (в случае наклонных и фронтальных сечений) соответственно. Это связано со специфическими особенностями, сопровождающими процесс микрофильтрационного разделения растворов, содержащих дрожжи, полисахариды и их обрывки (наличие адсорбционного слоя на поверхности мембраны, растрескивание остаточного слоя динамической мембраны (засоренного слоя)).

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, растровая электронная микроскопия, поверхность, морфология, микрофильтрационная мембрана.

DOI: 10.31857/S1028096020070122

ВВЕДЕНИЕ

Методы атомно-силовой (АСМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) активно применяются для исследования морфологии поверхности органических и неорганических мембран [1–3]. В [4] изучена морфология поверхности мембран МФ-4СК исходной и модифицированной полианилином. Показано, что АСМ позволяет характеризовать качественные и количественные изменения рельефа поверхности мембран. В [5] отмечается, что сорбция пектина на мембранах МА-40 и МА-41, соответственно, повышает и понижает однородность поверхности при использовании метода АСМ. В [6] рассмотрено применение АСМ для изучения пористой структуры катионообменных мембран. На основании экспериментальных данных рассчитана пористость и получено распределение пор по радиусам. В работе [7] методом АСМ исследована морфология поверхности исходных и отработанных (засоренных) обратноосмотических полиамидных мембран, используемых для процессов очистки и опреснения морской воды. Отмечается, что на величину отложений бактерий на мембранах влияет шероховатость поверхности.

Недостаточно внимания в научном международном сообществе уделено исследованию морфологии поверхности микрофильтрационных мембран с порами заданного диаметра, например, при обработке растворов биохимических производств для селективного задерживания дрожжей, полисахаридов и пропускании воды и спирта. Это сказывается на процессе внедрения пористых мембран на отечественных предприятиях. Встречаются лишь фрагментированные данные об использовании, например, мембран

МФФК в процессах разделения различных растворов и изготовления на их основе мембран других типов [8–11]. Особенным обстоятельством при обработке биохимических растворов подобных типов является то, что они содержат наряду с ионами, переносящими электрический заряд, еще и полисахариды, их обрывки (частицы), а также живые биологические объекты (дрожжи).

При исследовании традиционным методом АСМ и использовании высокочувствительной схемы измерения, состоящей из зонда, расположенного на кантилевере, лазерного луча, отражающегося от кантилевера и попадающего на четырехквадрантный фотоприемник, существует крупная проблема использования лазера видимого диапазона, на котором основано большинство применяемых в настоящее время атомно-силовых микроскопов. Лазерное излучение видимого диапазона, попадая на сложные биологические объекты, инициирует фотохимические реакции, при которых может происходить перестройка этих объектов [12].

Массовое внедрение и широкое применение самых современных микроскопов, например, компании AIST-NT, в которых регистрирующая система с ИК-лазером работает в невидимом диапазоне, ограничено тем, что подобная технология (приборное оснащение) очень слабо востребована на рынке России. А если и востребована, то только в рамках крупных НИУ (Национальный исследовательский университет), НИИ технического направления, например, в РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, Московском институте электронной техники и других [12, 13].

Анализ литературных данных лишь подтверждает, что подобное приборное оснащение, например, SmartSPM-1000, массово не используется для исследования именно морфологии полимерных микрофильтрационных мембран, засоренной (загрязненной) поверхности. В [14, 15] подтверждается использование приборов АСМ со специальными кремниевыми кантилеверами. В [16] приведены результаты тестовых испытаний кремниевых зондов (кантилеверов) с острием на эталонной кремниевой тестовой решетке (TGT-решетке). Отмечается, что деградация острия кремниевых зондов наблюдается даже при однократном применении в АСМ, т.е. применение покупных кремниевых зондов, остроту которых гарантирует производитель, не обеспечивает 100% правильную интерпретацию полученных данных, например, при первом, втором, третьем сканировании. В [17] отмечается, что в настоящее время зонды АСМ производятся на коммерческой основе, однако перед коммерческой реализацией в лаборатории и на производстве могут быть получены датчики низкого качества, в том числе двойные зонды, зонды с двумя наконечниками или с несколькими наконечниками и так далее.

Поэтому использование атомно-силового микроскопа, работающего по классической схеме (кантилевер освещается лазером видимого диапазона, и по положению отраженного луча (“зайчику”) на детекторе определяется его изгиб), не совсем корректно, так как при изучении морфологии поверхности микрофильтрационных мембран при обработке биологической жидкости предполагается, что поверхности мембран могут содержать дрожжи. То есть при “классической схеме” могут возникать необратимые последствия деградации одного из компонентов разделяемого раствора – клеток дрожжей, что также может вносить погрешность в исследование морфологии поверхности отработанных полупроницаемых мембран. На общую погрешность исследования наряду с биологическими объектами (дрожжами) влияют и сопутствующие явления, которые сопровождают баромембранное разделение подобных растворов, например, динамическое мембранообразование на поверхности полупроницаемой пленки [18, 19].

В результате оценки преимуществ и недостатков классического метода АСМ с применением кантилевера и лазера видимого и невидимого диапазона для анализа морфологии поверхности полупроницаемых мембран был выбран вариант базового прибора, который доступен широкому кругу научно-исследовательских лабораторий, – NanoEducator корпорации NT-MDT (Россия, Зеленоград). Он включает пьезоэлектрическую трубку, играющую одновременно роль актуатора перемещения зонда и датчика создаваемого перемещения, а также вольфрамовый зонд. Выбор этого приборного оснащения предотвращает нежелательные последствия протекания сложных фотохимических реакций при наличии на поверхности мембран биологических объектов (дрожжевых клеток и их частей), которые, так же, как и глобулы полимера, полисахариды, влияют на общую морфологию поверхности отработанных мембран. Применение прибора NanoEducator удовлетворительно, в сравнении с классическим вариантом, описывает результаты экспериментов по исследованию морфологии эритроцитов и эталонной TGT-решетки [20]. Трехмерные изображения остроконечных пиков TGT-решетки, полученные с помощью кремниевого зонда (сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ) NTEGRA Aura), несколько выигрышней в отличие от вольфрамового зонда (СЗМ NanoEducator). При анализе морфологии поверхности отработанных полупроницаемых микрофильтрационных мембран после разделения биологических растворов не предполагали, что на поверхности могут быть остроконечные выступы. Это можно оценить по АСМ-изображениям мембраны МФФК [11], а ис-

Таблица 1. Качественные показатели исследуемых мембран

№	Показатель	Микрофильтрационная мембрана	
		МФФК [22, 23]	МПС [23]
1	Внешний вид	Мелкопористая пленка белого цвета на нетканой подложке без видимых дефектов, механических включений и повреждений	Пленка белого цвета без видимых дефектов, механических включений и повреждений
2	Диаметр диска, м	0.293	0.24
3	Толщина диска, мкм	110	110
4	Производительность, $дм^3/м^2 \cdot ч$	Этиловый спирт при давлении 0.05 МПа – не менее 7500	Вода при давлении 0.1 МПа (1 атм) – не менее 60
5	pH раствора	1–13	1–14
6	Максимальная температура, K	353	373
7	Диаметр пор, мкм	0.45	
8	Цена 2018 г. (без НДС), $руб/м^2$	308	635

следование подобных биологических объектов – клеток эритроцитов – показало довольно хороший результат [20].

Стоит критически относиться к тому, что одним из недостатков пьезокерамики является неоднозначность зависимости удлинения от направления изменения электрического поля (гистерезис). Это приводит к тому, что при одних и тех же управляющих напряжениях пьезокерамика оказывается в различных точках траектории в зависимости от направления движения. Для исключения искажений СЗМ-изображений, обусловленных гистерезисом пьезокерамики, информацию регистрируют в точках при прямом проходе, что отмечается в [21].

Проведенный обзор и критическое сравнение современного оборудования АСМ для исследования структуры поверхности органических и неорганических мембран позволил сформулировать утверждение, что адекватное применение процесса мембранного разделения растворов биохимических производств связано не только со структурой мембран, но и морфологией поверхности и засорением. Поэтому выбранный подход предполагает, что экспериментальная обработка данных, полученных методом АСМ, при изучении морфологии поверхности полупроницаемых мембран должна быть обязательно проведена с применением дополнительных методов исследования, например, РЭМ. Подобное необходимо учитывать для расширения модельных представлений о механизме переноса растворителя и веществ через поровое пространство микрофильтрационных мембран. Поэтому целью настоящей работы было исследование морфологии поверхности микрофильтрационных мембран МФФК, МПС методами АСМ и РЭМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применение для биохимических производств высокопроизводительных пористых полимерных материалов, эксплуатируемых при температурах до 100°C, обладающих хорошей механической прочностью и задерживающей способностью относительно дрожжей и полисахаридов, является перспективной задачей, которая может быть решена при использовании микрофильтрационных мембран МФФК, МПС [18]. Объектами исследования были промышленно выпускаемые отработанные микрофильтрационные мембраны: МФФК (гидрофобная пленка, изготовленная на основе фторопласта Ф42Л (сополимер тетрафторэтилена и винилиденфторида), армированная нетканым полипропиленом); МПС (гидрофильная полиэфирсульфоновая мембрана с асимметричной структурой пор). Их характеристики представлены в табл. 1 [22, 23]. В качестве технологической жидкости, используемой для образцов МФФК, МПС при проведении процесса микрофильтрации (при избыточном трансмембранном давлении 0.5 МПа), выступала зрелая мелассная бражка ОАО “Биохим”, г. Рассказово, основные характеристики которой представлены в табл. 2.

Так как заранее предполагали, что микрофильтрационные мембраны задерживали такие биологические объекты, как дрожжи и полисахариды, поверхности отработанных образцов мембран МФФК, МПС сканировали при помощи зондового микроскопа NanoEducator корпорации NT-MDT (Россия, Зеленоград) в автоматическом режиме на воздухе при температуре 22 ± 1°C на основе рекомендаций [24]. Размеры областей сканирования составляли 20 × 20 и 10 × 10 мкм. Такие области выбраны в целях сопоставления с данными [11] исследования морфологии поверхности мембран этого же типа. Для визуализации

Таблица 2. Основные характеристики зрелой мелассной бражки производства ОАО “Биохим”, г. Рассказово

Характеристика	Показатель
Цвет раствора	Темно-коричневый (черный) мутный раствор
pH среды	5.25–5.34
Содержание спирта, об. %	9.20–9.60
Содержание биомассы дрожжей, кг/м^3	11.50–14.00
Несброженные сахара, г/см^3	0.525–0.550

поверхности микрофильтрационных мембран, выравнивания и исключения искажений изображений исследуемых пористых пленок были использованы стандартные средства компьютерной обработки программой Scan Viewer, позволяющей подчеркивать и усиливать неоднородности изображений посредством выделения границ объектов и заключающейся в очистке изображения от проявления различных шумов.

Для дальнейшего исследования было использовано оборудование более высокого уровня, с хорошей разрешающей способностью – РЭМ JSM-6390 (JEOL Ltd., Япония) в лаборатории “Биоорганической химии” ФГБОУ ВО “ТГУ им. Г.Р. Державина”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследования были получены 2D (рис. 1а, 2а) и 3D (рис. 1б, 2б) АСМ-изображения рабочих поверхностей пористых пленок МФФК, МПС (с наклонными и фронтальными сечениями) после микрофильтрационного разделения технологического раствора зрелой мелассной бражки биохимического производства. При многократном исследовании рабочих образцов мембран МФФК, при обработке сложной рельефной поверхности пористых пленок присутствовали артефакты, характерные для сбоев сканирования (вероятно, из-за попадания дрожжей, полисахаридов или их частиц под острие зонда), в отличие от мембран МПС, при изучении которых подобные сбои отсутствовали. В целях достоверной интерпретации полученных АСМ-изображений поверхности отработанных мембран МФФК, МПС их анализировали, проводя сечения в местах, где артефакты отсутствовали – на перегородках (сбои сканирования). Подобный анализ необходим для выявления остаточной пористости и шероховатости поверхности тонких пористых перегородок, а также для всестороннего изучения ее морфологии [25].

Анализ АСМ-, РЭМ-изображений мембран МФФК, МПС выявил различную морфологию их поверхностей: межпоровые участки, поры (оцениваемая поверхностная пористость полупроницаемых пленок при проведении наклонных и фронтальных сечений), дрожжи (эллиптической формы), полисахариды (при среднем диаметре сферической частицы крахмального зерна 5–10 мкм [26]). АСМ-изображения мембран МФФК, МПС (рис. 1, 2), полученные после микрофильтрационного разделения раствора биохимического производства, подчеркивают их сложный рельеф, что является предсказуемым состоянием в результате действия на тонкую пористую пленку трансмембранного давления (обжатое состояние).

Для дальнейшей идентификации структуры поверхности мембран применяли инвертирование 2D (рис. 1а, 2а) и 3D (рис. 1б, 2б) АСМ-изображений отработанных мембран МФФК, МПС после микрофильтрационного разделения технологического раствора. Установлено, что окраска поровых (пор) и межпоровых участков мембран МФФК, МПС более светлая, что говорит о хорошей поверхностной пористости отработанных мембран (рис. 1, 2). Менее светлые участки поверхности мембран относятся к остаткам динамической мембраны (дрожжи, полисахариды и их частицы). В то же время на 2D (рис. 1а) и 3D (рис. 1б) АСМ-изображениях поверхности мембраны МФФК видны перпендикулярно и горизонтально расположенные дрожжи, которые на одном изображении одного размера. Подобное можно наблюдать и на поверхности мембраны МПС. На 2D (рис. 2а) и 3D (рис. 2б) АСМ-изображениях поверхности этих пористых перегородок можно идентифицировать горизонтально расположенные дрожжи.

Для подтверждения изменения морфологии поверхности мембран МФФК, МПС в результате микрофильтрации зрелой мелассной бражки получены РЭМ-изображения исходных и рабочих образцов мембран (рис. 3, 4). Наблюдаются “выступы” и “впадины”, различная поверхностная пористость и так далее. На отработанных образцах мембран МФФК, МПС идентифицируются дрожжи, полисахариды и их частицы. Можно отметить как горизонтальное, так и вертикальное расположение дрожжевых клеток. Сравнивая данные АСМ-исследований мембран МФФК [10], полученные в настоящей работе РЭМ-изображения (рис. 3а) и результаты [11], можно отметить их

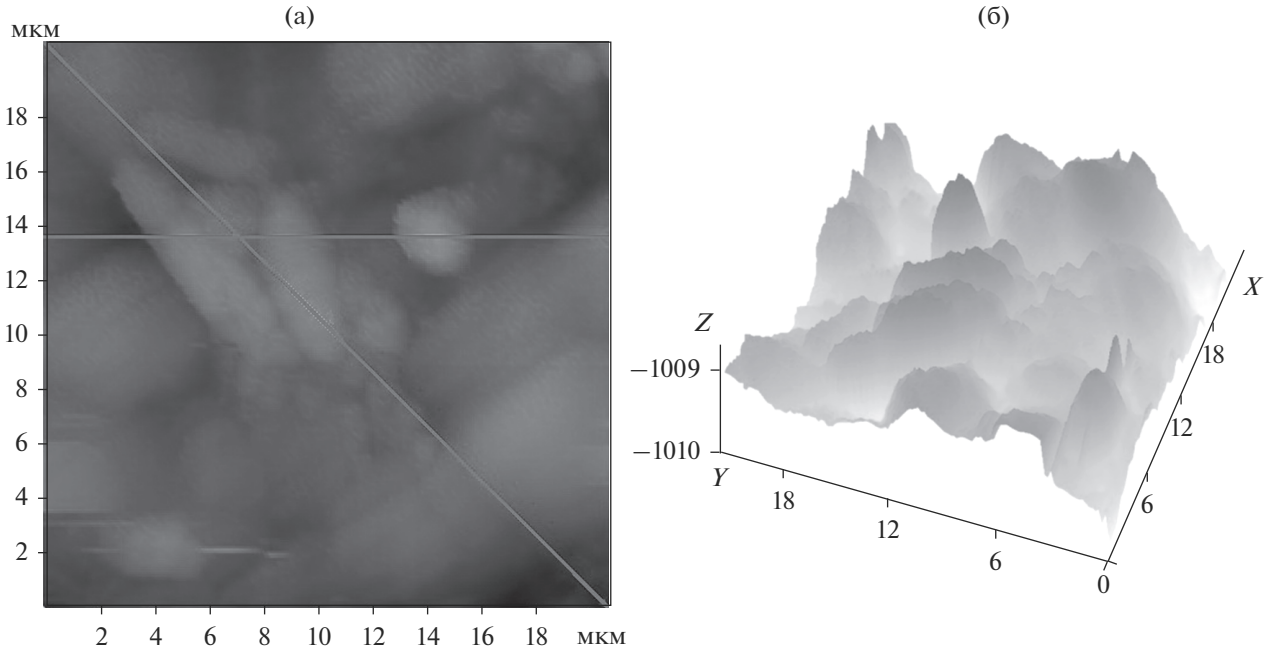


Рис. 1. 2D (а) и 3D (б) АСМ-изображения рабочей поверхности микрофильтрационной мембраны МФФК. Прямыми линиями обозначены наклонное и фронтальное сечения.

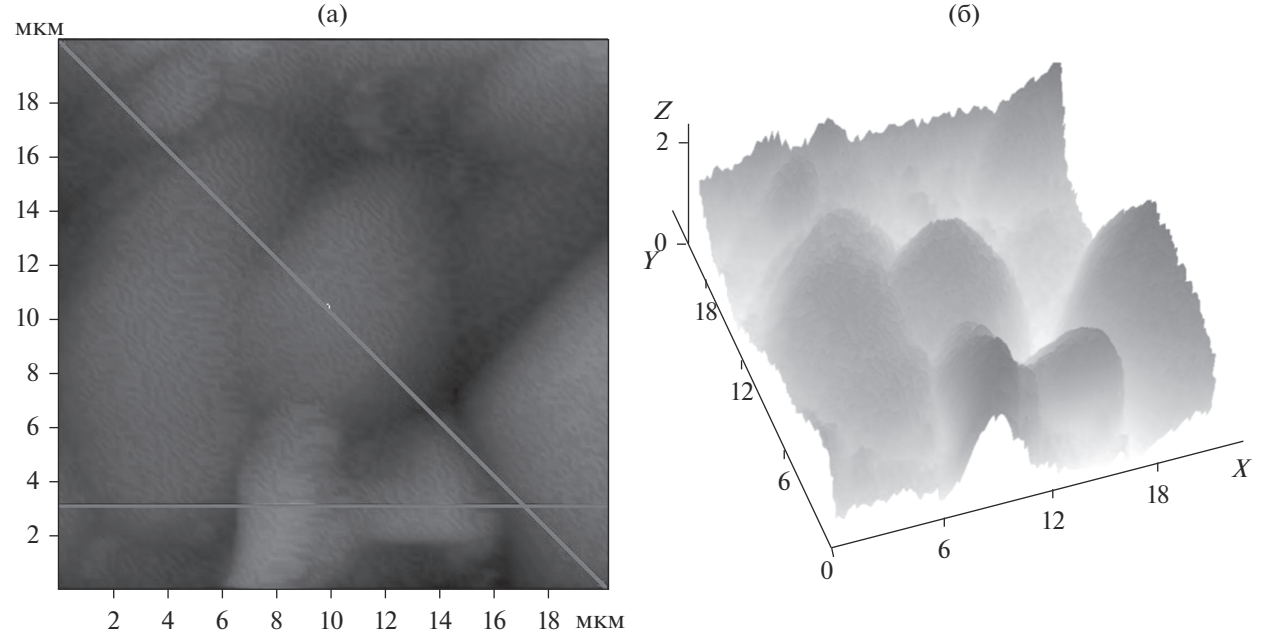


Рис. 2. 2D (а) и 3D (б) АСМ-изображения рабочей поверхности микрофильтрационной мембраны МПС. Прямыми линиями обозначены наклонное и фронтальное сечения.

схожесть. Различаются лишь диаметры пор. В работе использованы исходные микрофильтрационные мембраны марки МФФК с порами большего размера – 0.45 мкм, в отличие от [10, 11]. Анализ АСМ-изображений мембраны МФФК [11] показал, что на поверхности подобных перегородок можно наблюдать глобулы полимера, так же, как и в случае исходных мембран этого типа. Таким образом, можно констатировать, что применение совокупности методов АСМ и РЭМ позволяет адекватно анализировать морфологию поверхности микрофильтрационных мембран при

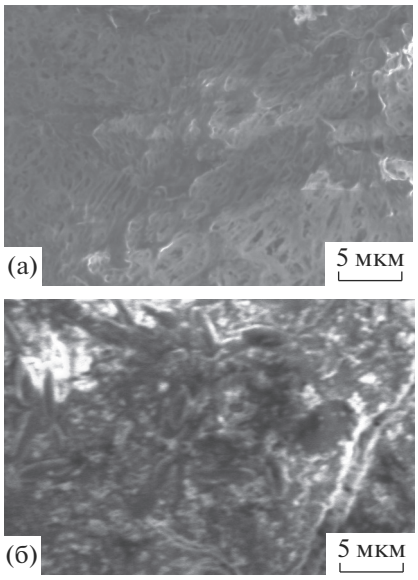


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности исходной (а) и рабочей (б) микрофильтрационной мембраны МФФК.

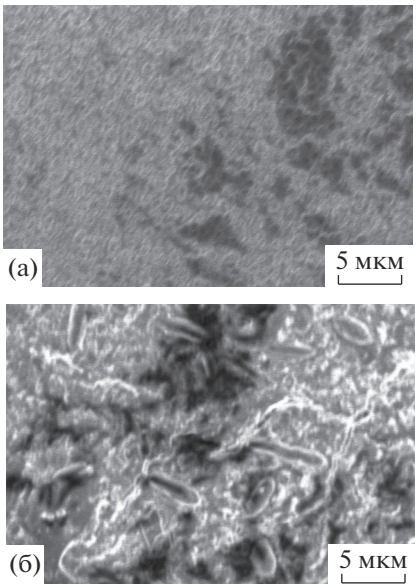


Рис. 4. РЭМ-изображения поверхности исходной (а) и рабочей (б) микрофильтрационной мембраны МПС.

обработке зрелой мелассной бражки биохимического производства, особенно при наличии в ней таких биологических объектов, как дрожжи.

В процессе исследования морфологии поверхности отработанных мембран отмечено, что тангенциальная подача разделяемого раствора в межмембранный канал аппарата приводит к тому, что на АСМ-изображениях наблюдается рельеф загрязненной поверхности, характерный для тангенциального потока. Это явление идентифицируется при большем увеличении 10 × 10 мкм, инвертированных АСМ-изображений микрофильтрационных перегородок подобных типов (рис. 5). Анализ 3D АСМ-изображений поверхности отработанных мембран МФФК (рис. 5а) и МПС (рис. 5б) после контрастирования при увеличении 10 × 10 мкм выявил линии потока разделяемого раствора в “долинах”. То есть можно интерпретировать появление этих линий в результате действия избыточного давления и тангенциальной подачи (прокачивания) раствора по поверхности мембран в направлении выраженных “долин” с учетом оттока растворителя через поры.

Различная морфология рабочих микрофильтрационных мембран (“выступы” и “впадины” профиля) также подтверждается сечениями АСМ-изображений поверхности (рис. 1а, 2а) при сравнении с РЭМ-изображениями исходных образцов, по которым можно идентифицировать также и размеры пор. Сравнивая полученные АСМ- и РЭМ-изображения поверхностей мембран, можно отметить, что исходные мембраны МФФК и МПС имеют более широкие поры смешанной формы (длина и ширина 0.4–0.6 мкм), а отработанные мембраны загрязняются (засоряются). Загрязнение мембран дрожжами, полисахаридами и их частицами (фрагменты дрожжевых клеток и полисахаридов) связано с присутствием в растворе обрабатываемой бражки подобных компонентов, которые вызывают остаточное динамическое мембранообразование (рис. 6). Это подтверждают данные РЭМ (рис. 3б, 4б), а также падение удельного выходного потока с течением времени эксперимента при действии трансмембранного давления величиной $P = 0.5$ МПа [18].

Не менее важным этапом представленной работы является характеризация объектов исследования по шероховатости поверхности при анализе АСМ-изображений отработанных мембран (рис. 7, 8) при случайном выборе участка отработанной мембраны (рис. 6). Контролируемые параметры АСМ-изображений полимерных мембран МФФК, МПС представлены в табл. 3 на основе анализа рис. 1, 2 и формул, приведенных в [27].

В результате экспериментального исследования поверхностей пористых пленок установлено, что специфические особенности их морфологии связаны также с тем, что разделение используемого промышленного раствора биохимического производства сопровождается явлениями, возникающими непосредственно при обработке растворов, содержащих активные (дрожжи) и пассивные (полисахариды, обрывки дрожжей и полисахаридов) биологические объекты. Например, формируется адсорбционный слой на поверхности мембраны, состоящий из остатков динамической мембраны, который влияет на взаимодействие с СЗМ-зондом. Растрескивается остаточ-

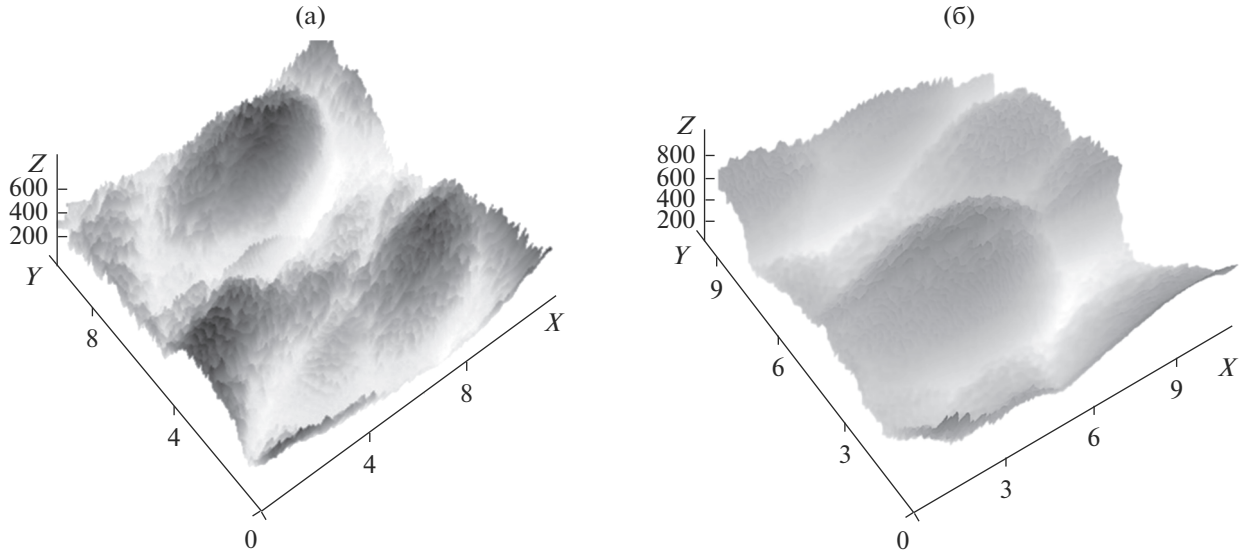


Рис. 5. 3D АСМ-изображения рабочей поверхности микрофильтрационных мембран МФФК (а), МПС (б) после инвертирования.

ный слой динамической мембраны (засоренный слой), что подтверждают данные РЭМ поверхности микрофильтрационных мембран МФФК и МПС (рис. 3б, 4б).

Расчет (табл. 3) показал, что шероховатость поверхности отработанных мембран МФФК, МПС различна. Параметры R_a, R_z различаются в 1.69 и 1.87 раза, $R_{\max}$ – в 1.67 и 1.05 раза (в случае наклонных и фронтальных сечений) соответственно. Поэтому следует проводить обязательный анализ поверхности мембран – наряду с фронтальными и наклонными сечениями АСМ-изображений, что во многих работах отсутствует (например, [11, 25, 27] и других), так как это влияет на общую шероховатость поверхности и на ее морфологию. Как отмечается в [28], среднеарифметическая шероховатость поверхности определяет центр распределения, а среднеквадратичная шероховатость – дисперсию случайной величины и характеризует отклонение отдельных ее значений от центра распределения.

Анализ данных РЭМ (табл. 3) и АСМ-изображений рабочих микрофильтрационных мембран МФФК, МПС показывает, что они более шероховатые по сравнению с исходными мембранами. Это связано с тем, что, во-первых, поверхности отработанных мембран прошли обработку под давлением при тангенциальной подаче раствора (появление характерных линий потока разделяемого раствора и соответствующие колебания высот по “выступам” и “впадинам”), а во-вторых, растворитель переносится через поровые участки мембраны, и формируется динамическая мембрана на ее поверхности. После прекращения перекачивания раствора с мембранообразующими добавками она смывается, что отмечается в [18]. Остаются менее значительные динамические отложения мембранообразующих веществ (дрожжи, полисахариды). Также негативным фактором роста шероховатости поверхности подобных мембран является адсорбирование полисахаридов [29]. Участки “впадин” нанофильтрационных и обратноосмотических тонкопленочных мембран обладают способностью захватывать части-

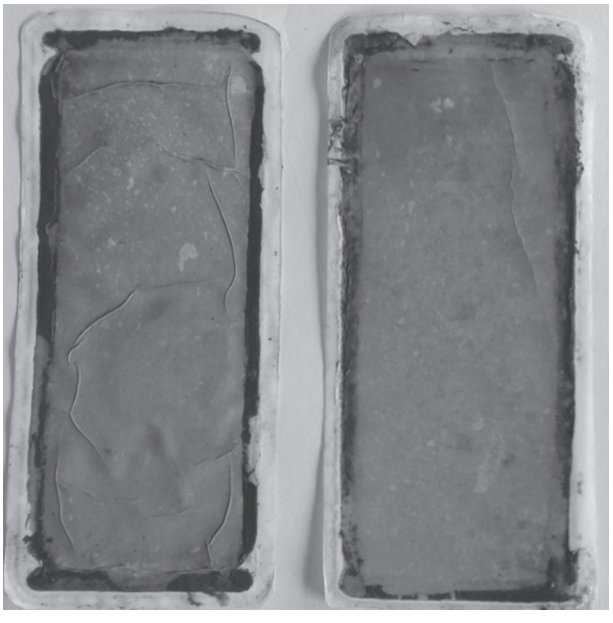


Рис. 6. Отработанные образцы микрофильтрационных мембран МПС (а) и МФФК (б) после разделения зрелой мелассной бражки при трансмембранном давлении $P = 0.5$ МПа.

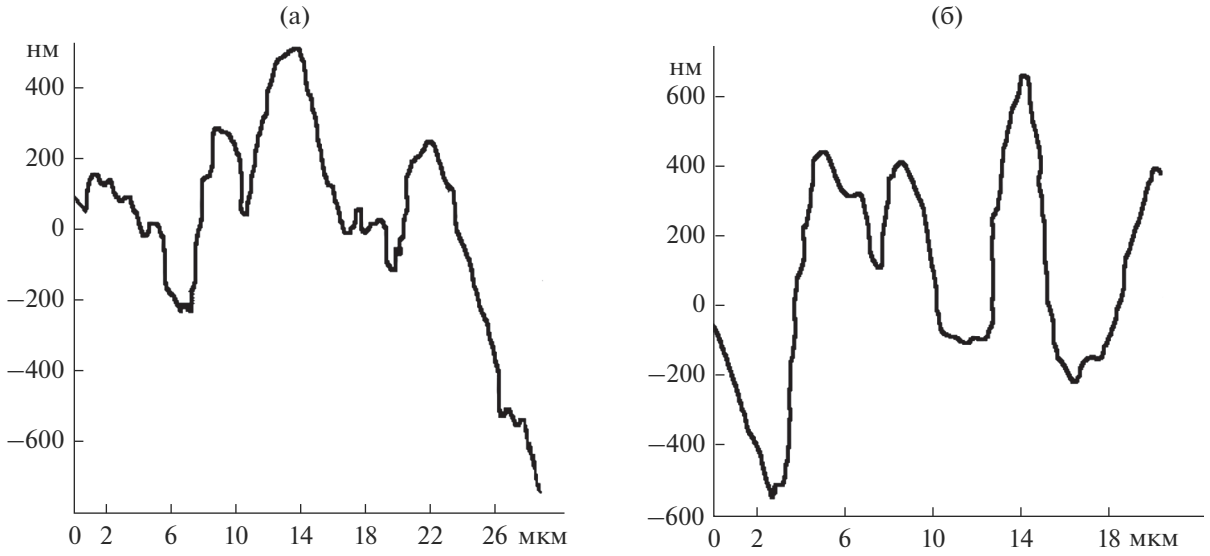


Рис. 7. Сечения поверхности микрофильтрационной мембраны МФФК, представленные на рис. 1: а – наклонное; б – фронтальное.

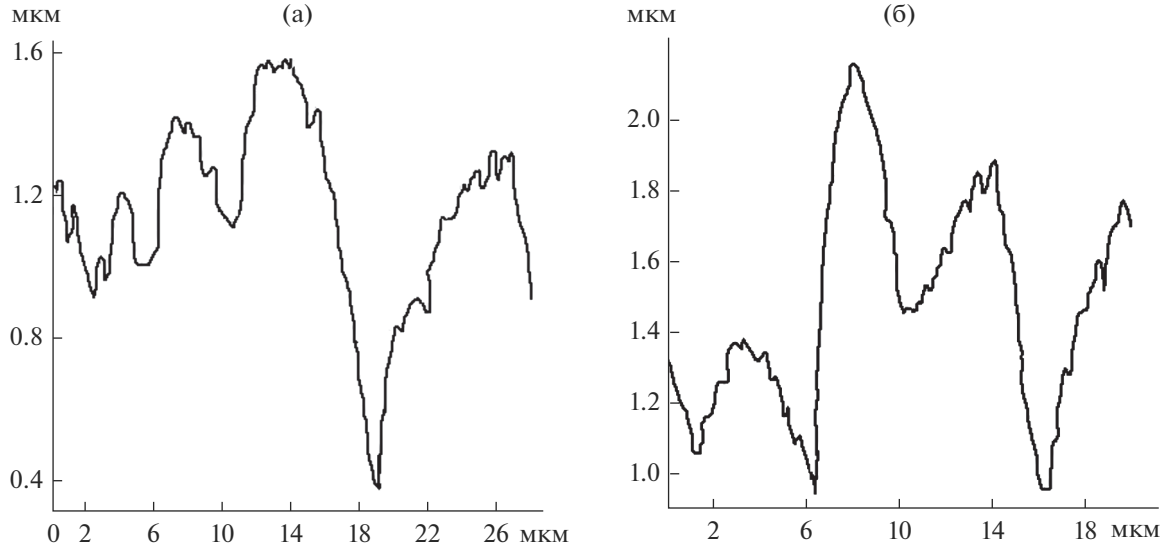


Рис. 8. Сечения поверхности микрофильтрационной мембраны МПС, представленные на рис. 2: а – наклонное; б – фронтальное.

