

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 4, 2021

Селенсодержащие наносистемы на основе амфифильных молекулярных щеток с варьируемой степенью полимеризации боковых цепей в водных и органических средах <i>С. В. Валужева, М. Э. Вылегжанина, К. А. Митусова, А. Я. Волков, Т. К. Мелешко, И. В. Иванов, А. В. Якиманский</i>	3
Относительное влияние бинарных компонентов на объемные и поверхностные свойства твердых растворов систем GaAs–CdSe и ZnTe–CdSe <i>И. А. Кировская, М. В. Васина, Е. В. Миронова, О. Ю. Бруева, А. О. Эккерт, О. Ю. Жигарова</i>	12
Исследование структуры бислоя димиристоилфосфатидилхолина методом нейтронной рефлектометрии <i>М. А. Киселев, Д. Н. Селяков</i>	19
Особенности структурных изменений в поверхностных слоях ванадия в условиях раздельного и последовательного воздействия ионов гелия и импульсного лазерного излучения <i>И. В. Боровицкая, С. Н. Коршунов, А. Н. Мансурова, Г. Г. Бондаренко, А. И. Гайдар, Е. Е. Казилин, В. В. Парамонова</i>	25
Структура наноуглеродных форм на основе шунгита <i>Д. В. Логинов, В. Б. Пикулев, С. В. Логинова</i>	31
Роль низкотемпературного отжига в модифицировании карбида кремния пучками заряженных частиц <i>В. В. Козловский, А. Э. Васильев, А. А. Лебедев</i>	36
Поверхностное удельное электросопротивление углерод-углеродных композиционных материалов, полученных по технологии изостатической карбонизации <i>Д. В. Ярецв, М. Ю. Бамборин, С. А. Колесников, Е. Г. Чеблакова, Б. С. Клеусов</i>	41
Фазовый состав и трибологические характеристики поверхностных слоев углеродистых инструментальных сталей после лазерной обработки на воздухе <i>А. В. Сидашов, А. Т. Козаков, С. И. Ярьско, Н. Г. Каковкина, Д. С. Мантуров</i>	47
Плазмодинамический синтез кубического карбида вольфрама и исследование влияния параметров газообразной среды <i>А. А. Сивков, И. И. Шаненков, Ю. Л. Шаненкова, Д. С. Никитин, И. А. Рахматуллин, А. И. Циммерман, Н. С. Шаненкова</i>	59
Детекторы для изучения быстропротекающих процессов на пучке СИ <i>Д. В. Кудашкин, А. С. Аракчеев, В. М. Аульченко, В. В. Жуланов, Б. П. Толочко, Л. И. Шехтман</i>	70
Газовый нейтронный детектор для термометрии термоядерной плазмы <i>С. Г. Лебедев, В. Э. Янц</i>	78
Исследование особенностей структур InAs/GaAs с квантовыми точками по информационно-корреляционным характеристикам <i>Н. В. Рыбина, А. В. Здоровейцев, Н. Б. Рыбин</i>	84
Модель роста эпитаксиальных пленок сплава Гейслера <i>И. В. Воротынцев, А. Э. Рассадин, Л. А. Фомин, И. В. Маликов</i>	90
Распыление молекул фталоцианина меди на GaAs-подложке при бомбардировке многозарядными ионами <i>Ш. Дж. Ахунов, У. Х. Расулев, Д. Т. Усманов</i>	98
Электронная структура и свойства наноразмерных структур, созданных на поверхности свободной пленочной системы Si/Cu <i>З. А. Исаханов, Р. М. Ёркулов, Б. Е. Умирзаков, М. Ш. Исаев, А. А. Абдувайитов</i>	104
Энергия и ширина донорного уровня вблизи гетерограницы <i>Т. Т. Муратов</i>	108

Contents

No. 4, 2021

Selenium-Containing Nanosystems Based on Amphiphilic Molecular Brushes with Varying Degrees of Polymerization of Side Chains in Aqueous and Organic Media <i>S. V. Valueva, M. E. Vylegzhanina, K. A. Mitusova, A. Ya. Volkov, T.K. Meleshko, I. V. Ivanov, A.V. Yakimansky</i>	3
Relative Influence of Binary Components on Bulk and Surface Properties of Solid Solutions of GaAs–CdSe and ZnTe–CdSe Systems <i>I. A. Kirovskaya, M. V. Vasina, E. V. Mironova, O. Yu. Brueva, A. O. Ekkert, O. Yu. Zhigarova</i>	12
Investigation of the Structure of Dimyristoylphosphatidylcholine Bilayer via Neutron Reflectometry <i>M. A. Kiselev, D. N. Selyakov</i>	19
Peculiarities of Structural Changes in The Surface Layers of Vanadium under Separate and Sequent Helium Ions and Pulse Laser Irradiation <i>I. V. Borovitskaya, S. N. Korshunov, A. N. Mansurova, G. G. Bondarenko, A. I. Gaidar, E. E. Kazilin, V. V. Paramonova</i>	25
Structure of Nanocarbon Forms on the Basis of Schungite <i>D. V. Loginov, V. B. Pikulev, S. V. Loginova</i>	31
The Role of Low-Temperature Annealing in Modification of Silicon Carbide by Beams of Charged Particles <i>V. V. Kozlovski, A. E. Vasil'ev, A. A. Lebedev</i>	36
Surface Electrical Resistivity of Carbon–Carbon Composite Materials Obtained by Isostatic Carbonization Technology <i>D. V. Yartsev, M. Yu. Bamborin, S. A. Kolesnikov, E. G. Cheblakova, B. S. Kleusov</i>	41
Phase Composition and Tribological Characteristics of Surface Layers of Carbon Tool Steels after Laser Treatment in the Air <i>A. V. Sidashov, A. T. Kozakov, S. I. Yaresko, N. G. Kakovkina, D. S. Manturov</i>	47
Plasma Dynamic Synthesis of Cubic Tungsten Carbide and the Influence of Gas Atmosphere Parameters <i>A. A. Sivkov, I. I. Shanenkov, Yu. I. Shanenkova, D. S. Nikitin, I. A. Rakhmatullin, A. I. Tsimmerman, N. S. Shanenkova</i>	59
Detectors to Study Fast-Floating Processes on the SR Beam <i>D. V. Kudashkin, A. S. Arakcheev, V. M. Aulchenko, V. V. Zhulanov, B. P. Tolochko, L. I. Shekhtman</i>	70
Gaseous Neutron Detector for Thermonuclear Plasma Thermometry <i>S. G. Lebedev, V. E. Yants</i>	78
Investigation of Features of InAs/GaAs Structures with Quantum Dots by Information–Correlation Characteristics <i>N. V. Rybina, A. V. Zdorodeyshev, N. B. Rybin</i>	84
Model of the Growth of Epitaxial Films from Heusler Alloy <i>I. V. Vorotyntsev, A. E. Rassadin, L. A. Fomin, I. V. Malikov</i>	90
Sputtering of Copper Phthalocyanine Molecules on a GaAs Substrate under Bombardment with Multiple Charge Ions <i>Sh. Dj. Akhunov, U. Kh. Rasulev, D. T. Usmanov</i>	98
Electronic Structure and Properties of Nanosized Structures Created on the Surface of a Free Si/Cu Film System <i>Z. A. Isakhanov, R. M. Yorkulov, B. E. Umirzakov, M. Sh. Isayev, A. A. Abduvayitov</i>	104
Energy and Donor Level Width Near the Heterointerface <i>T. T. Muratov</i>	108

УДК 541.64:544.77:532.77:620.186

СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИЕ НАНОСИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЩЕТОК С ВАРЬИРУЕМОЙ СТЕПЕНЬЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ В ВОДНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

© 2021 г. С. В. Валужева^а, *, М. Э. Вылегжанина^а, К. А. Митусова^а,
А. Я. Волков^а, Т. К. Мелешко^а, И. В. Иванов^а, А. В. Якиманский^а

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

*e-mail: svalu67@mail.ru

Поступила в редакцию 19.07.2020 г.

После доработки 18.09.2020 г.

Принята к публикации 25.09.2020 г.

Методами атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа, УФ-видимой спектроскопии и динамического светорассеяния проведено сравнительное исследование наносистем на основе наночастиц биогенного элемента селена в нуль-валентной форме (Se^0) и амфифильных молекулярных щеток (графт-СП) с гидрофобной основной полиимидной цепью и гидрофильными боковыми цепями полиметакриловой кислоты. Показана возможность регулирования морфологических и спектральных характеристик наноструктур Se^0 /графт-СП путем варьирования степени полимеризации m боковых цепей амфифильной молекулярной щетки. На примере “свободной” (не загруженной наночастицами Se^0) амфифильной молекулярной щетки графт-СП с фиксированной степенью полимеризации боковых цепей ($m = 270$) показано влияние природы растворителя (вода, диметилформамид и хлороформ) на морфологию тонких пленок графт-СП на слюде.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, морфология, рентгеноструктурный анализ, наночастицы селена, амфифильные молекулярные щетки, наноструктуры, УФ-видимая спектроскопия, динамическое светорассеяние, графтсополимер.

DOI: 10.31857/S1028096021040154

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярные полимерные щетки – особый вид привитых сополимеров с регулярно привитыми узкодисперсными боковыми цепями – привлекают большой интерес из-за их уникальных химических и физических свойств [1]. Активное развитие этого направления стало возможным благодаря последним достижениям в области так называемой контролируемой/“живой” (псевдоживой) полимеризации. Среди методов псевдоживой полимеризации при получении молекулярных щеток наиболее часто используют метод контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP), применяя стратегию “прививка от” [2]. Амфифильные молекулярные щетки эффективно используют в нанобиотехнологических разработках для создания на их основе наноконтейнеров в целях солюбилизации гидрофобных лекарственных препаратов или агентов и их адресной доставки [3–8]. В настоящей работе в качестве загружаемого агента использовали гидро-

фобные наночастицы биогенного элемента селена в нуль-валентной форме (Se^0), обладающие комплексом уникальных биомедицинских свойств [8–12]. Несомненный интерес для использования в качестве наноконтейнеров представляют амфифильные молекулярные щетки с гидрофобной полиимидной основной цепью и гидрофильными боковыми цепями полиметакриловой кислоты (ПМАК), так как показано, что при высоких значениях степени полимеризации боковых цепей ПМАК и плотности их прививки эти щетки обладают хорошей растворимостью в воде и проявляют способность инкорпорировать в гидрофобную часть лекарственных препараты/агенты за счет гидрофобных взаимодействий [7, 8].

Целью настоящей работы являлось изучение морфологических и спектральных характеристик как свободных амфифильных молекулярных щеток графт-СП с основной полиимидной цепью и боковыми цепями ПМАК в растворителях различной природы (вода, диметилформамид и хлороформ), так и новых селенсодержащих нано-

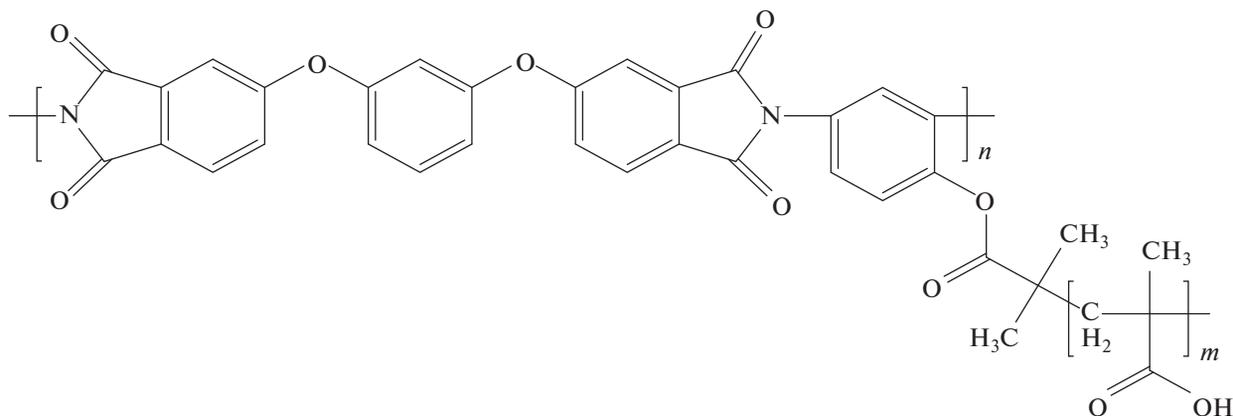


Рис. 1. Структура графт-СП.

систем Se^0 /графт-СП в воде методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), рентгеноструктурного анализа (РСА), УФ-видимой спектроскопии и динамического светорассеяния (ДСР). В качестве полиимидных щеток в данной работе были использованы образцы графт-СП (рис. 1) с одинаковыми параметрами основной полиимидной цепи и максимальной плотностью прививки Z боковых цепей ПМАК ($Z = 100$ мол. %), но с варьируемой степенью полимеризации m боковых цепей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для синтеза наночастиц селена использовались селенистая и аскорбиновая кислоты (“Вектон”, Санкт-Петербург). Вещества растворялись в апирогенной воде для инъекций.

Синтез молекулярных щеток с полиимидной основной цепью и боковыми цепями полиметакриловой кислоты. Образцы амфифильных молекулярных щеток графт-СП синтезировали в несколько стадий (как описано в работе [7]). Сначала полимеризацией трет-бутилметакрилата (ТБМА) на мультицентровом полиимидной макроинициато-

ре методом АТРР получали образцы щетки-прекурсора с боковыми цепями поли(трет-бутилметакрилата) (ПТБМА). Затем цепи ПТБМА путем кислотного гидролиза переводили в боковые цепи полиметакриловой кислоты, сохраняя их степень полимеризации. С целью получения образцов графт-СП с одинаковыми параметрами основной полиимидной цепи и одинаковой максимальной плотностью прививки боковых цепей для синтеза щеток прекурсора была использована одна партия полиимидного инициатора с иницирующими АТРР 2-бромизобутиратными группами в каждом повторяющемся звене (по данным $^1\text{H ЯМР}$). Поскольку этот макроинициатор в дальнейшем формирует основную цепь образцов графт-СП, были определены его молекулярная масса, средняя степень поликонденсации n и индекс полидисперсности D (табл. 1). В табл. 1 также приведены экспериментальные условия получения молекулярных щеток-прекурсоров. Для расчета степени полимеризации m (табл. 1) и плотности прививки Z боковых цепей ПТБМА определяли конверсию мономера методом газовой хроматографии [13], а боковые цепи выделяли из образцов щеток прекурсора путем селективного щелочного гидролиза основной цепи [7].

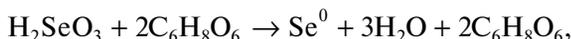
Таблица 1. Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики графт-СП (полимеризацию проводили в растворе в N-метил-2-пирролидоне, объемное соотношение растворитель/мономер = 3/1)

№ обр.	Условия синтеза графт-СП			Характеристики ПИ основной цепи			Характеристики боковых цепей ПТБМА			
	Мольное соотношение реагентов	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч}$	M_n	n	D	M_n	m	D	Z
1	ПИИ/CuCl/НМТЕТА/ТБМА = 1/1/1.5/200	50	1				8600	60	1.3	100
2	ПИИ/CuCl ₂ /dNбpy/Sn(ЕН) ₂ /ТБМА = 1/1.2/2.4/1/200	80	4	31200	49	2.5	17700	120	1.5	100
3	ПИИ/CuCl/НМТЕТА/ТБМА = 1/1/1.5/400	50	6				39500	270	1.3	100

ПИИ – мультицентровый полиимидный макроинициатор; НМТЕТА – 1,1',4,7,10,10'-гексаметилтриэтиленetetрамин; dNбpy – 4,4'-дионил-2,2'-бипиридил; Sn(ЕН)₂ – 2-этилгексаноат олова(II).

На основе данных конверсии мономера и степеней полимеризации выделенных боковых цепей, определенных методом ГПХ, рассчитывали значения плотности прививки боковых цепей [14]. Все синтезированные образцы характеризовались 100% плотностью прививки боковых цепей Z (табл. 1).

Синтез наночастиц нуль-валентного селена. Синтез селеносодержащих наносистем Se^0 /графт-СП проводили на основе реакции восстановления селенистой кислоты H_2SeO_3 аскорбиновой кислотой $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ в водной среде в присутствии графт-СП:



при этом массовое соотношение ν компонентов Se^0 /графт-СП составляло $\nu = C_{\text{Se}}/C_{\text{графт-СП}} = 0.05$. После завершения реакции раствор приобретал красновато-оранжевый цвет. Введение в реакционную среду графт-СП позволило получить стабильные растворы красновато-оранжевого цвета, сохраняющие свои физико-химические свойства в течение 2–3 мес., pH селен-содержащих растворов составляла 3.2–3.4.

Методы исследования

Изучение морфологии селеносодержащих наносистем Se^0 /графт-СП методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Морфологические исследования амфифильных молекулярных щеток и соответствующих гибридных наносистем Se^0 /графт-СП проводили на атомно-силовом микроскопе Nanotop NT-206 (ОДО “Микротестмашины”, Беларусь). Измерения выполняли в контактном режиме в атмосферных условиях с использованием кремниевых кантилеверов NSC11/AIBS с коэффициентом жесткости $k = 3.0$ Н/м и радиусом кривизны кончика острия 10 нм. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы Surface Explorer. Растворы графт-СП и наносистем Se^0 /графт-СП наносили на слюду.

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Съемка порошковых образцов графт-СП (рис. 2) была проведена на дифрактометре SEIFERT XRD 3003 TT при комнатной температуре. Использовали $\text{CuK}\alpha$ -излучение с длиной волны $\lambda = 1.5406$ Å.

УФ/видимая спектроскопия. Измерения оптической плотности D водных растворов амфифильных молекулярных щеток графт-СП (рис. 3а) и соответствующих наносистем Se^0 /графт-СП (рис. 3б) проводили на спектрофотометре Spesord M-40 (Карл Цейс Йена, Германия) в диапазоне длин волн от 185 до 900 нм в термостатируемом режиме, с толщиной фотометрического слоя 1 см.

Динамическое светорассеяние (ДСР). Гидродинамические радиусы R_h амфифильных молекулярных щеток графт-СП в различных раствори-

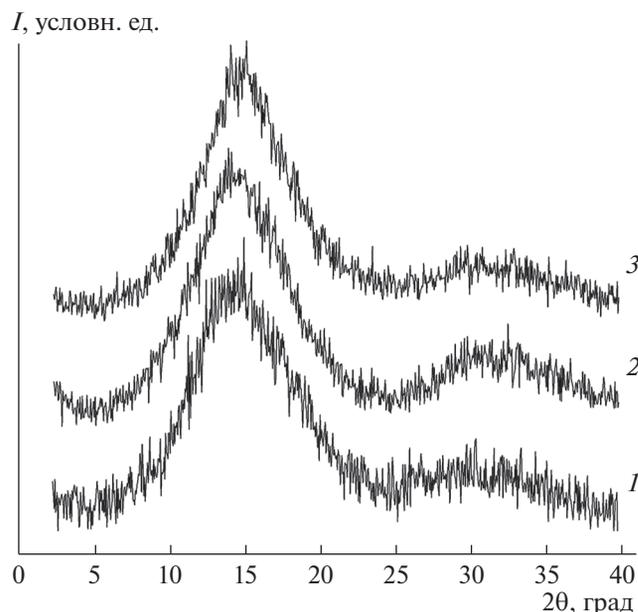


Рис. 2. Дифракционная картина для амфифильных молекулярных щеток графт-СП при варьировании степени полимеризации m боковых цепей ПМАК: кривая 1 – $m = 60$, кривая 2 – $m = 120$, кривая 3 – $m = 270$.

телях определяли методом ДСР на корреляционном спектрометре PhotoCorComplex (источник света – гелий-неоновый лазер фирмы Coherent мощностью 20 мВт с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм) с программируемым коррелятором Photocor-FC (число каналов 288, ООО “Фотокор”, Россия). Анализ корреляционной функции осуществляли с помощью программы обработки данных динамического светорассеяния Dynals. Величины гидродинамических радиусов R_h рассчитывали из значений коэффициентов диффузии D^* по уравнению Эйнштейна–Стокса: $R_h = kT/6\pi\eta_0 D^*$ (η_0 – вязкость растворителя, k – константа Больцмана, T – температура).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РСА (рис. 2) образцы “свободных” графт-СП (не загруженных наночастицами Se^0) являются кристаллическими. Наиболее упорядоченным являлся образец с самой короткой боковой цепью ($m = 60$). На картине дифракции в области углов рассеяния $2\Theta = 10^\circ$ – 40° наблюдается ряд накладывающихся друг на друга кристаллических рефлексов (рис. 2, кривая 1). При увеличении степени полимеризации m боковых цепей ПМАК степень упорядоченности снижается (рис. 2, кривые 2 и 3). Для образца с максимальной длиной боковых цепей ($m = 270$) на дифрактограмме в области углов $2\Theta = 18^\circ$ – 35° наблюдается менее интенсивный широкий максимум, более похожий на аморфное гало (рис. 1, кривая 3).

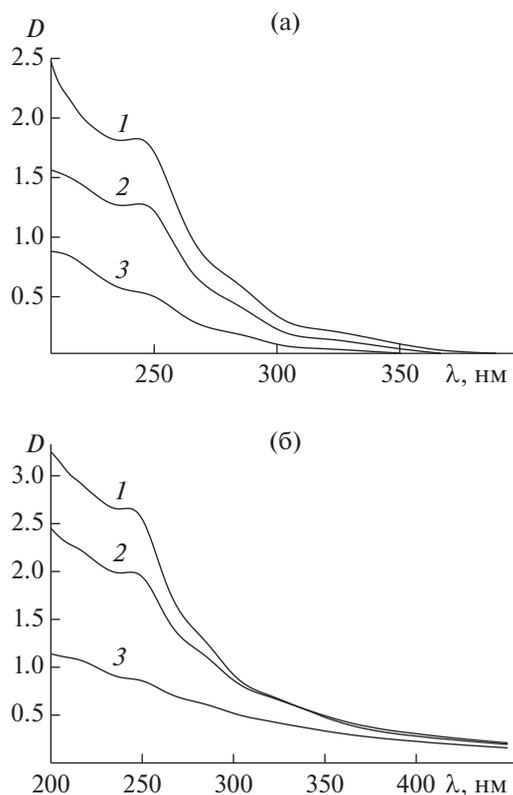


Рис. 3. Оптические спектры поглощения свободных амфифильных молекулярных щеток графт-СП при варьировании степени полимеризации m боковых цепей полиметакриловой кислоты: 1 – $m = 60$, 2 – $m = 120$, 3 – $m = 270$ (а). Оптические спектры поглощения гибридных наносистем $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$ ($\nu = C_{\text{Se}}/C_{\text{графт-СП}} = 0.05$) при варьировании степени полимеризации m боковых цепей полиметакриловой кислоты: 1 – $m = 60$, 2 – $m = 120$, 3 – $m = 270$ (б).

На рис. 3а приведены оптические спектры поглощения в УФ- и видимой областях для свободных графт-СП при варьировании степени полимеризации m боковых цепей полиметакриловой кислоты. На спектрах четко прослеживается зависимость величины оптической плотности D от параметра m : по мере увеличения степени полимеризации боковых цепей величина оптической плотности падает. Это коррелирует с данными РСА, которые показывают, что с увеличением степени полимеризации m боковых цепей графт-СП степень упорядоченности снижается. Анало-

гичная зависимость по величине оптической плотности от параметра m наблюдается и для селеносодержащих наносистем $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$ при $\nu = 0.05$ (рис. 3б). Для более наглядного представления значения оптической плотности D при $\lambda = 244$ нм ($\lambda = 244$ нм соответствует середине “плато” на оптических спектрах поглощения свободных графт-СП и соответствующих наносистем $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$) сведены в табл. 2. Спектральные данные, представленные в табл. 2, иллюстрируют гиперхромный эффект полосы поглощения при $\lambda = 244$ нм, наблюдаемый при переходе от свободных амфифильных молекулярных щеток графт-СП к наносистемам $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$. Это подтверждает эффект стабилизации наночастиц Se^0 амфифильными молекулярными щетками графт-СП, так как согласно литературным данным пик поглощения для коллоидного селена наблюдается при $\lambda = 256$ нм [15]. Таким образом, в случае наносистем $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$ имеет место суперпозиция вкладов в величину оптической плотности в диапазоне длин волн $\lambda = 240\text{--}260$ нм от графт-СП и наночастиц селена. Похожая картина наблюдалась для исследованных нами ранее селеносодержащих наносистем на основе амфифильных молекулярных щеток с варьированной прививкой Z боковых цепей ПМАК [16].

Учитывая, что чем сильнее взаимодействие поверхностных атомов с адсорбированными на НЧ макромолекулами, тем меньше размер частиц, при котором образуется устойчивая в растворе система [17], были сопоставлены величины гидродинамических радиусов наноструктур R_h , определенные методом ДСР для гибридных наносистем $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$ ($\nu = 0.05$), в зависимости от параметра m . Анализ данных показал, что величина гидродинамического радиуса селеносодержащих наноструктур R_h практически не зависит от параметра m : $R_h = 105$ нм ($m = 60$), $R_h = 102$ нм ($m = 120$) и $R_h = 101$ нм ($m = 270$). При этом для всех наносистем наблюдалось унимодальное распределение по гидродинамическим радиусам R_h с увеличением ширины распределения по мере возрастания параметра m (рис. 4). Важно отметить, что наблюдаемый для наносистем $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$ факт отсутствия зависимости размеров R_h от параметра m кардинально отличается от того, что было зафиксировано для этих наносистем в слу-

Таблица 2. Величины оптической плотности D при $\lambda = 240$ нм (середина плато на оптических спектрах поглощения графт-СП и гибридных наносистем $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$ ($\nu = C_{\text{Se}}/C_{\text{графт-СП}} = 0.05$)) в зависимости от параметра m

Графт-СП	D , отн. ед. при $\lambda = 240$ нм	$\text{Se}^0/\text{графт-СП}$	D , отн. ед. при $\lambda = 240$ нм
$m = 60$	1.80	$m = 60$	2.65
$m = 120$	1.27	$m = 120$	2.00
$m = 270$	0.54	$m = 270$	0.80

чае варьирования плотности прививки Z боковых цепей полиметакриловой кислоты графт-СП [16]. В последнем случае четко прослеживалась тенденция уменьшения размеров наноструктур при увеличении параметра плотности прививки Z .

На рис. 5а, 5в, 5д представлены 3D-изображения поверхности тонких пленок, отлитых из водных растворов свободных амфифильных молекулярных щеток графт-СП с различной степенью полимеризации m боковых цепей, полученных методом АСМ. На 3D-изображениях (рис. 5а и 5в) для графт-СП при $m = 60$ и 120 наблюдаются структуры двух морфологических типов: отдельные сферические структуры диаметром $D_{АСМ} = 80–120$ и $D_{АСМ} = 80–160$ нм (табл. 3); также четко визуализируются кольцевые агрегаты размером $\sim 0.3–0.4$ мкм, имеющие толщину до 100 нм. Совсем иная картина наблюдается для графт-СП при $m = 270$ (рис. 5д): видны объекты исключительно сферической формы диаметром 150–200 нм (табл. 3). Таким образом, для свободных щеток характерна тенденция увеличения размеров $D_{АСМ}$ с возрастанием степени полимеризации m боковых цепей. Расчетные математические параметры шероховатости пленок, отлитых из водных растворов графт-СП невелики, и имеют следующие значения: среднеарифметическая шероховатость составляет $R_a = 0.5$ нм (при $m = 60$ и 120), $R_a = 1.2$ нм ($m = 270$), среднеквадратичная шероховатость $R_q = 0.7$ нм (при $m = 60$ и 120) и $R_q = 1.6$ нм ($m = 270$) (табл. 3).

На 3D-изображениях, полученных для селенсодержащих наносистем Se^0 /графт-СП при $v = 0.05$ (рис. 5б, 5г, 5е) морфологическая картина близка к той, что наблюдалось для свободных щеток: при $m = 60$ и 120 имеют место структуры двух морфологических типов: отдельные сферические структуры и кольцевые агрегаты (рис. 5б, 5г), а для графт-СП при $m = 270$ (рис. 5е) – только объекты сферической формы диаметром 50–100 нм (табл. 3). Однако, для селенсодержащих наносистем характерна тенденция уменьшения размеров $D_{АСМ}$ с возрастанием степени полимеризации m боковых цепей ПМАК (табл. 3). Это противоположно тому, что наблюдалось для свободных щеток и отличается от ситуации, наблюдаемой в растворе для наносистем Se^0 /графт-СП методом ДСР, по-видимому, наличие объектов разных морфологических типов при $m = 60$ и 120 не позволяет адекватно рассчитывать величины гидродинамических радиусов R_h из значений коэффициентов диффузии по уравнению Эйнштейна–Стокса. Параметры шероховатости для щеток, загруженных наночастицами селена имеют величины больше, чем для свободных щеток при тех же значениях параметра m (табл. 3).