цы, ограничивая их диффузию через поры [30]. В [31] отмечается, что трансмембранное давление увеличивает поток через мембрану, а также влияет на биологическое обрастание мембран, которое, в свою очередь, зависит от гидрофобности мембран [32].

Данные анализа морфологии и шероховатости поверхности микрофильтрационных мембран МФФК, МПС используются для описания механизма переноса веществ через пористые области полимерных материалов под действием на мембрану трансмембранного давления и тангенциального потока в микрофильтрационном аппарате. Экспериментальные и расчетные данные о морфологии поверхности микрофильтрационных исходных и отработанных мембран МФФК, МПС, полученные методами АСМ и РЭМ, позволяют адекватно моделировать работу полупромышленных установок, так как исследование структуры поверхностного слоя мембраны необходимо для выяснения механизма засорения мембран при разделении биохимических, биологических растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение методов АСМ и РЭМ для анализа поверхности микрофильтрационных мембран МФФК, МПС (исходных и рабочих) позволило

Таблица 3. Параметры сечений поверхности микрофильтрационных мембран МФФК, МПС (рис. 1, 2)

	Параметры	Мембрана	
		МФФК рабочая (рис. 1)	МПС рабочая (рис. 2)
Наклонное сечение	Длина базовой линии l, мкм	26.0 ± 1.0	26.0 ± 1.0
	Высота наибольшего выступа профиля R_p, нм	380 ± 51.0	580 ± 47.0
	Глубина наибольшей впадины профиля R_v, нм	370 ± 38.0	610 ± 48.0
	Наибольшая высота неровностей профиля R_{max}, нм	750 ± 45.0	1190 ± 37.0
	Высота неровностей профиля R_z, нм	476.7 ± 63.0	448.3 ± 55.0
	Среднее арифметическое отклонение профиля R_a, нм	238.3 ± 24.0	224.2 ± 27.0
Фронтальное сечение	Длина базовой линии l, мкм	20.0 ± 1.0	20.0 ± 1.0
	Высота наибольшего выступа профиля R_p, нм	630 ± 42.0	620 ± 45.0
	Глубина наибольшей впадины профиля R_v, нм	620 ± 35.0	630 ± 39.0
	Наибольшая высота неровностей профиля R_{max}, нм	1250 ± 53.0	1250 ± 49.0
	Высота неровностей профиля R_z, нм	805.5 ± 34.0	840.2 ± 36.0
	Среднее арифметическое отклонение профиля R_a, нм	403.8 ± 31.0	420.2 ± 35.0

исследовать морфологические особенности пористых перегородок. На основе полученных АСМ-изображений и их инвертирования были идентифицированы участки расположения пор, дрожжей, полисахаридов, и межпоровые связующие области.

Методом АСМ выявлены характерные направления движения раствора (линии потока разделяемого раствора), которые наблюдаются во “впадинах” профиля на поверхности микрофильтрационных мембран МФФК, МПС. Они образуются в результате действия трансмембранного давления и тангенциальной подачи (прокачивания) раствора по поверхности мембран.

Сравнительный анализ полученных АСМ-, РЭМ-изображений выявил на поверхности исходных мембран МФФК, МПС щелевые поры (длиной и шириной 0.4–0.6 мкм). Отработанные мембраны загрязняются (засоряются) дрожжами, полисахаридами и их частицами (фрагментами дрожжевых клеток и полисахаридов). Это связано с присутствием в растворе обрабатываемой бражки компонентов, которые вызывают остаточное динамическое мембранообразование.

Анализ АСМ-изображений рабочих поверхностей микрофильтрационных мембран показал, что необходимым этапом работы является характеризация пористых пленок по шероховатости поверхности при проведении сечений (наклонных, фронтальных) и контроль параметров (R_{max}, R_z, R_a). Шероховатость поверхностей рабочих мембран МФФК и МПС различна. Параметры R_a и R_z различаются в 1.69 и 1.87 раза соответственно, а R_{max} – в 1.67 и 1.05 раза (в случае наклонных и фронтальных сечений соответственно).

Полученные данные о морфологии и шероховатости поверхности мембран МФФК, МПС связаны со специфическими особенностями, сопровождающими процесс микрофильтрационного разделения растворов, содержащих дрожжи, полисахариды и их обрывки (наличие адсорбционного слоя на поверхности мембраны, растрескивание остаточного слоя динамической мембраны (засоренного слоя)).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 10.4798.2017/БЧ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шишкина С.В., Желонкина Е.А., Ананченко Б.А.* // Adv. Sci. Хим. науки. 2017. № 2. С. 1.
2. *Васильева В.И., Кранина Н.А., Малыхин М.Д., Акберова Э.М., Жильцова А.В.* // Поверхность, рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 2. С. 51.
3. *Ситникова В.Е.* Спектроскопическое изучение структуры полимерных дисперсных систем: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Тверь: ТГУ, 2015. 139 с.
4. *Калинин В.В., Филиппов А.Н., Ханукаева Д.Ю.* // Тр. РГУ Нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина. Автоматизация, моделирование и энергообеспечение. 2012. № 1(266). С. 129.
5. *Котов В.В., Гречкина М.В., Перегончая О.В., Зяблов А.Н.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 1. С. 118.
6. *Зайченко Н.А., Васильева В.И., Григорчук О.В., Зяблов А.Н., Гречкина М.В.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 5. С. 745.
7. *Powell L.C., Hilal N., Wright C.J.* // Desalination. 2017. V. 404. P. 313.

8. *Рудобашта С.П., Махмуд С.Ю.* // Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. № 1. С. 108.
9. *Красиков А.В., Нараев В.Н., Красиков В.Л.* // Изв. С.-Петерб. гос. технол. ин-та (техн. ун-та). 2012. № 13. С. 33.
10. *Гриценко В.О., Орлов Н.С.* // Мембраны. 2002. № 16. С. 10.
11. *Bazhenov S.D., Borisov I.L., Bakhtin D.S., Rybakova A.N., Khotimskiy V.S., Molchanov S.P., Volkov V.V.* // Green En. Environment. 2016. V. 1. № 3. P. 235.
12. *Трусов М.А.* // Наноиндустрия. 2011. № 4. С. 8.
13. *Гудилин Д.* // Наноиндустрия. 2014. № 4. С. 28.
14. *Ханукаева Д.Ю., Филиппов А.Н.* // Мембраны и мембранные технологии. 2013. Т. 3. № 3. С. 210.
15. *Лоза Н.В., Фалина И.В., Попова Д.С., Кононенко Н.А.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 5. С. 663.
16. *Циркунова Н.Г., Борисенко В.Е., Кухаренко Л.В., Гольцев М.В., Чижик С.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2009. № 9. С. 82.
17. *Chen Y., Cai J., Liu M., Zeng G., Feng Q., Chen Z.* // Scanning. 2004. V. 26. № 4. P. 155.
18. *Kovaleva O.A., Lazarev S.I., Kovalev S.V.* // Petroleum Chem. 2017. V. 57. № 11. P. 974.
19. *Kovaleva O.A., Kovalev S.V.* // Petroleum Chem. 2017. V. 57. № 6. P. 542.
20. *Стовпяга А.В., Лобова И.Н.* // Науч.-тех. вестн. С.-Петерб. гос. ун-та информ. технологий, механики и оптики. 2010. № 6(70). С. 94.
21. *Миронов В.Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии. Учеб. пособие. Нижний Новгород: Ин-т физики микроструктур РАН, 2004. 110 с.
22. http://www.vladipor.ru/catalog/show/&cid=015&id=1 (дата обращения: 21.09.2018).
23. http://www.technofilter.ru/prod/filtry_i_oborudovanie_dlya_laboratornoj_filtracii/filtr_disc/membrana_poliefirsulfonovaya_marki_mps/ (дата обращения: 21.09.2018).
24. Сканирующий зондовый микроскоп NanoEducator. Руководство пользователя. Зеленоград: НТ-МДТ, 2008. 137 с.
25. *Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Гречкина М.В.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 1. С. 103.
26. *Литвяк В.В., Бутрим С.М., Канарский А.В., Канарская З.А.* // Вестн. технол. ун-та. 2018. Т. 21. № 3. С. 64.
27. *Marzban R., Saberi F., Shirazi M.M.A.* // Brazilian J. Chem. Engin. 2016. V. 33. № 4. P. 783.
28. *Коновалова О.А., Сибгатуллин М.Э., Монтач А.Н., Колачева Н.В., Галимуллин Д.З., Салахов М.Х.* // Уч. зап. Казан. ун-та. Сер. физ.-мат. науки. 2010. № 3. С. 99.
29. *Ulbricht M., Ansorge W., Danielzik I., König M., Schuster O.* // Separation and Purification Technol. 2009. V. 68. Iss. 3. P. 335.
30. *Fang Y., Duranceau S.J.* // Membranes. 2013. V. 3. Iss. 3. P. 196.
31. *Saeki D., Karkhanechi H., Matsuura H., Matsuyama H.* // Desalination. 2016. V. 378. P. 74.
32. *Akin O., Temelli F.* // Desalination. 2011. V. 278. Iss. 1–3. P. 387.

Study of Morphology of the Surface of MFFK and MPS Microfiltration Membranes by Atomic Power and Scanning Electron Microscopy Methods

S. V. Kovalev[1, *], S. I. Lazarev[1], O. A. Kovaleva[1]

[1]Tambov State Technical University, Tambov, 392000 Russia

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

The atomic force and scanning electron microscopy were used to study the morphology of the surface of polymer microfiltration membranes. As objects of study, we applied commercially membranes of MFFK (based on a hydrophobic fluoroplastic composite membrane, pore size is 0.45 μm) and MPS (based on polyethersulfone, pore size is 0.45 μm) produced by LLC NPP Tekhnofilter, Vladimir. As a technological liquid for working samples of MFFK and MPS membranes during the microfiltration process, a mature molasses brass produced by JSC Biochem, Rasskazovo, was used. An analysis of the morphology of the surface of microfiltration membranes made it possible to identify the locations of pores, yeasts, polysaccharides, interpore binding regions. As a result of the analysis of microscopic images, the flow lines of the separable solution in the "troughs" of the profile on the surface of the working microfiltration membranes were revealed. The initial MFFK and MPS membranes were found to have slit pores (0.4–0.6 μm long and wide), and the working membranes were contaminated (clogged) by yeast, polysaccharides and their particles, which was associated with residual dynamic membrane formation. The surface roughness parameters of the working MFFK and MPS membranes were shown to differ: R_a, R_z by 1.69 and 1.87 times, and R_{max} by 1.67 and 1.05 times (in the case of inclined and frontal sections), respectively. This is due to specific features accompanying the process of microfiltration separation of solutions containing yeast, polysaccharides and their fragments (the presence of an adsorption layer on the membrane surface, cracking of the residual layer of the dynamic membrane (clogged layer)).

Keywords: atomic force microscopy, scanning electronic microscopy, surface, morphology, microfiltration membrane.

УДК 537.534

ВЛИЯНИЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ БИНАРНОГО СПЛАВА НА ВЫХОД ЕГО КОМПОНЕНТОВ

© 2020 г. К. А. Толпин[a, *], К. Ф. Миннебаев[a], В. Е. Юрасова[a]

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

*e-mail: ktolpin@mail.ru

Поступила в редакцию 07.10.2019 г.
После доработки 28.10.2019 г.
Принята к публикации 30.10.2019 г.

С помощью моделирования методом молекулярной динамики и экспериментально исследовано влияние упорядочения атомов на угловое распределение распыления грани (001) монокристалла Ni_4Mo, облучаемой ионами аргона с энергией 10 кэВ. Показано, что в случае неупорядоченного кристалла компоненты как Ni, так и Mo вылетают в одном и том же кристаллографическом направлении. В случае упорядоченного кристалла выход Mo наблюдается в тех же направлениях, а выход Ni смещается относительно них. Проведено сравнение результатов с данными, полученными для вторичной ионной эмиссии с грани (001) Ni_4Mo.

Ключевые слова: вторичная ионная эмиссия, распыление, монокристаллы, молекулярная динамика.

DOI: 10.31857/S1028096020070171

ВВЕДЕНИЕ

Исследование распыления монокристалла Ni_4Mo под воздействием ионного облучения важно как для понимания механизмов взаимодействия частиц с поверхностью металлических соединений, так и для практических применений, таких как вторичная ионная спектроскопия, катализ и производство огнеупорных покрытий с высокой устойчивостью к коррозии и с большой твердостью. Соединение Ni_4Mo используют в качестве материала для компонентов ракет и атомных реакторов, для оборудования различных химических реакторов [1].

Бинарные соединения с существенной разницей масс компонентов, такие как Ni_4Mo, характеризуются различными поверхностной и объемной структурами, составом и другими свойствами [1–4]. Среди них сегрегация поверхности, упорядочение поверхности и реконструкция [5]. Процессы упорядочения в таких кристаллах изучали экспериментально [6–9] и с помощью численного моделирования [5, 9]. Для получения упорядоченной структуры, как правило, эти соединения подвергают термической обработке [6, 7], а также электронному [6, 7], нейтронному [7] и ионному облучению [8, 9]. При этом, как показано в [9], радиационное упорядочение не связано с дополнительным нагревом во время облучения.

Было установлено, что сегрегация приводит к изменению состава трех верхних слоев поверхности бинарного соединения, которое различно для разных граней кристаллов. Такие изменения в составе поверхностных слоев вызваны влиянием двух конкурирующих факторов: механического напряжения, которое приводит к сегрегации тяжелого компонента на поверхности, и различных химических взаимодействий, которые обусловливают упорядочение на малых расстояниях [5–7]. Впервые распыление и вторичная ионная эмиссия из монокристалла Ni_4Mo были изучены в [10] в случае ионного облучения грани (001). Наблюдался преимущественный выход легкого компонента – никеля, чему способствовала более низкая энергия связи Ni по сравнению с Mo. Были получены различные угловые распределения распыленных вторичных ионов для упорядоченных и неупорядоченных (т.е. для случайно расположенных атомов Ni и Mo) монокристаллов.

В настоящей работе приведены результаты моделирования и экспериментального исследования угловых и пространственных распределений вторичных ионов Ni и Mo, вышедших из грани (001) монокристалла Ni_4Mo, в случае облучения ионами Ar^+ с энергией 10 кэВ при нормальном падении ($\alpha = 0°$) для неизменного и измененного состава верхних поверхностных слоев упорядоченного кристалла.

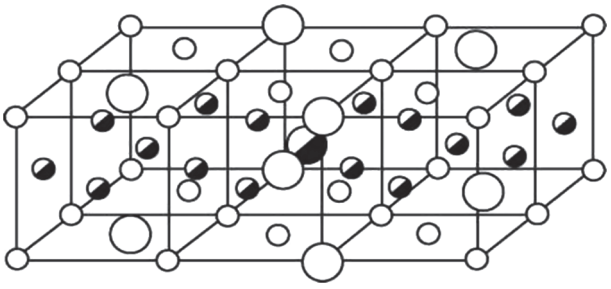


Рис. 1. Структура упорядоченного кристалла Ni_4Mo с тетрагональной решеткой (a = 5.720 Å, c = 3.564 Å). Большие и малые кружки – атомы Mo and Ni соответственно. Наполовину закрашенные кружки относятся к атомам внутри элементарной ячейки.

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Расчет распыления соединения Ni_4Mo (рис. 1) проводили с использованием модели молекулярной динамики с подвижным монокристаллическим блоком атомов в полубесконечной среде [11–13]. В каждый момент времени рассматривали взаимодействие движущейся (активной) частицы, энергия которой была больше энергии обрезания потенциала взаимодействия, с атомами мишени. Перестройка блока происходила при смене атома, ближайшего к активному. Поскольку процесс распыления атома протекает за очень короткое время (~10^{-13} с момента удара иона [14]), нестабильность блока атомов не успевала проявиться.

Уравнения движения интегрировали по модифицированной схеме Эйлера предиктор–корректор, которая является стабильной [14]. Неупругие потери рассчитывали по формуле Фирсова [15]. Тепловые колебания считали некоррелированными. Постоянные решетки d и энергию связи атомов E_b брали из экспериментальных данных [16]. Был использован потенциал взаимодействия: $U(r) = A_{bm}\exp(-r/a_{bm}) + (A_b/r)\exp(-2r/a_{bm})$, где $A_{bm} = 52(Z_1Z_2)^{3/4}$ [17], a_{bm} = 0.219 Å, $A_b = k(e^2Z_1Z_2)$, Z_1 и Z_2 – атомные номера иона и атома мишени, r – радиус-вектор, k – подгоночный параметр порядка единицы. При расчете фиксировали: импульс распыленного атома, длину траектории каскада, приведшего к распылению, номер поколения распыленного атома и глубину разворота импульса, приведшего к распылению. Моделировали распыление для естественного состояния грани (001) Ni_4Mo – с сегрегацией (когда три верхних слоя, согласно [5], содержат 82, 24 и 50% Mo соответственно) и также, для сравнения, без сегрегации (гипотетический случай).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полярные распределения распыленных атомов

На рис. 2 показана зависимость коэффициента (Y) распыления никеля и молибдена с грани (001) Ni_4Mo от полярного угла выхода θ (отсчет от поверхности). При сегрегации форма кривых $Y(\theta)$ не меняется, но выход Mo относительно Ni растет. Максимумы распыления можно объяснить фокусированными соударениями атомов [18]. Согласно вычислениям, распыление в результате коррелированных соударений атомов по “прямой фокусировке” происходит в направлениях ⟨011⟩ и ⟨111⟩, а в направлениях ⟨113⟩ и ⟨001⟩ – в результате “ассистированной”, или “дополнительной”, фокусировки. В ней принимают участие ряды атомов, ближайшие к основному, по которому распространяется цепочка коррелированных соударений. Это характерно как для атомов Ni, так и Mo.

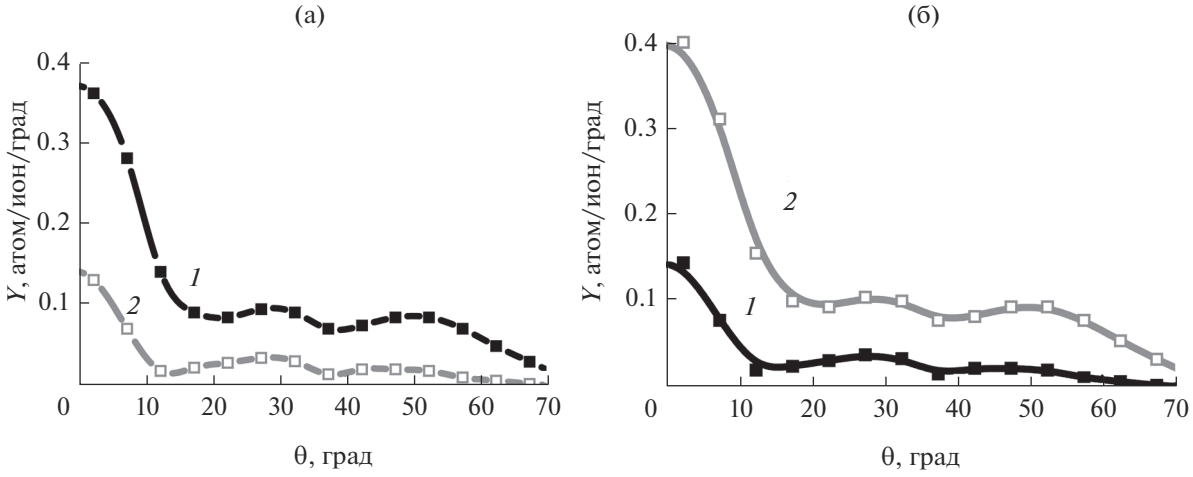


Рис. 2. Зависимость коэффициента распыления Y Ni (*1*) и Mo (*2*) с грани (001) Ni_4Mo от полярного угла выхода θ (отсчет от поверхности) без (а) и с (б) сегрегацией.

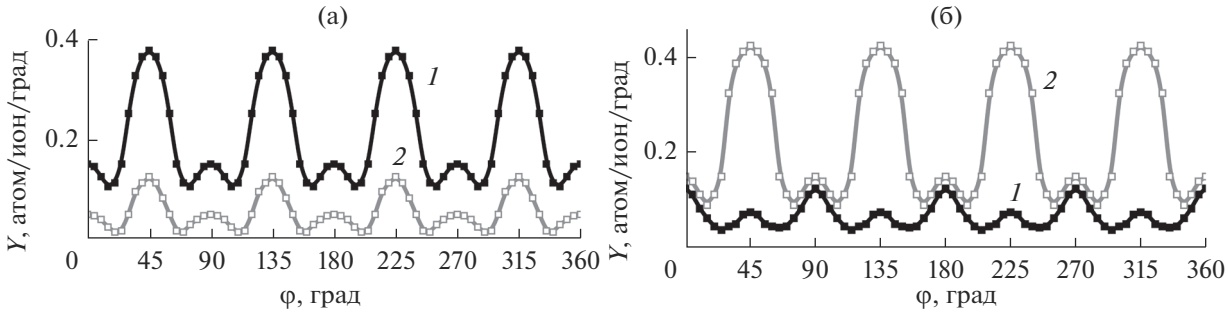


Рис. 3. Зависимость коэффициента распыления Ni (*1*) и Mo (*2*) с грани (001) Ni_4Mo от азимутального угла φ выхода без (а) и с (б) сегрегацией трех верхних слоев. Угол наблюдения θ = 35°.

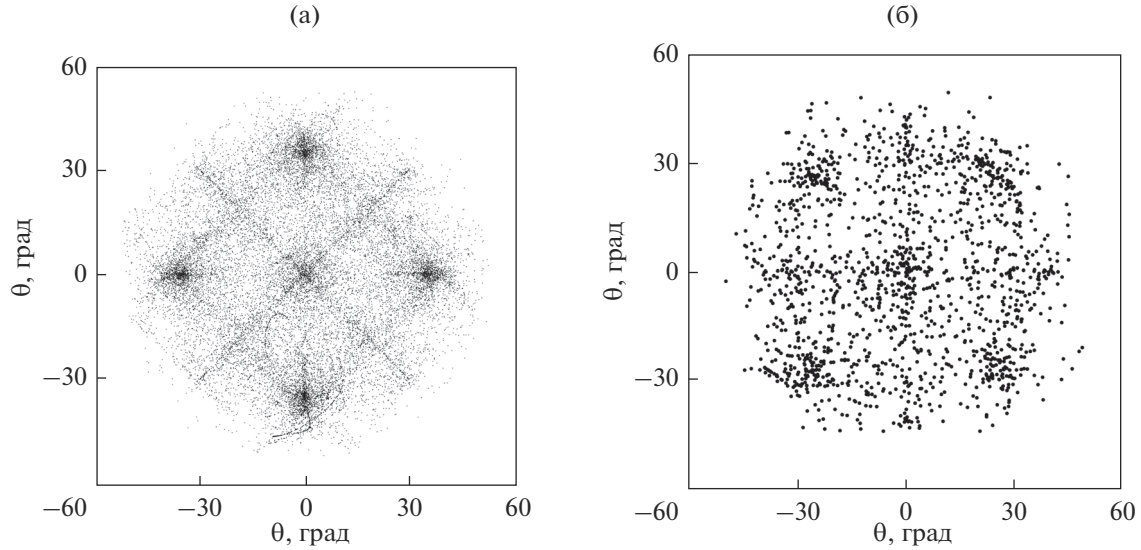


Рис. 4. Картина пятен распыления для атомов Ni (а) и Mo (б), выходящих с грани (001) Ni_4Mo.

Азимутальные распределения распыленных атомов

Азимутальные распределения распыленных частиц для грани (001) Ni_4Mo показаны на рис. 3. Основной максимум (рис. 3а) соответствует направлению ⟨011⟩, а остальные – ⟨001⟩. Как и в случае с полярными распределениями, это объясняется тем, что расстояние между атомами в направлении ⟨011⟩ меньше, чем в направлении ⟨001⟩ и, следовательно, фокусировка и распыление в направлении ⟨011⟩ лучше. При учете сегрегации тенденция для молибдена сохраняется, а для никеля максимумы распыления сдвигаются на 90° относительно молибдена. Получено также увеличение выхода Mo по сравнению с Ni за счет преимущественного распыления верхних поверхностных слоев.

Картины пятен

Эффект, аналогичный тому, что наблюдался для азимутального распределения, хорошо заметен и в случае пятен распыления на плоском коллекторе (рис. 4). Видно, что максимальное распыление никеля происходит в направлениях ⟨011⟩, минимальное – в направлении ⟨001⟩, для молибдена картина сдвинута на 90°. Обсуждение этого результата приведено далее.

Глубина источника распыления

Были проанализированы траектории атомов, движущихся в монокристалле Ni_4Mo, и вычислены зависимости коэффициента распыления Y от положения x_0 источника распыления (рис. 5). Без учета сегрегации глубина источника x_0 большей части распыленных атомов Ni и Mo находится в четвертом и более глубоких слоях (основной максимум), когда процесс фокусировки столкновений хорошо работает. При учете сегрегации источник x_0 расположен ближе к поверхности.

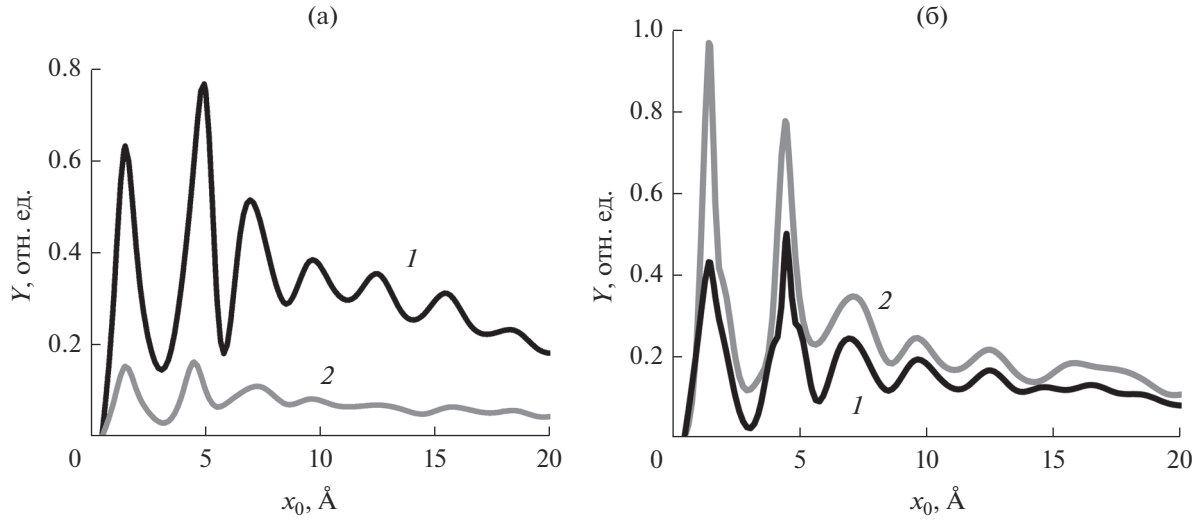


Рис. 5. Зависимость коэффициента распыления $Y(x_0)$ Ni (*1*) и Mo (*2*) с грани (001) Ni_4Mo без (а) и с (б) сегрегацией трех верхних слоев.

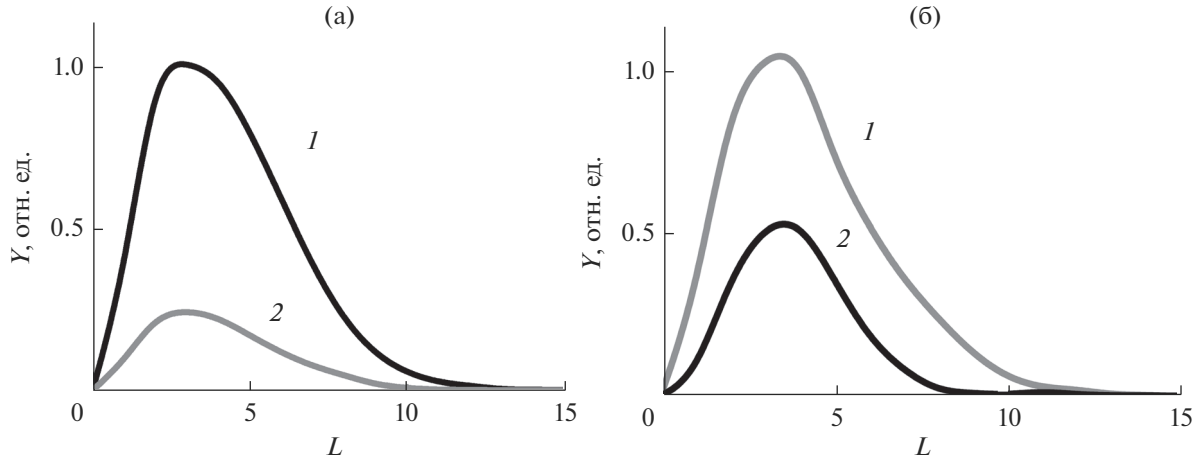


Рис. 6. Зависимость коэффициента распыления *Y* Ni (*1*) и Mo (*2*) с грани Ni_4Mo (001) от числа поколений *L* для поверхности без (а) и с (б) сегрегацией трех верхних слоев.

Число поколений, приводящих к распылению

Было рассчитано число поколений L, приводящих к распылению (рис. 6). Согласно определению, атом первого поколения ($L = 1$) является атомом, распыленный ионом, это атом отдачи; $L = 2$ для атома, распыленного атомом отдачи, и так далее. Большинство атомов Ni и Mo, распыленных с поверхности без сегрегации, принадлежит третьему поколению. Для поверхности с сегрегацией максимумы обоих компонентов соответствуют $L = 4$, т.е. они распыляются третичными отдачами отдачи. Этот сдвиг L к бóльшим значениям возникает, возможно, потому что тяжелые атомы молибдена препятствуют выходу частиц из слоев кристалла, ближайших к поверхности.

Пространственное распределение и энергия распыленных атомов

Пространственное распределение и энергия E_1 распыленных атомов Ni и Mo показаны на рис. 7. Из рисунка видно, что распыление начальной поверхности немного больше, чем измененной, что происходит вследствие преимущественного распыления Ni (легкий компонент). Для поверхности с сегрегацией картина пятен становится более четкой, по-видимому, из-за дополнительной фокусировки частиц, выходящих между атомами Mo верхнего слоя. В случае начальной поверхности доминируют быстрые атомы Ni, а в случае измененного поверхностного состава увеличивается выход медленных атомов Mo. Различие в скоро-

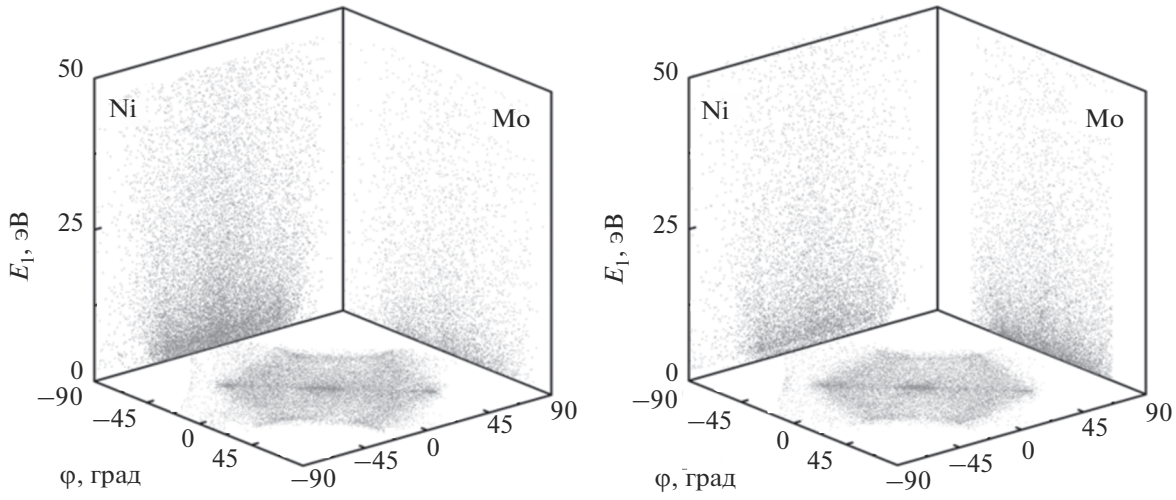


Рис. 7. Картина пятен для выхода Ni + Mo (горизонтальная плоскость) и энергия E_1 распыленных атомов Ni и Mo (вертикальные плоскости) для грани (001) Ni_4Mo без (а) и с (б) сегрегацией.

сти атомов Ni и Mo больше для поверхности без изменения состава верхних слоев.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Экспериментальные исследования (распыление) проводили для заряженных [19] и нейтральных [19–21] частиц. Для изучения вторичной эмиссии ионов важно одновременно измерять угловые и энергетические распределения вторичных частиц, разделенных по массе. Эти измерения были выполнены на специально разработанной и сконструированной установке с мобильным 180° сферическим анализатором энергии, связанным с неподвижным квадрупольным масс-спектрометром [19] (рис. 8). Вторичный поток ионов был сфокусирован в двух направлениях, что обеспечивало высокий коэффициент пропускания и позволяло использовать осесимметричную оптику. Энергетическое разрешение составляло около 0.5 эВ (при энергии пропускания 20 эВ), а диапазон масс ионов составлял 1–350 а.е.м. Вакуум в камере для образцов обеспечивали с помощью магнитно-разрядного насоса и доводили до остаточного давления порядка 10^{-9} мбар.

Первичные ионы падали на мишень под углом $\alpha = 0°$ относительно нормали к поверхности. Полярный угол θ наблюдения эмиссии вторичных ионов можно изменять в пределах 90° путем вращения анализатора энергии. Выход вторичных ионов I^+ определяли с помощью измерения масспика при определенной энергии ионов либо с помощью энергетических спектров ионов. Результат эксперимента показан на рис. 9. Как и при расчете, максимумы выхода ионов Ni^+ соответствуют направлениям ⟨011⟩, минимумы – направлениям ⟨001⟩. Для ионов Mo^+ наблюдается противоположная картина: максимумы – в направлениях ⟨001⟩, минимумы – в ⟨011⟩. Для объяснения этого результата рассмотрим положения атомов на грани (001) Ni_4Mo.