Таким образом, синтезированы и исследованы новые гибридные селенсодержащие наносисте-

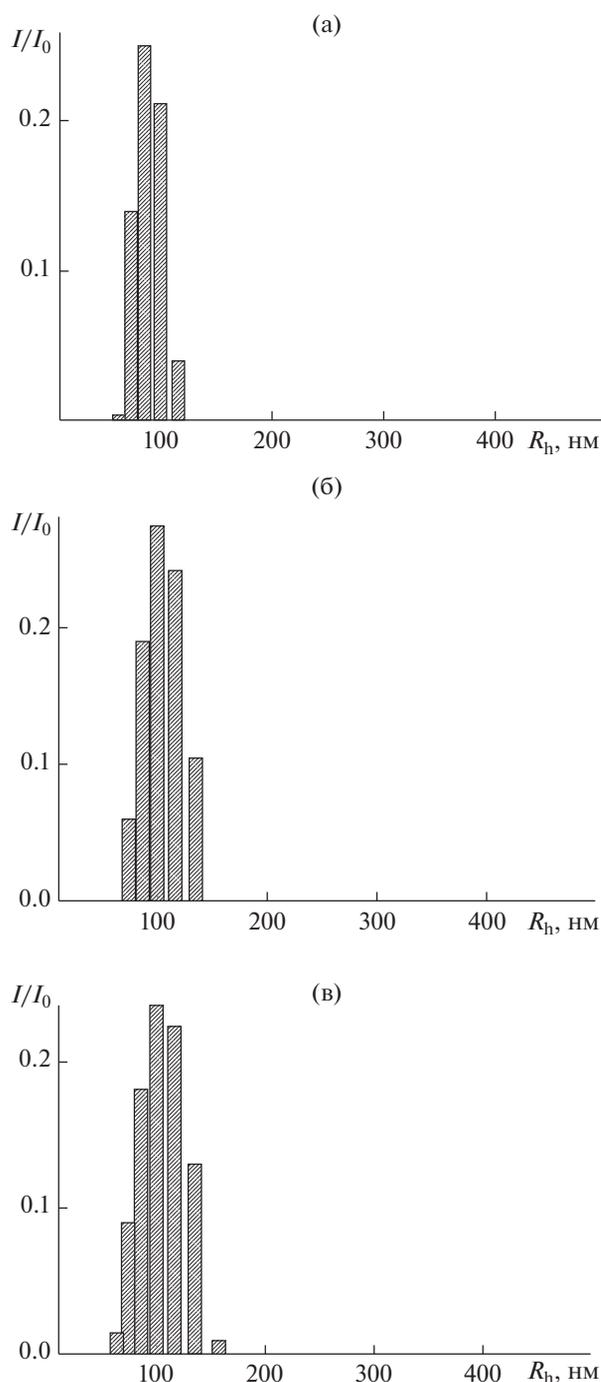


Рис. 4. Гистограммы распределения по размерам (гидродинамический радиус) R_h^* для наносистем Se^0 /графт-СП ($v = 0.05$) при варьировании степени полимеризации m боковых цепей полиметакриловой кислоты: а – $m = 60$, б – $m = 120$, в – $m = 270$ в соответствии с относительной интенсивностью I/I_0 динамического светорассеяния.

мы на основе водорастворимых амфифильных молекулярных щеток с варьируемой степенью полимеризации m боковых цепей полиметакри-

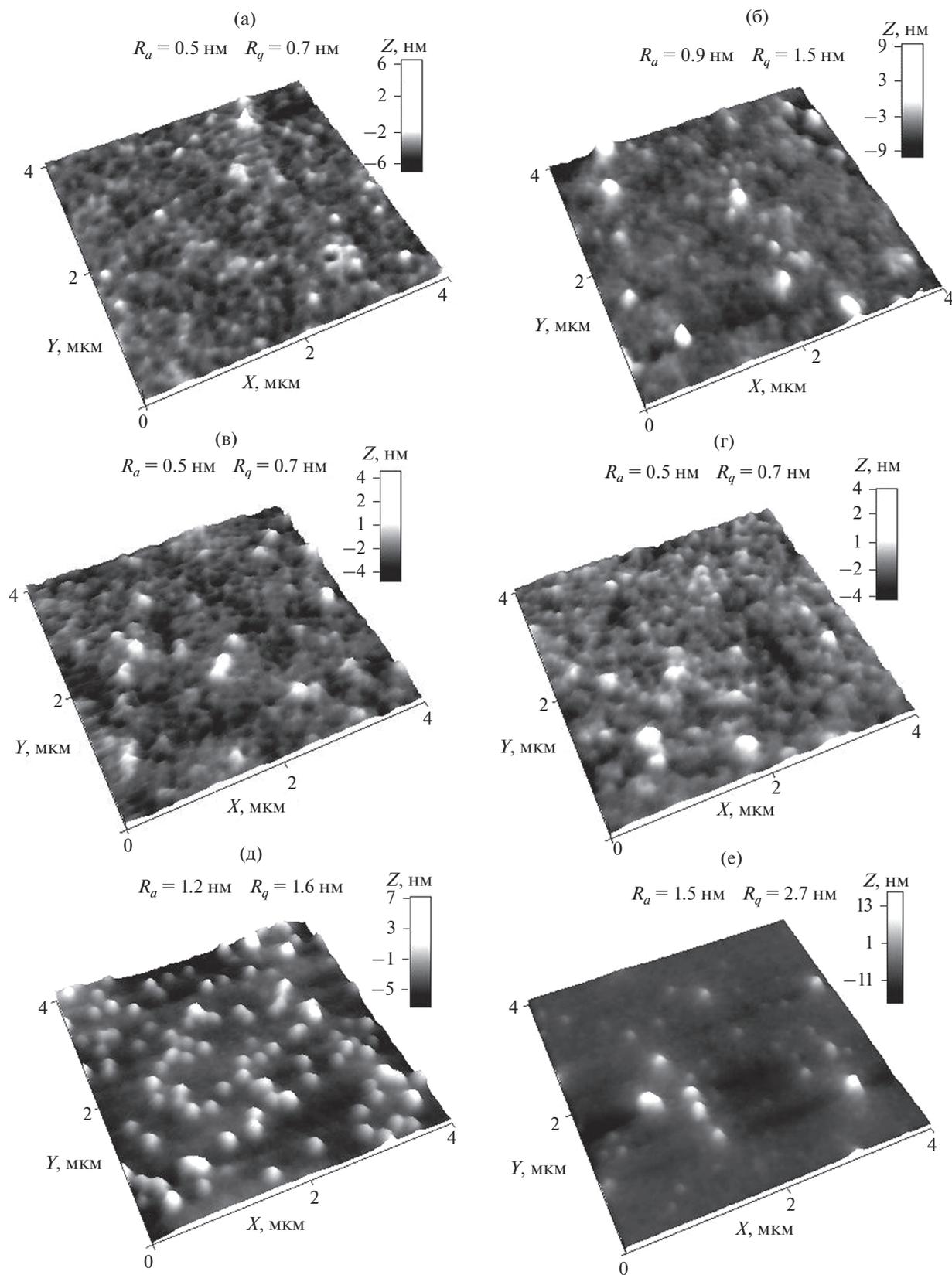


Рис. 5. 3D-изображения (размер скана 4×4 мкм) поверхности пленок, полученных из водных растворов свободных амфифильных молекулярных щеток графт-СП (а), (в), (д) и гибридных наносистем $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$ ($v = C_{\text{Se}}/C_{\text{графт-СП}} = 0.05$) (б), (г), (е) с различной степенью полимеризации m боковых цепей полиметакриловой кислоты: $m = 60$ (а), (б), $m = 120$ (в), (г) и $m = 270$ (д), (е).

Таблица 3. Размеры и параметры шероховатости, определенные методом АСМ для пленок, полученных на слюде из водных растворов графт-СП и гибридных наносистем Se⁰/графт-СП при варьировании параметра m

Графт-СП	$D_{АСМ}$, нм	R_a , нм	R_q , нм	Se ⁰ /графт-СП	$D_{АСМ}$, нм	R_a , нм	R_q , нм
$m = 60$	80–120	0.5	0.7	$m = 60$	80–120	0.9	1.5
$m = 120$	80–160	0.5	0.7	$m = 120$	70–100	0.5	0.7
$m = 270$	150–200	1.2	1.6	$m = 270$	50–100	1.5	2.7

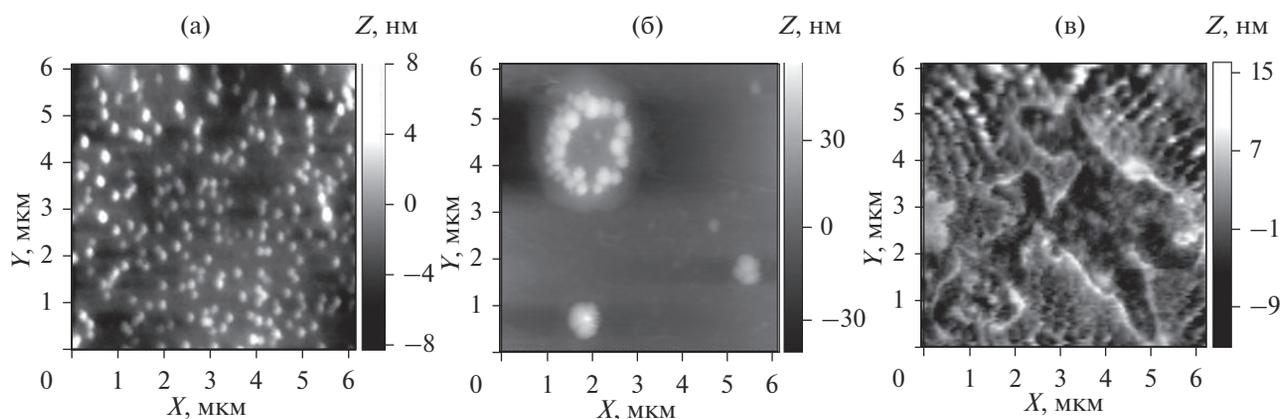
ловой кислоты. Широким спектром физических методов в растворе и в пленке были получены данные, свидетельствующие о влиянии параметра m на морфологические и спектральные характеристики наноструктур Se⁰/графт-СП. Полученные результаты составляют физико-химическую основу для модификации регулярно привитых амфифильных молекулярных щеток графт-ПС биогенными элементами в нуль-валентной форме.

Известно, что, варьируя физико-химические свойства растворителя (например, его диэлектрическую проницаемость ϵ), можно изменять конформацию щетки [18], и как следствие – надмолекулярную структуру объекта. В качестве объекта исследования в растворителях с различной диэлектрической проницаемостью (табл. 4): вода ($\epsilon = 81$), диметилформамид (ДМФА) ($\epsilon = 36.7$) и хлороформ ($\epsilon = 9.5$) была выбрана амфифильная молекулярная щетка графт-СП со степенью полимеризации боковых цепей ПМАК $m = 270$. Сравнительное АСМ-исследование этой щетки в различных средах показало, что, меняя природу растворителя, можно кардинально изменять морфологическую картину поверхности пленок. Так

Таблица 4. Величины $D_{АСМ}$ графт-СП ($m = 270$) при варьировании природы растворителя

Растворитель	ϵ	$D_{АСМ}$, нм
Вода	81	150–200 нм (сферы)
ДМФА	36.7	200–400 нм (сферы) и 0.5–2 мкм (изотропные мицеллы)
Хлороформ	9.5	150–200 нм (сферы, заполняющие фибриллы)

из рис. 6 следует, что в пленке, отлитой из водного раствора, формируются дискретные сферические структуры диаметром 150–200 нм (рис. 6а); а в пленке, отлитой из ДМФА, образуются изотропные мицеллы размером ~0.5–2 мкм с набухающей короной, декорированные сферическими структурами диаметром 200–400 нм (рис. 6б); в случае хлороформа наблюдаются фибриллы, заполненные сферическими структурами диаметром 150–200 нм, образующие домены с преимущественной внутренней ориентацией (рис. 6в).

**Рис. 6.** АСМ-изображения (размер скана 6×6 мкм) поверхности пленок, полученных из различных растворов графт-СП при $m = 270$: а – вода, б – диметилформамид и в – хлороформ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для исследованных селенсодержащих наносистем на основе водорастворимых амфифильных молекулярных щеток графт-СП с основной полиимидной цепью и боковыми цепями полиметакриловой кислоты методом УФ-видимой спектроскопии в воде установлен факт образования наночастиц Se^0 в нуль-валентном состоянии.

Показана возможность регулирования морфологических и спектральных параметров селенсодержащих наносистем Se^0 /графт-СП путем варьирования степени полимеризации боковых цепей щетки (параметра m). Установлено, что в водном растворе изученных наносистем формируются преимущественно дискретные сферические наноструктуры, размеры которых определяются параметром m .

Установлено влияние природы растворителя (вода, диметилформамид и хлороформ) на морфологическую картину поверхности пленок, отлитых из соответствующих сред, содержащих “свободные” амфифильные молекулярные щетки графт-СП с фиксированной степенью полимеризации боковых цепей ($m = 270$): в пленке, отлитой из водного раствора, формируются дискретные сферические структуры, в пленке, отлитой из ДМФА, образуются изотропные мицеллы; в случае хлороформа наблюдаются фибриллы, заполненные сферическими структурами, образующие домены с преимущественной внутренней ориентацией.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (Мегагрант Правительства Российской Федерации, договор № 14. W03.31.0022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sheiko S.S., Sumerlin B.S., Matyjaszewski K.* // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 759. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.001>
2. *Ilgach D.M., Meleshko T.K., Yakimansky A.V.* // Polym. Sci. Ser. C. 2015. V. 57. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1134/S181123821501004X>
3. *Tran T.-H., Nguyen C.T., Gonzalez-Fajardo L., Hargrove D., Song D., Deshmukh P., Mahajan L., Ndaya D., Lai L., Kasi R.M., Lu X.* // Biomacromolecules. 2014. V. 15. P. 4363. <https://doi.org/10.1021/bm5013822>
4. *Xie G., Martinez M.R., Olszewski M., Sheiko S.S., Matyjaszewski K.* // Biomacromolecules. 2019. V. 20. P. 27. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01171>
5. *Pelras T., Mahon C.S., Müllner M.* // Angew. Chemie Int. Ed. 2018. V. 57. P. 6982. <https://doi.org/10.1002/anie.201711878>
6. *Ivanov I.V., Meleshko T.K., Kashina A.V., Yakimansky A.V.* // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. P. 1248. <https://doi.org/10.1070/rcr4870>
7. *Yakimansky A.V., Meleshko T.K., Ilgach D.M., Bauman M.A., Anan'eva T.D., Klapshina L.G., Lermontova S.A., Balalaeva I.V., Douglas W.E.* // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 2013. V. 51. № 20. P. 4267. <https://doi.org/10.1002/pola.26846>
8. *Valueva S.V., Gasilova E.R., Meleshko T.K., Vylegzhanina M.E., Borovikova L.N., Yakimansky A.V.* / Collection of materials of the V interdisciplinary scientific forum with international participation “New materials and promising technologies”. Moscow. 2019. V. 1. P. 468.
9. *Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Суханова Т.Е., Вылегжанина М.Э.* // Статья в сборнике трудов VII Международной научно-практической конференции “Актуальные достижения европейской науки-2011”. София, Болгария. 2011. С. 13.
10. *Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Коренева В.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 1. С. 1329. ISSN: 0044-4537.
11. *Валуева С.В., Азизбекян С.Г., Кучинский М.П. и др.* // Нанотехника. 2012. № 4(32). С. 53.
12. *Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Плющенко А.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 7. С. 27. ISSN: 1028-0960. DOI (*Valueva S.V., Vylegzhanina M.E., Plyushchenko A.V.* // ISSN 1027-4510, J. Surf. Investigation.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. № 4. P. 586. <https://doi.org/10.1134/S1027451019040177>). <https://doi.org/10.1134/S0207352819070175>
13. *Meleshko T.K., Ivanov I.V., Kashina A.V., Bogorad N.N., Simonova M.A., Zakharova N.V., Filippov A.P., Yakimansky A.V.* // Polym. Sci. Ser. B. 2018. V. 60. № 1. P. 35. <https://doi.org/10.1134/S1560090418010098>
14. *Meleshko T.K., Ilgach D.M., Bogorad N.N., Kukarkina N.V., Yakimansky A.V.* // Polym. Sci. Ser. B. 2014. V. 56. № 2. P. 118. <https://doi.org/10.1134/S1560090414020110>
15. *Бусев А.И.* Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 467 с.
16. *Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Суханова Т.Е.* // сборник статей XXV Международной научно-практической конференции “Фундаментальные и прикладные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации”, Пенза МЦНС “Наука и просвещение”. 2019. Часть 1. С. 13.
17. *Kamat P.V.* // J. Physical Chemistry B. 2002. V. 106. P. 7729.
18. *Филиппов А.П., Беляева Е.В., Красова А.С. и др.* // ВМС. Сер. А. 2014. Т. 56. № 4. С. 359.

Selenium-Containing Nanosystems Based on Amphiphilic Molecular Brushes with Varying Degrees of Polymerization of Side Chains in Aqueous and Organic Media

S. V. Valueva¹, *, M. E. Vylegzhanina¹, K. A. Mitusova¹, A. Ya. Volkov¹,
T. K. Meleshko¹, I. V. Ivanov¹, A. V. Yakimansky¹

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

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

A comparative study of nanosystems based on nanoparticles of the biogenic element selenium in the zero-valence form (Se⁰) and amphiphilic molecular brushes graft-CP with a hydrophobic main polyimide chain and hydrophilic side chains of polymetacrylic acid (PMAc) was carried out using atomic force microscopy (AFM), X-ray structural analysis (RSA), UV/visible spectroscopy and dynamic light scattering (DLS). The possibility of regulating the morphological and spectral characteristics of Se⁰/graft-CP nanostructures by varying the degree of polymerization of *m* side chains of an amphiphilic molecular brush is shown. An example of a “free” (not loaded with Se⁰ nanoparticles) amphiphilic graft-CP molecular brush with a fixed degree of polymerization of side chains (*m* = 270) shows the influence of the nature of the solvent (water, dimethylformamide and chloroform) on the morphology of graft-CP thin films on mica.

Keywords: atomic force microscopy, morphology, X-ray structural analysis, selenium nanoparticles, amphiphilic molecular brushes, nanostructures, UV/visible spectroscopy, dynamic light scattering, graft-copolymers.

УДК 541.183:621.315.592.4

ОТНОСИТЕЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ БИНАРНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ОБЪЕМНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ GaAs–CdSe И ZnTe–CdSe

© 2021 г. И. А. Кировская^{а, *}, М. В. Васина^а, Е. В. Миронова^а,
О. Ю. Бруева^а, А. О. Эккерт^а, О. Ю. Жигарова^а

^аОмский государственный технический университет, Омск, 644050 Россия

*e-mail: kirovskaya@omgtu.ru

Поступила в редакцию 04.05.2020 г.

После доработки 24.08.2020 г.

Принята к публикации 28.08.2020 г.

Разработаны методики получения твердых растворов систем GaAs–CdSe, ZnTe–CdSe, основанные на изотермической диффузии исходных бинарных соединений (GaAs и CdSe, ZnTe и CdSe), с учетом их основных объемных физических и физико-химических свойств. Выполнены рентгенографические, микроскопические, электронно-микроскопические, спектроскопические исследования, результаты которых обогатили базу данных о многокомпонентных алмазоподобных полупроводниках, включая люминесцентные свойства, средние размеры, средние числа частиц, и позволили однозначно аттестовать полученные твердые растворы как твердые растворы замещения с кубической структурой сфалерита и гексагональной структурой вюрцита (в зависимости от состава). Изучены поверхностные свойства (химический состав поверхности, кислотно-основные свойства) твердых растворов и бинарных компонентов систем. При преимущественно слабокислом характере поверхностей наблюдается тенденция к относительному повышению основности с увеличением содержания CdSe и ZnTe в системах GaAs–CdSe и ZnTe–CdSe соответственно. Установлены закономерности изменений с составом объемных и поверхностных свойств, корреляции между ними, облегчающие поиск новых материалов – первичных преобразователей сенсоров.

Ключевые слова: полупроводники, твердые растворы, объемные и поверхностные свойства, корреляции, новые материалы, сенсоры.

DOI: 10.31857/S1028096021040051

ВВЕДЕНИЕ

Успехи в развитии одной из важнейших областей современной техники – сенсорной техники – зависят от совершенства датчиков, отличающихся от широко распространенных оксидных датчиков [1, 2] высокой избирательной чувствительностью, низкими рабочими температурами, простотой конструкции, невысокой стоимостью и другими более привлекательными технико-экономическими показателями. Создание таких датчиков зависит от используемых материалов – первичных преобразователей.

Принимая во внимание уникальные свойства относительно хорошо изученных бинарных алмазоподобных соединений, и особенно соединений типа $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ [2], логично считать перспективным поиск эффективных материалов, базирующийся на получении и исследовании многокомпонентных алмазоподобных полупроводников – твердых растворов соединений указанного типа. Здесь возможны как ожидаемые плавные изменения свойств с изменением состава, так и

неожиданные, экстремальные, обусловленные сложностью внутренних процессов, сопровождающих формирование твердых растворов. И те, и другие проявления интересны в научном и практическом аспектах при изучении систем $A^{III}B^V$ – $A^{II}B^{VI}$, $A^{II}B^{VI}$ – $A^{II}B^{VI}$, представителями которых являются системы GaAs–CdSe, ZnTe–CdSe, выбранные в качестве объектов исследования в настоящей работе.

Актуальности работы отвечают следующие задачи: получение и аттестация твердых растворов систем GaAs–CdSe, ZnTe–CdSe по результатам рентгенографических, микроскопических, электронно-микроскопических и спектроскопических исследований (комбинационное рассеяние света (КР), ИК-спектроскопия, оже-спектроскопия), получение дополнительной информации о многокомпонентных алмазоподобных полупроводниках; комплексное исследование кислотно-основных свойств поверхностей компонентов систем; выявление закономерностей изменений с составом объемных и поверхностных свойств,

определение относительного влияния бинарных компонентов GaAs, ZnTe; оценка возможностей использования выявленных закономерностей для менее затратного поиска новых материалов сенсорной техники.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования были тонкодисперсные порошки ($S_{уд} = 0.3–0.91 \text{ м}^2/\text{г}$) бинарных соединений GaAs, ZnTe, CdSe и твердых растворов $(\text{GaAs})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ ($x = 1.1, 11.5, 97.7, 98.2 \text{ мол. \%}$), $(\text{ZnTe})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ ($x = 12, 26, 68, 75 \text{ мол. \%}$), полученных по специально разработанным методикам применительно к указанным системам [2]. О завершении синтеза, получении твердых растворов, их структуре делали заключение на основе результатов рентгенографических исследований, используя также результаты микроскопических, электронно-микроскопических, КР-, ИК-, оже-спектроскопических исследований. Мольные составы полученных твердых растворов сверяли с элементными, найденными на основе энергодисперсионного анализа и оже-спектров.

Рентгенографические исследования осуществляли на приборе D8 Advance Powder X-Ray фирмы Bruker AXS (Германия) ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.15406 \text{ нм}$, $T = 293 \text{ К}$) в области больших углов [3, 4] с использованием позиционно-чувствительного детектора Лунхеуе, а также базы данных порошковой дифракции ICDDIPDF-2 и программы TOPAS 3.0 (Bruker) соответственно для расшифровки дифрактограмм и уточнения параметров решеток.

Микроскопические исследования проводили на приборах КН 8700 (Компания Nilox, Япония) и Микромед “Полар-3” с разрешающей способностью до 7000 [5]; электронно-микроскопические – в растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-5700, оборудованном приставкой для энергодисперсионного анализа JED-2300 [6]. КР-спектроскопические исследования осуществляли на дисперсионном спектрометре DXR Smart Raman фирмы ThermoScientific в диапазоне $39–3411 \text{ см}^{-1}$ в геометрии обратного рассеяния (спектральное разрешение $2.4–4.4 \text{ см}^{-1}$) [7, 8], ИК-спектроскопические – на фурье-спектрометре ИнфРАИОМ ФТ-02 с приставкой для регистрации спектров многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) в диапазоне $400–4000 \text{ см}^{-1}$ [9, 10], оже-спектроскопические – на приборе “Шхуна-2”. Для регистрации оже-переходов зондирующий электронный пучок диаметром 1 мкм с энергией 3 кэВ разворачивали в растр $50 \times 50 \text{ мкм}$. Энергетическое разрешение анализатора, давление остаточных газов в аналитической камере, скорость распыления материала мишени ионами

аргона составляли, соответственно, 0.7%, 10^{-7} Па , 1–4 нм/мин [10, 11].

Поверхностные свойства компонентов систем GaAs–CdSe, ZnTe–CdSe (химический состав поверхностей, кислотно-основные свойства) изучали методами гидролитической адсорбции (определения рН изоэлектрического состояния – $\text{pH}_{\text{изо}}$) [12] и ИК-спектроскопии МНПВО [9, 10]. При использовании метода гидролитической адсорбции находили рН среды, в которой адсорбенты-амфолиты (амфотерные соединения) отщепляют равные (незначительные) количества ионов H^+ и OH^- . В роли таких адсорбентов выступали GaAs, ZnTe, CdSe и твердые растворы $(\text{GaAs})_x(\text{CdSe})_{1-x}$, $(\text{ZnTe})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ с характерными изоэлектрическими точками, отвечающими минимуму растворимости. По значениям $\text{pH}_{\text{изо}}$ судили о средней силе и соотношении кислотных и основных центров.

Воспроизводимость и точность экспериментальных данных проверяли по результатам параллельных исследований с использованием методов математической статистики и обработки результатов количественного анализа. Статистическую обработку полученных числовых значений, расчет погрешностей измерений, построение и обработку графических зависимостей проводили с использованием компьютерных программ Stat-2, Microsoft Excel и Origin.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали результаты рентгенографических исследований [13, 14] (табл. 1, 2), в системах GaAs–CdSe, ZnTe–CdSe (при заданных составах) образуются твердые растворы замещения с кубической структурой сфалерита (при избытках GaAs, ZnTe) и гексагональной структурой вюрцита (при избытке CdSe). На это указывает сдвиг на дифрактограммах линий, отвечающих твердым растворам, относительно линий бинарных компонентов при постоянном их числе, относительное положение и распределение по интенсивностям основных линий [13, 14], плавное или линейное изменение с составом (в пределах одной и той же структуры) параметров решетки (a , c) межплоскостных расстояний d_{hkl} , рентгеновской плотности ρ_r компонентов систем GaAs–CdSe, ZnTe–CdSe (табл. 1, 2).

Образование твердых растворов замещения в обозначенных системах подтверждают результаты электронно-микроскопических, КР-, оже-, ИК-спектроскопических исследований. Действительно, найденные по РЭМ-изображениям (рис. 1) средние числа преобладающих частиц ($n_{\text{ср}}$) плавно изменяются с составом, коррелируя, в свою очередь, с зависимостью рентгеновской плотности от состава (рис. 2).

Таблица 1. Параметры кристаллических решеток, межплоскостные расстояния (d_{hkl}), рентгеновская плотность (ρ_r) компонентов системы GaAs–CdSe

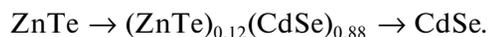
Состав (молярная доля CdSe)	Тип кристаллической решетки	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$d_{hkl}, \text{Å}$				$\rho_r, \text{г/см}^3$
				d_{111}	d_{220}	d_{100}	d_{002}	
0	Кубическая	5.6500	–	3.252	1.996	–	–	5.340
0.018	Кубическая	5.6557	–	3.269	1.999	–	–	5.341
0.023	Кубическая	5.6584	–	3.267	2.001	–	–	5.342
0.885	Гексагональная	4.2867	7.0048	–	–	3.712	3.502	5.541
0.989	Гексагональная	4.2938	7.0104	–	–	3.719	3.505	5.588
1	Гексагональная	4.3000	7.0200	–	–	3.724	3.510	5.656

Таблица 2. Параметры кристаллических решеток, межплоскостные расстояния (d_{hkl}), рентгеновская плотность (ρ_r) компонентов системы ZnTe–CdSe

Состав (молярная доля CdSe)	Тип кристаллической решетки	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$d_{hkl}, \text{Å}$				$\rho_r, \text{г/см}^3$
				d_{111}	d_{220}	d_{100}	d_{002}	
0	Кубическая	6.1028	–	3.526	2.158	–	–	5.6900
0.25	Кубическая	6.0907	–	3.523	2.157	3.802	–	5.6740
0.32	Кубическая	6.0741	–	3.522	2.156	–	–	5.6652
0.74	Гексагональная	4.3101	7.0466	–	–	3.733	3.512	5.6561
0.88	Гексагональная	4.3101	7.0138	–	–	3.732	3.510	5.6553
1	Гексагональная	4.3000	7.0200	–	–	3.732	3.511	5.6520

Согласно КР-спектрам (рис. 3) замещение атомов металлов в узлах кристаллических решеток сопровождается уменьшением частоты колебаний и, соответственно, интенсивности КР-пииков, отвечающих продольным (LO) и поперечным (TO) колебаниям [7, 8]. На основе результатов КР-спектроскопических исследований удалось также обнаружить люминесцентные свойства, в

частности, компонентов системы ZnTe–CdSe. Интенсивность люминесценции нарастает в последовательности:



С изменением состава систем отмечается и определенная закономерность в изменении интенсивности основных полос ИК-поглощения и, прежде всего, ИК-полос координационно-связанной воды (3400 и 1640 см^{-1}), молекулярно-адсорбированного диоксида углерода (2440 см^{-1}) (например, рис. 4).