При распылении и вторичной ионной эмиссии с грани (001) в направлениях ⟨001⟩ могут вылетать частицы как Ni, так и Mo. Более благоприятные условия выхода в этом направлении имеют атомы Mo с бóльшим эффективным радиусом взаимодействия и поэтому с лучшими условиями для фокусировки. В результате в этом направлении наблюдаются максимумы для Mo^+ (рис. 9, кривая *2*). В кристалле Ni_4Mo цепочки плотно упакованных атомов находятся в направлениях

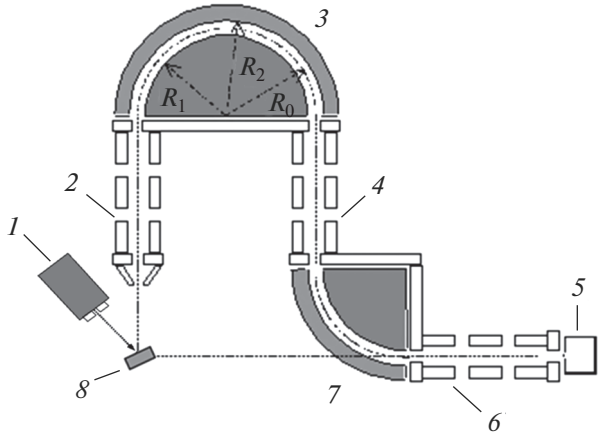


Рис. 8. Схема экспериментальной установки: *1* – ионный пучок; *2*, *6* – линзы; *3* – 180° сферический дефлектор; *4* – электростатическая линза; *5* – квадрупольный масс-анализатор; *7* – 90° сферический дефлектор; *8* – образец.

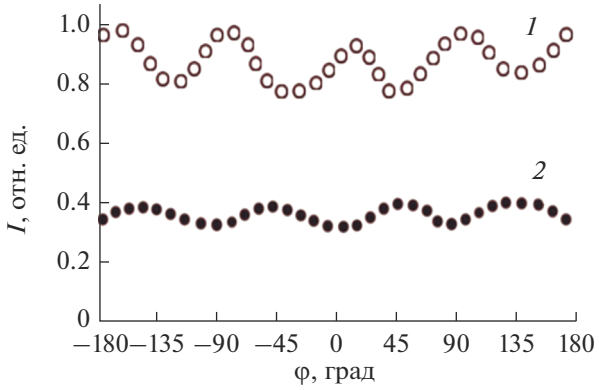


Рис. 9. Распределение по азимутальному углу φ выхода вторичных ионов Ni^+(*1*) и Mo^+(*2*) с грани (001) Ni_4Mo, облучаемой ионами Ar^+ с энергией 10 кэВ при нормальном падении; полярный угол наблюдения $\theta = 45°$; энергия E_1 вторичных ионов Ni^+ и Mo^+ равна 20 эВ.

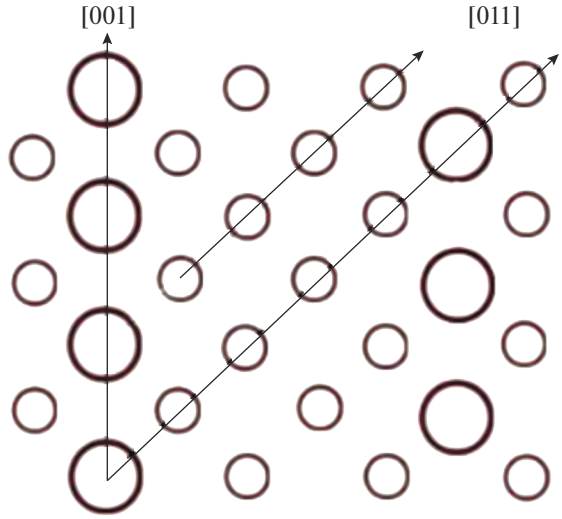


Рис. 10. Расположение атомов в плоскости (100) монокристалла Ni_4Mo: крупные кружки – атомы Mo; мелкие – атомы Ni; стрелками указаны направления преимущественной эмиссии вторичных ионов.

⟨011⟩. Они состоят из последовательностей четырех атомов никеля и одного атома молибдена (рис. 10). В [22] было показано, что присутствие в цепочке атомов с большой разницей масс не мешает распространению вдоль нее сфокусированных соударений. Особенно благоприятные условия создаются, когда на поверхность в направлениях ⟨011⟩ выходят цепочки, состоящие из трех–четырех атомов Ni. Это приводит к преимущественной эмиссии ионов Ni^+ (рис. 9, кривая *1*). Таким же образом объясняется разница в распылении атомов Ni и Mo, полученная при расчете.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчетным путем исследованы угловые и пространственные распределения распыленных атомов и вторичных ионов Ni^+ и Mo^+ при облучении грани (001) монокристалла Ni_4Mo ионами Ar^+ с энергией $E_0 = 10$ кэВ при нормальном падении с учетом и без учета сегрегации. Обнаружен различный сдвиг направлений максимумов распыления на азимутальных угловых распределениях для компонентов сплава Ni_4Mo. Так, для Ni максимумы эмиссии наблюдаются в направлениях ⟨011⟩, а для Mo – в направлениях ⟨001⟩. Такой результат объяснен тем, что лучшие условия для фокусировки атомов Ni создаются вдоль плотно упакованных цепочек ⟨011⟩, а для атомов Mo – вдоль цепочек ⟨001⟩. Путем расчета исследована энергия распыленных атомов. Показано, что в случае начальной поверхности доминируют быстрые атомы Ni, а в случае измененного поверхностного состава увеличивается выход медленных атомов Mo. Различие в скорости атомов Ni и Mo больше для поверхности при неизменном составе верхних слоев.

Рассчитано число поколений, приводящих к распылению. Показано, что большинство атомов Ni и Mo, распыленных с поверхности без сегрегации, принадлежит третьему поколению, а при учете сегрегации – к четвертому поколению. Экспериментально исследованы азимутальные распределения выхода вторичных ионов с грани (001) Ni_4Mo, облучаемой ионами Ar^+ с энергией 10 кэВ при нормальном падении. Получен сдвиг максимумов выхода, аналогичный расчетному. Результаты исследования распыления и вторичной ионной эмиссии для соединения Ni_4Mo следует принимать во внимание при обсуждении механизмов этих процессов, а также при проектировании устройств для анализа выхода и входа нейтральных и заряженных частиц.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-02-07819-А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nastasi M., Mayer J.W., Hirvonen J.K.* Ion-Solid Interactions. Fundamentals and Applications, Cambridge: Cambridge University Press, 1996. 540 p.
2. *Yurasova V.E.* Interaction of Ions with the Surface. Moscow: Prima B, 1999. 640 p.
3. Sputtering by Particle Bombardment. IV. / Ed. Behrisch R., Eckstein W. Berlin–Heidelberg: Springer–Verlag, 2007. 510 p.
4. *Harrison W.A.* Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond. San Francisco: Freeman, 1980. 586 p.

5. *Derry G.N., Wan R., Strauch F., English C.* // J. Vacuum Sci. Tech. A. 2011. V. 29. P. 011015.
6. *Kimura K., Hata S., Matsumura S., Horiuchi T.* // J. Electron Microscopy. 2005. V. 54. № 4. P. 373.
7. *Tendeloo G. Van, Van Landuyt J., Amelinckx S.* // Rad. Eff. 1979. V. 41. P. 179.
8. *Martin G., Barbu A.* Phase Stability under Irradiation // Microscopie Electronique a Haute Tention by International Conference on High Voltage Electron Microscopy. Toulouse, 1975. P. 70.
9. *Abromeit C., Wollenberger H., Matsumura S., Kinoshita C.* // J. Nucl. Mater. 2000. V. 276. P. 104.
10. *Antonov S.L., Ivanov I.N., Orlikovskii A.A., Vasil'chenko V.Yu., Yurasova V.E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1990. V. 48. P. 553.
11. *Promokhov A.A., Eltekov V.A., Yurasova V.E., Colligon J.S., Mosunov A.S.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1996. V. 115. P. 544.
12. *Yurasova V.E.* The Influence of Models on the Results of Computer Calculation of Ion Scattering from Single Crystals // Invited paper of the 7th Summer School on Physics of Ionized Gases. Rovinj, Yugoslavia, 1974. P. 427.
13. *Mosunov A.S., Shelyakin L.B., Yurasova V.E., Ciric D., Perovich B., Terzic I.* // Rad. Eff. 1980. V. 52. P. 85.
14. *Самарский А.А., Гулин А.В.* Численные методы. М: Наука, 1989. 432 с.
15. *Фирсов О.Б.* // ЖЭТФ. 1957. Т. 36. С. 696.
16. *Harrison W.A.* Electronic Structure and the Properties of Solids – the Physics of Chemical Bond. San Francisco: W.H. Freemanand, 1980.
17. *Andersen H.H., Sigmund P.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. 1965. V. 38. P. 298.
18. *Yurasova V.E.* Ion–Surface Interaction. Moscow: Prima B, 1999. 640 p.
19. *Minnebaev K.F., Elovikov S.S., Kryukov K.V., Khaidarov A.A., Yurasova V.E.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2009. V. 3. № 12. P. 926.
20. *Tolpin K.A., Bachurin V.I., Yurasova V.E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2012. V. 273. P. 76.
21. *Sarholt-Kristensen L., Andreev A., Johansen A., Andersen H.H., Johansen E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1992. V. 58. P. 258.
22. *Vineyard G.H., Erginsoy C.* Dynamics of Radiation Damage in a Body-Centered Cubic Lattice. // Proceed. Conf. on Lattice Defects. Kioto, Japan, 1962. P. 189.

Influence of Binary Alloy Ordering on Component Emission

K. A. Tolpin[1, *], K. F. Minnebaev[1], V. E. Yurasova[1]

[1]Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

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

The effect of atomic ordering on the angular distribution of sputtering of the (001) face of a Ni_4Mo single crystal irradiated with 10 keV argon ions has been studied by molecular dynamics simulation and experimentally. In the case of disordered crystal, both Ni and Mo components are shown to be ejected in the same crystallographic directions. In the case of ordered crystal, the emission of Mo is observed in the same directions and Ni emission deviates from these directions. The results are compared with the data obtained for secondary ion emission from the (001) Ni_4Mo face.

Keywords: secondary ion emission, sputtering, single crystals, molecular dynamics.

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, 2020, № 7, с. 69–74

УДК 519.6:51-73:537.533.9

О МОДЕЛИРОВАНИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ НЕОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА, ГЕНЕРИРОВАННЫХ ШИРОКИМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛАНАРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУРАХ

© 2020 г. Е. В. Серегина[a], *, В. В. Калманович[b], М. А. Степович[b]

[a]*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), Калужский филиал, Калуга, 248000 Россия*

[b]*Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, Калуга, 243023 Россия*

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

Поступила в редакцию 21.11.2019 г.
После доработки 19.01.2020 г.
Принята к публикации 22.01.2020 г.

В работе представлены результаты моделирования распределений неосновных носителей заряда, генерированных широким пучком электронов в двухслойных полупроводниковых структурах. Проведено сравнение аналитических результатов, полученных с использованием матричного метода, с результатами расчетов, полученных с помощью численного метода конечных разностей. Исследования проведены для эпитаксиальных структур “твердый раствор теллурида кадмия-ртути–теллурид кадмия” и двухслойного арсенида галлия.

Ключевые слова: широкий электронный пучок, распределение неосновных носителей заряда, матричный метод, двухслойные полупроводниковые структуры.

DOI: 10.31857/S102809602007016X

ВВЕДЕНИЕ

В полупроводниковом материаловедении при проведении исследований материалов с использованием пучков электронов с энергиями 1 кэВ и больше наиболее часто (за исключением рентгеноспектрального микроанализа) в качестве информативного регистрируется сигнал, связанный с генерацией и диффузией в полупроводниковой мишени неравновесных неосновных носителей заряда (ННЗ). Также регистрируются сигналы, характеристики которых существенно зависят от распределения ННЗ, например, катодолюминесценция.

Для количественного описания процессов диффузии неравновесных ННЗ, генерированных в полупроводниковом материале внешним энергетическим воздействием, часто используется, так называемая, модель независимых источников, согласно которой на диффузию неравновесных ННЗ из любого микрообъема полупроводника не оказывают влияния другие электроны или дырки из других микрообластей материала. Математически это выражается в том, что сначала решается уравнение диффузии для каждого из точечных источников ННЗ, после чего посредством интегрирования по объему, занимаемому источниками ННЗ, находится распределение ННЗ в полупроводнике в результате их диффузии. Такой подход заимствован нами из классической работы [1], некоторые возможности которого проиллюстрированы при моделировании диффузии ННЗ в однородной мишени [2]. Однако наиболее интересные приложения такого подхода описаны для неоднородных и многослойных планарных структур, для которых распределения электрофизических параметров материалов по глубине имеют точки разрыва первого рода [3–5]. Так, в работе [3] при использовании модели независимых источников было получено аналитическое выражение для расчета распределений ННЗ, генерированных широким электронным пучком в структуре типа “эпитаксиальная пленка–подложка”, созданной на базе одного и того же полупроводникового материала. Расчеты проводились для параметров, характерных для полупроводниковой структуры “эпитаксиальная пленка GaAs–монокристаллическая подложка GaAs” с разным (но одинаковым внутри каждого из материалов) уровнем легирования примесями. В этом случае электрофизические параметры в каждом материале различны, а на границе раздела плен-

ка–подложка имеют разрыв первого рода. Аналогичные расчеты проведены в [4, 5] для более сложной трехслойной структуры. Модель независимых источников также использовалась в задачах математического моделирования стохастической диффузии НЗ в однородных полупроводниковых материалах [6, 7].

В настоящей работе рассмотрены некоторые возможности аналитического матричного метода моделирования распределений НЗ в разных полупроводниковых структурах. Этот метод применительно к задачам теплопроводности в составных пластинах описан в [8]. Однако для решения задач тепломассопереноса в многослойных средах он не получил распространения, возможно, из-за того, что формулы аналитического решения получались исключительно сложными, системы символьных вычислений в то время только начинали зарождаться и потому численные методы были предпочтительными. В работах [9, 10] применены близкие по своей идее методы к описанию явлений переноса на графах в системах контактирующих оболочек и тел вращения, в системах контактирующих стержней, где тепловые потоки определяются матрицей проводимости системы. В наших работах аналитический матричный метод, предложенный в [8], был применен совместно с аппаратом обобщенных степеней Берса [11–13], что позволило успешно описать в единой форме процесс тепломассопереноса в многослойных средах с различной геометрией: плоских, осесимметричных или слоев с центральной симметрией [14–17]. В настоящей работе рассмотрены некоторые возможности использования такого подхода при моделировании двухслойных полупроводниковых структур конечной толщины. Модельные расчеты проведены для электрофизических параметров, характерных для твердого раствора “теллурид кадмия-ртути (КРТ)–теллурид кадмия” и для двухслойного арсенида галлия.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В случае одномерной диффузии в конечный полупроводник вдоль оси z, перпендикулярной поверхности двухслойной полупроводниковой структуры $(z \in [0, l])$ распределение НЗ по глубине находится как решение дифференциального уравнения

$$\frac{d}{dz}\left(D(z)\frac{d\Delta p(z)}{dz}\right) - \frac{\Delta p(z)}{\tau(z)} = -\rho(z) \qquad (1)$$

с граничными условиями

$$\left. D_1 \frac{d\Delta p(z)}{dz}\right|_{z=0} = \nu_{s_1}\Delta p(0),$$
$$\left. D_2 \frac{d\Delta p(z)}{dz}\right|_{z=l} = -\nu_{s_2}\Delta p(l). \qquad (2)$$

Для двухслойной структуры обозначим: z_1 – координата границы раздела первого и второго слоев; D_1, D_2, L_1, L_2, τ_1, τ_2 – электрофизические параметры первого и второго слоев: коэффициенты диффузии, диффузионные длины и времена жизни НЗ, соответственно, а S_1, и S_2 – приведенные скорости поверхностной рекомбинации, соответственно, на поверхностях первого (при $z = 0$) и второго (при $z = l$) материалов. При этом $L_1 = \sqrt{D_1\tau_1}$, $L_2 = \sqrt{D_2\tau_2}$, а $S_1 = L_1\nu_{s_1}/D_1$, $S_2 = L_2\nu_{s_2}/D_2$, где ν_{s_1} и ν_{s_2} – скорости поверхностной рекомбинации НЗ в первом и втором слоях, соответственно.

Функция $\Delta p(z)$ описывает распределение по глубине неравновесных НЗ, генерированных внешним энергетическим воздействием, после их диффузии в полупроводнике, при этом z – координата, отсчитываемая от плоской поверхности облучаемой мишени вглубь полупроводника. Функция $\rho(z)$ – зависимость от координаты плотности НЗ, генерированных электронным пучком в полупроводниковой мишени. Для широкого электронного пучка $\rho(z)$ может быть найдена из выражения для плотности энергии электронного пучка $\rho^*(z)$, выделяемой в мишени в единицу времени до начала процесса диффузии [18–20], делением $\rho^*(z)$ на энергию образования электронно-дырочной пары:

$$\rho^*(z) = \frac{1.085(1-\eta)E_0}{\sqrt{\pi}z_{ms}(1-\eta+\eta z_{ss}/z_{ms})} \times$$
$$\times \left\{ \exp\left[-\left(\frac{z-z_{ms}}{z_{ms}}\right)^2\right] + \frac{\eta}{1-\eta}\exp\left[-\left(\frac{z-z_{ss}}{z_{ss}}\right)^2\right]\right\}.$$

Здесь E_0 – энергия электронного пучка, рассеянная в мишени в единицу времени; z_{ms} – глубина максимальных потерь энергии первичными электронами, испытавшими малоугловое рассеяние и поглощенными мишенью; z_{ss} – глубина максимальных потерь энергии обратно рассеянными электронами, испытавшими в мишени рассеяние на большие углы и вышедшими из мишени; η – коэффициент обратного рассеяния электронов пучка.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ

Опишем кратко результат совместного применения аппарата обобщенных степеней Берса и аналитического матричного метода.

В общем виде одномерный стационарный процесс тепломассопереноса в многослойной среде может быть задан уравнением:

$$D_2^{(i)} D_1^{(i)} \Phi^{(i)}(z) - m_i^2 \Phi^{(i)}(z) = \mu^{(i)}(z), \quad i = \overline{1,n}, \qquad (3)$$

где потенциал $\Phi^{(i)}(z)$ – искомая функция, $D_1^{(i)} = a_1^{(i)}(z)\, d/dz$ и $D_2^{(i)} = a_2^{(i)}(z)\, d/dz$ – дифференциальные операторы, $a_1^{(i)}(z)$ и $a_2^{(i)}(z)$ – положительные функции, определенные физическими и геометрическими параметрами слоев, $\mu^{(i)}(z)$ – величина, пропорциональная объемной плотности энергии источников, i – номер слоя. Поток задается формулой $J^{(i)}(z) = -D_1^{(i)} \Phi^{(i)}(z)$. В точке контакта слоев выполняются условия типа идеального контакта, т.е. справедливы условия непрерывности потенциала и потока:

$$\Phi^{(i)}(z_{i+1}) = \Phi^{(i+1)}(z_{i+1}), \quad J^{(i)}(z_{i+1}) = J^{(i+1)}(z_{i+1}), \quad i = \overline{1,n-1}.$$

Введем вектор-столбцы V, W и матрицу K

$$V^{(i)}(z) = \begin{pmatrix} \Phi^{(i)}(z) \\ J^{(i)}(z) \end{pmatrix}, \quad W^{(i)}(z) = \begin{pmatrix} w^{(i)}(z) \\ -D_1^{(i)} w^{(i)}(z) \end{pmatrix},$$

$$K^{(i)}(z, z_i) = \begin{pmatrix} \operatorname{ch} m_i X_i(z, z_i) & -m_i^{-1} \operatorname{sh} m_i X_i(z, z_i) \\ -m_i \operatorname{sh} m_i \tilde{X}_i(z, z_i) & \operatorname{ch} m_i \tilde{X}_i(z, z_i) \end{pmatrix}.$$

Здесь $w^{(i)}(z)$ – некоторое частное решение уравнения (3) для i-го слоя, $X_i(z, z_i)$ и $\tilde{X}_i(z, z_i)$ – обобщенная степень Берса и присоединенная обобщенная степень Берса на интервале (z_i, z_{i+1}) соответственно. Функции обобщенных степеней имеют дифференциальные свойства, аналогичные обычным производным

$$D_1^{(i)} \operatorname{ch} m_i X(z, z_i) = m_i \operatorname{sh} m_i \tilde{X}(z, z_i),$$
$$D_2^{(i)} \operatorname{ch} m_i \tilde{X}(z, z_i) = m_i \operatorname{sh} m_i X(z, z_i),$$
$$D_1^{(i)} \operatorname{sh} m_i X_i(z, z_i) = m_i \operatorname{ch} m_i \tilde{X}_i(z, z_i),$$
$$D_2^{(i)} \operatorname{sh} m_i \tilde{X}_i(z, z_i) = m_i \operatorname{ch} m_i X_i(z, z_i),$$
$$D_2^{(i)} D_1^{(i)} \operatorname{ch} m_i X_i(z, z_i) = m_i^2 \operatorname{ch} m_i X_i(z, z_i),$$
$$D_2^{(i)} D_1^{(i)} \operatorname{sh} m_i X_i(z, z_i) = m^2 \operatorname{sh} m_i X_i(z, z_i).$$

Таким образом, для идеального контакта слоев в матричной форме справедливо выражение:

$$V^{(i)}(z_{i+1}) = V^{(i+1)}(z_{i+1}), \qquad (4)$$

а решение уравнения (3) для i-го слоя при заданных $\Phi^{(i)}(z_i)$ и $J^{(i)}(z_i)$ примет вид

$$V^{(i)}(z) = K^{(i)}(z, z_i)\left(V^{(i)}(z_i) - W^{(i)}(z_i)\right) + W^{(i)}(z), \quad z_i \le z \le z_{i+1}. \qquad (5)$$

Таким образом, при заданных $\Phi^{(1)}(z_1)$ и $J^{(1)}(z_1)$, применяя последовательно с первого слоя формулу (5) и учитывая условие (4), получим:

$$V^{(i)}(z) = L^{(i,1)}(z, z_1) V^{(1)}(z_1) + \sum_{j=1}^{i} L^{(i,j)}(z, z_j)\left(W^{(j-1)}(z_j) - W^{(j)}(z_j)\right) + W^{(i)}(z), \qquad (6)$$

где

$$W^{(0)}(z_1) = 0, \quad L^{(i,j)}(z, z_j) = K^{(i)}(z, z_i) K^{(i-1)}(z_i, z_{i-1}) \ldots K^{(j)}(z_{j+1}, z_j), \quad i \ge j, \quad z_i \le z \le z_{i+1}.$$

Формула (6) дает точное аналитическое решение задачи Коши для уравнения (3) при произвольном количестве слоев.

В конечной точке системы слоев, используя (6), получим:

$$V^{(i)}(z_{n+1}) = L^{(n,1)}(z_{n+1}, z_1) V^{(1)}(z_1) + \sum_{j=1}^{n} L^{(i,j)}(z_{i+1}, z_j)\left(W^{(j-1)}(z_j) - W^{(j)}(z_j)\right) + W^{(n)}(z_{n+1}). \qquad (7)$$

Формула (7) связывает значения потенциала и потока в первой и последней точке системы слоев, что позволяет в общем случае сводить решение краевой задачи первого, второго или третьего типа при любом конечном числе слоев к решению системы двух линейных уравнений с двумя неизвестными.

Таким образом, аналитический матричный метод можно применять к решению краевых задач тепломассопереноса первого, второго или третьего типов для системы (3) в многослойной среде с любым конечным числом слоев.

Применяя данный метод для решения дифференциального уравнения (1), (2), описывающего диффузию ННЗ, генерированных широким электронным пучком в многослойной полупроводниковой мишени, получим, что $a_1^{(i)}(z) = D^{(i)}$ в i-ом слое, и $a_2^{(i)}(z) = \tau^{(i)}$ ННЗ в i-ом слое, $m = 1$, а $\mu^{(i)}(z) = -\tau^{(i)} \rho^{(i)}(z)$, где $\rho^{(i)}(z)$ – плотность ННЗ, генерированных в полупроводнике в i-ом слое. При постоянных коэффициентах уравнения на i-ом слое матрица K принимает вид:

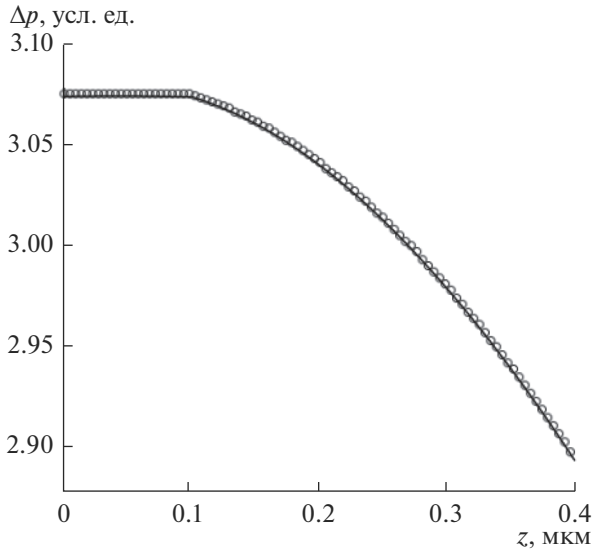


Рис. 1. Распределение ННЗ, генерированных электронным пучком в полупроводниковой структуре $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te/CdTe$, рассчитанное аналитическим методом (непрерывная линия) и численным методом (график отмечен кружками).

$$K^{(i)}(z,z_i)=\begin{pmatrix} \operatorname{ch}\dfrac{z-z_i}{\sqrt{D^{(i)}\tau^{(i)}}} & -\sqrt{\dfrac{\tau^{(i)}}{D^{(i)}}}\operatorname{sh}\dfrac{z-z_i}{\sqrt{D^{(i)}\tau^{(i)}}} \\ -\sqrt{\dfrac{D^{(i)}}{\tau^{(i)}}}\operatorname{sh}\dfrac{z-z_i}{\sqrt{D^{(i)}\tau^{(i)}}} & \operatorname{ch}\dfrac{z-z_i}{\sqrt{D^{(i)}\tau^{(i)}}} \end{pmatrix}.$$

При проведении расчетов матричным методом в рассматриваемой задаче использовалось следующее частное решение для уравнения диффузии ННЗ (1):

$$w^{(i)}(z)=K_1\exp\left(\frac{z_{ms}^2}{4L^2}\right)\times$$
$$\times\left[\exp\left(\frac{z-z_{ms}}{L}\right)\operatorname{erf}\left(\frac{z}{z_{ms}}-1+\frac{z_{ms}}{2L}\right)-\right.$$
$$\left.-\exp\left(-\frac{z-z_{ms}}{L}\right)\operatorname{erf}\left(\frac{z}{z_{ms}}-1-\frac{z_{ms}}{2L}\right)\right]+$$
$$+K_2\exp\left(\frac{z_{ss}^2}{4L^2}\right)\left[\exp\left(\frac{z-z_{ss}}{L}\right)\operatorname{erf}\left(\frac{z}{z_{ss}}-1+\frac{z_{ss}}{2L}\right)-\right.$$
$$\left.-\exp\left(-\frac{z-z_{ss}}{L}\right)\operatorname{erf}\left(\frac{z}{z_{ss}}-1-\frac{z_{ss}}{2L}\right)\right],$$

где $K_1=-\dfrac{1.085(1-\eta)E_0L}{4D\left(1-\eta+\eta z_{ss}/z_{ms}\right)}$, $K_2=-\dfrac{1.085z_{ss}E_0L\eta}{4Dz_{ms}\left(1-\eta+\eta z_{ss}/z_{ms}\right)}$.

ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ

Для дифференциальной задачи (1), (2) построена консервативная разностная схема [21] на равномерной сетке $\overline{D}_h=\{z_i=ih,\ i=0,\ldots,N,\ h=l/N\}$:

$$\frac{1}{h}\left(a_{i+1}\frac{\Delta p_{i+1}-\Delta p_i}{h}-a_i\frac{\Delta p_i-\Delta p_{i-1}}{h}\right)-d_i\Delta p_i=-\varphi_i,$$
$$1\le i\le N-1,\quad \left(1+\frac{h^2}{2L_1^2}+\frac{S_1}{L_1}h\right)\Delta p_0-$$
$$-\Delta p_1=\frac{\tau_1h^2\rho_0}{2L_1^2},\quad \left(1+\frac{h^2}{2L_2^2}+\frac{S_2}{L_2}h\right)\Delta p_N-$$
$$-\Delta p_{N-1}=\frac{\tau_2h^2\rho_N}{2L_2^2}, \tag{8}$$

где

$$a_i=\left(\frac{1}{h}\int\limits_{z_{i-1}}^{z_i}\frac{dz}{D(z)}\right)^{-1}=\left(\int\limits_{-1}^{0}\frac{ds}{D(z_i+\mathrm{sh})}\right)^{-1},$$
$$d_i=\int\limits_{-0.5}^{0.5}\frac{ds}{\tau(z_i+\mathrm{sh})},\quad \varphi_i=\int\limits_{-0.5}^{0.5}\rho(z_i+\mathrm{sh})\,ds.$$

Интегралы заменены их приближенными выражениями, т.е.

$$\frac{1}{h}\int\limits_{z_{i-1}}^{z_i}\frac{dz}{D(z)}\approx\frac{1}{D_{i-1/2}},\quad d_i\approx\frac{1}{\tau_i},\quad \varphi_i\approx\rho_i.$$

Здесь Δp_i – приближенное значение точного решения $\Delta p(z_i)$, $\rho_i=\rho(z_i)$. Система (8) решалась методом прогонки.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведено сравнение результатов применения матричного метода к нахождению решения уравнения диффузии ННЗ (1), (2) и метода конечных разностей [21].

На рис. 1, 2 представлены результаты расчетов, проведенных с помощью математического пакета Matlab (Math Works, Inc.) и Maple для параметров, характерных для полупроводниковой структуры $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te/CdTe$ и для двухслойной структуры на основе GaAs. Для структуры $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te/CdTe$ использованы следующие значения параметров: $L_1=35$ мкм, $\tau_1=10^{-6}$ с, $S_1=0.0857$ – для первого материала; $L_2=30$ мкм, $\tau_2=10^{-5}$ с, $S_2=10$ – для второго материала (подложки). Значение $z_1=0.1$ мкм, $l=0.4$ мкм. Энергия электронов пучка $E_0=20$ кэВ.

При этом получена следующая оценка относительной погрешности по норме пространства C:

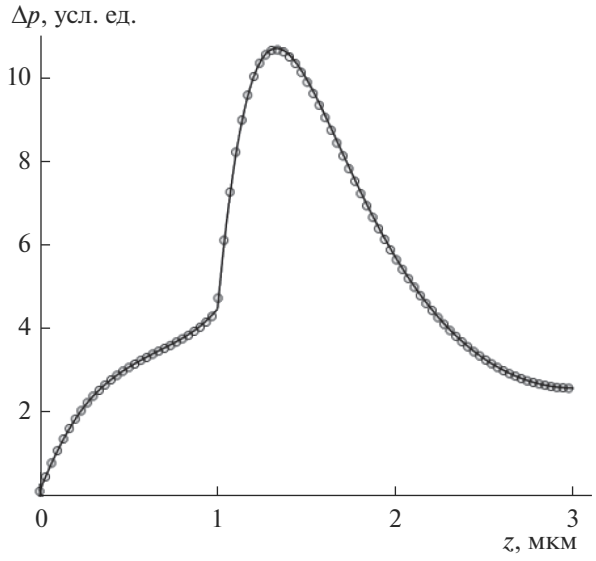


Рис. 2. Распределение ННЗ, генерированных электронным пучком в двухслойном GaAs, рассчитанное аналитическим методом (непрерывная линия) и численным методом (график отмечен кружками).

$$\Delta_1\left(\Delta p(z_i), \Delta p_i\right) = \\ = \frac{\left\|\Delta p(z_i) - \Delta p_i\right\|_C}{\left\|\Delta p_i\right\|_C} \times 100\% \approx 0.055\%.$$

Численное решение рассчитано на сетке из 450 ячеек с шагом $h = 8.8889 \times 10^{-4}$ мкм.

Для двухслойного арсенида галлия использовались следующие параметры слоев: $L_1 = 0.3$ мкм, $\tau_1 = 2 \times 10^{-11}$ с; $S_1 = 50$ – для первого слоя; $L_2 = 0.69$ мкм, $\tau_2 = 9.5 \times 10^{-10}$ с; $S_2 = 0$ – для второго слоя. Значение $z_1 = 1$ мкм, $l = 3$ мкм. Энергия электронов пучка $E_0 = 20$ кэВ.

При этом получена следующая оценка относительной погрешности по норме пространства C:

$$\Delta_1\left(\Delta p(z_i), \Delta p_i\right) = \\ = \frac{\left\|\Delta p(z_i) - \Delta p_i\right\|_C}{\left\|\Delta p_i\right\|_C} \times 100\% \approx 1.546\%.$$

Численное решение рассчитано на сетке из 450 ячеек с шагом $h = 0.0067$ мкм.

Результаты аналитического (сплошная кривая) и численного решения уравнения диффузии ННЗ с использованием консервативной разностной схемы (кружки) для полупроводниковой структуры КРТ-кадмий теллур представлены на рис. 1. Подобные результаты расчетов для двухслойного арсенида галлия приведены на рис. 2 с использованием аналитического (сплошная кривая) и численного (кружки) решений. Отметим, что погрешность результатов является невысокой и на рисунках в выбранном масштабе полученные решения практически совпадают. Затраты машинного времени на расчет распределений ННЗ аналитическим и численным методами составили около 2 с, что говорит о практической применимости предложенного матричного аналитического метода для решения рассматриваемой задачи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты изучения возможностей применения матричного аналитического метода для моделирования распределений ННЗ, генерированных широким пучком электронов в двухслойном полупроводниковом материале. Для электрофизических параметров, характерных для двухслойной структуры $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te/CdTe$ и для двухслойной структуры на основе арсенида галлия, проведено сравнение результатов расчетов с использованием аналитического матричного метода с результатами расчетов с помощью численной консервативной разностной схемы. Показано, что предложенный матричный метод позволяет проводить расчеты распределений ННЗ за сравнительно короткое время с точностью, достаточной для практического использования в электронно-зондовых технологиях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00271), а также РФФИ и правительства Калужской области (проект № 18-41-400001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van Roosbroeck W.* // J. Appl. Phys. 1955. V. 26. № 1. P. 380.
2. *Белов А.А., Петров В.И., Степович М.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2002. Т. 66. № 9. С. 1317.
3. *Степович М.А., Снопова М.Г., Хохлов А.Г.* // Прикладная физика. 2004. № 3. С. 61.
4. *Burylova I.V., Petrov V.I., Snopova M.G., Stepovich M.A.* // Физ. и тех. полупроводн. 2007. Т. 41. Вып. 4. С. 458.
5. *Снопова М.Г., Бурылова И.В., Петров В.И., Степович М.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2007. № 7. С. 1.
6. *Серегина Е.В., Макаренков А.М., Степович М.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2009. № 6. С. 80.
7. *Серегина Е.В., Макаренков А.М., Степович М.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 4. С. 47.
8. *Карслоу Г., Егер Д.* Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. 488 с.

9. *Афанасенкова Ю.В., Гладышев Ю.А.* // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Математика. Механика. Информатика. 2013. Т. 13. № 1–2. С. 11.
10. *Гинзгеймер С.А.* Математическое моделирование процессов теплопередачи в системах контактирующих стержней: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 05.13.18. Калуга, 2006. 163 с.
11. *Bers L., Gelbart A.* // Transactions of the American Mathematical Society. 1944. V. 56. P. 67.
12. *Гладышев Ю.А.* // Математические заметки. 1994. Т. 55. Вып. 3. С. 21.
13. *Гладышев Ю.А.* Метод обобщенных степеней Берса и его приложения в математической физике. Калуга: Калужский гос. университет им. К.Э. Циолковского, 2011. 204 с.
14. *Гладышев Ю.А., Калманович В.В., Степович М.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 10. С. 105.
15. *Калманович В.В., Степович М.А.* // Проблемы разработки перспективных микро- и наноэлектронных систем-2018: Сборник трудов / Под общ. ред. академика РАН Стемпковского А.Л. М.: ИППМ РАН, 2018. Вып. III. С. 194.
16. *Гладышев Ю.А., Калманович В.В., Серегина Е.В., Степович М.А.* // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. 2018. № 3. С. 158.
17. *Kalmanovich V.V., Seregina E.V., Stepovich M.A.* // J. Physics: Conference Series. 2019. V. 1163. 012012.
18. *Михеев Н.Н., Никоноров И.М., Петров В.И., Степович М.А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. № 2. С. 274.
19. *Михеев Н.Н., Петров В.И., Степович М.А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1991. Т. 55. № 8. С. 1474.
20. *Михеев Н.Н., Степович М.А.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1996. Т. 62. № 4. С. 20.
21. *Самарский А.А.* Теория разностных схем. М.: Наука, 1977. 656 с.

About Modelling Distributions of Nonbasic Minority Charge Carriers Generated by the Wide Electronic Beam in a Multilayer Planar Semiconductor Structures

E. V. Seregina[1, *], V. V. Kalmanovich[2], M. A. Stepovich[2]

[1]Bauman Moscow State Technical University (National Research University), Kaluga Branch, Kaluga, 248000 Russia
[2]Tsiolkovsky Kaluga State University, Kaluga, 248023 Russia
**e-mail: evfs@yandex.ru*

The paper presents the results of modeling the distributions of minority charge carriers generated by a wide electron beam in two-layer semiconductor structures. The analytical results obtained using the matrix method are compared with the results of calculations obtained using the numerical method of finite differences. The studies were carried out for the epitaxial structures “solid solution of cadmium telluride-mercury–cadmium telluride” and two-layer gallium arsenide.

Keywords: wide electron beam, distribution of minority charge carriers, matrix method, two-layer semiconductor structures.

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, 2020, № 7, с. 75–78

УДК 548.736

ОБНАРУЖЕНИЕ МАЛЫХ ПРИМЕСЕЙ ВОДЫ И УГЛЕКИСЛОТЫ В КАНАЛАХ СТРУКТУРЫ ПРИРОДНОГО КОРДИЕРИТА

© 2020 г. А. П. Дудка[a], *, М. А. Белянчиков[b], В. Г. Томас[c], З. В. Бедрань[b], Б. П. Горшунов[b]

[a]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, 119333 Россия*

[b]*Московский физико-технический институт, Московская область, Долгопрудный, 141701 Россия*

[c]*Институт геологии и минералогии РАН, Новосибирск, 630090 Россия*

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

Поступила в редакцию 28.01.2020 г.
После доработки 17.02.2020 г.
Принята к публикации 20.02.2020 г.

Проведено прецизионное рентгеноструктурное исследование минерала кордиерита, упрощенная химическая формула которого $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$. Основная октаэдрическая позиция содержит ионы магния, железа, алюминия, а также следы марганца. Щелочные катионы локализованы в крупных каналах, образованных шестью AlO_4- и SiO_4-тетраэдрами на уровне $z = 0$. Молекулы воды и углекислоты расположены в тех же вертикальных каналах, что и ионы натрия, но на уровне $z = 1/4$; они чередуются между собой от ячейки к ячейке. Молекула CO_2 вытянута в направлении оси *a* ячейки и вращается вокруг центрального атома углерода (0, 0, 0.25) на угол ~10°. Наблюдается несколько ориентаций молекулы воды. В интервале 91–295 K взаимное упорядочение молекул затруднено вследствие интенсивных межориентационных переходов и длительности нахождения молекул воды в некогерентных промежуточных состояниях.

Ключевые слова: кордиерит, молекулы воды, локализация атомов водорода, рентгеноструктурный анализ, сегнетоэлектричество, структура минералов, калибровка экспериментальных установок.

DOI: 10.31857/S1028096020070031

ВВЕДЕНИЕ

Минералы с наноразмерными каналами и порами, в которые могут входить (например, в процессе синтеза) отдельные атомы или небольшие молекулы, играют важную роль в геологических процессах. На практике такие материалы могут быть использованы, например, как матрицы для хранения радиоактивных отходов, молекулярные фильтры, химические датчики/сенсоры. В настоящее время такие объекты привлекают внимание с фундаментальной точки зрения, так как между содержимым наноразмерных каналов и пор возможно специфическое взаимодействие. В некоторых случаях такие молекулы (атомы) расположены достаточно далеко друг от друга, так что химическое взаимодействие между ними практически отсутствует. Однако дальнодействующие электрические или магнитные силы потенциально способны привести к их взаимному упорядочению. Переключаемые магнитные или электрические домены – некоторые варианты практического применения нанопористых материалов. Следует отдельно отметить системы, в которых наноразмерные каналы содержат молекулы воды, обладающие значительным электрическим дипольным моментом (1.85 Д). Считается, что распределенные системы взаимодействующих молекул воды могут играть заметную роль в передаче сигналов в живых организмах, а также могут найти применение в приборах наноразмерной электроники. Минералы, содержащие молекулы воды в наноразмерных каналах, также являются модельными системами для исследования свойств взаимосвязанных электрических диполей в условиях квантового туннелирования между позициями локализующего потенциала [1, 2]. Одним из наиболее интригующих моментов является возможность наблюдения так называемого "водяного сегнетоэлектричества" – явления сегнето- или антисегнетоэлектрического упорядочения полярных молекул H_2O, взаимодействующих посредством электродипольной связи. Такое упорядочение наблюдали в [1], где спектроскопическими методами был обнаружен переход в состояние потенциального сегнетоэлектричества коллектива молекул воды в матрице кристаллического берилла.

Интерпретация обнаруженного эффекта на микроскопическом уровне невозможна без точного знания как структуры объектов кристаллической матрицы, так и расположения в ней объектов-включений. Структурный анализ матриц является стандартной процедурой и не предвещает сложностей. Однако локализация примесей, находящихся в наноразмерных порах, – непростая задача в силу их следового количества и объективных методических ограничений.

В настоящей работе исследован кристалл природного кордиерита, структура которого схожа со структурой берилла. Он имеет более низкую симметрию и выделенные направления, что может привести к однозначным выводам об ориентации дипольных моментов молекул воды. Цель исследования состояла в поиске ориентации молекул воды в кристалле кордиерита дифракционным методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследований

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбран кристалл природного кордиерита из Индии. Состав кристалла определен методом электронно-зондового микроанализа с помощью микроанализатора JEOL JXA-8100 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Минералы известного состава были использованы как эталоны. Результаты анализа получены путем усреднения по десяти измерениям. Перерасчет на формулу, содержащую 18 базовых матричных атомов кислорода, дал:

$$(Mg_{1.643}Mn_{0.001}Fe_{0.137}Al_{0.104}Ca_{0.002})_{\Sigma = 1.887} \cdot$$
$$\cdot\ Al_3(Al_{0.921}Si_{5.079})_{\Sigma = 6}O_{18} \cdot$$
$$\cdot\ [(H_2O)_{0.756}Na_{0.041}K_{0.001})]_{\Sigma = 0.798}.$$

Дифракционный эксперимент

Для дифракционного исследования был приготовлен образец, по форме приближенный к сфере, с некоторой эллипсоидальностью, которой не удалось избежать. Десять наборов интенсивностей дифракционных отражений были измерены на дифрактометре Xcalibur (Rigaku Oxford Diffraction) с CCD-детектором EOS S2 при температурах 85–293 K на излучении MoK_α с длиной волны $\lambda = 0.71073$ Å. Для охлаждения образца была использована криосистема Cobra Plus (Oxford Cryosystems) с открытым потоком холодного азота, направленного на образец. Стабильность поддержания температуры для этой системы составляет 0.1 K. Можно считать, что во время проведения измерений образец и его ближайшая окрестность (±0.2 мм) находятся в состоянии, близком к тепловому равновесию. Однако нужно учесть, что между образцом и датчиком температуры, закрепленным в сопле криоголовки на расстоянии 6–10 мм от образца, существует градиент температуры. Проведенная калибровка [3] показала, что реальная температура образца составила 91 и 192 K при низкотемпературных измерениях (85 и 190 K по встроенному датчику) и 293 K при комнатной температуре. Наиболее точные измерения были проведены при реальной температуре 91 K. Покрытие обратного пространства превысило 99.5% при максимальном угле рассеяния $\theta = 74.3°$ и избыточности данных более 10.

Расчет интегральных интенсивностей на основе дифракционных картин проведен с использованием программы CrysAlisPro [4]. Обработка данных включала: учет геометрических особенностей съемки (поправка Лоренца) и коррекцию интенсивностей на поляризацию излучения; калибровку дифрактометра [5, 6]; коррекцию интенсивностей на поглощение излучения для эллипсоидальных образцов [7]; учет эффекта экстинкции в модели [8] и уточнение вклада половинной длины волны [9]. Введение всех поправок и уточнение структурных параметров было выполнено по программе ASTRA [10]. Синтезы Фурье электронной плотности построены с использованием программы Jana2006 [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты структурного исследования в пределах экспериментальных погрешностей совпали с данными химического анализа состава кордиерита, однако уточненное количество атомов кислорода, приходящихся на одну элементарную ячейку, оказалось несколько ниже: 18.397 в эксперименте и 18.756 (18 каркасных атомов + 0.756 атомов кислорода, содержащихся в канальных молекулах воды) по данным химического анализа. Такое расхождение вполне объяснимо присутствием части ионов Fe в трехвалентном состоянии, что не учитывалось при расчете кристаллохимической формулы. Основная октаэдрическая позиция содержит ионы магния, железа, алюминия и следы марганца. Щелочные катионы (в основном натрий), а также молекулы воды и углекислоты локализованы в крупном канале (рис. 1), образованном шестью AlO_4- и SiO_4-тетраэдрами на уровне $z = 0$.

Выявление ориентации дипольных моментов водных молекул в кристалле кордиерита является сложной методической задачей. Уточнение количества примесных атомов проблематично ввиду объективно существующей корреляции между параметрами атомных смещений (ADP – atomic displacement parameters) и коэффициентами заселенности атомов Q. В настоящем случае эта корреляция близка к 100%. Существует большой набор {ADP, Q}, приводящий к одинаковой подгонке модель–эксперимент из-за неустойчивости решения структурной задачи, которая в данном случае некорректно поставлена [12]. Дополнительная проблема заключается в том, что крайне

малое рассеяние на единственном электроне атома водорода суммируется с сигналом рассеяния на большом количестве электронов, присутствующих во всей элементарной ячейке, а также в том, что определяемый по рентгенодифракционным данным центр тяжести электрона атома водорода принципиально не может совпадать с центром тяжести водородного ядра из-за химического взаимодействия в молекуле воды. В сложных случаях для определения характеристик атомов водорода используют дифракцию нейтронов. К сожалению, известная работа [13] содержит выводы, противоречащие нескольким спектроскопическим результатам [14], и не может быть принята за основу при интерпретации результатов. Локализация молекул углекислоты в порах неидеальной кристаллической решетки природного минерала затруднена также в силу их малого количества.

Для решения сложной задачи локализации небольшого количества молекул воды в кристалле природного кордиерита был проведен прецизионный рентгеноструктурный анализ с использованием ряда эффективных оригинальных методик. Основные приемы, позволяющие повысить точность и достоверность структурных результатов, заключаются в тщательной подготовке образца, измерении большого числа интенсивностей рефлексов, калибровке экспериментальной установки. Для исключения ошибок и достижения воспроизводимости результатов был использован метод межэкспериментального сравнения [15], для чего были проведены десять экспериментов с разными образцами в интервале номинальных температур 85–295 K.

При уточнении структуры для эксперимента при 91 K были получены результаты высокой относительной точности: пр. гр. *Cccm*, $Z = 4$, $\sin\theta/\lambda \leq$ ≤ 1.355 Å^{-1}; $a = 17.05011(1)$, $b = 9.71634(6)$, $c =$ $= 9.34645(7)$ Å; число измеренных рефлексов 75535; различие между интенсивностями эквивалентных рефлексов $R_{int} = 1.4\%$; $R_1/wR_2 =$ $= 1.16/1.35\%$; $\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max} = -0.17/+0.29$ e/Å^3 для 5693 рефлексов с $I > 2\sigma(I)$.

В ходе дифракционного исследования было обнаружено, что молекулы воды в диапазоне температур 91–295 K имеют несколько ориентаций (рис. 2). Это следует из разностного синтеза Фурье электронной плотности: в области (0, 0, 1/4) наблюдается размытый максимум. Известно, что в общем случае структурный анализ не разделяет статические и динамические компоненты в атомных смещениях [16]. На основании сравнения структурных и молекулярно-динамических расчетов [17] можно предположить, что в интервале температур 91–295 K переходы от ориентации к ориентации весьма частые: суммарное время, которое уходит на смену ориентации, сопоставимо со временем жизни молекул воды в положениях, соответствующих "крайним" ориентациям. В случае "крайних" ориентаций вектор, соединяющий

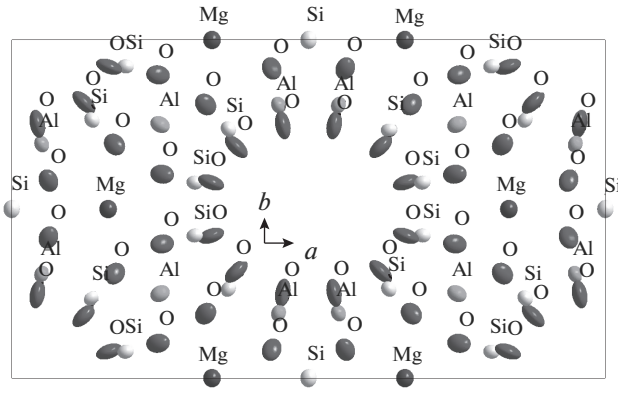


Рис. 1. Проекция структуры кордиерита на плоскость *ab*: хорошо виден канал, вытянутый вдоль оси *c*, в котором расположены атомы натрия, молекулы воды и углекислого газа.

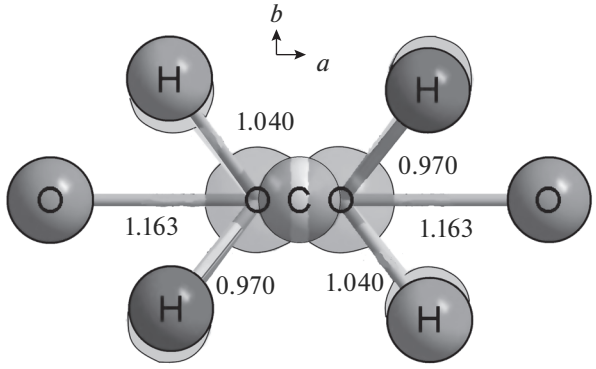


Рис. 2. Молекулы воды и углекислого газа в окрестности позиции (0, 0, 1/4) в кристалле кордиерита. Межатомные расстояния заданы в ангстремах.

атомы водорода водной молекулы, близок по направлению к оси *c* ячейки (отклонение составляет ~2°), а вектор дипольного момента несколько отклоняется от оси *b* ячейки (~37°). Отметим, что углы, полученные по дифракционным данным при 91 K, несколько больше, чем углы, полученные методами молекулярной динамики для диапазона температур жидкого гелия [17].

Данные о локализации молекул углекислоты, полученные в результате рентгеноструктурного анализа, оказались весьма надежными несмотря на то, что этих молекул в кристалле столь же мало, как и молекул воды, и что они расположены в той же области, что и молекулы воды (позиции 0, 0, 1/4). То есть в кордиерите молекулы H_2O и CO_2 чередуются в каналах на уровне $z = 1/4$. Значительная часть элементарных ячеек не содержит молекул H_2O и CO_2: заселенности позиций молекулами воды и углекислоты равны ~9 и ~12% соответственно. Ориентация молекулы углекислого газа не изменяется. Молекула вытянута вдоль оси *a* элементарной ячейки. Амплитуды смещений атомов кислорода в ней не очень большие. На-

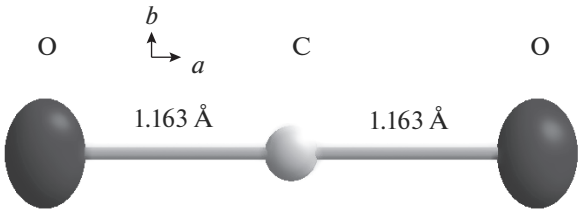


Рис. 3. Ориентация молекулы углекислого газа в кристалле кордиерита.

блюдается пропеллерообразный поворот пары атомов кислорода вокруг центрального атома углерода примерно на 10° относительно оси *b* ячейки (рис. 3).

Таким образом, дифракционное исследование показало, что в интервале 91–295 K сегнетоэлектрическое упорядочение молекул воды может быть затруднено вследствие интенсивных межориентационных переходов и длительности нахождения молекулы воды в некогерентных промежуточных состояниях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Структурная часть работы 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” РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования России (проект RFMEFI62119X0035). Спектроскопическая часть работы поддержана РФФИ в части приготовления образцов (проект № 18-32-00286) и температурных измерений (проект № 18-32-20186).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gorshunov B.P., Torgashev V.I., Zhukova E.S. et al.* // Nature Commun. 2016. V. 7. P. 12842.
2. *Kolesnikov A.I., Reiter G.F., Choudhury N. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 116. P. 167802.
3. *Дудка А.П., Верин И.А., Смирнова Е.С.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 4. С. 663.
4. *Rigaku Oxford Diffraction*, 2015. CrysAlisPro Software System, Version 1.171.38.41, Rigaku Corporation, Oxford, UK.
5. *Dudka A.* // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. № 6. P. 1440.
6. *Дудка А.П.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 659.
7. *Дудка А.П.* // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 6. С. 1148.
8. *Becker P.J., Coppens P.* // Acta Crystallogr. A. 1974. V. 30. P. 129.
9. *Dudka A.* // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 27.
10. *Dudka A.* // J. Appl. Crystallogr. 2007. V. 40. P. 602.
11. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* // Z. Kristallogr. 2014. B. 229. № 5. S. 345.
12. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.* Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979. 285 с.
13. *Cohen J.P., Ross F.K., Gibbs G.V.* // Amer. Mineral. 1977. V. 62. P. 67.
14. *Kolesov B.A.* // J. Struct. Chem. 2006. V. 47. № 1. P. 21.
15. *Дудка А.П.* // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 1. С. 156.
16. *Trueblood K.N., Brgi H.-B., Burzlaff H. et al.* // Acta Crystallogr. A. 1996. V. 52. P. 770.
17. *Belyanchikov M.A., Savinov M., Bedran Z.V. et al.* // IFBME Proc. 2019. V. 77. P. 7.

Localization of Small Impurities of Water and Carbon Dioxide in Channels of Natural Cordierite Structure

A. P. Dudka[1, *], M. A. Belyanchikov[2], V. G. Thomas[3], Z. V. Bedran[2], B. P. Gorshunov[2]

[1]Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics” Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia

[2]Moscow Institute of Physics and Technology, Moscow Region, Dolgoprudny, 141700 Russia

[3]Institute of Geology and Mineralogy RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

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

An accurate X-ray diffraction study of mineral cordierite crystal has been carried out, the simplified chemical formula of which is $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$. The main octahedral position contains ions of magnesium, iron, aluminum, as well as traces of manganese. Alkaline cations are localized within large channels formed by six AlO_4 and SiO_4 tetrahedra at the level $z = 0$. Water and carbon dioxide molecules are placed within the same vertical channels as sodium ions, but at the level $z = 1/4$; they alternate from one cell to another. The CO_2 molecule is elongated along the cell *a*-axis and rotates around the central carbon atom (0, 0, 0.25) by an angle of ~10°. Several orientations of the water molecule are observed. In the temperature range of 91–295 K, their mutual ordering is hindered due to intense inter-orientational transitions and the length of time that water molecules are in incoherent intermediate states.

Keywords: cordierite, water molecules, localization of hydrogen atoms, X-ray analysis, ferroelectricity, mineral structure, calibration of experimental facility.

УДК 530.182:538.971:535.016

УПРАВЛЯЮЩИЕ СВОЙСТВА ГРАНИЦ РАЗДЕЛА В НЕЛИНЕЙНЫХ СТРУКТУРАХ ТИПА СЭНДВИЧА С ДЕФОКУСИРУЮЩИМ ВНУТРЕННИМ СЛОЕМ

© 2020 г. С. Е. Савотченко*

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, 308012 Россия

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

Поступила в редакцию 27.12.2019 г.
После доработки 26.01.2020 г.
Принята к публикации 28.01.2020 г.

Рассмотрена модель трехслойной оптической структуры, в которой плоскопараллельные границы обладают собственными нелинейными свойствами. Внутренний слой конечной толщины представляет собой оптически прозрачную среду с дефокусирующей керровской нелинейностью, снаружи контактирующий с диэлектрическими линейными полупространствами. Математическая формулировка модели сводится к нелинейному уравнению Шредингера с положительным коэффициентом кубической нелинейности и нелинейным самосогласованным потенциалом. Аналитически показано, что в системе существует нелинейная световая волна, распространяющаяся вдоль оптического слоя и локализованная в диэлектрических обкладках. Получены частоты локализации светового поля в данной структуре и определены условия их существования при различных характеристиках сред и границ их раздела. Показано, что локализация светового поля вдоль слоев может происходить при различных знаках нелинейного отклика границ раздела слоев трехслойной структуры, когда одна из них характеризуется фокусирующей нелинейностью, а другая – дефокусирующей.

Ключевые слова: локализованные состояния, нелинейное уравнение Шредингера, плоский дефект, граница раздела, слоистые среды, коэффициент нелинейности.

DOI: 10.31857/S1028096020050155

ВВЕДЕНИЕ

Изучение многообразия свойств нелинейных поверхностных волн представляет интерес в связи с их широким применением в различных технических системах, основанных на волноводных свойствах многослойных гетероструктур [1, 2]. Нелинейные поверхностные волны оптического диапазона, распространяющиеся вдоль границ раздела нелинейных сред в слоистых структурах, в том числе и трехслойных (так называемых “сэндвичах”), аналитически исследовали многие авторы [3–7]. В данных работах искомое поле и его нормальные производные вблизи границ раздела слоистой структуры удовлетворяли условиям их непрерывности, что означало отсутствие взаимодействия волны с границей раздела как с плоским дефектом.

В [8] на основе нелинейного уравнения Шредингера с керровской нелинейностью учитывали взаимодействие возбуждений с двумя плоскими границами раздела трех нелинейных сред, характеризующимися одним параметром. Для теоретического описания локального взаимодействия нелинейных возбуждений с границами раздела слоев их моделировали короткодействующим потенциалом в нелинейном уравнении Шредингера, который в одномерном случае для трехслойной структуры записывается в виде:

$$U(x) = U_0\{\delta(x + a) + \delta(x - a)\},$$

где $\delta(x)$ – дельта-функция Дирака, U_0 – интенсивность взаимодействия возбуждения с границей, $2a$ – расстояние между симметрично расположенными границами. Как отмечалось в [9], короткодействующий потенциал с одним параметром не всегда в полной мере позволяет проанализировать влияние характеристик границ раздела слоев на особенности локализации возбуждений. Нелинейные свойства внутри ультратонкой границы раздела слоев учитывали в [10–12] с использованием нелинейного потенциала $U \propto \delta(x)|\psi|^2$.

Следует отметить, что нелинейное уравнение Шредингера широко используется при теоретическом описании нелинейных волн в кристаллах [13–16]. Хорошо разработаны вопросы локализа-

ции возбуждений различной физической природы вблизи дефектов и границ раздела в нелинейных средах [17–22], а также локализации состояний на границе нелинейных и линейных сред в различных моделях [23–25], в том числе с учетом внутренних нелинейных свойств дефектов [10, 12, 20, 26, 27]. Изучение особенностей взаимодействия возбуждений с границей раздела сред при учете ее внутренних характеристик в многослойных структурах представляется важным, поскольку они могут быть выбраны в качестве управляющих параметров, контролирующих локализацию и волноводные свойства. Такие управляющие параметры необходимы для определения требуемых значений пропускных характеристик границ при определенных частотах в оптических устройствах, использующих волноводные свойства многослойных систем.

В настоящей работе предложено аналитическое описание локализации светового поля, возникающей в трехслойной структуре, в которой границы раздела представляют собой плоские дефекты с нелинейными свойствами, разделяющие нелинейную пластину конечной толщины и линейные полупространства [27]. Основной целью работы было нахождение профиля и частот локализации поля в явном аналитическом виде, а также условий их реализации в рассматриваемой системе.

УРАВНЕНИЯ МОДЕЛИ

В [8] было показано, что динамика светового поля в слоистой структуре описывается нелинейным уравнением Шредингера. Основываясь на данных результатах, рассмотрим систему плоскопараллельных чередующихся немагнитных узких и широких слоев. Пусть ось x направлена перпендикулярно плоскости слоев, а плоскость yz параллельна им. В плоско-поляризованной монохроматической волне, распространяющейся вдоль слоев, вектор напряженности электрического поля $\mathbf{E}$ (он выбран параллельным орту $\mathbf{e}_y = \{0, 1, 0\}$) подчиняется уравнению Максвелла с показателем преломления, зависящим от координаты x в поперечном слоям направлении:

$$n(x, \mathbf{E}) = n_0 + n_1 + n_2(x),$$

где n_0 и n_1 – линейные показатели преломления широких и узких слоев соответственно. В случае сред с эффектом Керра нелинейный показатель преломления зависит от квадрата амплитуды поля:

$$n_2(x) = \{\alpha(x) + \beta(x)\}|\mathbf{E}|^2,$$

$\alpha(x)$ и $\beta(x)$ – коэффициенты керровской нелинейности сред в широких и узких слоях соответственно [20].

Монохроматическая волна с волновым вектором $\mathbf{k} = \mathbf{e}_x k_z$ (где $\mathbf{e}_x = \{1, 0, 0\}$ – орт) и частотой $\omega_0 = ck_z/n_0$ в адиабатическом приближении представима в виде:

$$\mathbf{E} = \mathbf{e}_y\{E_1(x,t)\cos(k_z z - \omega_0 t) + E_2(x,t)\sin(k_z z - \omega_0 t)\},$$

где E_1 и E_2 – медленно изменяющиеся функции x и t. Для функции $\psi = E_1 + iE_2$ при условиях $n_1 \ll n_0$, $\alpha|\psi|^2 \ll n_0$ и $\beta|\psi|^2 \ll n_0$ в [8] было получено уравнение:

$$2i\omega_0 n_0^2 \psi_t = -c^2\psi''_{xx} - 2\omega_0^2 n_0 n_1(x)\psi - 2\omega_0^2 n_0 \alpha(x)|\psi|^2\psi + U\psi, \quad (1)$$

где U – потенциал, учитывающий различия показателей преломления в узких и широких слоях. В пределе ультратонких слоев, разделяющих широкие слои, в [8] для него было использовано выражение:

$$U(x) = \sum_j u_0 \delta(x - 2aj),$$

где $u_0 = -4hn_1 n_0 \omega_0$, h – ширина узких слоев и $2a$ – расстояние между ними ($h \ll a$). В таком пределе ультратонкие слои можно называть границами раздела широких слоев и считать плоскими дефектами.

Теперь предлагается учесть нелинейность и внутри узких слоев по аналогии с [10, 11, 20, 26, 27]. Поэтому потенциал в (1) будет иметь вид:

$$U(x, |\psi|^2) = \sum_j \{u_{0j} + w_{0j}|\psi|^2\}\delta(x - 2aj),$$

где $u_{0j} = -4hn_{1j}n_0\omega_0$, $w_{0j} = -2a\beta_j n_0\omega_0$ и n_{1j} – линейные показатели преломления узких слоев, β_j – коэффициенты нелинейности узких слоев (они могут быть различными).

Рассмотрим трехслойную структуру, в которой внутренний оптический слой толщиной $2a$ с нелинейностью керровского типа разделяет два диэлектрических (линейных) кристалла без эффекта Керра. Пусть границы раздела сред плоские и много меньше характерного масштаба локализации возмущений параметров среды, создаваемых ими, а ширина внутреннего слоя существенно больше ширины одной границ раздела слоев. Систему координат выберем так, чтобы средина нелинейного слоя проходила через начало координат. Границы раздела слоев лежали в плоскостях $x = \pm a$ перпендикулярно оси x. Линейные среды занимают полупространства $|x| > a$, а нелинейный оптический слой расположен в области $|x| < a$. Для описания интересующих нас свойств и условий их проявления используем одномерное

стационарное нелинейное уравнение Шредингера, которому подчиняется поле ψ:

$$\omega\psi = -\psi''_{xx}\big/2m + \Omega\psi + g(x)|\psi|^2\psi + U(x,|\psi|^2)\psi, \quad (2)$$

где ω – частота стационарных колебаний поля. Коэффициенты нелинейного уравнения Шредингера (1) определяются следующим образом:

$$m = \omega_0 n_0^2\big/c^2, \quad \Omega = -\omega_0 n_1\big/n_0.$$

Выберем: $\Omega(x) = \Omega_1$, $x < -a$, $\Omega(x) = \Omega_0$, $|x| < a$, $\Omega(x) = \Omega_2$, $x > a$, Ω_j – постоянные величины, $j = 0, 1, 2$. Параметр керровской нелинейности:

$$g(x) = -\omega_0\alpha(x)\big/n_0.$$

В рассматриваемой трехслойной структуре с нелинейностью только во внутреннем слое положим: $g(x) = 0$, $|x| > a$, $g(x) = g$, $|x| < a$, где g – параметр нелинейности внутреннего слоя (постоянная величина). Ограничимся рассмотрением внутреннего слоя только с дефокусировкой, что соответствует положительному значению параметра нелинейности g.

Потенциал, описывающий нелинейные свойства границ раздела, имеет вид:

$$U\left(x,|\psi|^2\right) = F_1\left(x+a,|\psi|^2\right) + F_2\left(x-a,|\psi|^2\right), \quad (3)$$

где

$$F_j\left(x,|\psi|^2\right) = \left\{U_j + W_j|\psi|^2\right\}\delta(x), \quad j = 1,2,$$

$U_j = -2hn_{1j}/n_0$ – интенсивности взаимодействия возбуждений с границами раздела в линейном приближении ("мощности" дефектов). При $U_j > 0$ возбуждения отталкиваются от соответствующей границы, а при $U_j < 0$ – притягиваются. В общем случае в силу различия параметров сред всех слоев эти величины будем считать различными. Параметры нелинейности границ раздела слоев $W_j = -a\beta_j/n_0$ характеризуют нелинейный отклик их взаимодействия с возбуждениями. При $W_j > 0$ соответствующая граница обладает внутренней дефокусировкой, а при $W_j < 0$ – самофокусировкой.

Решение нелинейного уравнения Шредингера (2) с потенциалом (3) эквивалентно решению нелинейного уравнения Шредингера без потенциала с граничными условиями:

$$\psi(\pm a - 0) = \psi(\pm a + 0), \quad (4)$$

$$\psi'(\pm a + 0) - \psi'(\pm a - 0) = 2m\{U_j + W_j|\psi(\pm a)|^2\}\psi(\pm a). \quad (5)$$

Здесь и далее индекс $j = 1$ соответствует величинам, относящимся к области $x < -a$, а $j = 2$ – к области $x > a$. В формуле (5) и далее для $j = 1$ следует выбирать нижний знак, а для $j = 2$ – верхний.

В случае одной границы раздела в плоскости $x = 0$ при $U_j = U_0$, $W_j = 0$ и $a = 0$ из (5) получается одно граничное условие, приведенное в [18] для линейного плоского дефекта, а при $U_j = 0$, $W_j = W_0$ и $a = 0$ в случае нелинейного плоского дефекта – условие [10–12]. Для системы двух плоскопараллельных дефектов с линейным взаимодействием при $U_j = U_0$, $W_j = 0$ и $a \neq 0$ из (5) получаются граничные условия [8]. При $U_j = 0$, $W_j \neq 0$, и $a \neq 0$ из (5) имеют место граничные условия, использованные в [27] для двух плоскопараллельных дефектов с преобладающим нелинейным откликом. В настоящей работе проанализирован только случай одинаковых значений соответствующих характеристик слоев и их границ раздела.

Если частота волны лежит в диапазоне $\Omega_0 < \omega < \min\{\Omega_j\}$, то нелинейное уравнение Шредингера (2) имеет решение:

$$\psi(x) = \begin{cases}\psi_{0j}\exp(\mp q_j(x \mp a)), & |x| > a,\\ A_s\mathrm{sn}(q_s(x - x_s),k), & |x| < a,\end{cases} \quad (6)$$

где

$$q_j^2 = 2m(\Omega_j - \omega), \quad A_s^2 = q_s^2\big/(mg),$$
$$q_s^2 = 2m(\omega - \Omega_0)\big/(1 + k^2),$$

k – модуль эллиптической функции sn, $0 < k < 1$. Выражение (6) описывает поле, периодическим образом распределенное во внутреннем слое и экспоненциально затухающее в линейных полупространствах. Данное состояние советует нелинейной световой волне, распространяющейся вдоль оптического слоя и локализованной в диэлектрических обкладках.