Как уже отмечалось, молярные составы полученных твердых растворов сверяли с элементными. В табл. 3 приведены элементные составы компонентов изучаемых систем, определенные методом энергодисперсионного анализа. Можно отметить удовлетворительное согласие элементных составов с молярными. Эти результаты существенно углублены и дополнены результатами оже-спектроскопических исследований (рис. 5, табл. 4). По значениям энергии и количеству оже-

Таблица 3. Результаты электронно-микроскопических исследований компонентов системы ZnTe–CdSe

Молярный состав	Уточненный элементный состав
CdSe	$\text{Cd}_{0.488}\text{Se}_{0.512}$
$(\text{ZnTe})_{0.12}(\text{CdSe})_{0.88}$	$\text{Zn}_{0.066}\text{Te}_{0.051}\text{Cd}_{0.375}\text{Se}_{0.508}$
$(\text{ZnTe})_{0.26}(\text{CdSe})_{0.74}$	$\text{Zn}_{0.116}\text{Te}_{0.144}\text{Cd}_{0.374}\text{Se}_{0.366}$
$(\text{ZnTe})_{0.68}(\text{CdSe})_{0.32}$	$\text{Zn}_{0.334}\text{Te}_{0.349}\text{Cd}_{0.161}\text{Se}_{0.156}$
$(\text{ZnTe})_{0.75}(\text{CdSe})_{0.25}$	$\text{Zn}_{0.354}\text{Te}_{0.393}\text{Cd}_{0.125}\text{Se}_{0.127}$
ZnTe	$\text{Zn}_{0.5}\text{CdSe}_{0.5}$

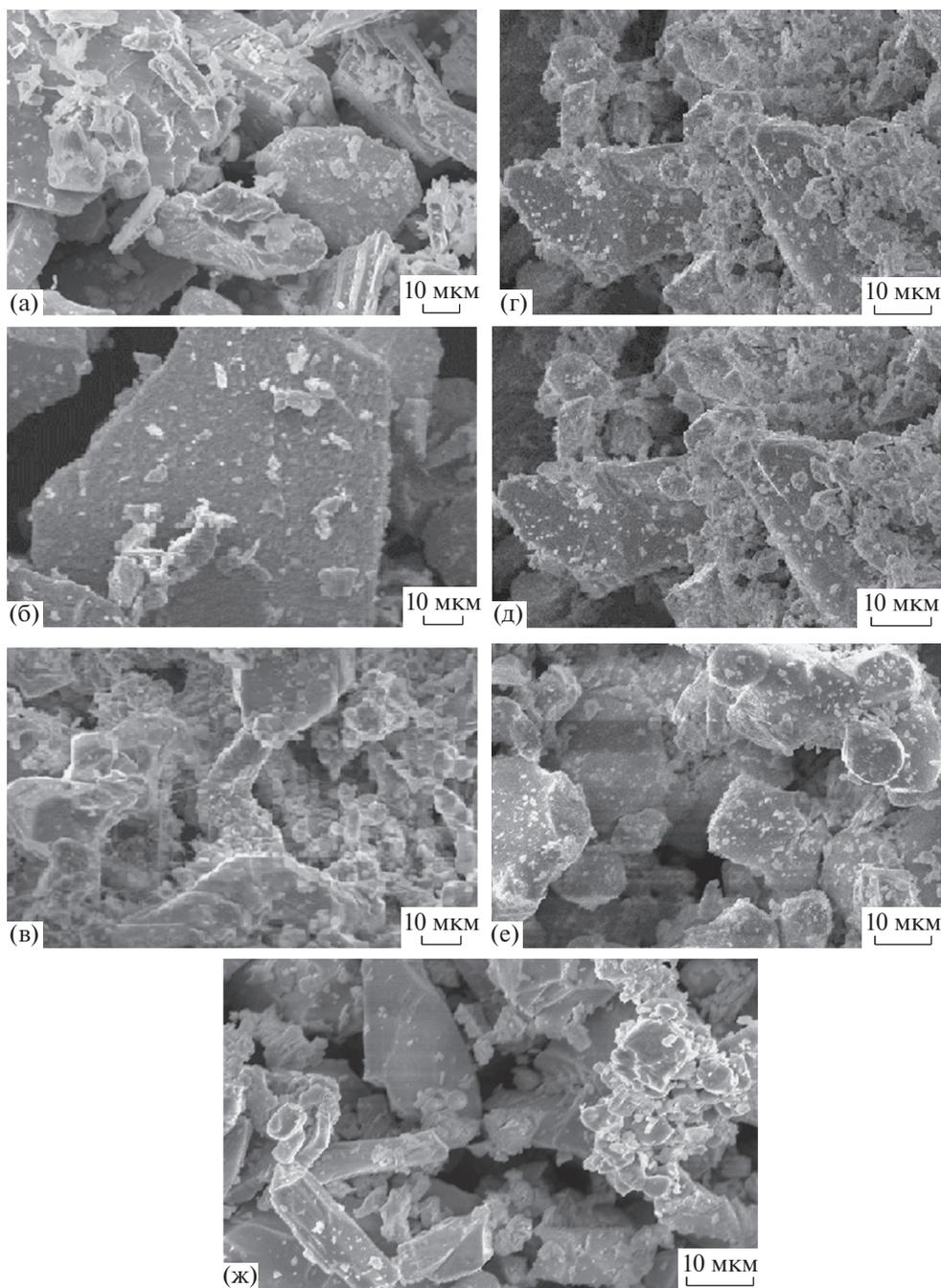


Рис. 1. РЭМ-изображения порошков GaAs (а), $(\text{GaAs})_{0.977}(\text{CdSe})_{0.023}$ (б), $(\text{GaAs})_{0.011}(\text{CdSe})_{0.989}$ (в), ZnTe (г), $(\text{ZnTe})_{0.76}(\text{CdSe})_{0.24}$ (д), $(\text{ZnTe})_{0.12}(\text{CdSe})_{0.88}$ (е) и CdSe (ж).

электронов определена химическая природа атомов, идентифицированы элементы на поверхностях и, таким образом, определен количественный химический состав поверхностей. Так, согласно рис. 5, на поверхности, в частности твердого раствора $(\text{ZnTe})_{0.26}(\text{CdSe})_{0.74}$, наблюдаются четко выраженные оже-переходы, характерные для составляющих его элементов (Zn, Te, Cd, Se). Каждому элементу соответствует определенное значение энергии: Zn – 50, 900–1000 эВ; Te –

400–500 эВ; Cd – 270–400 эВ; Se – 1200–1350 эВ (речь идет о переходах между соседними орбиталями).

Таблица 4. Атомный состав поверхности твердого раствора $(\text{ZnTe})_{0.24}(\text{CdSe})_{0.76}$ на основе оже-спектроскопических исследований

Состав	Zn	Te	Cd	Se	O
ат. %	23.3	5.0	9.8	45.4	16.5

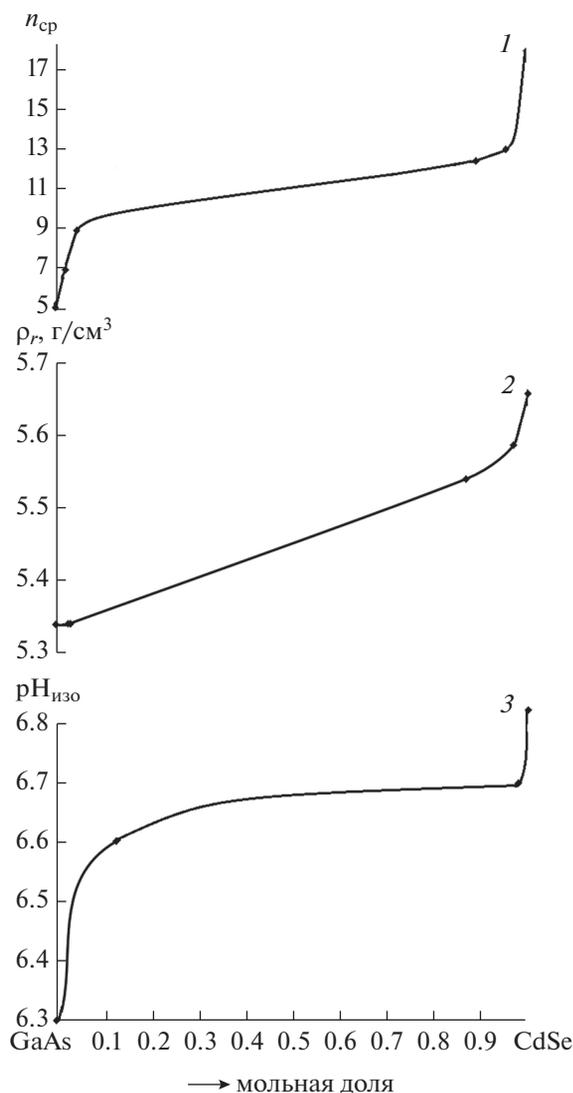


Рис. 2. Зависимости от состава среднего числа частиц n_{cp} (1), рентгеновской плотности ρ_r (2) и рН изоэлектрического состояния поверхностей (3) компонентов системы GaAs–CdSe.

Химические составы реальных поверхностей компонентов систем GaAs–CdSe, ZnTe–CdSe (экспонированных на воздухе) представлены ИК-спектрами (например, рис. 4). В них присутствуют полосы, отвечающие координационно-связанной воде (3400 и 1640 см^{-1}), молекулярно-адсорбированному диоксиду углерода (2440 см^{-1}), связям С–Н (2900 см^{-1}), С=О (1750 см^{-1}), группе НО–СО₂ (1390 см^{-1}).

По кислотно-основным свойствам поверхности компонентов систем GaAs–CdSe, ZnTe–CdSe, экспонированных на воздухе, относятся в основном к слабокислой области, за исключением ZnTe и твердых растворов с его избытком: значе-

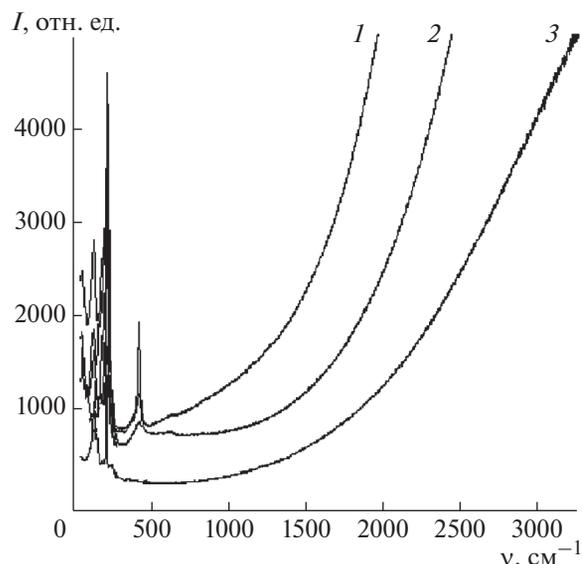


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния в области антистоксовского излучения порошков ZnTe (1), $(\text{ZnTe})_{0.12}(\text{CdSe})_{0.88}$ (2) и CdSe (3).

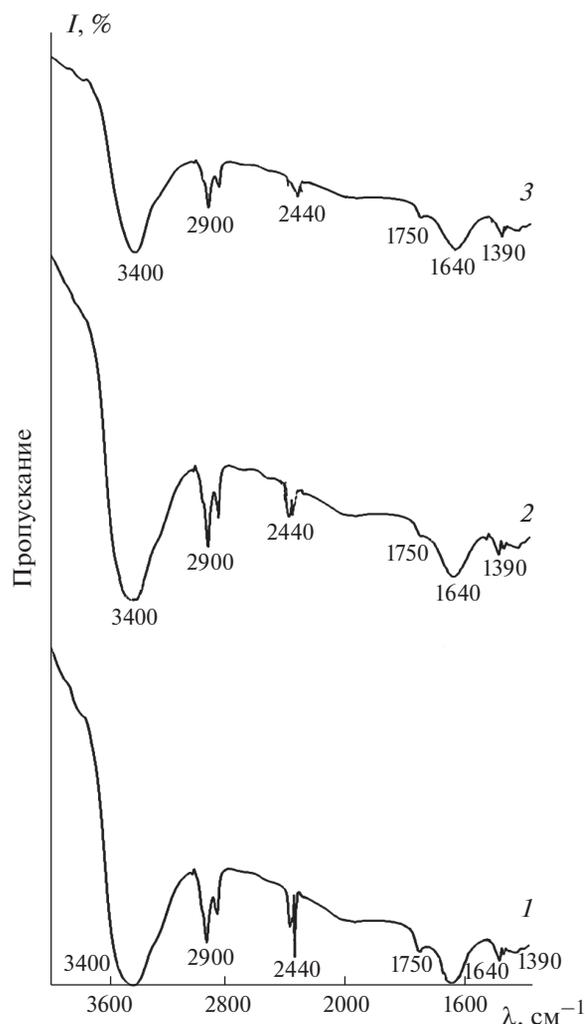


Рис. 4. ИК-спектры поверхностей ZnTe (1), твердого раствора $(\text{ZnTe})_{0.26}(\text{CdSe})_{0.74}$ (2) и CdSe (3), экспонированных на воздухе.