Подстановка (6) в (4) позволяет получить выражения для амплитуд затухающего в линейных полупространствах поля (т.е. амплитуд колебаний поля на границах раздела):

$$\psi_{0j} = \pm q_s\mathrm{sn}(q_s(a \mp x_s),k)\big/(mg)^{1/2}. \quad (7)$$

Подстановка (6) в (5) с учетом (7) приводит к паре дисперсионных соотношений, определяющих зависимость частоты нелинейной волны от параметров слоев и их границ раздела:

$$Q_j(\omega) + D_j(\omega,U_j,W_j) = 0,$$
$$Q_j(\omega) = q_s\mathrm{cn}(q_s(a \mp x_s),k)\times$$
$$\times\, dn(q_s(a \mp x_s),k)\big/\mathrm{sn}(q_s(a \mp x_s),k) - q_j, \quad (8)$$
$$D_j(\omega,U_j,W_j) = 2m\{U_j + V_j q_s^2\mathrm{sn}^2(q_s(a \mp x_s),k)\},$$

где $V_j = W_j/g$ – отношение параметра нелинейности границы к параметру нелинейности внутреннего слоя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе интересны эффекты несимметричной локализации, возникающие вследствие различия параметров слоев и их границ раздела, когда $\Omega_1 \neq \Omega_2$, $U_1 \neq U_2$, $W_1 \neq W_2$. Будем рассматривать состояния специального вида, для которых $x_s = 0$. Для таких состояний из (7) следует, что они соответствуют противофазным колебаниям: $\psi_{01} = -\psi_{02}$. В длинноволновом приближении $q_s a \ll 1$, когда частота близка к краю спектра при $|\omega - \Omega_0| \ll (1 + k^2)/2ma^2$, из дисперсионных уравнений (8) можно получить выражение для частоты в явном виде:

$$\omega = \Omega_0 + (1 + k^2) \times \\ \times \{-1 \pm [1 - 4a_j c_j/(1 + k^2)^2]^{1/2}\}/4ma_j, \quad (9)$$

где

$$a_j = 4a^2 V_j (1/a + 2mU_j),$$
$$c_j = (1/a + 2mU_j)^2 - 2m(\Omega_j - \Omega_0).$$

Следует отметить, что выражение (9) справедливо при условии, что параметры слоев и их границ раздела связаны соотношением:

$$\{-1 \pm [1 - 4a_1 c_1/(1 + k^2)^2]^{1/2}\}/a_1 = \\ = \{-1 \pm [1 - 4a_2 c_2/(1 + k^2)^2]^{1/2}\}/a_2.$$

Из данной связи выражается эллиптический модуль k, который тогда перестает быть свободным параметром. Для существования локализованной около внутреннего слоя нелинейной волны с частотой (9) параметры слоев и их границ раздела должны удовлетворять также условию: $4a_j c_j < (1 + k^2)^2$.

Проанализируем далее дисперсионные соотношения (8) в других частных случаях.

1. Слабо нелинейный отклик границ, когда в пределе можно положить $W_0 = 0$. В этом случае частота локализованной около внутреннего слоя нелинейной волны в длинноволновом приближении определяется выражением:

$$\omega = \Omega_j + (1/a + 2mU_j)^2/2m. \quad (10)$$

Из (7) можно получить амплитуды длинноволновых колебаний поля на границах с частотой (10):

$$\psi_{0j} = \pm \frac{a\{2m(\Omega_j - \Omega_0) - (1/a + 2mU_j)^2\}}{(1 + k^2)\sqrt{mg}}. \quad (11)$$

Параметры слоев и их границ раздела должны удовлетворять условиям: $U_j < 1/2ma$ и $\Omega_2 - \Omega_1 = (U_2 - U_1)\{1/a + 2m(U_1 + U_2)\}$. В этом случае получается, что обе границы должны быть притягивающими для локализации волны вдоль слоев.

2. Преобладающий нелинейный отклик границ, когда в пределе можно положить $U_0 = 0$. В этом случае частота локализованной около внутреннего слоя нелинейной волны в длинноволновом приближении определяется выражением:

$$\omega = \Omega_0 + \frac{1 + k^2}{2a}\sqrt{\frac{\Omega_2 - \Omega_1}{ma(V_2 - V_1)}}. \quad (12)$$

Из (7) можно получить амплитуды длинноволновых колебаний поля на границах с частотой (12):

$$\psi_{0j} = \pm\sqrt{\frac{\Omega_2 - \Omega_1}{ga(V_2 - V_1)}}. \quad (13)$$

Параметры слоев и их границ раздела должны удовлетворять или условию $\Omega_2 > \Omega_1$ и $V_2 > V_1$, или условию $\Omega_2 < \Omega_1$ и $V_2 < V_1$. Знаки параметров нелинейного отклика обеих границ раздела слоев могут быть различными, т.е. одна из них может обладать фокусирующей нелинейностью, а другая – дефокусирующей.

3. Теперь рассмотрим случай, когда параметры слоев одинаковы $\Omega_1 = \Omega_2$, а характеристики границ по-прежнему различные: $U_1 \neq U_2$, $W_1 \neq W_2$. В этом случае частота локализованной около внутреннего слоя нелинейной волны в длинноволновом приближении определяется выражением:

$$\omega = \Omega_0 + \frac{1 + k^2}{2a}\sqrt{\frac{U_1 - U_2}{m(V_2 - V_1)}}. \quad (14)$$

Из (7) можно получить амплитуды длинноволновых колебаний поля на границах с частотой (14):

$$\psi_{0j} = \pm\sqrt{\frac{U_1 - U_2}{g(V_2 - V_1)}}. \quad (15)$$

Параметры границ раздела должны удовлетворять либо условию $U_1 > U_2$ и $V_2 > V_1$, либо условию $U_1 < U_2$ и $V_2 < V_1$. Локализованные состояния такого вида существуют, только если границы раздела слоев обладают внутренними нелинейными свойствами, причем характеристики границ должны быть различными по величине.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что в трехслойной структуре типа сэндвича, в которой внутренний оптический нелинейный слой с дефокусировкой находится между диэлектрическими полупространствами, разделенными границами раздела с нелинейными свойствами, вдоль слоев может распространяться нелинейная локализованная волна возмущения напряженности эклек-

тического поля. Найдены частоты длинноволновых колебаний в явном аналитическом виде, и проанализированы условия их существования.

Описано новое свойство, заключающееся в том, что локализация поля вдоль слоев может происходить при различных знаках нелинейного отклика обеих границ раздела слоев: одна из них может обладать фокусирующей нелинейностью, а другая – дефокусирующей. Также определена частота, при которой локализация волны будет происходить, только если границы раздела будут обладать выраженным нелинейным откликом (в случае оптической системы – сильным эффектом Керра с нелинейными показателями преломления, значения которых могут быть различны).

Представляется важным то, что локализация светового поля возможна при различных нелинейных показателях преломления внутри тонких граничных слоев, разделяющих широкие слои трехслойной структуры. Управляя их значениями в ходе создания оптической системы типа сэндвича, можно получать заданные частоты локализации светового поля вдоль слов. Полученные результаты способствуют развитию и совершенствованию технологий разработки оптических систем, основанных на многослойных структурах [1, 2], использующих свойства границ раздела слоев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhang D., Li Z., Hu W., Cheng B.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. P. 2431. https://doi.org/10.1063/1.114597
2. *Naim B.A.* // Chin. J. Phys. 2017. V. 55. P. 2384. https://doi.org/10.1016/j.cjph.2017.10.008
3. *Ахмедиев Н.Н.* // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. С. 545.
4. *Boardman A.D., Shabat M.M., Wallis R.F.* // J. Phys. D. 1991. V. 24. P. 1702. https://doi.org/10.1088/0022-3727/24/10/002
5. *Ashour H.S., Assa'd A.I.* // Turk. J. Phys. 2012. V. 36. P. 207. https://doi.org/10.3906/fiz-1106-8
6. *Михалаке Д., Назмитдинов Р.Г., Федянин В.К.* // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 1989. Т. 20. № 1. С. 198.
7. *Коровай О.В., Хаджи П.И.* // ФТТ. 2003. Т. 45. С. 364. https://doi.org/10.1134/1.1553548
8. *Герасимчук И.В., Ковалев А.С.* // ФНТ. 2000. Т. 26. № 8. С. 799. https://doi.org/10.1063/1.1289129
9. *Савотченко С.Е.* // ЖЭТФ. 2018. Т. 153. № 2. С. 339. https://doi.org/10.1134/S1063776118020061
10. *Gerasimchuk I.V., Gorbach P.K., Dovhopolyi P.P.* // Ukr. J. Phys. 2012. V. 57. P. 678.
11. *Герасимчук И.В.* // ЖЭТФ. 2015. Т. 121. № 4. С. 596. https://doi.org/10.1134/S1063776115100076
12. *Savotchenko S.E.* // Mod. Phys. Lett. B. 2018. V. 32. № 10. P. 1850120. https://doi.org/10.1142/S0217984918501208
13. *Косевич А.М., Ковалев А.С.* Введение в нелинейную физическую механику. Киев: Наукова думка, 1989. 304 с.
14. *Kivshar Y.S., Agrawal G.P.* Optical Solitons: From Fibers to Photonic Crystals. San Diego: Academic Press, 2003. 540 p.
15. *Fibich G., Sivan Y., Weinstein M.I.* // Phys. D. 2006. V. 217. P. 31. https://doi.org/10.1016/j.physd.2006.03.009
16. *Murali R., Senthilnathan K., Porsezian K.* // J. Phys. B. 2008. V. 41. P. 025401. https://doi.org/10.1088/0953-4075/41/2/025401
17. *Kivshar Y.S., Kosevich A.M., Chubykalo O.A.* // Phys. Rev. A. 1990. V. 41. P. 1677. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.41.1677
18. *Богдан М.М., Герасимчук И.В., Ковалев А.С.* // Физика низких температур. 1997. Т. 23. С. 197. https://doi.org/10.1063/1.593346
19. *Савотченко С.Е.* // Изв. вузов. Физика. 2004. Т. 47. № 5. С. 79. https://doi.org/10.1023/B:RUPJ.0000046330.92744.73
20. *Sukhorukov A.A., Kivshar Yu.S.* // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. P. 083901. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.083901
21. *Kartashov Y.V., Malomed B.A., Torner L.* // Rev. Mod. Phys. 2011. V. 83. P. 247. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.247
22. *Савотченко С.Е.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2017. № 2. С. 291. https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/205
23. *Савотченко С.Е.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2017. Т. 19. № 4. С. 567. https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/238
24. *Савотченко С.Е.* // ЖТФ. 2017. Т. 62. № 12. С. 1776. https://doi.org/10.1134/S1063784217120210
25. *Савотченко С.Е.* // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Физика. Математика. 2018. № 1. С. 44.
26. *Савотченко С.Е.* // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. № 8. С.481. https://doi.org/10.7868/S0370274X18080027
27. *Савотченко С.Е.* // Нелинейный мир. 2018. № 3. С. 25.

Controlling Properties of Interfaces in Nonlinear Sandwich Type Structures with a Defocusing Internal Layer

S. E. Savotchenko*

Belgorod State Technological University named after Shukhov, Belgorod, 308012 Russia
**e-mail: savotchenkose@mail.ru*

The model of a three-layer optical structure, in which plane-parallel interfaces have their own nonlinear properties, is considered. The internal layer of finite thickness is an optically transparent medium with a defocusing Kerr nonlinearity contacting with dielectric linear half-spaces outside. The mathematical formulation of the model is reduced to a nonlinear Schrödinger equation with a positive coefficient of cubic nonlinearity and a nonlinear self-consistent potential. A nonlinear light wave is analytically shown to exist in the system, propagating along the optical layer and localized in the dielectric plates. The frequencies of localization of the light field in this structure are obtained and the conditions for their existence are determined for various media characteristics and their interfaces. The light field is shown to localize along the layers at different signs of the nonlinear response of the layer interfaces in the three-layer structure, when one of them is characterized by focusing nonlinearity and the other by defocusing one.

Keywords: localized states, nonlinear Schrödinger equation, planar defect, interface, layered media, nonlinearity coefficient.

УДК 541.123:546.21

ВЛИЯНИЕ ВМОРОЖЕННЫХ НЕМАГНИТНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ МОДЕЛЯХ ПОТТСА

© 2020 г. А. К. Муртазаев[a], *, А. Б. Бабаев[b, c], **

[a] *Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, 367010 Россия*

[b] *Отдел математики и информатики ДФИЦ РАН, Махачкала, 367032 Россия*

[c] *Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала, 367003 Россия*

**e-mail: akai2005@mail.ru*

***e-mail: b_albert78@mail.ru*

Поступила в редакцию 14.10.2019 г.
После доработки 24.11.2019 г.
Принята к публикации 27.11.2019 г.

На основе кластерного алгоритма метода Монте-Карло исследовано влияние вмороженных немагнитных примесей на фазовые переходы в низкоразмерных структурах, описываемых моделями Поттса. Рассмотрены системы с линейными размерами $L = 20–160$ при концентрациях спинов $p = 1.0, 0.9$. С помощью метода кумулянтов Биндера четвертого порядка и гистограммного метода анализа данных показано, что внесение в систему слабого вмороженного беспорядка ($p = 0.9$) в виде немагнитных примесей изменяет род фазового перехода с первого на второй.

Ключевые слова: беспорядок, фазовые переходы, модель Поттса, метод Монте-Карло.

DOI: 10.31857/S1028096020060151

ВВЕДЕНИЕ

Изучение фазовых переходов и связанных с ними критических явлений традиционно привлекают к себе внимание физиков. Неидеальные черты, присущие реальным системам, оказывают значительное влияние на фазовые переходы и критические явления в магнитных системах. В частности, присутствие немагнитных примесей может изменить род фазового перехода, и эта проблема остается актуальной в течение последних двадцати лет [1]. Поскольку аналитические теоретические и экспериментальные методы при описании неупорядоченных систем сталкиваются с большими и труднопреодолимыми проблемами, большое значение приобретают методы компьютерного моделирования [2, 3]. С развитием вычислительной физики и с применением методов Монте-Карло стало возможно изучать более реалистичные модели и учитывать усложняющие факторы, всегда присутствующие в реальных материалах [4]. В качестве таких моделей реальных физических систем могут выступать модели Поттса, критическое поведение которых весьма богато и интересно само по себе. Особенностью модели Поттса является то, что от числа состояний спина q зависит род фазового перехода: при $q > 4$ наблюдается переход первого рода, а при $q \le 4$ – второго. Критические точки модели с ферромагнитным упорядочением на квадратной решетке были определены Поттсом, а при антиферромагнитном упорядочении – Бакстером [5].

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе на основе метода Монте-Карло исследовано влияние слабого беспорядка, реализованного в виде вмороженных немагнитных примесей, на фазовый переход в двумерных системах, описываемых моделями Поттса. В частности, приведены результаты для случая $q = 5$ на квадратной решетке.

Гамильтониан спиновой системы, описываемой моделью Поттса с числом состояний спина q, имеет следующий вид:

$$H = -\frac{1}{2} J \sum_{i,j} \rho_i \rho_j \delta(S_i, S_j), \quad S_i = 1, 2, 3, 4, 5, \qquad (1)$$

где

$$\delta(S_i, S_j) = \begin{cases} 1, \text{ если } S_i = S_j \\ 0, \text{ если } S_i \neq S_j \end{cases} \text{ и } \rho_i = \begin{cases} 1, \text{ если в узле расположен спин} \\ 0, \text{ если в узле расположена немагнитная примесь.} \end{cases}$$

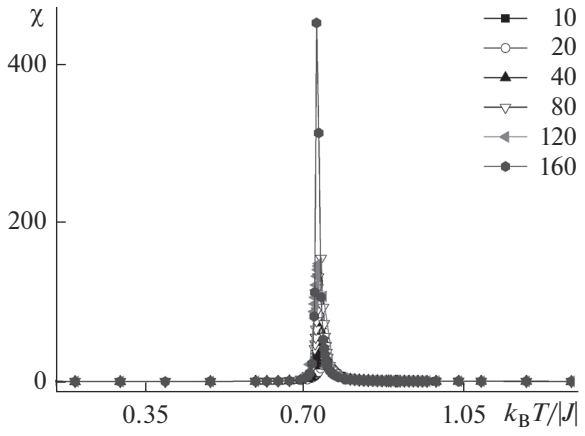


Рис. 1. Температурная зависимость восприимчивости χ для двумерной слабо разбавленной ферромагнитной модели Поттса с числом состояний спина $q = 5$ на квадратной решетке в случае систем с линейными размерами $L = 10$–160 при концентрации спинов $p = 0.9$. Указаны различные линейные размеры систем.

Исследования проводили на основе высокоэффективного кластерного алгоритма Вольфа [6] для систем с периодическими граничными условиями при концентрациях спинов $p = 1.0, 0.9$. Рассматривали системы с линейными размерами $L \times L = N$, $L = 20$–160. Начальные конфигурации задавали таким образом, чтобы все спины были упорядочены вдоль оси Z. Для вывода системы в равновесное состояние вычисляли время релаксации τ_0 для всех систем с линейными размерами L. Затем усреднение проводили по участку марковской цепи длиной $\tau = 190\tau_0$. Для повышения точности расчетов проводили усреднение по 10 различным начальным конфигурациям. Затем эти данные использовали для расчета средних значений термодинамических параметров. В случае слабо разбавленных систем осуществляли усреднение по 1000 неупорядоченным конфигурациям с различными примесями.

РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ВЫВОДЫ

Для наблюдения за температурным ходом поведения теплоемкости и восприимчивости использовали флуктуационные соотношения [7]:

$$C = (NK^2)(\langle U^2\rangle - \langle U\rangle^2), \quad (2)$$

$$\chi = (NK)(\langle m_F^2\rangle - \langle m_F\rangle^2), \quad (3)$$

где $K = |J|/k_B T$, $N = pL^2$ – число магнитных узлов, U – внутренняя энергия, m_F – намагниченность системы, угловые скобки обозначают усреднение по ансамблю. В качестве намагниченности (m_F) для ферромагнитной модели Поттса с числом состояний спина $q = 5$ использовали выражение [8]:

$$m_F = \frac{\left[q\left(\frac{N_{\max}}{N}\right) - 1\right]}{q-1}, \quad (4)$$

где $N_{\max} = \max\{N_1, N_2, N_3, N_4, N_5\}$, N_i – число спинов в состоянии с $q = i$, $N = pL^2$.

На рис. 1 и 2 представлены характерные зависимости восприимчивости χ и теплоемкости C от температуры T для двумерной слабо разбавленной ферромагнитной модели Поттса с числом состояний спина $q = 5$ на квадратной решетке в случае систем с линейными размерами $L = 10$–160 при концентрации спинов $p = 0.9$. Здесь и далее на всех рисунках погрешность данных не превышает размеров символов, используемых для построения графиков. Отметим, что на температурных зависимостях восприимчивости χ и теплоемкости C всех исследуемых систем наблюдаются четко выраженные максимумы – в пределах погрешности при одной и той же температуре.

Для установления рода фазового перехода был использован гистограммный анализ данных [9]. Процедура определения рода фазового перехода этим методом и путем анализа кумулянтов Биндера четвертого порядка приведена в [10–14]. В гистограммном анализе данных вероятность обнаружения системы с энергией U и параметром порядка m определяется выражением [9]:

$$\overline{P(U,m)} = \frac{1}{Z(K)} W(U,m)\exp[KU], \quad (5)$$

где $W(U, m)$ – число конфигураций с энергией U и параметром порядка m, $Z(K)$ – функция распределения энергии всей системы, K – обратная температура.

Гистограммный анализ данных, проведенный для двумерной ферромагнитной модели Поттса с числом состояний спина $q = 5$ на квадратной решетке, свидетельствует о фазовом переходе первого рода. Это продемонстрировано на рис. 3, где представлена гистограмма распределения энергии вблизи точки фазового перехода T_f для систем с линейным размером $L = 60$. Как видно из рис. 3, на зависимости вероятности P от энергии U для системы с $L = 60$ наблюдаются два хорошо выраженных максимума. Бимодальность в распределении энергии является надежным признаком фазового перехода первого рода.

Гистограммный анализ данных был также проведен для двумерной слабо разбавленной ферромагнитной модели Поттса на квадратной решетке, но бимодальность в распределении энергии

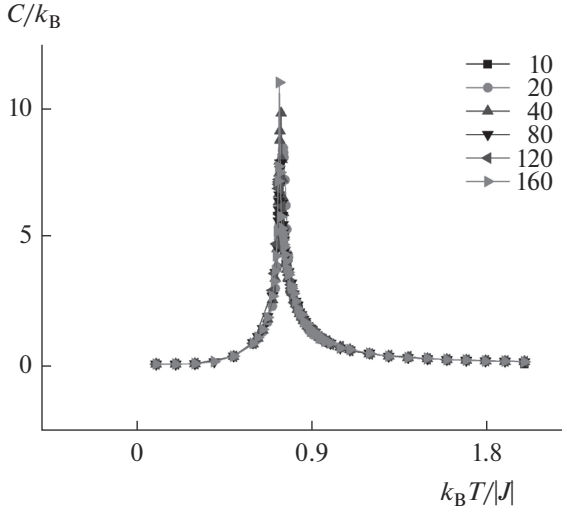


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости C для двумерной слабо разбавленной модели Поттса с числом состояний спина $q = 5$ на квадратной решетке в случае систем с линейными размерами $L = 10–160$ при концентрации спинов $p = 0.9$. Указаны различные линейные размеры систем.

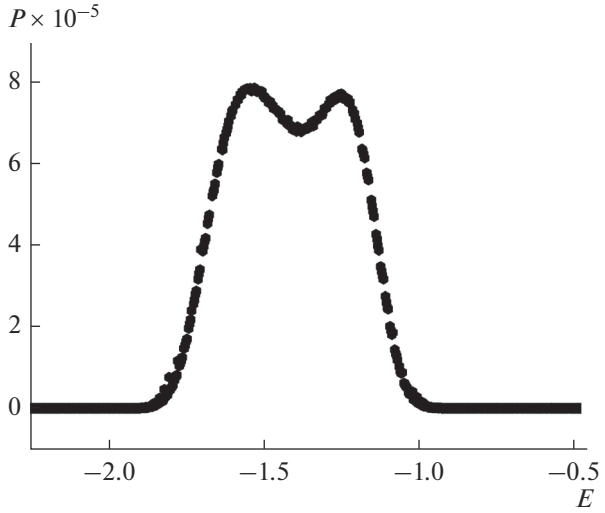


Рис. 3. Гистограмма распределения энергии для двумерной чистой модели Поттса с числом состояний спина $q = 5$ на квадратной решетке при концентрации спинов $p = 1.0$ вблизи точки фазового перехода T_l.

для этой модели обнаружить не удалось. На зависимости вероятности P от энергии системы U для системы с $L = 120$ наблюдался один хорошо выраженный максимум, что является характерным признаком фазового перехода второго рода.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что в двумерной ферромагнитной модели Поттса с $q = 5$ в отсутствие структурного беспорядка реализуется фазовый переход первого рода в соответствии с предсказаниями теории [1]. В то же время в недавней теоретической работе [15] с применением масштабно-инвариантной теории рассеяния было показано, что при $q = 5$ в чистой неразбавленной антиферромагнитной модели Поттса возможен фазовый переход второго рода. Подтверждение этой гипотезы в случае чистой неразбавленной антиферромагнитной модели Поттса требует дополнительных тщательных расчетов, что станет целью дальнейшего исследования. Внесение слабого вмороженного беспорядка ($c = 0.10$, $c = 1 - p$) в виде немагнитных примесей каноническим способом в рассматриваемую модель приводит к фазовому переходу второго рода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wu F.Y.* Exactly Solved Models: A Journey in Statistical Mechanics. London: World Scientific, 2009.
2. *Прудников В.В., Вакилов А.Н., Прудников П.В.* Фазовые переходы и методы их компьютерного моделирования. М.: Физматлит, 2009. 224 с.
3. *Прудников В.В., Прудников П.В., Вакилов А.Н.* Теоретические методы описания неравновесного критического поведения структурно неупорядоченных систем. М.: Физматлит, 2013. 313 с.
4. *Vasilyev O., Berche B., Dudka M., Holovatch Yu.* // Phys. Rev. E. 2015. V. 92. P. 042118.
5. *Бэкстер Р.* Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985. 488 с.
6. *Wolff U.* // Phys. Lett. 1989. V. 62. P. 361.
7. *Peczac P., Ferrenberg A.M., Landau D.P.* // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 6087.
8. *Chatelain C., Berche B.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 1670.
9. *Alves N.A., Berg B.A., Villanova R.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 383.
10. *Муртазаев А.К., Бабаев А.Б., Магомедов М.А., Кассан-Оглы Ф.А., Прошкин А.И.* // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 100. С. 267.
11. *Муртазаев А.К., Бабаев А.Б.* // ЖЭТФ. 2016. Т. 149. С. 357.
12. *Бабаев А.Б., Муртазаев А.К.* // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 105. С. 363.
13. *Бабаев А.Б., Муртазаев А.К.* // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. С. 2001.
14. *Бабаев А.Б., Муртазаев А.К.* // Физика низких температур. 2015. Т. 41. С. 784.
15. *Delfino G., Selke W., Squarcini A.* // J. Stat. Mech. 2018. V. 5. P. 053203.

Influence of Qenched Non-Magnetic Impurities on Phase Transitions in Low-Dimensional Potts Models

A. K. Murtazaev[1, *], A. B. Babaev[2, 3, **]

[1]*Amirkhanov Institute of Physics of the Daghestan Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, 367010 Russia*

[2]*Department of Mathematics and Computer Science of Daghestan Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, 367032 Russia*

[3]*Dagestan State Pedagogical University, Makhachkala, 367003 Russia*

**e-mail: akai2005@mail.ru*

***e-mail: b_albert78@mail.ru*

The effect of quenched non-magnetic impurities on phase transitions in low-dimensional Potts model structures is investigated by the Monte Carlo method using a cluster algorithm. Systems with linear dimensions $L = 20–160$ and spin concentrations $p = 1.0, 0.9$ are considered. Using the fourth-order Binder cumulant method and the histogram data analysis method, the introduction of a weak quenched disorder ($p = 0.9$) in the form of non-magnetic impurities is shown to change the order of phase transition from the first to the second.

Keywords: disorder, phase transitions, Potts model, Monte Carlo method.

УДК 519.25,537.533.2

АНАЛИЗ ДОВЕРИТЕЛЬНЫХ ОБЛАСТЕЙ ДЛЯ ПАРАМЕТРОВ РЕГРЕССИОННОЙ МОДЕЛИ НА ОСНОВЕ ЗАКОНА ФАУЛЕРА–НОРДГЕЙМА

© 2020 г. Н. В. Егоров[a], *, А. Ю. Антонов[a], М. И. Вараюнь[a]

[a]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

**e-mail: robby7@mail.ru*

Поступила в редакцию 17.12.2019 г.
После доработки 22.01.2020 г.
Принята к публикации 24.01.2020 г.

В работе рассматривается двухпараметрическая регрессионная модель на основе классической для области полевой электронной эмиссии формулы Фаулера–Нордгейма. Оптимальные значения параметров определяются методом наименьших квадратов. В рамках статистического эксперимента проводится оценка характеристик доверительных областей. Уделяется внимание точности оценок параметров, границам индивидуальных доверительных интервалов, совместным доверительным эллипсам. Для значений напряжения используются два вида планов эксперимента. Погрешность измерений силы тока формируется с помощью модели шума специального вида. В ходе компьютерного эксперимента данные подвергаются тесту Шапиро–Уилка, проверяющего нормальность их распределения, а регрессионная модель проходит проверку на значимость. Выявляется процент выборок, которые могут не удовлетворять указанным критериям.

Ключевые слова: полевая электронная эмиссия, вольтамперная характеристика, регрессионная модель, метод наименьших квадратов, доверительные области.

DOI: 10.31857/S1028096020070055

ВВЕДЕНИЕ

Приборы и устройства, одним из основных элементов которых является полевой электронный источник, продолжают рассматриваться как крайне перспективные [1]. Не в последнюю очередь этому способствует тот факт, что время запаздывания отклика на изменение напряжения V между катодом и анодом является ничтожно малым. Упомянутое обстоятельство позволяет рассматривать полевые эмиссионные катоды как близкие к совершенным системы управления.

Конечно, для работы систем в режиме полевой электронной эмиссии (ПЭЭ) необходимо выполнение некоторых условий, ограничивающих область их применения. Ясно, что помимо напряжения на отклик влияют и другие факторы, например, температура T и значение работы выхода Ф. И если влиянием температуры часто пренебрегают, хотя она обеспечивает свой вклад в ширину энергетического спектра, то даже очень малых вариаций работы выхода вполне достаточно, чтобы отметить изменение силы тока I и даже провести косвенный анализ коэффициента прохождения электронами потенциального барьера на границе катода [2]. В связи с такой чувствительностью рабочей поверхности полевого источника для его эксплуатации необходим высокий уровень вакуума. Есть основания считать, что новые материалы позволят расширить диапазон давления, при котором станет возможным стабильное и легко управляемое функционирование катодных узлов такого рода [3].

Основным законом, который используется для описания зависимости силы тока от напряжения, остается формула Фаулера–Нордгейма [4]:

$$I = AV^2 \exp\left[-\frac{B}{V}\right], \quad (1)$$

где параметры A и B можно считать постоянными величинами только для определенной, рассматриваемой в ходе эксперимента системы. Дело в том, что, являясь интегральными характеристиками, A и B зависят и от распределения работы выхода по поверхности, и от геометрии данной поверхности. Попытки придать данным параметрам вполне четкую связь с работой выхода Ф [5], площадью эмиссии S [6] или геометрическим фактором поля β [7] являются одной из основных задач анализа вольт-амперных характеристик (ВАХ). Впрочем, трудно представить, что двухпа-

раметрическая модель (1) способна дать исчерпывающее описание источника, особенно после того, как эксперимент существенно отошел от предпосылок, заложенных в теорию Фаулера–Нордгейма. При этом отклонения от линейной зависимости выражения $\lg(I/V^2)$, как функции обратного напряжения $1/V$ [7–9], не анализируются с использованием других моделей, например с трехпараметрической моделью, рассмотренной в [10 и 11].

Тем не менее, какая бы модель не применялась при анализе ВАХ, необходимо представлять, с какой точностью экспериментатор способен оценить ее параметры. Дать не только точечную, но и интервальную оценку позволяет математический аппарат, заложенный в регрессионном анализе. Но поскольку результат такой оценки зависит от конкретной выборки измеренных значений напряжения и силы тока, выводы, сделанные на их основе, могут касаться только рассматриваемого образца.

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы является выявление зависимости точности статистических оценок для параметров регрессионной модели на основе закона Фаулера–Нордгейма. Чтобы получить представление о поведении оценок в среднем, а не на основе одной серии наблюдений, для получения выборки значений напряжения и силы тока используется математическое моделирование и компьютерный эксперимент.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Ранее [11] было показано, что задача параметрической идентификации сигнала полевой электронной эмиссии может быть сформулирована в рамках как линейной, так и нелинейной постановки. Здесь под сигналом понимается значение силы тока I, полученное при заданном значении напряжения V. Классическая двухпараметрическая ($p = 2$) модель предлагается на основе (1) в виде:

$$I = I(V;\mathbf{q}) = I_0 A\left(\frac{V}{V_0}\right)^2 \exp\left[-B\frac{V_0}{V}\right],$$
$$\mathbf{q} = (q_1, q_2) = (A, B) \in Q, \qquad (2)$$
$$Q = \{(q_1, q_2) : q_1 > 0, q_2 > 0\},$$

где I_0 и V_0 – некоторые калибровочные значения, цель которых сделать параметры A и B безразмерными. Для дальнейшего анализа модель (2), как правило, приводится к линейному виду с помощью логарифмического преобразования.

Введем обозначения:

$$X = \frac{V_0}{V}, \quad Y = \lg\left[\frac{I}{I_0}\frac{V_0^2}{V^2}\right]. \qquad (3)$$

В регрессионном и дисперсионном анализе величина X называется фактором, а Y – откликом сигнала. Уже упоминалось, что преобразование (3) приводит к линейной зависимости между фактором и откликом (такая модель носит название простой [12]):

$$Y = \varphi(X;\boldsymbol{\theta}) = \boldsymbol{\theta}^T \mathbf{g}(X) = \sum_{j=1}^{p} \vartheta_j g_j(X) = A' + B' X,$$
$$\boldsymbol{\theta} = (\vartheta_1, \vartheta_2)^T = (A', B')^T \in \Theta,$$
$$\Theta = \{(\vartheta_1, \vartheta_2) : \vartheta_1 \in \mathbb{R}, \vartheta_2 < 0\}, \qquad (4)$$
$$A' = \lg A, \quad B' = -B/\ln 10,$$
$$\mathbf{g}(X) = (g_1(X), g_2(X))^T = (1, X)^T.$$

Пусть имеются N наблюдений силы тока $\tilde{I}_i$, которые содержат неизбежные погрешности измерений ε_I. В предыдущем исследовании [11] было показано, что значения напряжения V, а значит и факторов X, можно, не умаляя общности, считать измеренными точно.

Цель работы может быть достигнута только после проведения серии статистических испытаний. Исходя из этого, будем считать зависимость (2) точной, а погрешности ε_I – гауссовскими случайными величинами с нулевым математическим ожиданием и среднеквадратичным отклонением, пропорциональным I:

$$\tilde{I}_i = I_i + \varepsilon_{I,i} = I_i + I_0\varepsilon_i = I_i(1 + \delta\varepsilon_i'), \qquad (5)$$
$$i = 1, 2, \ldots, N,$$

где δ – коэффициент пропорциональности, который будем называть уровнем шума, а ε_i' – стандартные нормально распределенные случайные величины. При моделировании отклика (5) значения параметров $\mathbf{q}$ полагаются известными и равными $\mathbf{q}^* = (A^*, B^*)$, что после линеаризации дает значения $\boldsymbol{\theta}^* = (\lg A^*, -B^*/\ln 10)^T$. Здесь операция транспонирования подчеркивает, что $\boldsymbol{\theta}^*$ рассматривается как вектор-столбец, что удобно для дальнейших выкладок. Преобразования (3) определяют при этом пары наблюдений $\{X_i, \tilde{Y}_i\}_{i=1}^N$. Ставится задача регрессионного анализа в общих обозначениях. Требуется отыскать на классе функций $\varphi(X;\boldsymbol{\theta})$ значения параметров $\hat{\boldsymbol{\theta}}$, которые обеспечат минимум некоторому функционалу качества $J(\boldsymbol{\theta})$. Наиболее простым и эффективным в плане использования для линейной по параметрам регрессионной модели является функ-

ционал, связанный с методом наименьших квадратов (МНК) [12]:

$$J(\boldsymbol{\theta}) = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(\tilde{Y}_i - f(X_i;\boldsymbol{\theta})\right)^2}.$$

Тогда

$$J(\hat{\boldsymbol{\theta}}) = \min_{\boldsymbol{\theta}\in\Theta} J(\boldsymbol{\theta}) = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\hat{e}_i^2}, \quad \tilde{y}_i = \hat{y}_i + \hat{e}_i, \quad \hat{y}_i = f(x_i;\hat{\boldsymbol{\theta}}). \tag{6}$$

Остатки регрессионной модели могут обладать следующими свойствами:

1. $\hat{e}_i$ являются независимыми случайными величинами;

2. $\hat{e}_i$ одинаково распределены по нормальному закону с нулевым средним и постоянными дисперсиями.

В нашем случае (математическое моделирование) величины $\hat{e}_i$ формируются посредством независимых реализаций ε_i', что дает основания считать первое свойство выполненным. В рамках натурного эксперимента наличие этого свойства подлежит анализу. Например, можно воспользоваться тестом Дарбина–Уотсона на проверку наличия или отсутствия автокорреляции [12]. Такое исследование вынесено за рамки настоящей работы и будет проведено позднее.

Второе свойство асимптотически выполнено при $\delta \to 0$, что установлено ранее [11], причем равенство нулю выборочного среднего для величин $\hat{e}_i$ достигается согласно способу их построения. Но опять же единичная выборка наблюдений $\{X_i, \tilde{Y}_i\}_{i=1}^N$ приводит к своей конкретной оптимальной оценке $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ (и, как следствие, к $\hat{\mathbf{q}}$), являющейся случайной величиной, и конкретной совокупности остатков $\hat{e}_i$. Эта совокупность должна пройти тесты на принадлежность нормальному закону распределения и гомоскедастичность (равенство дисперсий при различных значениях фактора X). Выбор критериев проверки остается за исследователем, но некоторые из них могут потребовать серий наблюдений отклика $\tilde{Y}$ для каждого значения X. Построенные таким образом вольтамперные характеристики (ВАХ) трудно найти в литературе – как привило, наблюдения приводятся единичные (возможно, усредненные).

Если есть основания считать оба свойства для остатков $\hat{e}_i$ выполненными, то оптимальная оценка $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ окажется случайной величиной с нормальным законом распределения и математическим ожиданием равным $\boldsymbol{\theta}^*$. Также она будет обеспечивать максимум функции правдоподобия [13]. С помощью указанных свойств гораздо удобнее становится процедура построения доверительных областей для значений параметра $\hat{\boldsymbol{\theta}}$. Если хотя бы одно требование не является выполненным, то квадратичный функционал перестает иметь какое-либо значительное преимущество перед другими, за исключением простоты.

СТАТИСТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ

Оценка МНК (6) для значений параметров линеаризованной модели (4) получается аналитически в виде:

$$\hat{\boldsymbol{\theta}} = \mathbf{M}^{-1}\mathbf{b}, \tag{7}$$

где матрица $\mathbf{M}$ формируется на основе значений факторов анализируемой выборки и функций регрессионной модели $g_j(X)$ по следующей формуле:

$$m_{jl} = \sum_{i=1}^{N} g_j(X_i)\, g_l(X_i),$$

а компоненты вектора $\mathbf{b}$ имеют вид:

$$b_l = \sum_{i=1}^{N} g_l(X_i)\,\tilde{Y}_i;$$

индексы j и l изменяют свои значения от 1 до p.

Пусть остатки $\hat{e}_i$ линеаризованной регрессионной модели удовлетворяют упомянутым в предыдущем разделе условиям. Тогда индивидуальные значения параметров ϑ_j на уровне значимости α укладываются в интервалы:

$$\begin{gathered}\vartheta_j^L \le \vartheta_j \le \vartheta_j^R, \quad \vartheta_j^L = \hat{\vartheta}_j - \Delta\vartheta_j/2, \\ \vartheta_j^R = \hat{\vartheta}_j + \Delta\vartheta_j/2, \quad \Delta\vartheta_j = \vartheta_j^R - \vartheta_j^L = \\ = 2t_{1-\alpha/2}(k_2)\sqrt{s^2\tilde{m}_{jj}}, \quad s^2 = \frac{1}{k_2}\sum_{i=1}^{N}\hat{e}^2, \\ k_2 = N - p,\end{gathered} \tag{8}$$

где $t_{1-\alpha/2}(k_2) - (1-\alpha/2)$ – квантиль t-распределения Стьюдента с k_2 степенями свободы [14]. Величины $\tilde{m}_{jj}$ представляют собой диагональные элементы матрицы $\mathbf{M}^{-1}$, обратной к $\mathbf{M}$.

Параметры ϑ_j не являются независимыми, поскольку оцениваются по одним и тем же измерениям. Совместная доверительная область для вектора $\boldsymbol{\theta}$ представляет собой в общем случае внутренность p-мерного эллипсоида:

$$\left(\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}}\right)^T \mathbf{M}\left(\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}}\right) \le p s^2 F_{1-\alpha}(k_1, k_2), \quad k_1 = p - 1, \tag{9}$$

где $F_{1-\alpha}(k_1, k_2) - (1-\alpha)$-квантиль F-распределения Фишера–Снедекора со степенями свободы k_1 и k_2 [12]. Для двухпараметрической модели

речь идет о доверительном эллипсе, который охватывает площадь:

$$S_{\boldsymbol{\theta}} = \frac{\pi p s^2 F_{1-\alpha}(k_1, k_2)}{\sqrt{\det \mathbf{M}}}. \quad (10)$$

Переход к параметрам нелинейной модели (2) дает оценку $\hat{\mathbf{q}}$ и границы для исходных значений, оцениваемых параметров q_j, шириной:

$$\Delta q_1 = 10^{\vartheta_1^R} - 10^{\vartheta_1^L}, \quad \Delta q_2 = \Delta\vartheta_2 \ln 10. \quad (11)$$

Это позволяет ввести в рассмотрение следующие показатели точности параметрической идентификации сигнала. Относительная погрешность определения значений параметров регрессионной модели вводится стандартным образом:

$$\gamma_j^{(1)} = \left|\frac{\hat{q}_j - q_j^*}{q_j^*}\right|. \quad (12)$$

Данная характеристика имеет смысл в рамках численного эксперимента, когда точные значения компонент $\mathbf{q}^*$ известны (и отличны от нуля). Величину, описывающую с заданной доверительной вероятностью $(1-\alpha)$, качество интервальной оценки, определим как

$$\gamma_j^{(2)} = \left|\frac{\Delta q_j}{\hat{q}_j}\right|. \quad (13)$$

Она может быть использована и в компьютерном, и в натурном эксперименте. Здесь надо помнить о том, что оценка $\hat{q}_j$ вполне может оказаться близкой к нулю в отдельном эксперименте в силу разнообразных факторов. Также показателем, связанным со значениями $\gamma_j^{(2)}$, является площадь совместной доверительной области $S_{\boldsymbol{\theta}}$ – формула (10) – на множестве параметров $\boldsymbol{\theta}$ (для параметров $\mathbf{q}$ доверительная область деформируется в силу преобразований и перестанет описываться эллипсом, ее площадь $S_{\mathbf{q}}$ не рассматривалась).

ПОДГОТОВКА СТАТИСТИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Как отмечалось ранее, точечные и интервальные оценки параметров регрессионной модели, а также любые статистики, связанные с единичной выборкой, являются случайными величинами. Чтобы установить их усредненное поведение в зависимости от уровня шума δ и количества наблюдений N, необходимо провести серию экспериментов по анализу N_{stat} выборок $\{X_i, \tilde{Y}_i\}_{i=1}^N$. Авторы также решили обратить внимание на расположение значений факторов. Действительно, если положить измерения напряжения V_i равноотстоящими, то величины X_i в линеаризованной модели уже не будут таковыми. В связи с этим обстоятельством рассматривалось два способа. Первый способ (прямой, fV) подразумевал построение сетки V_i (плана эксперимента) с постоянным шагом – рис. 1:

$$V_i = V_{\min} + \frac{V_{\max} - V_{\min}}{N-1}(i-1), \quad i = 1, 2, \ldots, N. \quad (14)$$

Второй способ (обратный, bV) реализовывал ситуацию, когда преобразованные безразмерные переменные X_i оказывались бы на одинаковом расстоянии друг от друга – рис. 2:

$$V_i = \frac{V_{\max} V_{\min}(N-1)}{V_{\max}(N-i) + V_{\min}(i-1)}, \quad i = 1, 2, \ldots, N. \quad (15)$$

В ходе компьютерного эксперимента кроме средних показателей

$$\overline{\gamma}_j^{(1)} = \left|\frac{\langle \hat{q}_j \rangle - q_j^*}{q_j^*}\right| \neq \langle \gamma_j^{(1)} \rangle,$$

$$\overline{\gamma}_j^{(2)} = \langle \gamma_j^{(2)} \rangle = \left\langle \frac{\Delta q_j}{\hat{q}_j} \right\rangle, \quad \langle S_{\boldsymbol{\theta}} \rangle$$

фиксировались также их минимальные и максимальные значения. Здесь под $\langle x \rangle$ понимается усредненное по всем N_{stat} экспериментам значение величины x. Обратим внимание, что учету подлежали результаты только тех опытов, в которых остатки $\hat{e}_i$ регрессионной модели (4) удовлетворяли критерию нормальности Шапиро–Уилка [15]. Данный тест имеет хорошую мощность против большого числа альтернативных гипотез. Так на основе упорядоченных по возрастанию значений остатков $\hat{e}_{(i)}$ производится вычисление характеристики:

$$W = \frac{1}{s^2(N-p)}\left(\sum_{i=1}^{N'} a_{N+1-i}\left(\hat{e}_{(N+1-i)} - \hat{e}_{(i)}\right)\right)^2, \quad N' = \left\lfloor \frac{N}{2} \right\rfloor, \quad (16)$$

где $\lfloor x \rfloor$ – наибольшее целое число, меньшее или равное x. Коэффициенты a_i зависят от объема выборки. Если выполнялось условие $W < W(\alpha)$, где $W(\alpha)$ – критическое значение статистики, то данная выборка не учитывалась. Величины a_i и $W(\alpha)$ берутся из таблиц [15]. Другие способы проверки гипотезы о принадлежности выборки остатков нормальному закону распределения не рассматривались. Кроме причины экономии времени авторы решили избежать таким образом неоднозначных ситуаций, когда разные тесты дают основания прийти к разным выводам.

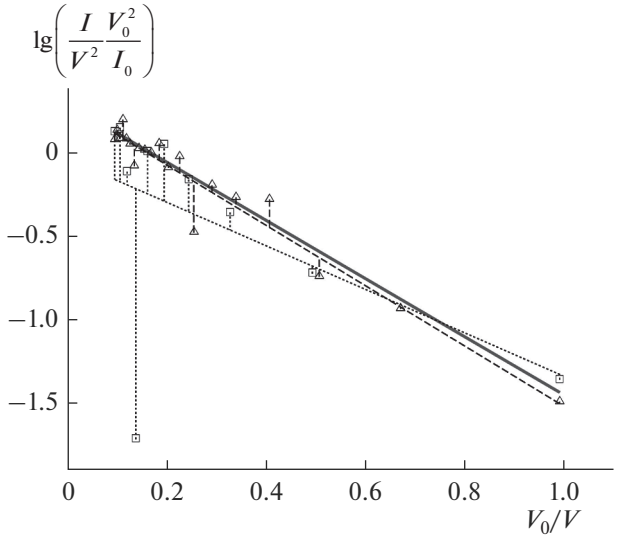


Рис. 1. Примеры ВАХ на сетке fV – (14).

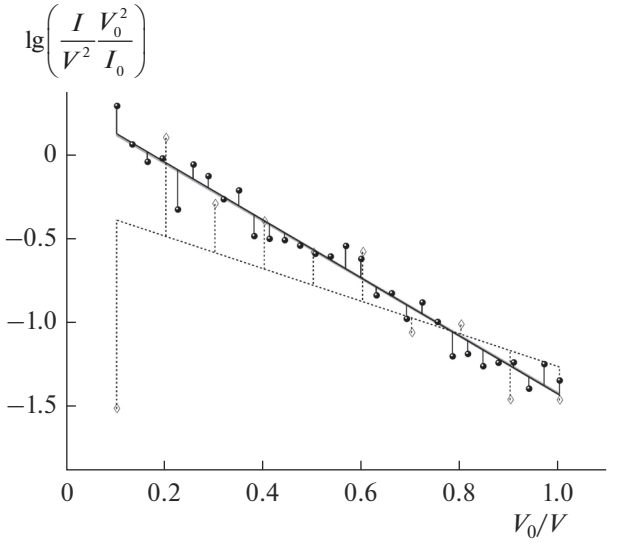


Рис. 2. Примеры ВАХ на сетке bV – (15).

В случае, когда значение уровня шума δ является существенным, а объем анализируемой выборки достаточно мал, может реализоваться ситуация, при которой оценки $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ выходят за пределы области возможных значений Θ. Такое поведение обусловлено наличием так называемых "выбросов" – сильно отклоняющихся от среднего значения величин (рис. 1, 2). При визуальном анализе данных эксперимента ситуация с аномальными наблюдениями сразу же выделяется в отдельное рассмотрение. В ходе же статистического эксперимента из большого количества испытаний такой подход практически исключен. Здесь разумно допускать для формирования общей статистики те данные, регрессионные модели которых прошли проверку на значимость [14]. По этой причине проводилось вычисление статистики:

$$F = \frac{k_2}{k_1}\frac{\sum\limits_{i=1}^{N}\left(\bar{Y} - \hat{Y}_i\right)^2}{\sum\limits_{i=1}^{N}\left(\tilde{Y}_i - \hat{Y}_i\right)^2}, \quad \bar{Y} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\tilde{Y}_i, \qquad (17)$$

которая позднее сравнивалась с критическим значением $F_{1-\alpha}(k_1, k_2)$. В случае $F < F_{1-\alpha}(k_1, k_2)$ данные отбраковывались (отсутствуют основания считать регрессионную модель значимой).

На рис. 1 треугольниками представлены данные $(N = 20)$, которые не прошли W-тест на нормальность величин $\hat{e}_i$. При этом F-тест не поставил под сомнение значимость линеаризованной модели (4). Квадратами на том же рисунке изображены отклики $(N = 10)$, которые не удовлетворили обоим критериям. На рис. 2 ромбами показаны "измерения" $(N = 10)$, которые прошли W-тест, но регрессионная модель не была признана значимой. Наконец, оставшиеся точки (шарики) соответствуют примеру удовлетворительных данных $(N = 30)$, которые были использованы для дальнейшего анализа. При этом везде уровень шума составлял $\delta = 20\%$. Можно заключить, что F-тест позволяет обнаруживать если не все, то некоторые ситуации с аномальными наблюдениями.

РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Компьютерный статистический эксперимент предполагал анализ данных на основе $N_{\text{stat}} = 10^7$ совокупности выборок, остатки которых прошли тест на нормальность в смысле величины (16) и регрессионные модели которых были признаны значимыми в смысле величины (17). Рассматривались три уровня шума δ: 0.05, 0.1 и 0.2. Объемы анализируемых выборок N принимали значения: 10, 20, 30. При моделировании полагалось: $V_0 = 1.0$, $I_0 = 1.0$, $V_{\min} = 1.0$, $V_{\max} = 10.0$ (единицы измерения в нашем случае роли не играют). Значения напряжений V_i вычислялись по формулам (14) и (15). При формировании токового отклика I_i согласно (2) использовались значения $A^* = 2.0$ и $B^* = 4.0$. Реализации нормально распределенных случайных величин ε_i' проводились на основе генератора псевдослучайных величин Mersenne Twister MT19937 [16] с использованием алгоритма, приведенного в [17]. Можно отметить, что поскольку сила тока предполагается положитель-

Таблица 1. Статистические данные для сетки fV – (14)

N	δ	$\langle\hat{\mathbf{q}}\rangle$	$\left[\langle\mathbf{q}^L\rangle,\langle\mathbf{q}^R\rangle\right]$	$\overline{\gamma}_j^{(1)}$	$\overline{\gamma}_j^{(2)}$	$\langle S_{\boldsymbol{\theta}}\rangle$	$W_{\text{rej}},\%$
10	5	$\langle\hat{A}\rangle = 1.998$ $\langle\hat{B}\rangle = 4.000$	$[1.895, 2.107]$ $[3.865, 4.135]$	9.756×10^{-2} 7.958×10^{-4}	10.61 6.733	6.018×10^{-3}	5.065
	10	$\langle\hat{A}\rangle = 1.992$ $\langle\hat{B}\rangle = 4.000$	$[1.792, 2.217]$ $[3.729, 4.271]$	3.932×10^{-1} 1.988×10^{-3}	21.37 13.56	2.443×10^{-2}	5.621
	20	$\langle\hat{A}\rangle = 1.970$ $\langle\hat{B}\rangle = 4.001$	$[1.590, 2.449]$ $[3.447, 4.555]$	1.524 1.693×10^{-2}	44.04 27.84	1.033×10^{-1}	8.214
20	5	$\langle\hat{A}\rangle = 1.998$ $\langle\hat{B}\rangle = 4.000$	$[1.926, 2.072]$ $[3.896, 4.104]$	1.097×10^{-1} 3.326×10^{-4}	7.328 5.201	2.943×10^{-3}	5.753
	10	$\langle\hat{A}\rangle = 1.991$ $\langle\hat{B}\rangle = 4.000$	$[1.850, 2.144]$ $[3.791, 4.209]$	4.326×10^{-1} 3.601×10^{-3}	14.75 10.47	1.192×10^{-2}	7.439
	20	$\langle\hat{A}\rangle = 1.967$ $\langle\hat{B}\rangle = 4.002$	$[1.694, 2.285]$ $[3.576, 4.428]$	1.666 5.169×10^{-2}	30.15 21.37	4.973×10^{-2}	15.02
30	5	$\langle\hat{A}\rangle = 1.998$ $\langle\hat{B}\rangle = 4.000$	$[1.939, 2.059]$ $[3.912, 4.088]$	1.147×10^{-1} 4.154×10^{-4}	6.000 4.419	1.980×10^{-3}	5.365
	10	$\langle\hat{A}\rangle = 1.991$ $\langle\hat{B}\rangle = 4.000$	$[1.874, 2.115]$ $[3.822, 4.178]$	4.544×10^{-1} 2.310×10^{-3}	12.07 8.891	8.020×10^{-3}	7.907
	20	$\langle\hat{A}\rangle = 1.965$ $\langle\hat{B}\rangle = 4.002$	$[1.739, 2.222]$ $[3.640, 4.364]$	1.744 4.401×10^{-2}	24.63 18.13	3.336×10^{-2}	19.82

ной величиной, то моделирование ее флуктуаций требует усечения нормального распределения слева [18]. Альтернативный вариант генерирования шума может быть проведен на основе метода Монте-Карло, как в [19]. Проверка всех гипотез и построение доверительных областей проводились на уровне значимости $\alpha = 0.05$ (с доверительной вероятностью 95%).

Значения точечных и интервальных оценок на основе (7), (8) и (11) для исходных параметров нелинейной модели (2) при равноотстоящих значениях напряжения (сетка fV) приведены в табл. 1. В ней же указаны усредненные значения показателей (10), (12) и (13). Видно, что увеличение количества наблюдений и уменьшение уровня шума позволяет уменьшать доверительные области определения параметров, что полностью согласуется со здравым смыслом. При этом средние значения для точечных оценок оказываются предельно близкими к данным, заложенным в модель сигнала. Это позволяет в дальнейшем рассчитывать на тот факт, что если оценки и получаются смещенными при рассматриваемой модели шума специального вида, то величина этого смещения является сравнительно малой. Последняя колонка табл. 1 отражает процент выборок, которые были отбракованы на основе статистики (16). Здесь можно обратить внимание на тот факт, что характеристика W_{rej} коррелирует с уровнем шума, и чем меньше число наблюдений, тем лояльнее “отношение” критерия к гипотезе о нормальности. При этом процент наблюдений, которые не прошли F-тест, оказался настолько мал (менее десятой процента), что ему было решено не уделять внимания.

В табл. 2 сведены абсолютно те же характеристики статистического эксперимента, но при равноотстоящих значениях фактора X (сетка bV). Выводы относительно динамики их зависимости от числа наблюдений и уровня шума остаются неизменными – как и в предыдущем случае. Это же касается и процента данных, не прошедших тесты на нормальность остатков и значимость линеаризованной регрессионной модели (4). Важно отметить, что на сетке bV (15) точнее в смысле доверительного интервала осуществляется оценка параметра B, отвечающего за наклон ВАХ в

Таблица 2. Статистические данные для сетки bV – (15)

N	δ	$\langle\hat{\mathbf{q}}\rangle$	$\left[\langle\mathbf{q}^L\rangle,\langle\mathbf{q}^R\rangle\right]$	$\overline{\gamma}_j^{(1)}$	$\overline{\gamma}_j^{(2)}$	$\langle S_{\boldsymbol{\theta}}\rangle$	$W_{\text{rej}},\%$
10	5	$\langle\hat{A}\rangle = 1.999$ $\langle\hat{B}\rangle = 4.000$	$[1.852, 2.158]$ $[3.877, 4.123]$	6.502×10^{-2} 7.681×10^{-4}	15.32 6.167	5.514×10^{-3}	4.516
	10	$\langle\hat{A}\rangle = 1.995$ $\langle\hat{B}\rangle = 4.000$	$[1.712, 2.328]$ $[3.752, 4.248]$	2.633×10^{-1} 1.575×10^{-3}	30.95 12.42	2.240×10^{-2}	4.936
	20	$\langle\hat{A}\rangle = 1.979$ $\langle\hat{B}\rangle = 4.000$	$[1.451, 2.721]$ $[3.752, 4.248]$	1.038 1.180×10^{-3}	64.58 25.57	9.557×10^{-2}	6.881
20	5	$\langle\hat{A}\rangle = 1.998$ $\langle\hat{B}\rangle = 4.000$	$[1.897, 2.105]$ $[3.915, 4.085]$	9.321×10^{-2} 6.335×10^{-5}	10.44 4.250	2.405×10^{-3}	5.563
	10	$\langle\hat{A}\rangle = 1.993$ $\langle\hat{B}\rangle = 4.000$	$[1.794, 2.213]$ $[3.829, 4.171]$	3.721×10^{-1} 1.530×10^{-4}	21.04 8.550	9.741×10^{-3}	7.131
	20	$\langle\hat{A}\rangle = 1.971$ $\langle\hat{B}\rangle = 4.000$	$[1.593, 2.442]$ $[3.651, 4.349]$	1.452 7.109×10^{-4}	43.19 17.47	4.075×10^{-2}	14.42
30	5	$\langle\hat{A}\rangle = 1.998$ $\langle\hat{B}\rangle = 4.000$	$[1.915, 2.084]$ $[3.931, 4.069]$	1.031×10^{-1} 2.773×10^{-4}	8.466 3.457	1.549×10^{-3}	5.279
	10	$\langle\hat{A}\rangle = 1.992$ $\langle\hat{B}\rangle = 4.000$	$[1.829, 2.169]$ $[3.861, 4.139]$	4.130×10^{-1} 5.684×10^{-5}	17.05 6.956	6.276×10^{-3}	7.767
	20	$\langle\hat{A}\rangle = 1.968$ $\langle\hat{B}\rangle = 4.000$	$[1.656, 2.340]$ $[3.717, 4.283]$	1.608 5.238×10^{-4}	34.87 14.18	2.612×10^{-2}	19.52

координатах Фаулера–Нордгейма, по которому чаще всего судят о величине работы выхода [4, 5]. Сетка fV (14), напротив, позволяет точнее судить о параметре A. Такой вывод, впрочем, можно было прогнозировать априори. Авторы акцентируют внимание на том, что планированию экспериментов [20] в области ПЭЭ можно уделить и большее внимание, чем это делается в современной литературе.

Совместные доверительные области (9) в поле параметров $\boldsymbol{\theta} = \left(A', B'\right)^T$ представлены на рис. 3. Результаты приведены для количества наблюдений равных 10, 20 и 30 точкам с уровнем шума 20%. Сплошную заливку имеют эллипсы для сетки bV, работа с которой обеспечивает дополнительно меньшую среднюю площадь $\langle S_{\boldsymbol{\theta}}\rangle$.

Из табл. 1 и 2 можно сделать вывод о том, что величины $\overline{\gamma}_j^{(1)}$ также оказались меньшими для сетки наблюдений bV. Поэтому эволюция средних, минимальных и максимальных показателей качества параметрической идентификации сигнала ПЭЭ была построена только для равноотстоящих значений факторов X – рис. 4–6. Впрочем, сетка fV дает схожие иллюстрации поведения $\overline{\gamma}_j^{(1)}$, $\overline{\gamma}_j^{(2)}$,

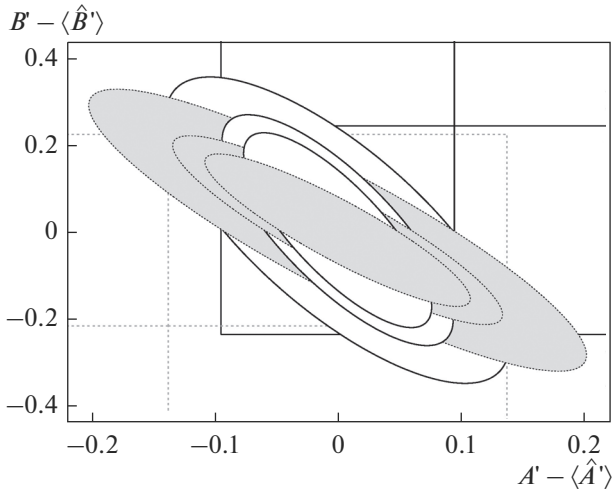


Рис. 3. Совместные доверительные области.

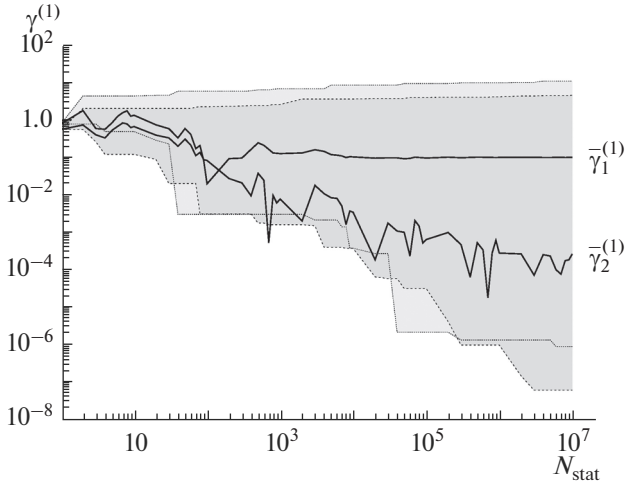


Рис. 4. Эволюция поведения $\overline{\gamma}_j^{(1)}$.

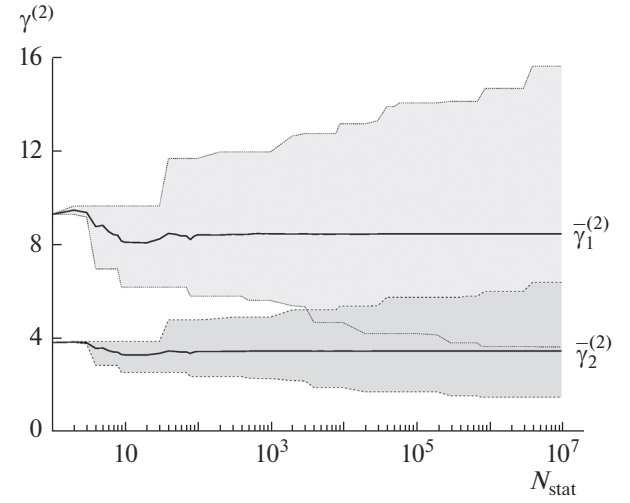


Рис. 5. Эволюция поведения $\overline{\gamma}_j^{(2)}$.

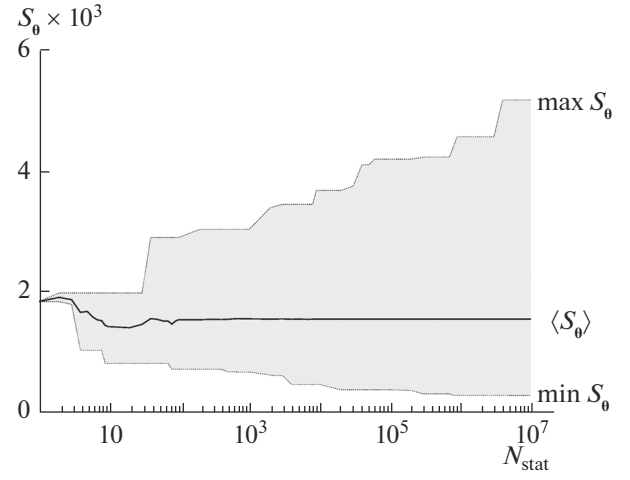


Рис. 6. Эволюция поведения $\langle S_{\theta} \rangle$.

$\langle S_{\theta} \rangle$ и их экстремальных значений в зависимости от количества статистических испытаний N_{stat}.

Рис. 4 демонстрирует не очень удачное поведение характеристики $\overline{\gamma}_j^{(1)}$ в силу особенности ее построения. Можно наблюдать ситуацию, когда текущее значение относительной погрешности усредненного результата оказалось меньше минимальной из не усредненных. Впрочем, данная величина позиционировалась как имеющая смысл только для компьютерного эксперимента, что, возможно, позволяет простить ей такого рода недостатки.

На рис. 5 можно видеть прогресс характеристики $\overline{\gamma}_j^{(2)}$. Здесь усредненное должным образом отношение ширины индивидуального доверительного интервала к точечной оценке параметра ведет себя более предсказуемо. Можно отметить, что при $N_{\text{stat}} \geq 10^2$ значение $\overline{\gamma}_j^{(2)}$ перестает меняться ощутимо.

На рис. 6 представлена зависимость площади совместной доверительной области для параметров $\boldsymbol{\theta} = (A', B')^T$. Выход на стабильное усредненное значение наблюдается при том же объеме статистических испытаний: $N_{\text{stat}} \geq 10^2$. По всей видимости, показатели $\overline{\gamma}_j^{(2)}$ и $\langle S_{\theta} \rangle$ лучше отражают результаты компьютерного эксперимента. Что касается экстремальных значений, то, как видно из представленных данных, для одной случайной выборки данных можно получить как очень хорошие, так и крайне далекие от исходных значений параметров оценки. С ростом N_{stat} вероятность наличия таких выборок, естественно, повышается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проанализирована регрессионная модель с двумя параметрами на основе закона Фаулера–Нордгейма. Для оценки усредненных характеристик доверительных областей при оценке параметров зависимости отклика от напряжения проведен статистический эксперимент. Построены границы индивидуальных доверительных интервалов и их центры, совместные доверительные области и их площади, относительная погрешность определения значений параметров, характеристика качества интервальной оценки. Для значений напряжения были использованы планы двух типов. В качестве погрешности значений силы тока была рассмотрена модель шума специального вида. Для формирования статистик были использованы только те данные, остатки которых прошли тест Шапиро–Уилка на принадлежность нормальному закону распределения, и регрессионные модели для которых можно считать значимыми. Все статистические

заключения проведены на уровне значимости 5% (с доверительной вероятностью 95%). На основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что для представления об усредненных значениях площади доверительной области (10) и качества интервальной оценки (13) вполне достаточно сотни испытаний. Также в рамках модели погрешности специального вида (для "постоянного" значения отношения интенсивностей сигнал/шум) можно ожидать формирования таких наблюдений, которые не будут удовлетворять тесту на нормальность. Процент таких выборок примерно соответствует уровню шума в откликах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Егоров Н.В., Шешин Е.П.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 3. С. 5.
2. *Antonov A.Yu., Denissov V.P.* // Physica Scripta. 1999. V. 59. P. 235.
3. *Шешин Е.П.* Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. Москва: Издательство МФТИ: Физматкнига, 2001. 288 с.
4. *Егоров Н.В., Шешин Е.П.* Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы. Долгопрудный: Издательский Дом "Интеллект", 2011. 704 с.
5. *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Изд. 4-е, перераб. и дополн. Киев: Наукова Думка, 1981. 340 с.
6. *Forbes R.G.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 1999. V. 17. № 2. P. 526.
7. *Giubileo F., Di Bartolomeo A., Iemmo L. et al.* // Nanomaterials. 2017. V. 7. № 9. 275. P. 1.
8. *Rawal I., Kumar L., Tripathi R.K., Panwar O.S.* // ACS Omega. 2017. V. 2. P. 7515.
9. *Ramaneti R., Sankaran K.J., Korneychuk S. et al.* // APL Materials. 2017. V. 5. 066102. P. 1.
10. *Антонов А.Ю., Вараюнь М.И., Егоров Н.В.* // Нано- и микросистемная техника. 2019. Т. 21. № 2. С. 103.
11. *Егоров Н.В., Антонов А.Ю., Вараюнь М.И.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 10. С. 72.
12. *Дрейпер Н., Смит Г.* Прикладной регрессионный анализ. Изд. 2-е, перераб. и дополн. М.: Финансы и статистика, 1986. 366 с.
13. *Демиденко Е.З.* Линейная и нелинейная регрессии. Москва: Финансы и статистика, 1981. 304 с.
14. *Буре В.М., Парилина Е. М., Седаков А.А.* Методы прикладной статистики в R и Excel. Санкт-Петербург: Лань, 2016. 152 с.
15. *Хан Г., Шапиро С.* Статистические модели в инженерных задачах / Хан Г., Шапиро С. Москва: Мир, 1969. 395 с.
16. *Matsumoto M., Nishimura T.* // ACM T. Model. Comp. S. 1998. V. 8. № 1. P. 3.
17. *Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P.* Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing. 3rd ed. Cambridge University Press, 2007. 1256 p.
18. *Вадзинский Р.Н.* Справочник по вероятностным распределениям. Санкт-Петербург: Наука, 2001. 295 с.
19. *Antonov A.Y., Rusina Y.I., Varayun' M.I.* // 14th International Baltic Conference on Atomic Layer Deposition (BALD). St. Petersburg, 2016. P. 38.
20. *Ермаков С.М., Жиглявский А.А.* Математическая теория оптимального эксперимента. Москва: Наука, 1987. 320 с.

The Analysis of Confidence Regions for Regression Model Parameters Based on the Fowler–Nordheim Law

N. V. Egorov[1, *], A. Yu. Antonov[1], M. I. Varayun'[1]

[1]St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

**e-mail: robby7@mail.ru*

The two-parameter regression model based on the Fowler–Nordheim formula, which is classical for the field electron emission, is considered in the paper. Optimal values of parameters are determined by the least squares method. As part of the statistical experiment, characteristics of confidence regions are evaluated. The attention is paid to the accuracy of parameter estimates, boundaries of individual confidence intervals, joint confidence ellipses. For voltage values, two types of the experiment design are used. The errors in current measurements are generated using a noise model of a special type. During the computer experiment, the data is subjected to the Shapiro–Wilk test, which checks the normality of their distribution, and the regression model is tested for significance. The percentage of samples that may not meet the specified criteria is revealed.

Keywords: field electron emission, current–voltage characteristic, regression model, least-squares method, confidence regions.

УДК 537.534.9

ОТРАЖЕНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА И АТОМОВ ГЕЛИЯ ОТ ПОВЕРХНОСТИ ПЕРВОЙ СТЕНКИ ТОКАМАКА ИТЭР

© 2020 г. Д. С. Мелузова[a], *, П. Ю. Бабенко[a], А. П. Шергин[a], А. Н. Зиновьев[a]

[a]*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021 Россия*

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

Поступила в редакцию 25.11.2019 г.
После доработки 20.01.2020 г.
Принята к публикации 25.01.2020 г.

Рассчитаны коэффициенты отражения при рассеянии изотопов водорода и атомов гелия на поверхности мишеней из аморфных бериллия, углерода и вольфрама, представляющих интерес для физики термоядерной плазмы. Результаты расчетов находятся в согласии с имеющимися экспериментальными данными. Анализируется изотопный эффект в отражении частиц от стенки. Для отражения атомов гелия наблюдается подобие кривых в зависимости коэффициента отражения от параметра Линдхарда.