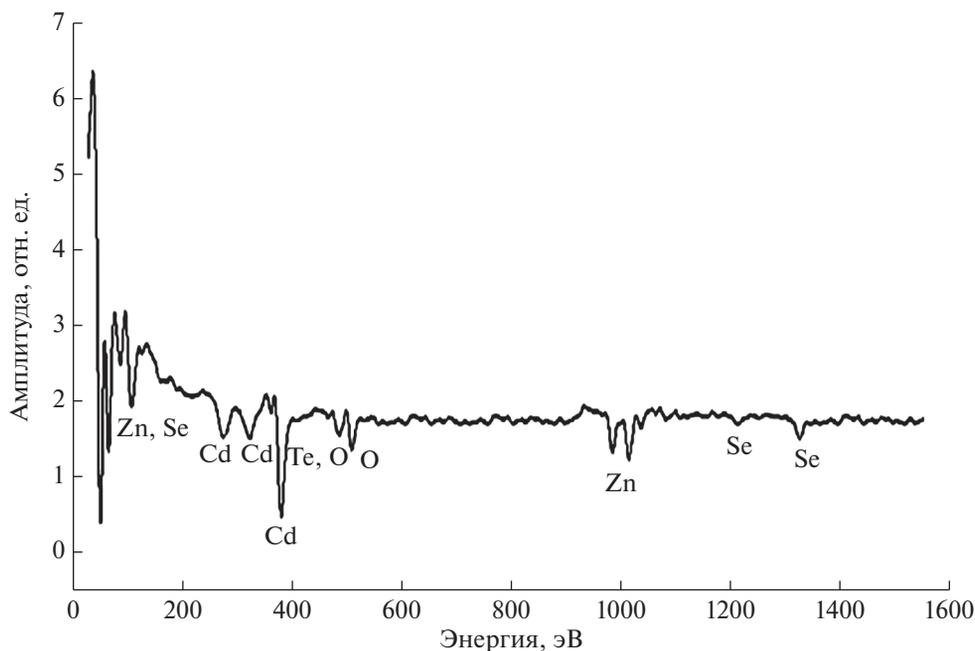
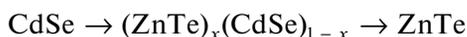
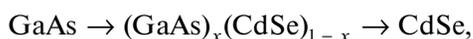


Рис. 5. Оже-спектр твердого раствора $(\text{ZnTe})_{0.24}(\text{CdSe})_{0.76}$, экспонированного при $p \sim 1.33 \times 10^{-5}$ Па, $T = 383$ К, $t = 2$ ч.

ния $\rho_{\text{H}_{\text{изо}}}$ изменяются, соответственно, в пределах 6.2–6.8 и 6.8–7.87 (рис. 2). Последовательность нарастания значений $\rho_{\text{H}_{\text{изо}}}$ в рядах



коррелирует с последовательностями нарастания значений ширины запрещенной зоны (ΔE): от 1.43 до 1.88 и от 1.88 до 2.20 эВ.

Причина такой связи между поверхностными ($\rho_{\text{H}_{\text{изо}}}$) и объемными (ΔE) свойствами кроется в природе активных (кислотно-основных) центров: с ростом ширины запрещенной зоны растет доля ионной связи. Соответственно, растет степень гидратации поверхностей и концентрация центров Бренстеда (преимущественно OH^- -групп), а отсюда – относительный рост основности поверхностей (рост $\rho_{\text{H}_{\text{изо}}}$). Следует заметить, что кислотно-основные свойства компонентов системы GaAs–CdSe коррелируют наряду с шириной запрещенной зоны и с другими объемными свойствами – средним числом частиц ($n_{\text{ср}}$) и рентгеновской плотностью (ρ_r) (рис. 2). Это расширяет и облегчает практическое использование получаемых новых материалов.

При преимущественно слабокислом характере поверхностей компоненты изученных систем (за исключением поверхностей ZnTe и твердых растворов с его избытком) целесообразно использовать (особенно твердые растворы $(\text{GaAs})_x(\text{CdSe})_{1-x}$) при изготовлении сенсоров для обнаружения микропримеси основных газов (типа NH_3). Опи-

раясь на корреляции между зависимостями $\rho_{\text{H}_{\text{изо}}} = f(X_{\text{CdSe}})$, $n_{\text{ср}} = f(X_{\text{CdSe}})$, $\rho_r = f(X_{\text{CdSe}})$ и вытекающие итоговые зависимости $\rho_{\text{H}_{\text{изо}}} = f(n_{\text{ср}})$, $\rho_{\text{H}_{\text{изо}}} = f(\rho_r)$, можно существенно облегчить поиск таких материалов.

Что касается относительных ролей бинарных компонентов GaAs и ZnTe систем GaAs–CdSe, ZnTe–CdSe и, в частности, их влияния на поверхностные (кислотно-основные) свойства, то они оказались противоположными. С увеличением содержания GaAs в системе GaAs–CdSe $\rho_{\text{H}_{\text{изо}}}$ уменьшается, а с увеличением содержания ZnTe в системе ZnTe–CdSe $\rho_{\text{H}_{\text{изо}}}$ увеличивается. Причина роста $\rho_{\text{H}_{\text{изо}}}$ была объяснена выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены рентгенографические, микроскопические, электронно-микроскопические, КР-, ИК-, оже-спектроскопические исследования твердых растворов систем GaAs–CdSe, ZnTe–CdSe, полученных по специально разработанным методикам, базирующимся на изотермической диффузии исходных бинарных соединений (GaAs и CdSe, ZnTe и CdSe) и основных известных сведениях об их объемных, физических и физико-химических свойствах.

Результаты выполненных исследований использованы для пополнения банка данных о многокомпонентных алмазоподобных полупроводниках, включая люминесцентные и структурные свойства, и аттестации полученных твердых растворов. Они аттестованы как твердые растворы

замещения с кубической структурой сфалерита (при избытках в системах GaAs и ZnTe) и гексагональной структурой вюрцита (при избытках CdSe).

Определен химический состав исходных поверхностей компонентов систем, который принципиально не отличается от химического состава исходных поверхностей других ранее изученных алмазоподобных полупроводников.

По кислотно-основным свойствам (значениям $pH_{\text{изо}}$) поверхности компонентов систем, за исключением поверхностей ZnTe и твердых растворов с его избытком, следует отнести к слабо-кислым. Бинарные компоненты систем GaAs и ZnTe противоположным образом влияют на кислотно-основное состояние, понижая $pH_{\text{изо}}$ в первом случае и повышая во втором. Соответственно, поверхности твердых растворов системы GaAs–CdSe обладают более кислыми свойствами по сравнению с поверхностями твердых растворов системы ZnTe–CdSe. Причина заложена в природе активных (кислотно-основных) центров.

Установлены закономерности изменений изученных свойств с составом, корреляции между ними. Выявленные связи между поверхностными ($pH_{\text{изо}}$) и объемными ($n_{\text{ср}}$, ρ_r , ΔE) свойствами и вытекающие непосредственные зависимости $pH_{\text{изо}} = f(n_{\text{ср}})$, $pH_{\text{изо}} = f(\rho_r)$ существенно облегчают поиск новых эффективных материалов для полупроводникового газового анализа (сенсорной техники). Компоненты изученных систем с $pH_{\text{изо}} < 7$ и прежде всего твердые растворы $(\text{GaAs})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ рекомендованы для изготовления датчиков микропримесей основных газов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. 175 с.
2. Кировская И.А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск: СО РАН, 2015. 367 с.
3. Смыслов Е.Ф. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 5. С. 33.
4. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 107 с.
5. Кларк Э.Р., Эберхардт К.Н. Микроскопические методы исследования материалов. М.: Техносфера, 2007. 375 с.
6. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Ф. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Кн. 1. М.: Мир, 1984. 303 с.
7. Сущинский М.М. // УФН. 1988. Т. 154. Вып. 3. С. 353.
8. Сущинский М.М. Комбинационное рассеяние света. Строение вещества. М.: Наука, 1981. 183 с.
9. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 514 с.
10. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ГУ, 1995. 299 с.
11. Карлсон Т. Фотоэлектронная и оже-спектроскопия. Л.: Машиностроение, 1981. 431 с.
12. Майдановская Л.Г. // Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Изд-во АН Каз. ССР, 1963. С. 212.
13. Kirovskaya I.A., Vasina M.V. // *Proced. Engin.* 2015. V. 113. P. 456. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.07.335>
14. Kirovskaya I.A., Mironova E.V., Vasina M.V. et al. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1210. P. 012064. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1210/1/012064>

Relative Influence of Binary Components on Bulk and Surface Properties of Solid Solutions of GaAs–CdSe and ZnTe–CdSe Systems

I. A. Kirovskaya¹*, M. V. Vasina¹, E. V. Mironova¹, O. Yu. Brueva¹, A. O. Ekkert¹, O. Yu. Zhigarova¹

¹Omsk State Technical University, Omsk, 644050 Russia

*e-mail: kirovskaya@omgtu.ru

Methods for obtaining solid solutions of GaAs–CdSe and ZnTe–CdSe systems based on isothermal diffusion of the initial binary compounds (GaAs and CdSe, ZnTe and CdSe), taking into account their basic bulk physical and chemical properties were developed. X-ray, microscopic, electron microscopic and spectroscopic studies were conducted, the results of which enriched the database of multicomponent diamond-like semiconductors, including luminescent properties, average sizes, average numbers of particles, and made it possible to unambiguously certify the obtained solid solutions as substitutional solid solution with cubic sphalerite and hexagonal wurtzite structures (depending on the composition). The surface properties (surface chemical composition, acid-base properties) of solid solutions and binary components of systems were studied. With a predominantly weakly acidic nature of the surfaces, there is a tendency to a relative increase in basicity with an increase in content of CdSe and ZnTe in the GaAs–CdSe and ZnTe–CdSe systems, respectively. Regularities of changes in the bulk and surface properties with the composition were established, as well as correlations between them, facilitating the search for new materials – primary sensor transducers.

Keywords: semiconductors, solid solutions, bulk and surface properties, correlations, advanced materials, sensors.

УДК 577.352.3

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БИСЛОЯ ДИМИРИСТОИЛФОСФАТИДИЛХОЛИНА МЕТОДОМ НЕЙТРОННОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

© 2021 г. М. А. Киселев^{a, b, c, *}, Д. Н. Селяков^a

^aОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская область, 141980 Россия

^bГосударственный университет “Дубна”, Дубна, Московская область, 141982 Россия

^cМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kiselev@jinr.ru

Поступила в редакцию 27.07.2020 г.

После доработки 22.10.2020 г.

Принята к публикации 25.10.2020 г.

Методом рефлектометрии нейтронов апробирована методика осаждения липидного бислоя на поверхность кремния из раствора однослойных везикул. Измерена рефлектометрическая кривая от липидного бислоя димиристоилфосфатидилхолина в избытке воды. Анализ рефлектометрической кривой, выполненный в приближении ступенчатой функции распределения плотности длины рассеяния нейтрона на поверхности раздела кремний–жидкость, позволил рассчитать толщину липидного бислоя 45 ± 6 Å при температуре 30°C.

Ключевые слова: нейтронная рефлектометрия, фосфолипиды, липидный бислой.

DOI: 10.31857/S1028096021040063

ВВЕДЕНИЕ

Липидный бислой представляет собой термодинамически выгодную форму ассоциации полярных липидов в водной среде, при которой обладающие свойством амфифильности молекулы липидов ориентированы таким образом, что их полярные головки обращены в сторону водной фазы и формируют две гидрофильные поверхности, а углеводородные цепи образуют между ними гидрофобную область [1]. Липидный бислой играет важнейшую роль в жизнедеятельности клеток, осуществляя защитную функцию, то есть отделяя ее от внешней среды, и обеспечивая и регулируя поступление молекул и ионов в клетку и их выход наружу. Основой липидного бислоя биологических мембран являются фосфолипиды [2]. Они составляют 40–90% от общего количества липидов в мембране. Исследование структуры фосфолипидов осуществляется в основном методами дифракции и малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей [3]. При различной концентрации фосфолипидов в воде, температуре среды и других факторах они могут образовывать различные типы жидкокристаллических структур [4]. Доказано методом малоуглового рассеяния нейтронов, что структура изогнутого бислоя малых везикул (радиус несколько сотен ангстрем) отличается от структуры плоского бислоя [5, 6].

Первая информация о структуре частично гидратированного липидного бислоя фосфолипидов получена методом дифракции нейтронов на многослойных мембранах ориентированных на кварцевых подложках в 70-ых годах XX в. [7–10]. В последующем основная часть информации о структуре и свойствах липидного бислоя фосфолипидов была получена методами дифракции рентгеновских лучей на многослойных везикулах в избытке воды [11].

В рентгеновских синхротронных экспериментах всегда возникает вопрос об идентичности структуры невзаимодействующего (одного) липидного бислоя структуре липидного бислоя в системе взаимодействующих между собой слоев многослойной везикулы. Низкие потоки нейтронных источников, по сравнению с синхротронными, не позволяют проводить эксперименты на многослойных везикулах в избытке воды. Нейтронный эксперимент может быть успешно реализован при применении ориентированных на кварцевых подложках (размером примерно 2×5 см²) многослойных липидных мембран, помещаемых в камеру с заданной влажностью воздуха. В таких условиях липидная мембрана частично гидратирована и ее структура отличается от полностью гидратированной мембраны, находящейся в избытке воды.

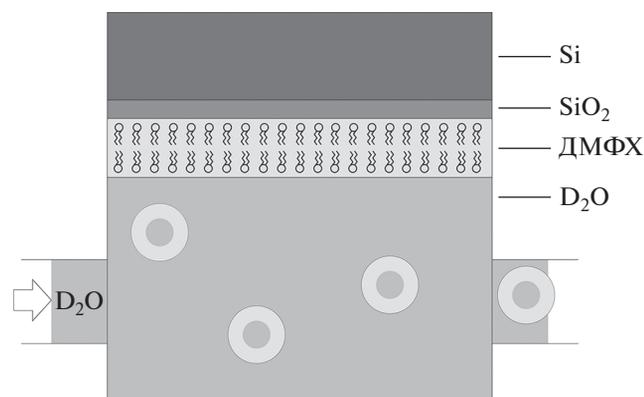


Рис. 1. Схема экспериментальной камеры: Si – кремний; SiO₂ – диоксид кремния; DMФХ – бислой димиристоилфосфатидилхолина; D₂O – тяжелая вода.

С точки зрения идентичности образца биологической мембраны, наиболее подходящим объектом исследования является плоский липидный бислой в избытке воды. Такая геометрия методически соответствует рефлектометрии нейтронов. Сильное поглощение фотонов материалами камеры, в которой осаждается липидный бислой, делает невозможным проведение аналогичных экспериментов на синхротронных источниках. В синхротронных экспериментах возможны рефлектометрические измерения кривых отражения только от липидного монослоя на поверхности воды [12].

Создание липидного бислоя на границе твердое тело–вода является сложной методической задачей. Нейтронные рефлектометрические эксперименты, выполненные на установке D17 в Институте Лауэ-Ланжевена (Гренобль, Франция), по исследованию кинетики образования липидного бислоя димиристоилфосфатидилхолина (DMФХ) на поверхности кремния показали, что время осаждения липидного бислоя на поверхность кремния из везикулярной фазы составляет 100 мин [13]. Нейтронная рефлектометрия также эффективна для исследования структуры олигослойных мембран фосфолипидов в процессе их набухания под воздействием различных веществ, когда невозможно получить качественный дифракционный спектр. Такой подход использовался при исследовании раздвижки липидных бислоев олигослойной мембраны DMФХ под действием молекул гиалуроновой кислоты [14].

Исследования структуры липидных мембран в избытке воды методом нейтронной рефлектометрии возможно только при горизонтальном расположении образца, что требует применения метода времени пролета для измерения коэффициента отражения в широком интервале векторов рассеяния. На стационарных источниках нейтронов

метод времени пролета реализуется за счет применения прерывателя пучка. На импульсных источниках нейтронов с низкой частотой следования импульсов (5–10 Гц) установка прерывателя не требуется, что увеличивает поток нейтронов на образце. Создание на импульсном реакторе ИБР-2 нейтронного рефлектометра ГРЭИНС требует развития методик измерения липидных бислоев на границе твердое тело–вода и, прежде всего, методик нанесения липидного бислоя на поверхность вода–твердое тело.

Эксперименты по образованию липидного бислоя фосфолипидов на границе раздела диоксид кремния–вода и измерения нейтронных рефлектометрических кривых были выполнены методом нейтронной рефлектометрии на установке AMOR на ускорительном источнике нейтронов SINQ в Институте Пауля Шеррера в Швейцарии [15].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Однослойные везикулы димиристоилфосфатидилхолина (DMФХ) изготавливались методом экструзии многослойных везикул через ядерные фильтры диаметром 500 Å [16]. Везикулы вводились в камеру с тяжелой водой (D₂O). Использование D₂O вместо обычной воды (H₂O) обусловлено тем, что тяжелая вода создает больший контраст (разность плотностей длин рассеяния (ПДР)) между ней и липидным бислоем DMФХ, чем обычная вода, что необходимо для удачного рефлектометрического эксперимента, в том числе из-за того, что водород создает сильный некогерентный фон [5]. Далее происходил процесс осаждения однослойных везикул на твердую гидрофильную поверхность двуокиси кремния (SiO₂). Слой гидрофильного двуокиси кремния заранее создавался методом окисления [13], что является важной частью эксперимента ввиду невозможности образования липидного бислоя на поверхности гидрофобного кремния. В результате осаждения везикул, на поверхности двуокиси кремния должен образоваться липидный бислой, однако данный процесс является не регулируемым. Контролировать окончательный результат экспериментально возможно, в том числе, анализом рефлектометрической кривой. Везикулы, не принявшие участие в образовании бислоя (не осаждающиеся на поверхность двуокиси кремния), были вымыты из камеры потоком D₂O (рис. 1).

Эксперимент проводился при температуре 30°C. Поток нейтронов падал на образец под углом, отраженные лучи фиксировались на детекторе. Первоначально была измерена зависимость коэффициента отражения от вектора рассеяния (q)

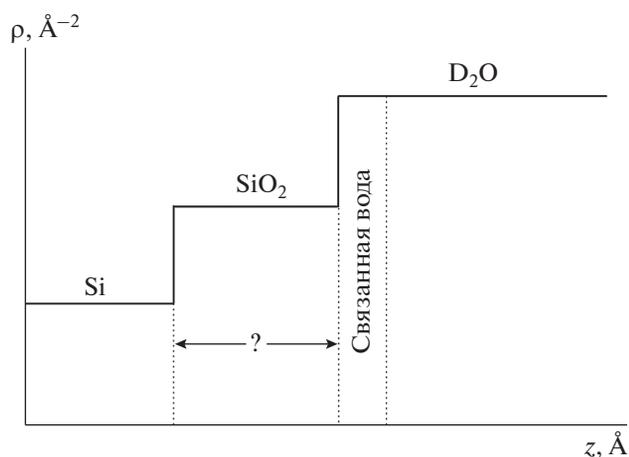


Рис. 2. Распределение (профиль) плотности длины рассеяния нейтрона для структуры кремний–диоксид кремния–тяжелая вода (Si–SiO₂–D₂O).

для слоя диоксида кремния на кремниевой подложке в тяжелой воде в отсутствие липидного бислоя. Целью являлось проверка работы инструмента, измерение плотности длины рассеяния тяжелой воды и измерение толщины диоксида кремния, с целью повышения точности обработки данных следующего этапа эксперимента. Были получены рефлектометрические кривые для структур: кремний–диоксид кремния–тяжелая вода (Si–SiO₂–D₂O) и кремний–диоксид кремния–бислоем ДМФХ–тяжелая вода (Si–SiO₂–DMPC–D₂O). Аппроксимация спектров осуществлялась в программе Sasview 3.0.0 [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Распределение плотности длины рассеяния для структуры Si–SiO₂–D₂O имеет вид ступенчатой функции (рис. 2).

При построении модели распределения плотности длины рассеяния для данной системы, выяснилось, что, при исключении из нее диоксида кремния, в соответствующей ей рефлектометрической кривой существенных изменений не происходит, что может быть связано как с неполным созданием слоя SiO₂, так и с тем, что за счет гидратации его средняя плотность длины рассеяния увеличивается до значения, при котором он становится “невидимым” для подобного эксперимента. Измерение толщины слоя диоксида кремния оказалось невозможным, но исключение его из модели упростило процесс обработки экспериментальных данных при невысоком снижении точности.

Тогда, для границы раздела тяжелая вода–кремний теоретическая рефлектометрическая

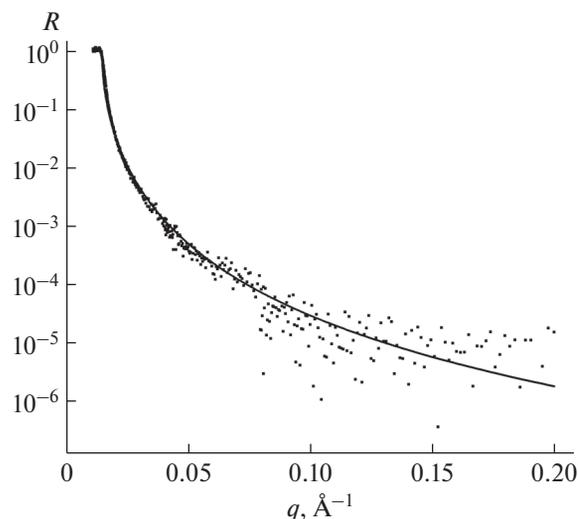


Рис. 3. Сравнение экспериментальной рефлектометрической кривой (зависимости коэффициента отражения от вектора рассеяния) для структуры кремний–диоксид кремния–тяжелая вода (Si–SiO₂–D₂O) с френелевской кривой для структуры кремний–тяжелая вода (Si–D₂O). Точки – эксперимент, кривая – теория.

кривая представляет собой френелевскую кривую отражения, вычисляемую по формуле [18]:

$$R(q) = \frac{\left| 1 - \sqrt{1 - \left(\frac{q_c}{q}\right)^2} \right|^2}{\left| 1 + \sqrt{1 - \left(\frac{q_c}{q}\right)^2} \right|^2}. \quad (1)$$

Здесь $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ – вектор рассеяния, q_c – вектор рассеяния, соответствующий критическому углу скольжения пучка нейтронов (если угол скольжения принимает значения меньше критического, наблюдается явление полного отражения), θ – угол скольжения (угол между направлением пучка нейтронов и поверхностью кремния), λ – длина волны нейтронов в пучке. На рис. 3 представлено сравнение экспериментальной рефлектометрической кривой для структуры кремний–диоксид кремния–тяжелая вода с кривой Френеля (1) для структуры кремний–тяжелая вода.

В результате компьютерной обработки данного спектра была получена плотность длины рассеяния тяжелой воды ($\rho_{D_2O} = (6.3 \pm 0.6) \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$). Данное значение является известной табличной величиной, его определение в рамках данного эксперимента обусловлено как необходимостью проверки тяжелой воды на чистоту (возможно наличие H₂O или каких-либо примесей), так и проверки правильностью работы электроники установки в режиме метода времени пролета.

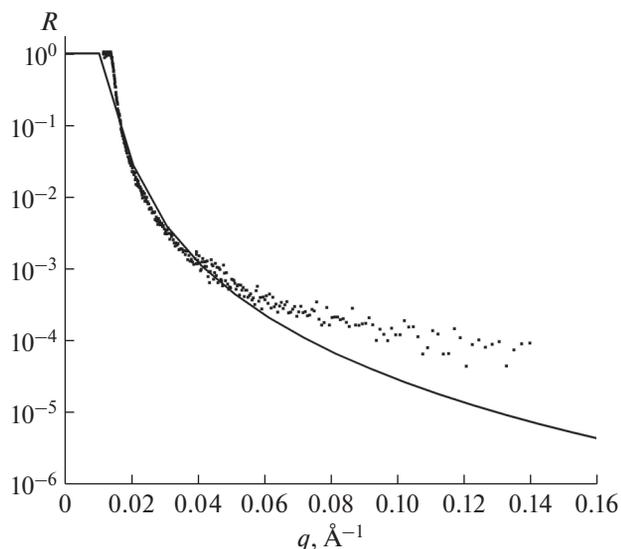


Рис. 4. Сравнение экспериментальной рефлектометрической кривой (зависимости коэффициента отражения от вектора рассеяния) для структуры кремний – диоксид кремния–бислоя димиристоилфосфатидилхолина–тяжелая вода (Si–SiO₂–ДМФХ–D₂O) френелевской кривой для структуры кремний–тяжелая вода (Si–D₂O). Точки – эксперимент, кривая – теория.

Прежде чем приступить к определению толщины бислоя димиристоилфосфатидилхолина, необходимо доказать, что бислой образовался. На рис. 4 изображено сравнение экспериментальной кривой для структуры Si–SiO₂–ДМФХ–D₂O с френелевской кривой для Si–D₂O. Видно, что полученный спектр отличается от френелевской кривой, что говорит о том, что липидный бислой димиристоилфосфатидилхолина (ДМФХ) образовался.

Необходимая для определения толщины липидного бислоя плотность длины рассеяния молекулы димиристоилфосфатидилхолина рассчитана как отношение суммы длин рассеяния ядер составляющих ее атомов (b_i) к полному объему молекулы ДМФХ (V). В качестве объема молекулы ДМФХ использовалось значение объема не гидратированной молекулы ДМФХ в жидкокристаллической фазе – 1101 Å³ [11]. Длины рассеяния нейтронов ядрами элементов являются табличными величинами. Было получено следующее значение ПДР:

$$\rho_{\text{ДМФХ}} = \frac{\sum b_i}{V} = \frac{3.065 \times 10^{-4} \text{ \AA}}{1101 \text{ \AA}^3} = 0.278 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}. \quad (2)$$

При обработке полученных в ходе эксперимента данных использовалась модель однородной ПДР, что означает, что в рамках каждого слоя ПДР остается постоянной. Реальная плотность длины рассеяния бислоя больше, чем показанное выше теоретическое значение (2), так как бислой

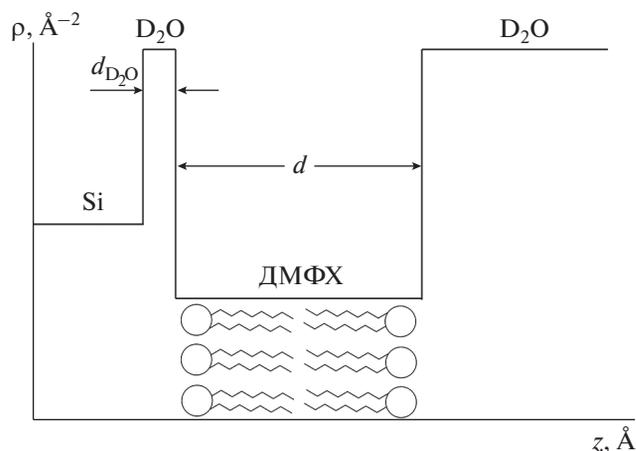


Рис. 5. Распределение (профиль) плотности длины рассеяния для структуры кремний–тяжелая вода–бислой димиристоилфосфатидилхолина–тяжелая вода (Si–D₂O–ДМФХ–D₂O).

гидратируется, а плотность длины рассеяния молекулы тяжелой воды выше, чем у бислоя ДМФХ. Рассматривать более сложную модель, учитывающую различие ПДР “хвостов” и “голов” молекулы ДМФХ не представляется возможным ввиду низкой накопленной статистики эксперимента в конце рефлектометрической кривой.

Для итогового расчета использовалось значение ПДР гидратированного бислоя ДМФХ, определенное в работе Т. Гутберлета и др. [13]. Данное значение было получено в ходе рефлектометрического эксперимента в аналогичных условиях: $\rho_{\text{ДМФХ}} = 1.053 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$.

В ходе обработки экспериментальных данных в профиль плотности длины рассеяния исследуемого образца (рис. 5) между слоями диоксида кремния и ДМФХ был добавлен небольшой слой тяжелой воды толщиной 5 Å, который соответствует тяжелой воде, гидратирующей двуокись кремния.

Расчет рефлектометрической кривой от липидного бислоя ДМФХ, нанесенного на кремневую подложку, проводился в программе Sasview 3.0.0 с использованием рекуррентного алгоритма Парратта для системы слоев различной плотности длины рассеяния, представленной на рис. 5 [18]. Результат подгонки расчетной кривой к экспериментальной представлен на рис. 6. Спектр измерен для относительно маленьких значений вектора рассеяния q , на кривой отсутствуют ярко выраженные осцилляции. Несмотря на это, экспериментальные данные обработаны с достаточной точностью: $\chi^2 = 1.46$. В результате подгонки расчетного спектра к экспериментальному было получено значение толщины бислоя димиристоилфосфатидилхолина: $d = (45 \pm 5) \text{ \AA}$, которое хорошо сов-

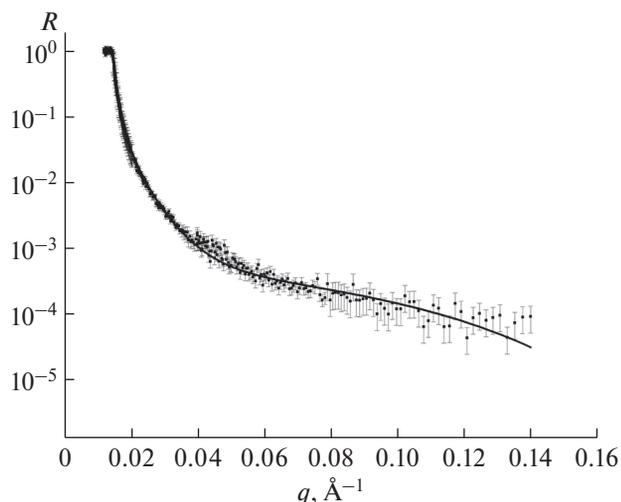


Рис. 6. Сравнение экспериментальной рефлектометрической кривой (зависимости коэффициента отражения от вектора рассеяния) для структуры кремний–диоксид кремния–бислоя димиристоилфосфатидилхолина – тяжелая вода (Si–SiO₂–ДМФХ–D₂O) с соответствующей теоретической кривой, полученной в программе Sasview 3.0.0. Точки – эксперимент, кривая – теория.