Ключевые слова: коэффициенты отражения, изотопы водорода, гелий, бериллий, углерод, вольфрам, ИТЭР.

DOI: 10.31857/S1028096020070146

ВВЕДЕНИЕ

На токамаке ИТЭР планируется работа с дейтериево-тритиевой плазмой. Как известно, в качестве материала дивертора в токамаке-реакторе ИТЭР выбран вольфрам. Углерод и бериллий считаются перспективными материалами для первой стенки реактора. Для исследования был выбран диапазон энергий падающих частиц (водорода, дейтерия, трития и гелия) от 100 эВ до 10 кэВ – типичных энергий частиц, отражающихся от стенки. Для выяснения роли изотопного эффекта были рассчитаны коэффициенты отражения атомов водорода, дейтерия и трития, рассеянных на Be, C и W. Атомы гелия являются продуктами термоядерной реакции, поэтому были рассчитаны коэффициенты рассеяния атомов гелия на тех же мишенях.

Экспериментальные данные по коэффициентам отражения для Be отсутствуют, а для C и W крайне ограничены [1, 2]. Компьютерное моделирование широко используется для изучения рассеяния атомных частиц на поверхности материалов [3]. Часто используемый код SRIM [4] основан на приближении парных столкновений (в дальнейшем именуемом BCA – Binary Collision Approximation), которое было предложено в работе [5]. В BCA рассматривается рассеяние падающей частицы от ближайшего атома мишени, и траектория частицы аппроксимируется ее асимптотами при сближении и разлете частиц. Критерии применимости приближения BCA подробно рассмотрены в монографии [3]. В наших работах [6, 7] метод BCA использовался для расчета коэффициентов отражения и угловых распределений атомов дейтерия, рассеянных на различных гранях кристаллического вольфрама, с использованием потенциала отталкивания. Из других работ следует отметить расчеты коэффициентов отражения с использованием методов молекулярной динамики [8, 9] и работу [10], где исследовалось влияние формы поверхности на коэффициенты отражения. Имеется также большое количество статей, посвященных распылению материалов, образованию дефектов при бомбардировке изотопами водорода (например, [11]).

Наличие ямы в потенциале вызывает притяжение частиц на больших межъядерных расстояниях и влияет на коэффициенты отражения. Предварительные результаты наших расчетов для рассеяния атомов D на Be, C и W были опубликованы в работе [12]. В задачу настоящей работы входило изучить различие в отражении для изотопов водорода, а также получить данные для атомов He.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Нами использовались два метода расчета: расчет в приближении BCA и более точный метод, основанный на расчете траекторий частиц [13]. Этот метод свободен от упрощающих приближений, используемых в BCA, и позволяет учитывать

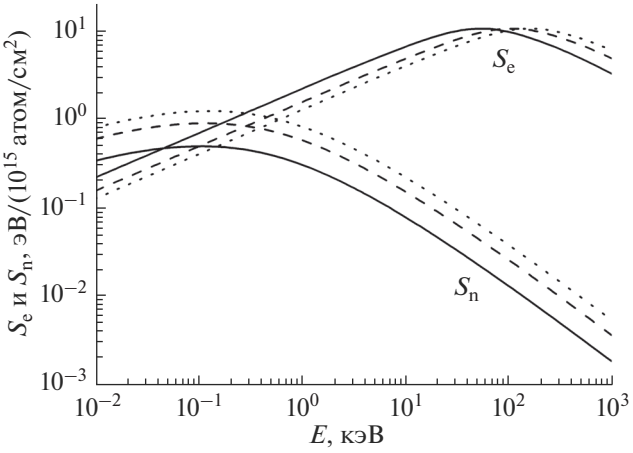


Рис. 1. Ядерные (S_n) и электронные (S_e) тормозные потери для различных изотопов водорода в Be в зависимости от энергии соударения. Сплошная линия – H, штриховая линия – D, пунктирная линия – T.

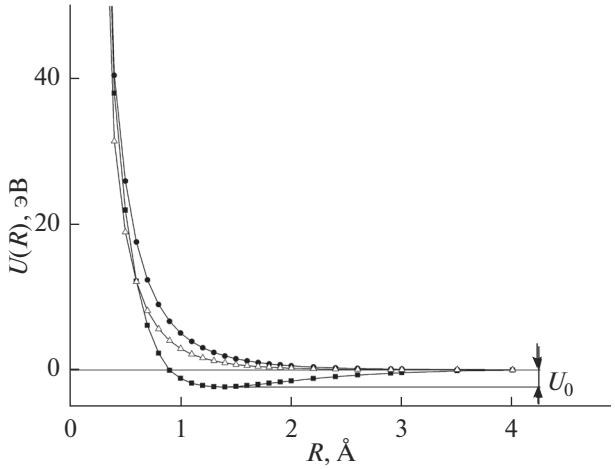


Рис. 2. Сравнение потенциала для случая D–Be, рассчитанного методом DFT [12] – квадраты, с потенциалом ZBL [16] – треугольники и Зиновьева [17] – кружки. Метод DFT предсказывает наличие притягивающей ямы в потенциале. U_0 – глубина ямы.

одновременное взаимодействие падающей частицы с множеством атомов мишени. Расчеты с использованием данного метода более трудоемки. Детали используемых методик описаны в работе [14].

В расчетах учитывались тепловые колебания атомов решетки. Поскольку скорости налетающих частиц значительно больше тепловых скоростей движения атомов мишени, распределение атомов мишени по трем направлениям считалось случайным и описывалось гауссовским распределением с величинами колебаний 0.05 Å для W, 0.07 Å для C и 0.09 Å для Be. Для аморфных мишеней учитывалась корреляция в расположении ближайших соседних атомов.

Использовались значения электронных тормозных потерь, приведенные в базе данных NDS [15].

На рис. 1 приведены значения ядерных S_n и электронных S_e тормозных потерь для различных изотопов водорода в Be (H, D, T). Для изотопов водорода $S_n(M_1) = S_n(H) \times M_1$, где M_1 – атомная масса изотопа водорода. Электронные тормозные способности S_e для случаев H, D, T зависят только от скорости соударения. Как видно из рис. 1, при энергиях меньших 1 кэВ существенно учитывать ядерные и электронные тормозные способности. При больших энергиях электронные тормозные способности доминируют. При малых энергиях суммарные тормозные способности больше для более тяжелого изотопа. При больших энергиях вследствие большей скорости соударения тормозные способности максимальны для водорода.

ПОТЕНЦИАЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Расчеты потенциала для систем H–Be, C, W, выполненные методом DFT [12], показали наличие ямы в потенциале, что приводит к притяжению частиц на больших межъядерных расстояниях (рис. 2). На этом рисунке также представлены данные для потенциалов ZBL [16] и Зиновьева [17]. Наличие ямы в потенциале может влиять на сечения рассеяния и коэффициенты отражения.

Глубина потенциальной ямы связана с энергией диссоциации соответствующей молекулы. Значения энергий диссоциации для молекул C–H и Be–H составляют $U_0 = 3.50 \pm 0.03$ эВ и $U_0 = 2.34 \pm \pm 0.022$ эВ соответственно [18]. В работе [19] представлены межъядерные расстояния для двухатомных молекул. Для системы H–C это расстояние составляет 1.1198 Å, а для системы H–Be 1.3431 Å. Рассчитанные методом DFT позиции минимумов в зависимости потенциала от межъядерного расстояния хорошо согласуются с этими данными. Точность расчета U_0 с использованием метода DFT оценивается примерно в 1 эВ. Поэтому для притягивающей части потенциала мы нормализовали результаты, полученные методом DFT, к экспериментальным значениям U_0.

Мы не нашли экспериментальных данных по энергии диссоциации для случая D–W в литературе. Результаты, полученные методом DFT (4.6 эВ), хорошо согласуются со значением $U_0 = 4.55$ эВ, рассчитанным в [20].

Теоретические формулы для межатомных потенциалов не зависят от масс сталкивающихся частиц. Влияние массы изотопа проявляется только в изменении приведенной массы электрона. Это приводит к относительному увеличению

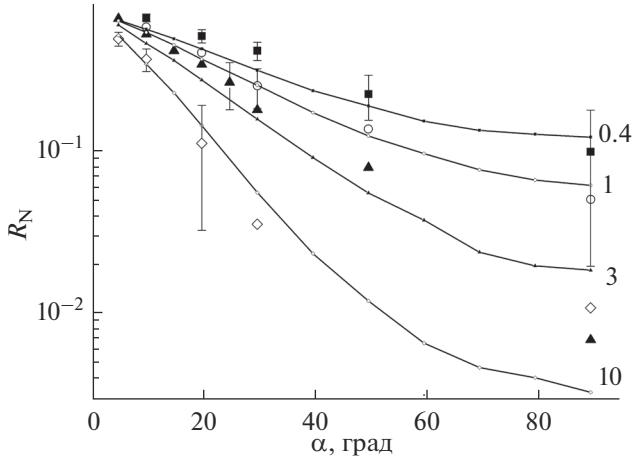


Рис. 3. Сравнение рассчитанных коэффициентов отражения для атомов D, рассеянных от аморфного углерода с экспериментальными данными [2].
Кривые – наш расчет. Цифры около расчетных кривых – энергия бомбардирующих частиц в кэВ. Экспериментальные данные обозначены точками: квадраты – 0.4; кружки – 1; треугольники – 3; ромбы – 10 кэВ.

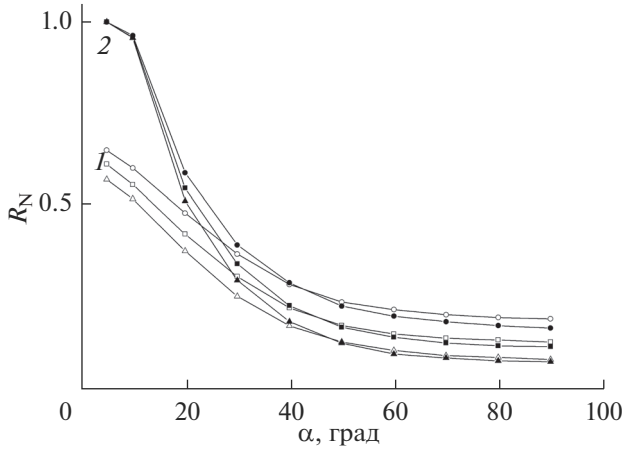


Рис. 4. Зависимость коэффициентов отражения различных изотопов водорода от Be с энергией 100 эВ от угла скольжения при использовании потенциалов DFT (с ямой) – *1* и ZBL (яма отсутствует) – *2*. Обозначения изотопов водорода: водород – кружки; дейтерий – квадраты; тритий – треугольники.

потенциала на величину m_e/M_1, где m_e и M_1 – массы электрона и изотопа соответственно. Поэтому мы ожидаем, что относительная разница в потенциале составит около 0.05%. Отметим, что относительная разница между потенциалом ионизации водорода и дейтерия составляет менее 0.03%. Согласно [18], глубины потенциальной ямы U_0 для систем C–H и C–D практически совпадают (3.50 и 3.54 эВ). Положение минимумов для этих систем составляет 1.1198 и 1.119 Å [19]. Для H–Be и D–Be минимумы расположены при 1.3431 и 1.3427 Å соответственно. Это позволяет использовать для описания рассеяния для случаев D–Be, D–C, D–W полученные методом DFT потенциалы для систем H–Be, H–C, H–W. Рекомендуемые значения потенциалов представлены в нашей работе [12].

ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЯМЫ НА КОЭФФИЦИЕНТЫ ОТРАЖЕНИЯ

В работе [12] отмечалось различие в коэффициентах отражения при учете наличия потенциальной ямы для кристаллических мишеней. На рис. 3 представлена зависимость коэффициента отражения при рассеянии изотопов водорода на аморфном бериллии. При использовании DFT-потенциала имеется потенциальная яма глубиной 2.34 эВ (рис. 1). Для потенциала ZBL яма отсутствует. Как видно из рис. 3, наличие потенциальной ямы существенно сказывается на величинах коэффициентов отражения для углов скольжения: $\alpha < 20°$ при энергиях соударения 100–500 эВ. При энергиях свыше 2 кэВ это различие незначительно.

Для случая D–C существуют экспериментальные данные о коэффициентах отражения, измеренные с применением методики ядерных реакций [2]. Как видно из рис. 4, существует хорошее согласие между экспериментом и нашими расчетами, полученными с использованием DFT потенциала с потенциальной ямой.

Опираясь на этот факт, мы рассчитали коэффициенты отражения для бомбардирующих частиц H, D, T, He и мишеней Be, C, W. Как показано на рис. 4, результаты расчета коэффициентов отражения зависят от используемого потенциала взаимодействия частиц. Расчеты с применением DFT-потенциала с потенциальной ямой ранее не проводились. Сопоставление возможно при энергиях соударения более 1 кэВ, когда результаты слабо зависят от используемого потенциала. Наши результаты удовлетворительно согласуются с независимыми расчетами [8–10].

ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА НА КОЭФФИЦИЕНТЫ РАССЕЯНИЯ

На рис. 5 приведены значения коэффициентов отражения в зависимости от энергии падающей частицы при углах скольжения $\alpha = 5°$, 30° и 90° для систем H, D, T–Be, C, W. Данные для различных изотопов близки, потому что для описания рассеяния используется один и тот же потенциал. Сечения рассеяния для малых углов в этих случаях зависят только от энергии частиц. Разница возникает из-за различия в тормозных способностях при рассматриваемых энергиях. При больших углах рассеяния, существенных в нашем случае, сечения рассеяния зависят от приведенной массы.

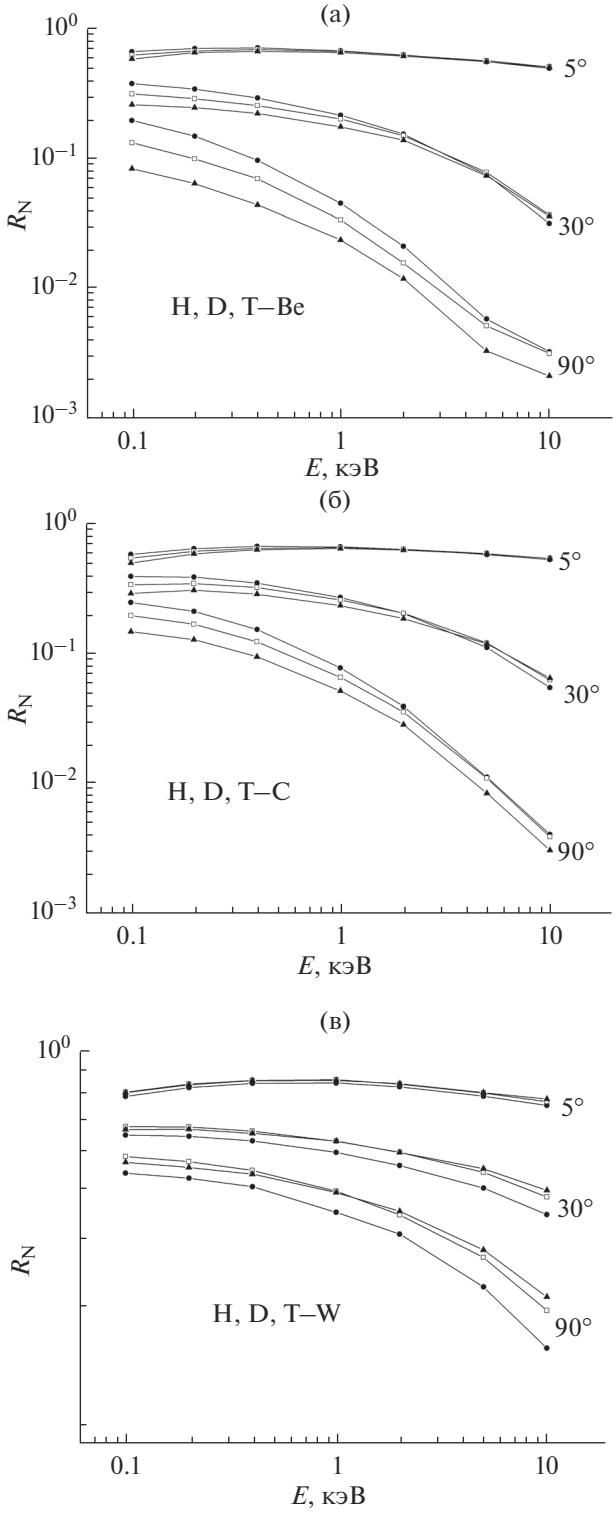


Рис. 5. Коэффициенты отражения изотопов водорода в зависимости от энергии падающей частицы при углах скольжения $\alpha = 5°$, 30° и 90°: а – H, D, T–Be, б – H, D, T–C, в – H, D, T–W. Обозначения изотопов водорода: водород – кружки, дейтерий – квадраты, тритий – треугольники.

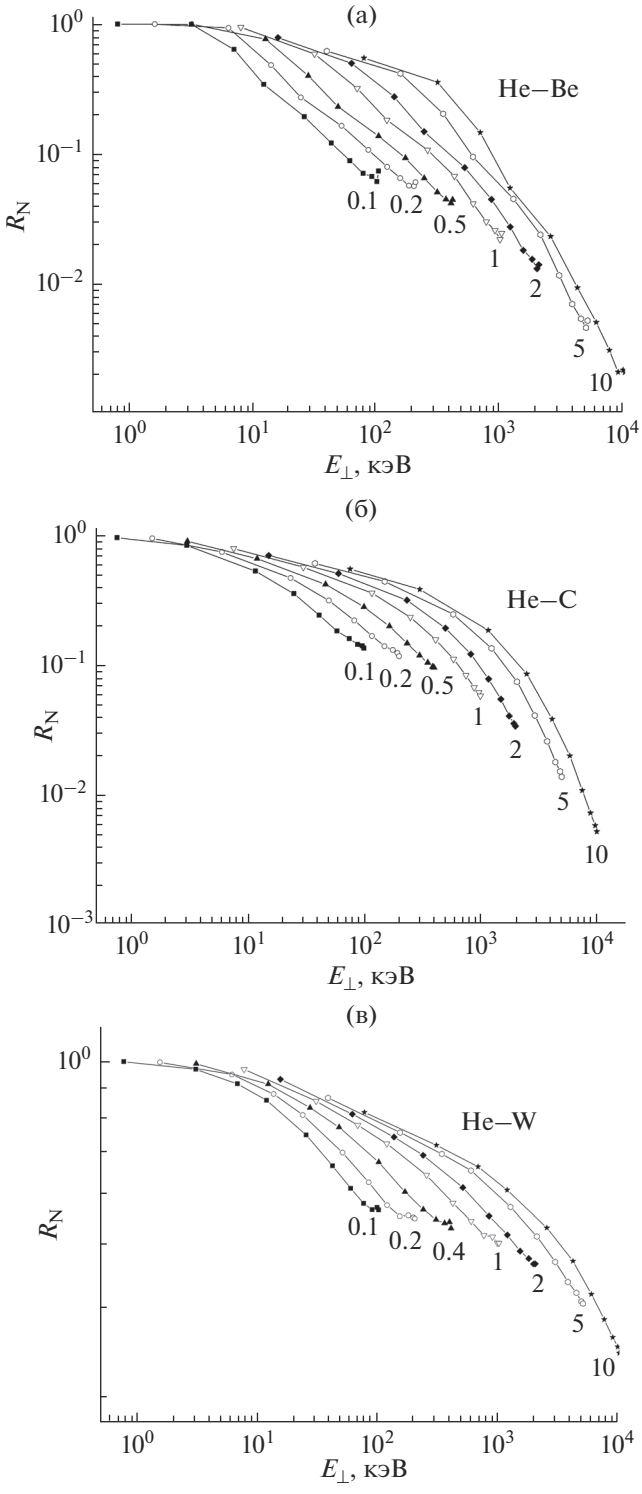


Рис. 6. Коэффициенты отражения для атомов He в зависимости от параметра E: $E_\perp = E\sin^2\alpha$. Числа на кривых являются энергиями падающих частиц: а – He–Be; б – He–C; в – He–W.

Различие в приведенных массах для различных изотопов, больше для легкой мишени. Как видно из рис. 5, различие в коэффициентах отражения для различных изотопов также больше для наиболее легкой мишени из Be и уменьшается с ростом атомного номера мишени.

КОЭФФИЦИЕНТЫ ОТРАЖЕНИЯ АТОМОВ ГЕЛИЯ

В случае He притягивающая яма в DFT-потенциале составляет менее 0.02 эВ и не должна существенно сказываться на коэффициентах отражения. В работе [7] нами было показано, что при рассеянии на кристаллической мишени удобно использовать параметр $E_\perp = E\sin^2\alpha$, предложенный Линдхардом [21]. Для кристаллической мишени при углах рассеяния менее 20° наблюдалась универсальная зависимость [7]. На рис. 6 представлены результаты наших расчетов коэффициентов отражения для аморфных мишеней (систем He–Be, C, W) в зависимости от параметра $E_\perp$. Для значений $E_\perp < 10$ эВ наблюдается универсальная зависимость и для аморфных мишеней. Для больших значений $E_\perp$ наблюдается подобие кривых.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассчитаны коэффициенты отражения, важные для описания взаимодействия частиц плазмы в ИТЭР с материалами первой стенки. Получены данные для H, D, T, He для мишеней из Be, C, W в широком диапазоне энергий 100–10000 эВ. Результаты расчетов находятся в согласии с имеющимися экспериментальными данными.

Показано, что использование полученного методом DFT потенциала с притягивающей ямой существенно влияет на величины коэффициентов отражения в диапазоне энергий 100–1000 эВ при малых углах рассеяния.

При больших углах наблюдается проявление изотопного эффекта в рассеянии различных изотопов водорода, при этом величина эффекта связана с различием в приведенных массах сталкивающихся частиц, а также различием в величинах тормозных потерь для различных изотопов. Изотопный эффект практически отсутствует при малых углах рассеяния.

При рассеянии атомов гелия наблюдается подобие кривых для зависимости коэффициента отражения от параметра Линдхарда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bandurko V.V., Koborov N.N., Kurnaev V.A. et al.* // J. Nucl. Mater. 1990. V. 176–177. P. 630. https://doi.org/10.1016/0022-3115(90)90118-7
2. *Chen C.K., Scherzer B.M.U., Eckstein W.* // Appl. Phys. A 1984. V. 33. Iss. 4. P. 265. https://doi.org/10.1007/BF00614669
3. *Eckstein W.* Computer Simulation of Ion-Solid Interactions. Berlin: Springer, 1991. 296 p. https://doi.org/10.1007/978-3-642-73513-4
4. *Ziegler J.F., Biersack J.P.* SRIM – http://www.srim.org.
5. *Robinson M.T., Torrens I.M.* // Phys. Rev. B. 1974 V. 9. Iss. 12. P. 5008. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.9.5008
6. *Babenko P.Yu., Deviatkov A.M., Meluzova D.S., Shergin A.P., Zinoviev A.N.* // NIMB 2017. V. 406. P. 538. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.12.043
7. *Бабенко П.Ю., Зиновьев А.Н., Мелузова Д.С., Шергин А.П.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 6. С. 7. https://doi.org/10.7868/S0207352818060021
8. *Lasa A., Björkas C., Vörtler K., Nordlund K.* // J. Nucl. Mater. 2012. V. 429. P. 284. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.06.012
9. *Maya P.N.* // J. Nucl. Mater. 2016. V. 480. P. 411. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.08.007
10. *Когут Д.К., Трифонов Н.Н., Курнаев В.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 7. С. 1024.
11. *Skinner C.H., Haasz A.A., Alimov V.Kh., Bekris N., Causey R.A., Clark R.E.H, Coad J.P., Davis J.W., Doerner R.P., Mayer M., Pisarev A., Roth J., Tanabe T.* // Fusion Sci. and Techn. 2008. V. 54. P. 891. https://doi.org/10.13182/FST54-891
12. *Meluzova D.S., Babenko P.Yu., Shergin A.P., Nordlund K., Zinoviev A.N.* // NIMB. 2019. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.03.037
13. *Babenko P.Yu., Meluzova D.S., Shergin A.P., Zinoviev A.N.* // NIMB. 2017. V. 406. P. 460. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.12.040
14. *Мелузова Д.С., Бабенко П.Ю., Шергин А.П., Зиновьев А.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 4. С. 74. https://doi.org/10.1134/S0207352819040127
15. *Paul H.* Nuclear Data Section of the IAEA – https://www-nds.iaea.org/stopping/
16. *Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U.* The Stopping and Range of Ions in Solids. The Stopping and Range of Ions in Matter. V. 1. New York: Pergamon, 1985. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8103-1_3
17. *Zinoviev A.N.* // NIMB. 2011. V. 269. Iss. 9. P. 829. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.11.074
18. *Darwent B.* Bond Dissociation Energies in Simple Molecules. NSRDS-NBS. 31. 1970.
19. *Nikolsky B.P.* Handbook of Chemist. V. 1. Leningrad: Chemistry Publ. House, 1966.
20. *Anders L.W., Hansen R.S., Bartell L.S.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. Iss. 10. P. 5277. https://doi.org/10.1063/1.1679870
21. *Линдхард Й.* // УФН. 1969. Т. 99. Вып. 2. С. 249. https://doi.org/10.3367/UFNr.0099.196910c.0249

Reflection of Hydrogen Isotopes and Helium Atoms from the Surface of the Tokamak ITER First Wall

D. S. Meluzova[1, *], P. Yu. Babenko[1], A. P. Shergin[1], A. N. Zinoviev[1]

[1]Ioffe Institute, Politekhnicheskaya st., 26, St. Petersburg, 194021 Russia

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

The reflection coefficients are calculated for the scattering of hydrogen isotopes and helium atoms on the surface of amorphous beryllium, carbon, and tungsten targets of interest to the physics of thermonuclear plasma. The results demonstrate good agreement with the available experimental data. The isotope effect in the reflection of particles from the wall is analyzed. For the reflection of He atoms, a similarity of the curves is observed in the dependence of the reflection coefficient on the Lindhard parameter.

Keywords: reflection coefficients, hydrogen isotopes, helium, beryllium, carbon, tungsten, ITER.

УДК 537.534

ЭВОЛЮЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ И УГЛОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ЭМИТИРОВАННЫХ АТОМОВ С ИЗМЕНЕНИЕМ АТОМНОГО НОМЕРА ВЕЩЕСТВА МИШЕНИ

© 2020 г. В. Н. Самойлов[a], *, А. И. Мусин[b]

[a] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, 119991 Россия*

[b] *Московский государственный областной университет, физико-математический факультет, Москва, 105005 Россия*

**e-mail: samoilov@polly.phys.msu.ru*

Поступила в редакцию 16.11.2019 г.
После доработки 30.12.2019 г.
Принята к публикации 21.01.2020 г.

С помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики исследована эмиссия атомов с грани (001) ряда реальных и модельных монокристаллов. Изучена эволюция распределений распыленных с поверхности атомов по энергии с разрешением по полярному и азимутальному углам при изменении атомного номера вещества мишени. При низких энергиях максимум перефокусированных распыленных атомов является более чувствительным к изменению атомного номера вещества мишени, чем максимум фокусированных атомов. Также изучена эволюция полярных угловых распределений распыленных с поверхности атомов с разрешением по энергии и азимутальному углу при изменении атомного номера вещества мишени. Максимумы фокусированных и перефокусированных распыленных атомов являются очень чувствительными к изменению атомного номера вещества мишени. Наблюдаемые сдвиги максимумов связаны с усилением эффекта блокировки с увеличением атомного номера вещества мишени.

Ключевые слова: распыление монокристаллов, эмиссия атомов с поверхности, распределение распыленных атомов по энергии, полярное угловое распределение, фокусированные атомы, перефокусированные атомы, метод молекулярной динамики.

DOI: 10.31857/S1028096020070158

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы интерес к эффектам, протекающим при ионной бомбардировке поверхности мишеней, в том числе, к распылению твердых тел ионной бомбардировкой значительно возрос. Это связано с большим числом приложений, в которых распыление при ионной бомбардировке играет заметную роль [1]. Отметим роль процесса распыления в современных методах анализа структуры и элементного состава поверхности: вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и масс-спектрометрии вторичных нейтральных частиц (ВНМС), роль процессов, протекающих при ионной бомбардировке, в разрушении первой стенки реакторов. Также этот интерес обусловлен развитием теоретических моделей и, особенно компьютерного моделирования, которые с успехом описывают наблюдающиеся экспериментально особенности и предсказывают новые закономерности процесса распыления.

Прогресс в исследовании процесса распыления тесно связан с развитием как экспериментальных, так и теоретических работ. При этом роль компьютерного моделирования в выяснении механизмов, определяющих особенности, наблюдаемые в экспериментах по ионной бомбардировке поверхности твердых тел, оказывается весьма значительной. Можно отметить недавние успешные исследования сегрегации [2–6], молекулярно-динамические расчеты распыления монокристаллов и поликристаллов разной структуры и состава [7–9], молекулярно-динамические расчеты взаимодействия кластерных ионов с поверхностью и распыления ионами кластеров [10–12], аналитические и компьютерные расчеты самораспыления [13, 14], аналитические расчеты и моделирование распыления двухкомпонентных мишеней [15–21].

Тем не менее, именно в распылении монокристаллов обнаруживаются особенности, не усредненные по углам вылета, как это случается при

исследовании распыления поликристаллов. Картина явления с учетом кристаллической структуры и упорядоченности поверхностного атомного слоя монокристалла на стадии эмиссии атомов с поверхности оказывается наиболее сложной. Поэтому анализ механизмов распыления поверхности монокристаллов представляется наиболее актуальным. Одними из основных вопросов остаются механизмы формирования анизотропии двумерного углового распределения атомов, распыленных с поверхности низкоиндексных граней монокристаллов под действием ионной бомбардировки, в том числе, с разрешением по энергии, и механизмы формирования особенностей распределения распыленных атомов по энергии с разрешением по полярному и азимутальному углам вылета.

К настоящему времени опубликовано большое число исследований анизотропии двумерного углового распределения атомов, распыленных с поверхности низкоиндексных граней монокристалла под действием ионной бомбардировки, являющейся одним из сложных эффектов, отражающих анизотропию структуры поверхности кристаллов. Картина углового распределения распыленных атомов чувствительна к типу облучаемой ионами грани кристалла [22–24]. Очень важным в теории распыления является вопрос, какой механизм является ответственным за формирование особенностей двумерного углового распределения атомов, распыленных с поверхности монокристалла, с разрешением по энергии. В [25–31] представлено обсуждение механизмов фокусировки атомов, распыленных с поверхности низкоиндексных граней монокристалла, по полярному и азимутальному углам, в том числе, с разрешением по энергии.

Для описания формирования особенностей полярного углового распределения распыленных атомов с разрешением по энергии в [26, 32] была предложена классификация распыленных атомов с разделением на сильно блокированные по полярному углу и остальные распыленные атомы. Сильно блокированные распыленные атомы составляют группу распыленных атомов, для которых отклонение по полярному углу в сторону нормали к поверхности вследствие их рассеяния на атомах поверхности велико. Оно больше отклонения в сторону от нормали к поверхности, которое происходит вследствие преломления траектории распыленного атома на плоском потенциальном барьере.

Отметим также ряд важных для настоящей работы результатов исследований. В работе [33] было обнаружено, что при малых энергиях ионов, бомбардирующих поверхность грани (001) Ni, распределение распыленных атомов по полярному углу в каскаде столкновений, пересекающем поверхность, не имеет максимумов вблизи плотноупакованных направлений ⟨011⟩. При этом в угловом распределении распыленных атомов наблюдались максимумы эмиссии, которые по своей угловой ширине и направлениям формирования соответствовали наблюдаемым пятнам Венера. В [34] было показано, что блокировка траекторий эмитируемых атомов в сторону меньших полярных углов и по азимутальному углу является одним из основных механизмов формирования наблюдаемых пятен Венера.

В расчетах эмиссии атомов с поверхности граней (001) Ni и (111) Ni, в частности, с разрешением по энергии, наблюдались максимумы в двумерном угловом распределении распыленных атомов, которые по своей угловой ширине и направлениям формирования соответствовали экспериментально наблюдаемым максимумам эмиссии – пятнам Венера [26]. Таким образом, формирование экспериментально наблюдаемых пятен Венера в двумерном угловом распределении атомов, распыленных с поверхности монокристалла, оказалось возможным объяснить действием только поверхностного механизма фокусировки. На стадии эмиссии происходит такое значительное перераспределение вылетающих атомов по углам и энергии, что стадия эмиссии играет важную роль в формировании углового и энергетического распределений распыленных атомов.

Для описания формирования особенностей распределения распыленных атомов по полярному и азимутальному углам с разрешением по энергии в [29–31] предложена классификация распыленных атомов с разделением на “собственные” по азимутальному углу и “несобственные” атомы: фокусированные и перефокусированные. При эмиссии атомов с поверхности грани (001) монокристалла с ГЦК-структурой решетки для несимметричных относительно направления ⟨010⟩ интервалов азимутального угла φ формирование сигнала распыленных атомов происходит за счет “собственных” атомов, начальный угол вылета которых φ_0 принадлежит интервалу углов φ, и фокусировки “несобственных” атомов. “Несобственные” атомы, в свою очередь, состоят из фокусированных атомов, рассеянных на ближайшем атоме линзы из двух ближайших к эмитируемому атому атомов поверхности, и перефокусированных атомов, рассеянных на дальнем атоме линзы (рис. 1). Для фокусированных атомов угол φ и угол φ_0 лежат по одну сторону от направления ⟨010⟩ на центр линзы из двух ближайших к эмитируемому атому атомов поверхности, для перефокусированных атомов – по разные стороны от этого направления. Таким образом, фокусировка атомов идет к центру линзы из двух атомов, а перефокусировка – через центр

линзы из двух атомов поверхности. Эффект перефокусировки был обнаружен в [25, 33] и исследован в ряде работ, например, в [29–31].

Увеличение атомного номера Z вещества мишени приводит к увеличению жесткости потенциала взаимодействия двух атомов и (вследствие этого) к большему отклонению эмитируемых атомов в сторону нормали к поверхности в процессе вылета. Изменения в особенностях эмиссии атомов при переходе от вылета атомов с поверхности грани (001) Ni к вылету с поверхности грани (001) Au исследовались в [28, 29].

В настоящей работе ставилась задача изучить вклад фокусированных и перефокусированных атомов в формирование распределений распыленных атомов по углам и энергии. Целью работы было исследовать изменения распределения распыленных атомов с разрешением по углам и энергии при увеличении атомного номера Z вещества мишени от $Z = 28$ (Ni) до $Z = 79$ (Au).

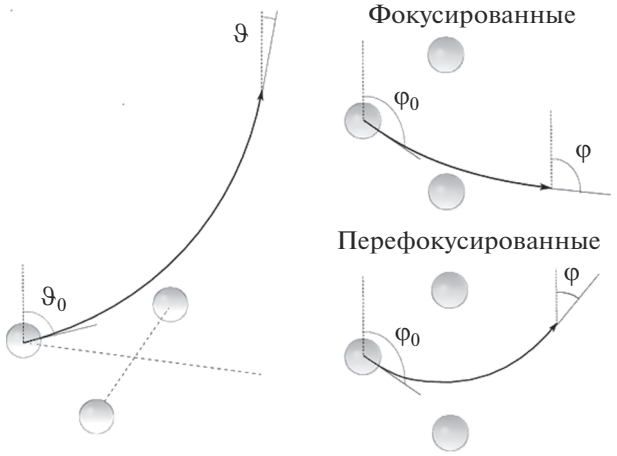


Рис. 1. Рассеяние атома при вылете с поверхности и классификация эмитированных атомов по азимутальному углу φ.

МОДЕЛЬ РАСЧЕТА

Расчеты были проведены для эмиссии атомов с поверхности грани (001) ряда реальных и модельных монокристаллов с атомными номерами от $Z = 28$ (Ni) до $Z = 79$ (Au). Поверхность кристалла моделировалась 20 атомами поверхности, ближайшими к узлу решетки, из которого происходила эмиссия атома (модель 21 атома). Рассеяние атома при вылете с поверхности и классификация эмитированных атомов по азимутальному углу φ представлены на рис. 1. Показана только линза, состоящая из двух атомов, ближайших к вылетающему атому соседей в плоскости поверхности. Подобная модель использовалась в наших работах [20, 30, 31].

Для расчета эмиссии атомов использовался метод молекулярной динамики. Взаимодействие эмитируемого атома с атомами поверхности в модели описывалось потенциалом отталкивания, а на достаточно большом удалении атома от поверхности был введен плоский потенциальный барьер. В качестве потенциала взаимодействия атом–атом был использован потенциал Борна–Майера:

$$U(r) = A\exp(-r/b), \qquad (1)$$

с параметрами $A = 23853.96$ эВ и $b = 0.196$ Å для взаимодействия двух атомов Ni из работы [35]. Энергия связи составляла 4.435 эВ.

Таким образом, реальные силы взаимодействия атомов (отталкивания–притяжения) заменялись силами отталкивания, а притяжение к кристаллу моделировалось плоским потенциальным барьером при большом удалении атома от поверхности. Использование потенциала отталкивания вместо потенциала отталкивания–притяжения дает возможность разделить вклады рассеяния эмитируемого атома на ближайших атомах поверхности и его дальнейшего притяжения к поверхности – преломления на плоском потенциальном барьере – в характеристики распыления.

При переходе к элементам с бóльшим атомным номером Z, например, при переходе от Ni к Au, возрастает константа A в выражении (1) для потенциала взаимодействия атом–атом [35] и увеличивается сечение взаимодействия сталкивающихся атомов. В частности, используя выражения для констант потенциала взаимодействия атом–атом [35], получаем:

$$\frac{A_{\mathrm{Au}}}{A_{\mathrm{Ni}}} = \left(\frac{Z_{\mathrm{Au}}}{Z_{\mathrm{Ni}}}\right)^{5/3}. \qquad (2)$$

Согласно (2) при переходе от Ni к Au константа A возрастает в ≈5.63 раза. Параметры кристаллической решетки не менялись при переходе к расчетам эмиссии атомов с грани (001) монокристаллов с бóльшим атомным номером Z. Это дало возможность исследовать изменения особенностей эмиссии при изменении только одного параметра – атомного номера вещества мишени Z. При переходе к элементам с бóльшим атомным номером Z использовалась одинаковая величина энергии связи атомов на поверхности, равная энергии сублимации для никеля 4.435 эВ. Этим мы исключаем влияние разницы энергий связи атомов для мишеней с бóльшим атомным номером Z на особенности эмиссии атомов с поверхности.

Атом выбивался из узла на поверхности с энергией E_0 под углами ϑ_0 (начальный полярный угол, отсчитывался от нормали к поверхности) и φ_0 (начальный азимутальный угол, $\varphi_0 = 90°$ соответствовал направлению ⟨010⟩ на центр линзы из

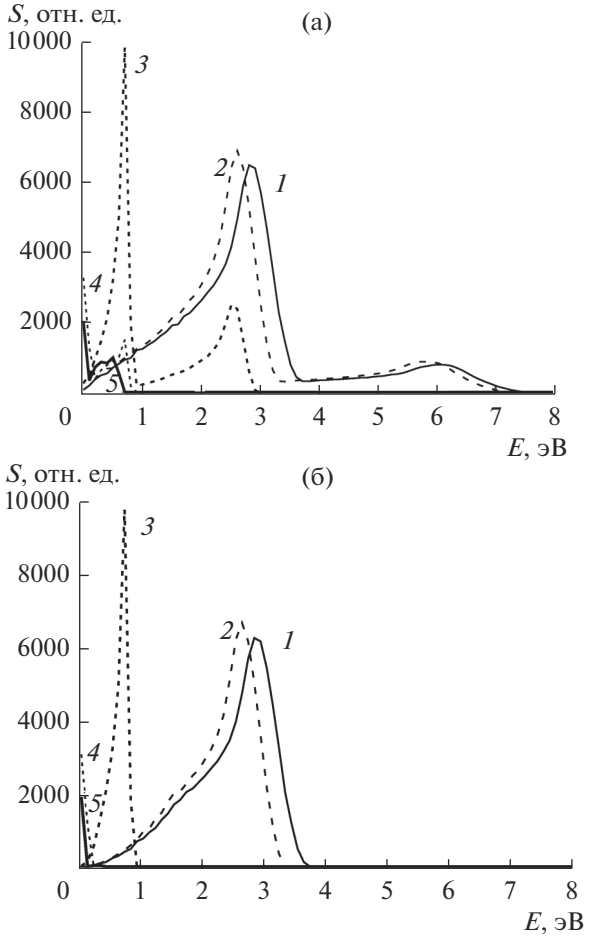


Рис. 2. Распределения всех распыленных атомов (а) и только фокусированных распыленных атомов (б) по энергии E при углах наблюдения φ [76.5°, 79.5°] и ϑ [49.9°, 51.5°] для атомных номеров Z вещества мишени: 28 (*1*), 29 (*2*), 47 (*3*), 74 (*4*), 79 (*5*).

двух ближайших к эмитируемому атому атомов поверхности). Начальная энергия E_0 изменялась от 0.5 до 100 эВ. Шаг по E_0 составлял 0.01 эВ. Шаг по φ_0 был равен 0.5°, шаг по $1 - \cos\vartheta_0$ составлял 1/450. Было использовано начальное распределение эмитируемых атомов по углам и энергии $\cos\vartheta_0 / E_0^2$ [36, 37]. Таким образом, распределение эмитируемых атомов по начальному азимутальному углу φ_0 было изотропным.

Считалось, что распыление происходит только за счет атомов поверхностного слоя. Это допущение вполне оправдано ввиду того, что для мишеней, состоящих из средних по массе и тяжелых атомов, вклад атомов поверхностного слоя в распыление является доминирующим (88.6% для случая ионной бомбардировки Cu [38], 82% для случая ионной бомбардировки Mo [39]). Обсуждение некоторых особенностей и корректности модели, используемой в настоящей работе, приведено также в работе [25].

При выполнении расчетов исследован вопрос, каким образом взаимодействие эмитируемых атомов с атомами поверхности кристалла в процессе вылета влияет на особенности наблюдаемых распределений распыленных атомов по углам и энергии.

Расчеты были выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова [40, 41].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эволюция распределений распыленных атомов по энергии с изменением атомного номера вещества мишени

Изучено изменение распределений распыленных атомов по энергии с одновременным разрешением по полярному ϑ и азимутальному φ углам при изменении атомного номера Z вещества мишени. Для несимметричных относительно направления $\langle 010 \rangle$ интервалов угла φ в распределениях распыленных атомов по энергии различаются максимумы для фокусированных и перефокусированных атомов [30, 31]. При сравнительно низких энергиях (ниже ~8 эВ) в распределении распыленных атомов по энергии при углах наблюдения φ [76.5°, 79.5°] и ϑ [49.9°, 51.5°] для $Z =$ 28 (Ni) наблюдаются максимум фокусированных атомов при энергии ~3 эВ и максимум перефокусированных атомов при энергии ~6 эВ (рис. 2).

При увеличении Z до 29 (Cu) оба максимума смещаются менее чем на 0.5 эВ в сторону меньших энергий. При увеличении Z до 47 (Ag) и далее до 79 (Au) обнаружен сдвиг максимума фокусированных атомов на 2.5 эВ в сторону меньших энергий, в то время как максимум перефокусированных атомов смещается более чем на 5 эВ в ту же сторону. Таким образом, при низких энергиях максимум перефокусированных распыленных атомов является более чувствительным к изменению атомного номера вещества мишени, чем максимум фокусированных атомов.

При сравнительно высоких энергиях (выше ~40 эВ) в распределении фокусированных распыленных атомов по энергии при углах наблюдения φ [76.5°, 79.5°] и ϑ [49.9°, 51.5°] для $Z =$ 28 (Ni) наблюдается максимум при энергии ~64 эВ (рис. 3). Это высокоэнергетический максимум в распределении распыленных атомов по энергии с разрешением по азимутальному и полярному углам. Высокоэнергетический пик сравнительно мал по величине, однако он является достаточно протяженным и выраженным и представляет собой но-

вую важную особенность распыления монокристаллов с угловым разрешением.

Этот максимум был обнаружен и исследован в расчетах распределений распыленных атомов по энергии с угловым разрешением [42]. Было обнаружено, что этот пик практически целиком образован распыленными атомами, сильно блокированными в сторону нормали к поверхности на стадии эмиссии, распыленными под углами $\vartheta < \vartheta_0$ (такой вклад отсутствует в моделях распыления без учета атомной дискретности поверхности на стадии эмиссии). Было показано, что эти атомы эмитировались с поверхности под большими полярными углами ϑ_0 от нормали к поверхности.

Для этого азимутального направления φ [76.5°, 79.5°] наблюдается важная особенность, которая уже наблюдалась в работе [42], состоящая в том, что в некоторых направлениях не распыляются атомы с энергиями между низкоэнергетическим и высокоэнергетическим максимумами распределения распыленных атомов по энергии (рис. 2, 3). Так, для выбранных интервалов азимутального и полярного углов полностью отсутствуют атомы, распыленные с энергиями в диапазоне от 7.5 до 45 эВ, эти энергии были названы “запрещенными”. Атомы в этом диапазоне энергий сильно отклоняются в сторону нормали к поверхности в процессе вылета и наблюдаются при меньших полярных углах ϑ. “Запрещенные” энергии соответствуют области тени, то есть полному отсутствию распыленных атомов при определенных энергии и полярных углах, возникающей вследствие рассеяния эмитируемых атомов на атомах поверхности в сторону нормали к поверхности в процессе вылета.

При увеличении Z до 29 (Cu) высокоэнергетический максимум смещается на ~6 эВ до ~70 эВ, то есть сдвиг максимума происходит в сторону бóльших энергий. Таким образом, при высоких энергиях максимум фокусированных распыленных атомов оказывается чувствительным даже к небольшому изменению атомного номера вещества мишени. Этот сдвиг происходит в другую сторону по отношению к сдвигу низкоэнергетического максимума. В настоящей работе было показано, что сдвиг высокоэнергетического максимума в сторону бóльших энергий с увеличением атомного номера вещества мишени Z определяется рассеянием эмитированного атома на ближайших атомах поверхности и связан с увеличением угловых размеров тени за рассеивающими атомами поверхности с увеличением атомного номера вещества мишени.

При дальнейшем увеличении Z до 47 (Ag) и далее до 79 (Au) оказалось, что в этих интервалах азимутального и полярного углов наблюдения высокоэнергетического максимума распыленных атомов не наблюдается. Это связано с сильной блокировкой распыленных атомов в сторону нормали к поверхности, в связи с этим сигнал распыленных атомов при этих углах наблюдения и энергиях становится равным нулю.

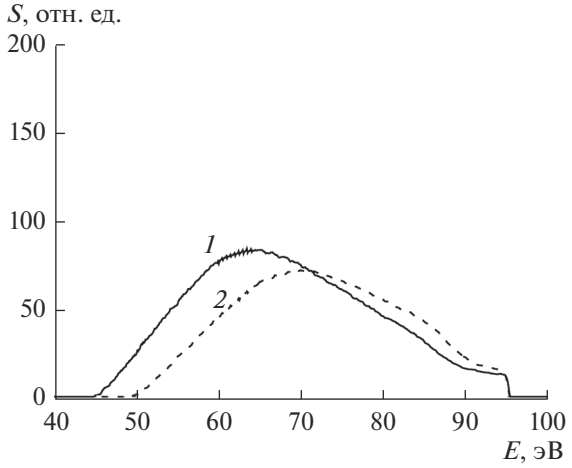


Рис. 3. Распределения фокусированных распыленных атомов по энергии E при углах наблюдения φ [76.5°, 79.5°] и ϑ [49.9°, 51.5°] для атомных номеров Z вещества мишени: 28 (*1*), 29 (*2*). Отчетливо виден сильный сдвиг высокоэнергетического максимума распределения даже при небольшом изменении Z.

Изменение фокусировки распыленных атомов с увеличением атомного номера вещества мишени

Была изучена эволюция полярных угловых распределений распыленных атомов с одновременным разрешением по энергии E и азимутальному углу φ при изменении атомного номера Z вещества мишени. Для несимметричных относительно направления ⟨010⟩ интервалов угла φ в распределениях распыленных атомов по полярному углу ϑ различаются максимумы для фокусированных и перефокусированных атомов [30, 31]. В полярном угловом распределении распыленных атомов для энергии $E = 2.0 \pm 0.4$ эВ и углов φ [76.5°, 79.5°] для $Z = 28$ (Ni) наблюдаются максимум фокусированных атомов при $\vartheta \sim 55.5°$ и максимум перефокусированных атомов при $\vartheta \sim$ ~ 72.5° (рис. 4).

Распределение распыленных атомов по полярному углу для фиксированных интервалов энергии и азимутального угла состоит из вкладов фокусированных атомов (левый максимум), перефокусированных атомов (правый максимум) (рис. 4б) и вклада “собственных” атомов вблизи нормали к поверхности. Распределение распыленных атомов по полярному углу для того же интервала азимутальных углов без разрешения по энергии имеет один максимум, образованный фокусированными и перефокусированными атомами.

При увеличении Z до 29 (Cu) оба максимума незначительно смещаются в сторону нормали к

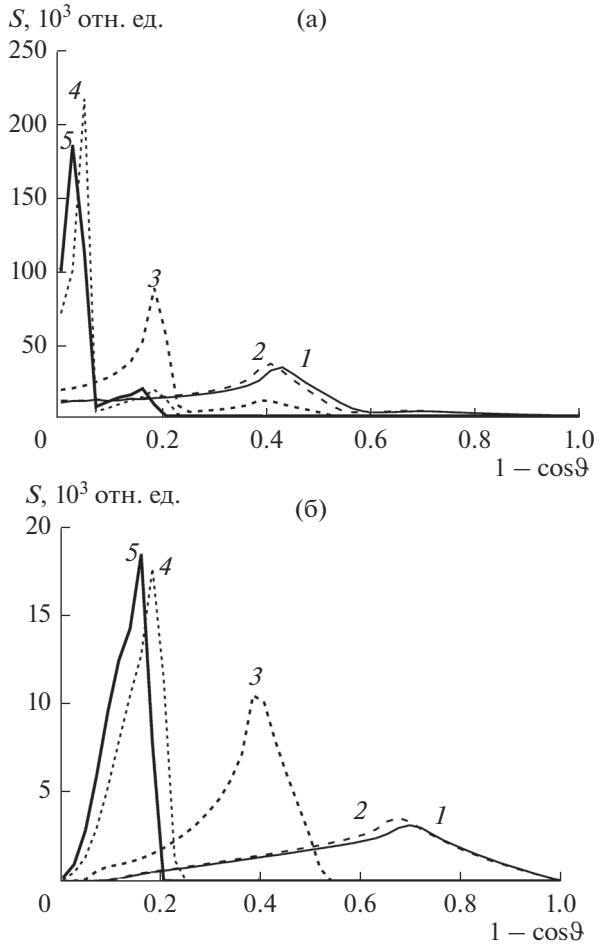


Рис. 4. Распределения всех распыленных атомов (а) и только перефокусированных распыленных атомов (б) по $1 - \cos\vartheta$ при энергии $E = 2.0 \pm 0.4$ эВ и углах φ [76.5°, 79.5°] для атомных номеров Z вещества мишени: 28 (*1*), 29 (*2*), 47 (*3*), 74 (*4*), 79 (*5*).

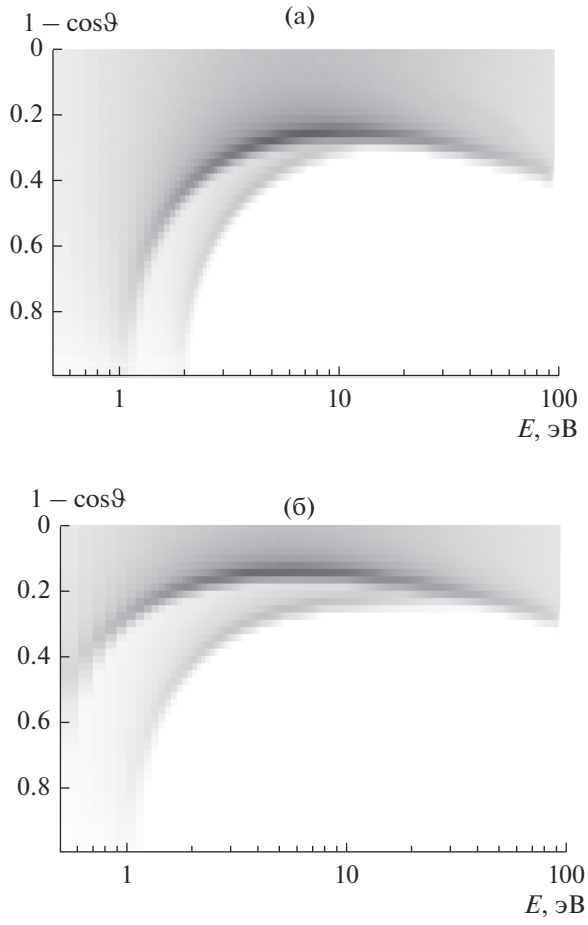


Рис. 5. Распределения распыленных атомов при эмиссии с грани (001) Cu, $Z = 29$ (а) и (001) Ag, $Z = 47$ (б) одновременно по $1 - \cos\vartheta$ и энергии E для интервала азимутальных углов φ [76.5°, 79.5°]. Верхний хребет образован в основном фокусированными атомами, нижний – только перефокусированными атомами.

поверхности. При увеличении Z до 47 (Ag) и далее до 79 (Au) обнаружен сдвиг максимума фокусированных атомов в сторону нормали до $\vartheta \sim 14.8°$, максимум перефокусированных атомов смещается в ту же сторону до $\vartheta \sim 33.6°$. Таким образом, максимумы фокусированных и перефокусированных распыленных атомов в полярном угловом распределении распыленных атомов при низкой энергии являются очень чувствительными к изменению атомного номера вещества мишени. Эти сдвиги связаны с усилением эффекта блокировки с увеличением Z.

Эволюция распределений распыленных атомов с разрешением по энергии и полярному углу с увеличением атомного номера вещества мишени

В распределениях распыленных атомов с одновременным разрешением по энергии и полярному углу для фиксированных интервалов углов φ отчетливо различаются отдельные хребты – максимумы распределений для фокусированных и перефокусированных атомов (рис. 5). Верхний хребет образован в основном фокусированными атомами, нижний – только перефокусированными атомами. Максимум распределения перефокусированных атомов наблюдается в области энергии и полярных углов, при которых нет вылета других групп атомов. Перефокусированные атомы на 100% формируют наблюдаемый сигнал. Таким образом, в экспериментах с разрешением по углам и энергии оказывается принципиально возможным выделить отдельно сигнал только перефокусированных атомов.

Если в распределении распыленных атомов с одновременным разрешением по энергии и полярному углу для $Z = 29$ (Cu), представленном на рис. 5а, мысленно выделить по горизонтали интервал углов ϑ [49.9°, 51.5°], то становится понятной структура наблюдаемых максимумов на рис. 2а

и 3. При этом видно, что между низкоэнергетической частью распределения по энергии и высокоэнергетической частью наблюдается область тени, то есть полное отсутствие распыленных атомов при энергии $E = 7.3$–49 эВ.

При переходе от $Z = 28$ (Ni) к $Z = 29$ (Cu) вследствие увеличения сечения взаимодействия атомов с увеличением атомного номера Z вещества мишени происходит сдвиг всей структуры распределения, представленного на рис. 5а, в сторону нормали к поверхности (вверх). Становится понятным, почему при этом происходит сдвиг низкоэнергетических максимумов фокусированных и перефокусированных атомов в сторону меньших энергий (рис. 2а), сдвиг высокоэнергетического максимума в сторону больших энергий (рис. 3) и расширение области “запрещенных” энергий между низкоэнергетической частью и высокоэнергетической частью распределения по энергии, то есть увеличение области тени.

Если в распределении распыленных атомов с одновременным разрешением по энергии и полярному углу для $Z = 29$ (Cu), представленном на рис. 5а, мысленно выделить по вертикали интервал энергии $E = 1.2 \pm 0.4$ эВ и дальше увеличивать энергию, то в распределении по $1 - \cos\vartheta$ для фокусированных распыленных атомов будет наблюдаться немонотонный сдвиг максимума распределения. Сначала с увеличением энергии до $E = 10.0 \pm 0.4$ эВ максимум распределения смещается в сторону нормали к поверхности, а при дальнейшем увеличении энергии – в сторону от нормали к поверхности.

Этот немонотонный сдвиг максимума полярного углового распределения распыленных атомов обусловлен следующими причинами. При формировании положения максимума полярного углового распределения распыленных атомов с изменением энергии E происходит конкуренция двух факторов: блокировки атомов в сторону нормали к поверхности и преломления на плоском потенциальном барьере. С ростом энергии действие эффекта блокировки, то есть отклонение эмитируемого атома в сторону нормали к поверхности, уменьшается вследствие уменьшения сечения взаимодействия атом–атом, что приводит к сокращению угловых размеров тени от линзы из двух рассеивающих центров [25, 26]. С другой стороны, с ростом энергии плоский барьер все менее эффективно отклоняет атомы в сторону от нормали к поверхности. В настоящем случае при сравнительно малых (менее 10 эВ) энергиях E (и, соответственно, малых энергиях E_0) энергия атомов перед плоским потенциальным барьером оказывается соизмеримой с величиной энергии связи, что приводит к сильному влиянию плоского барьера. В результате в этом диапазоне энергий E уменьшение энергии приводит к более сильному преломлению атомов на потенциальном барьере и, следовательно, к сдвигу максимума полярного углового распределения в сторону от нормали к поверхности.

В диапазоне энергий $E > 10$ эВ с увеличением энергии происходит сдвиг максимума полярного углового распределения в сторону от нормали к поверхности. Этот сдвиг более слабый и связан с сокращением угловых размеров тени от линзы из двух рассеивающих атомов в плоскости поверхности [25, 26]. Немонотонный сдвиг максимума полярного углового распределения распыленных атомов с увеличением энергии наблюдался также в расчетах с применением полной модели молекулярной динамики (с учетом взаимодействия бомбардирующих ионов с поверхностью) [32].

При переходе от $Z = 29$ (Cu) к $Z = 47$ (Ag) вследствие увеличения сечения взаимодействия атомов с увеличением атомного номера Z вещества мишени происходит довольно резкий сдвиг всей структуры распределения, представленного на рис. 5а, в сторону нормали к поверхности (вверх) и низкоэнергетической части распределения в сторону меньших энергий распыленных атомов (влево) – рис. 5б. Становится понятным, почему при этом происходит довольно резкий сдвиг низкоэнергетических максимумов фокусированных и перефокусированных атомов в сторону меньших энергий (рис. 2). При этом высокоэнергетического максимума при этих углах наблюдения φ [76.5°, 79.5°] и ϑ [49.9°, 51.5°] для $Z = 47$ (Ag) уже не наблюдается (рис. 3) из-за расширения области “запрещенных” энергий и резкого увеличения области тени за рассеивающими атомами поверхности. Кроме того, ясно, почему при энергии $E = 2.0 \pm 0.4$ эВ при переходе к $Z = 47$ (Ag) наблюдается сильный сдвиг максимумов фокусированных и перефокусированных атомов в сторону нормали к поверхности (рис. 4). Отметим, что и для высоких энергий $E > 30$ эВ сдвиг максимума полярного углового распределения распыленных атомов с увеличением атомного номера Z вещества мишени происходит также в сторону нормали к поверхности (рис. 5). Это связано с возрастанием сечения взаимодействия атомов с увеличением атомного номера Z вещества мишени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью модели молекулярной динамики исследованы особенности эмиссии атомов с грани (001) ряда реальных и модельных монокристаллов. Обсуждаются механизмы формирования распределений распыленных атомов с разрешением одновременно по энергии, азимутальному и полярному углам.

Исследована эволюция распределений распыленных атомов по энергии с одновременным раз-

решением по полярному и азимутальному углам с изменением атомного номера вещества мишени. Показано, что в распределении распыленных атомов по энергии с увеличением атомного номера вещества мишени происходит заметный сдвиг низкоэнергетических максимумов фокусированных и перефокусированных атомов в сторону меньших энергий. При этом максимум перефокусированных распыленных атомов является более чувствительным к изменению атомного номера вещества мишени, чем максимум фокусированных атомов. Обнаружено, что высокоэнергетический максимум, сформированный фокусированными сильно блокированными атомами, смещается в сторону больших энергий с увеличением атомного номера вещества мишени.

Выявлено изменение распределения распыленных атомов по полярному углу с одновременным разрешением по энергии и азимутальному углу при изменении атомного номера вещества мишени. При низких энергиях максимумы фокусированных и перефокусированных распыленных атомов являются очень чувствительными к изменению атомного номера вещества мишени и смещаются с увеличением атомного номера в сторону нормали к поверхности. При высоких энергиях максимум распределения распыленных атомов смещается также в сторону нормали к поверхности с увеличением атомного номера вещества мишени. Эти сдвиги связаны с усилением эффекта блокировки с увеличением атомного номера вещества мишени.

Исследовано изменение распределений распыленных атомов с одновременным разрешением по энергии и полярному углу с увеличением атомного номера вещества мишени. Показано, что при переходе к бóльшим атомным номерам Z вещества мишени вследствие увеличения сечения взаимодействия атомов с увеличением атомного номера Z происходит довольно резкий сдвиг всей структуры распределения в сторону нормали к поверхности и низкоэнергетической части распределения в сторону меньших энергий распыленных атомов.

Это становится причиной относительно резкого сдвига низкоэнергетических максимумов фокусированных и перефокусированных атомов в сторону меньших энергий. При этом происходит сдвиг высокоэнергетического максимума, образованного фокусированными сильно блокированными атомами в сторону бóльших энергий при небольшом изменении Z. Высокоэнергетического максимума при этих углах наблюдения для $Z = 47$ (Ag) и выше уже не наблюдается из-за расширения области “запрещенных” энергий и резкого увеличения области тени за рассеивающими атомами поверхности.

Возрастание сечения взаимодействия атомов с увеличением атомного номера Z вещества мишени является также причиной сильного сдвига максимумов фокусированных и перефокусированных атомов в распределении распыленных атомов по полярному углу в сторону нормали к поверхности при низкой энергии. Это же является причиной заметного сдвига максимума полярного углового распределения с увеличением атомного номера Z также в сторону нормали к поверхности при высоких энергиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Борисов А.М., Машкова Е.С.* Физические основы ионно-лучевых технологий. II. Распыление поверхности твердых тел. М.: МАКС Пресс, 2013. 196 с.
2. *Chernysh V.S., Patrakeev A.S., Shulga V.I.* // Radiation Effects and Defects in Solids. 2008. V. 163. № 7. P. 597. https://doi.org/10.1080/10420150701640082
3. *Черныш В.С., Патракеев А.С., Еловиков С.С., Шульга В.И.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2008. № 2. С. 9.
4. *Shulga V.I.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2008. V. 266. № 24. P. 5107. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.10.001
5. *Shulga V.I.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2009. V. 267. № 21–22. P. 3524. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.08.023
6. *Chernysh V.S., Patrakeev A.S.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2012. V. 270. P. 50. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.09.015
7. *Юрасова В.Е., Еловиков С.С., Зыкова Е.Ю.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2007. № 6. С. 38.
8. *Еловиков С.С., Зыкова Е.Ю., Мосунов А.С. и др.* // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез. 2007. № 2. С. 26.
9. *Еловиков С.С., Зыкова Е.Ю., Юрасова В.Е.* // Известия РАН. Серия физ. 2010. Т. 74. № 2. С. 147.
10. *Ермоленко А.А., Корнич Г.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 3. С. 34.
11. *Широкорад Д.В., Корнич Г.В.* // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. № 12. С. 2475.
12. *Широкорад Д.В., Корнич Г.В., Буга С.Г.* // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. № 2. С. 377.
13. *Толмачев А.И.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. № 3. С. 89.
14. *Толмачев А.И., Форлано Л.* // ЖТФ. 2018. Т. 88. № 10. С. 1502. https://doi.org/10.21883/JTF.2018.10.46492.2611
15. *Бачурин В.И., Никитин А.М., Самойлов В.Н. и др.* // Известия РАН. Серия физ. 1994. Т. 58. № 3. С. 102.
16. *Самойлов В.Н., Корсакова О.С., Татур А.Э.* // Известия РАН. Серия физ. 1996. Т. 60. № 7. С. 100.
17. *Samoilov V.N., Tatur A.E., Yastrzhembsky V.I.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1996. V. 118. № 1–4. С. 509. https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)01479-9

18. *Samoilov V.N., Korsakova O.S., Tatur A.E.* // Vacuum. 1996. V. 47. № 12. P. 1443. https://doi.org/10.1016/S0042-207X(96)00209-6
19. *Korsakova O.S., Samoilov V.N., Dekhtyar K.V., Gurko I.B.* // Proc. 7th European Conf. on Applications of Surface and Interface Analysis, Göteborg, Sweden: Wiley and Sons Publ., 1997. P. 860.
20. *Samoilov V.N., Tatur A.E., Yastrzhembsky V.I.* // Radiation Effects and Defects in Solids. 1997. V. 142. № 1–4. P. 323. https://doi.org/10.1080/10420159708211617
21. *Самойлов В.Н., Ананьева Н.Г.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 8. С. 106–112. https://doi.org/10.1134/S0207352819080146
22. *Wehner G.K.* // J. Appl. Phys. 1955. V. 26. № 8. P. 1056. https://doi.org/10.1063/1.1722136
23. *Юрасова В.Е., Плешивцев Н.В., Орфанов И.В.* // ЖЭТФ. 1959. Т. 37. № 4. С. 966.
24. *Rübesame D., Niedrig H.* // Radiation Effects and Defects in Solids. 1996. V. 138. № 1–2. P. 49. https://doi.org/10.1080/10420159608211508
25. *Корсакова О.С., Алешкевич В.А., Самойлов В.Н., Никитин А.М.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 1997. № 2. С. 77.
26. *Самойлов В.Н., Корсакова О.С., Елесин В.А.* // Известия РАН. Серия физ. 2000. Т. 64. № 4. С. 821.
27. *Шпиньков В.И., Самойлов В.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2009. № 3. С. 73.
28. *Туляков Н.Ю., Левкович-Маслюк Ф.Л., Самойлов В.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. № 4. С. 34.
29. *Самойлов В.Н., Носов Н.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 3. С. 81. https://doi.org/10.7868/S0207352814030202
30. *Самойлов В.Н., Мусин А.И., Ананьева Н.Г.* // Известия РАН. Серия физ. 2016. Т. 80. № 2. С. 122. https://doi.org/10.7868/S0367676516020289
31. *Самойлов В.Н., Мусин А.И.* // Известия РАН. Серия физ. 2018. Т. 82. № 2. С. 171. https://doi.org/10.7868/S0367676518020084
32. *Samoilov V.N., Tatur A.E., Kovaleva N.A., Kozhanov A.E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1999. V. 153. № 1–4. P. 319. https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00216-5
33. *Samoilov V.N., Korsakova O.S., Rodionova E.L. et al.* // Ion Beam Modification of Materials. Eds. Williams J.S. et al. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science B.V. 1996. P. 710.
34. *Williams G.J., King B.V.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1999. V. 153. № 1–4. P. 314. https://doi.org/10.1016/S0168-583X(98)01009-X
35. *Shulga V.I.* // Radiation Effects. 1980. V. 51. № 1–2. P. 1. https://doi.org/10.1080/00337578008209262
36. *Thompson M.W.* // Phil. Mag. 1968. V. 18. № 152. P. 377. https://doi.org/10.1080/14786436808227358
37. *Sigmund P.* // Phys. Rev. 1969. V. 184. № 2. P. 383. https://doi.org/10.1103/PhysRev.184.383
38. *Shapiro M.H.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1989. V. 42. № 2. P. 290. https://doi.org/10.1016/0168-583X(89)90722-2
39. *Chakarov I.R., Cherepin V.T., Karpuzov D.S. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1989. V. 39. № 1–4. P. 81. https://doi.org/10.1016/0168-583X(89)90745-3
40. *Воеводин Вл.В., Жуматий С.А., Соболев С.И. и др.* // Открытые системы. 2012. № 7. С. 36.
41. *Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin Vl., Opanasenko V.* // Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale, Boca Raton, USA: CRC Press, 2013. P. 283.
42. *Самойлов В.Н., Дехтяр К.В.* // Известия РАН. Серия физ. 2001. Т. 65. № 9. С. 1324.

Evolution of Energy and Angular Distributions of Sputtered Atoms with Variation of Atomic Number of Single Crystal Target

V. N. Samoilov[1, *], A. I. Musin[2]

[1]*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, 119991 Russia*
[2]*Moscow Region State University, Faculty of Physics and Mathematics, Moscow, 105005 Russia*
**e-mail: samoilov@polly.phys.msu.ru*

Ejection of atoms from (001) surfaces of a number of real and model single crystals is studied by molecular dynamics computer simulation. Evolution of energy distributions of sputtered atoms with polar and azimuthal angle resolution with increase of atomic number of the target is investigated. For low energies the maximum of overfocused atoms is more sensitive to the increase of atomic number of the target than the maximum of focused atoms. Evolution of the polar angular distributions of sputtered atoms with energy and azimuthal angle resolution with increase of atomic number of the target is also studied. Maxima of focused and overfocused atoms are very sensitive to the increase of atomic number of the target. The observed maxima shifts are due to stronger blocking effect with increase of atomic number of the target.

Keywords: single crystal sputtering, ejection of atoms from a surface, energy distribution of sputtered atoms, polar angular distribution, focused atoms, overfocused atoms, molecular dynamics simulation method.