падает с величиной $45.5 \pm 0.6 \text{ \AA}$, полученной методом малоуглового рассеяния нейтронов для толщины липидного бислоя однослойных везикул димиристоилфосфатидилхолина диаметром 900 \AA при температуре 30°C [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом нейтронной рефлектометрии показана возможность осаждения липидного бислоя димиристоилфосфатидилхолина в жидкокристаллической фазе из везикулярного состояния на поверхность кремниевой подложки. Исследована методом нейтронной рефлектометрии структура липидного бислоя димиристоилфосфатидилхолина. Полученная толщина липидного бислоя ДМФХ $45 \pm 6 \text{ \AA}$ соответствует литературным данным [11]. Анализ рефлектометрических кривых для двуокиси кремния и липидного бислоя ДМФХ демонстрирует невозможность определить толщину образуемой пленки двуокиси кремния на поверхности кристаллического кремния по причине сильной гидратации двуокиси кремния и полярных голов ДМФХ тяжелой водой. Толщина гидратационного слоя тяжелой воды на границе кремний–ДМФХ была оценена как 5 \AA .

Эксперимент показал, что использование кристаллического кремния как подложки для осаждения липидного бислоя не является удачным. Слой липида толщиной 45 \AA слишком мал для того, чтобы измерить характерные осцилляции рефлектометрической кривой [18]. Полученные ре-

зультаты говорят о необходимости усложнения структуры кремниевых подложек. Здесь наиболее перспективным направлением развития является использование гетерогенных подложек с различной от кремния плотностью длины рассеяния нейтрона и толщиной неоднородностей в несколько сот ангстрем.

Одна из задач, направленных на улучшение качества эксперимента, является поиск других материалов, которые можно использовать в качестве подложки для бислоя и которые будут иметь достаточно большую разность плотности длины рассеяния с гидратированным бислоем. Эксперимент с более хорошей статистикой позволит использовать более сложные модели распределения плотности длины рассеяния бислоя ДМФХ. В данной работе применялось приближение равномерного распределения ПДР внутри бислоя, т.е. не учитывалась разница ПДР “голов” и “хвостов” молекул ДМФХ. В будущем такая работа будет выполнена на рефлектометре Грэнинс реактора ИБР-2, интенсивность пучка которого превышает интенсивность пучка источника нейтронов SINQ в Швейцарии. Развитие методики измерения структуры липидных бислоев методом рефлектометрии представляется перспективной задачей для исследования структуры липидных бислоев из соевых фосфолипидов со встроенными лекарствами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансировании РФФИ (грант № 14-12-00516).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ивков В.Г., Берестовский Т.Н.* Динамическая структура липидного бислоя. М.: Наука, 1981. 292 с.
2. *Геннис Р.* Биомембраны. Молекулярная структура и функции. М.: Мир, 1997. 622 с.
3. *Kiselev M.A., Lombardo D.* // *Biochim. Biophys. Acta.* 2017. V. 186. P. 3700.
4. *Болдырев А.А., Кяйвярайнен Е.И., Илюха В.А.* Биомембранология. Петрозаводск: Изд-во Кар НЦ РАН, 2006. 226 с.
5. *Kiselev M.A., Zemlyanaya E.V., Aswal V.K. et al.* // *Euro. Biophys. J.* 2006. V. 35. № 6. P. 477.
6. *Schmiedel H., Joerchel P., Kiselev M. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. P. 111.
7. *Schoenborn B.P., Nunes A.C.* // *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.* 1972. V. 1. P. 529.
8. *Schoenborn B.P.* // *Biochim. Biophys. Acta.* 1976. V. 457. P. 41.
9. *Worcester D.L.* // *Brookhaven Symp. Biol.* 1976. V. 27. P. III-37.
10. *Franks N.P., Lieb W.R.* // *J. Mol. Biol.* 1979. V. 133. P. 469.

11. Nagle J.F., Tristram-Nagle S. // Biochim. Biophys. Acta. 2000. V. 1469. P. 159.
12. Schalke M., Kruger P., Weygand M. et al. // Biochim. Biophys. Acta. 2000. V. 1464. P. 113.
13. Gutberlet T., Steitz R., Fragneto G. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. S2469.
14. Kreuzer M., Strobe M., Reinhard M. et al. // Biochim. Biophys. Acta. 2012. V. 1818. P. 2648.
15. Gupta M., Gutberlet T., Stahn J. et al. // J. Phys. 2004. V. 63. P. 57.
16. MacDonald R.C., MacDonald R.I., Menco B.P. et al. // Biochim. Biophys. Acta. 1991. V. 1061. P. 297.
17. <http://www.sasview.org/>
18. Russell T.P. // Mater. Sci. Rep. 1990. V. 5. P. 171.

Investigation of the Structure of Dimyristoylphosphatidylcholine Bilayer via Neutron Reflectometry

M. A. Kiselev^{1, 2, 3, *}, D. N. Selyakov¹

¹Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow oblast, 141980 Russia

²Dubna State University, Dubna, Moscow oblast, 141982 Russia

³Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: kiselev@jinr.ru

The method of bilayer deposition on the silicon surface from the solution of the unilamellar vesicles was approved via neutron reflectometry. Neutron reflectivity curve from the lipid bilayer of the dimyristoylphosphatidylcholine (DMPC) was acquired in the excess of water. Analysis of the reflectivity curves was done in the step-function approximation of the neutron scattering length density distribution on the interfaces silicon-liquid. Lipid bilayer thickness was calculated as $45 \pm 6 \text{ \AA}$ at temperature 30°C . Study was financed by RSF (project 14-12-00516).

Keywords: neutron reflectometry, phospholipids, lipid bilayer.

УДК 621.7;621.039.531:546.881

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ВАНАДИЯ В УСЛОВИЯХ РАЗДЕЛЬНОГО И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ИОНОВ ГЕЛИЯ И ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2021 г. И. В. Боровицкая^{a, *}, С. Н. Коршунов^b, А. Н. Мансурова^{b, **},
Г. Г. Бондаренко^{c, d}, А. И. Гайдар^d, Е. Е. Казилин^a, В. В. Парамонова^a

^aИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

^bНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, 119334 Россия

^cНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
101000 Москва, 123182 Россия

^dНаучно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий,
Москва, 115054 Россия

*e-mail: symp@imet.ac.ru

**e-mail: ang.2008@mail.ru

Поступила в редакцию 22.02.2020 г.

После доработки 20.05.2020 г.

Принята к публикации 25.05.2020 г.

Исследованы изменения морфологии поверхности ванадия в результате отдельного и последовательного воздействия ионов гелия (энергия составляла 30 кэВ, доза – $1.0 \times 10^{22} \text{ м}^{-2}$, плотность потока ионов – $4.8 \times 10^{18} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, температура $\sim 500 \text{ К}$) и мощного импульсного лазерного излучения в режиме модулированной добротности (плотность мощности $q = 1.2 \times 10^{12} \text{ Вт/м}^2$, длительность импульса $\tau_0 = 50 \text{ нс}$, число импульсов N варьировалось от 1 до 4). Установлено, что результат воздействия лазерного облучения на образцы ванадия до и после ионной имплантации идентичен (образование лунки, окруженной бруствером, возникшим при выплеске расплавленного металла), причем в случае предварительного внедрения гелия в материал выплеск металла более интенсивен. Имплантация гелия в образцы вызывает радиационный блистеринг, и последующее воздействие лазерных импульсов увеличивает эрозию материала в зоне, расположенной непосредственно за бруствером (увеличение числа отшелушенных слоев, слияние блистеров и т.д.), что, вероятно, обусловлено достаточно высокими температурами и термическими напряжениями в этой области (даже после прекращения действия лазерного импульса). В условиях работы реактора – это может привести к увеличению загрязнения плазмы. Показано, что разрушения мишени внутри лунки для исходных образцов ванадия характеризуются наличием редких трещин, волнообразных и капельных структур, наплывов, тогда как для образцов, предварительно облученных гелием, наряду с указанными изменениями, внутри лунки не обнаружены трещины, но наблюдаются участки с кипением материала.

Ключевые слова: ванадий, ионы гелия, морфология поверхности, импульсное лазерное облучение, повреждаемость, растровая электронная микроскопия, синергетические эффекты.

DOI: 10.31857/S1028096021040038

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для обработки поверхности материалов с целью моделирования воздействия возможных срывов плазмы в установках термоядерного синтеза, широко применяется лазерное излучение. Кроме того, особое внимание уделяется исследованию совместного влияния облучений разного типа, которые будут наблюдаться в реальных условиях работы реактора, когда весьма

важными могут оказаться синергетические эффекты [1–7].

Целью данной работы было выявление закономерностей изменения морфологии поверхности образцов при последовательном облучении ионами He^+ и мощными лазерными импульсами на примере ванадия, являющегося основой ряда малоактивируемых сплавов, разрабатываемых для применения в качестве конструкционных и функциональных материалов в установках термо-

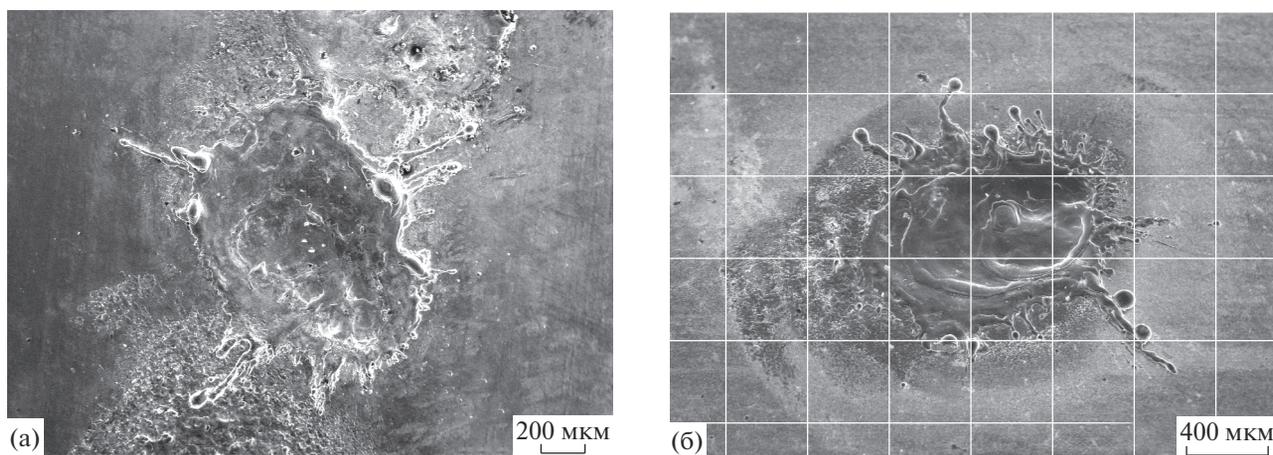


Рис. 1. Типичный характер разрушения поверхности образцов ванадия после воздействия лазерного излучения (1 имп.) в режиме модулированной добротности: а – исходного (отожженного) ванадия, б – предварительно облученного ионами гелия.

ядерного синтеза. Для выявления синергетического эффекта в изменении морфологии поверхности мишени при совместном воздействии ионов гелия и импульсного лазерного излучения исследовалось также раздельное влияние этих видов обработки на образцы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы были вырезаны из холоднокатаного листового ванадия марки ВНМ-1 (V – основа, примеси внедрения, мас. %: С – 0.021, N – 0.003, O < 0.025) толщиной ~1 мм. Для подготовки поверхности образцов применялись стандартные процедуры полировки.

Эксперименты по имплантации ионов He^+ в ванадий проводились на ускорителе с масс-сепарацией ионов ИЛУ (НИЦ “Курчатовский институт”) [8]. Энергия ионов гелия составляла 30 кэВ, доза – $1.0 \times 10^{22} \text{ м}^{-2}$ при плотности потока ионов $4.8 \times 10^{18} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Температура мишеней в процессе облучения равнялась ~500 К.

Лазерное облучение образцов осуществлялось в вакууме с использованием установки ГОС 1001 в режиме модулированной добротности (МД) с плотностью мощности потока q , равной $1.2 \times 10^{12} \text{ Вт/м}^2$, длительностью импульса $\tau_0 = 50 \text{ нс}$, числом импульсов от 1 до 4.

Топографию поверхности образцов исследовали до и после облучения в растровом электронном микроскопе EVO 40 фирмы Zeiss.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен типичный характер разрушения поверхности исходного ванадия (рис. 1а)

и ванадия, предварительно облученного ионами гелия (рис. 1б), в результате воздействия лазерного излучения в вакууме в режиме модулированной добротности с плотностью мощности потока q , равной $1.2 \times 10^{12} \text{ Вт/м}^2$, длительностью импульса $\tau_0 = 50 \text{ нс}$.

Из анализа рис. 1 следует идентичность характера разрушения мишеней: образование лунки и бруствера вокруг нее. Процесс разрушения металлов при мощном импульсном лазерном облучении рассмотрен в ряде работ [9–13]. Однако полной соответствующей теоретической модели процесса до сих пор не создано из-за многообразия и крайней сложности одновременно протекающих процессов. Тем не менее, из литературных данных известно, что при воздействии коротких лазерных импульсов на металлы при мощности выше 10^{10} Вт/м^2 происходит испарение материала мишени (так как энергия излучения выделяется в малом объеме за короткий промежуток времени) и формирование парового облака, направленного навстречу лазерному лучу. Это приводит к ионизации пара и образованию плазменного облака. Плазменное облако за время импульса не успевает отойти от мишени и передает тепло образцу как за счет теплопроводности, так и за счет излучения из плазмы. В результате наблюдается появление расплавленного слоя материала и образование лунки. Струя парожидкостной смеси плавит и размывает стенки лунки, увеличивая ее диаметр. Расплавленный металл выбрасывается наружу и (застывая) образует бруствер, выходящий из лунки и несколько приподнятый над поверхностью металла, который заканчивается остроконечными выплесками – языками. Часто на их концах, а также на поверхности образца за бруствером наблюдаются сферические капли застывшего металла (рис. 1).

Жидкая фаза, составляющая в продуктах разрушения значительный объем, вытесняется из лунки избыточным давлением вылетающего с большой скоростью металлического пара, причем плавление и вымывание жидкого металла из лунки к концу процесса воздействия излучения становится основным механизмом разрушения [10, 12]. К факторам, способствующим возникновению выплеска и обуславливающим существенную его роль в процессе разрушения, следует отнести наличие в металлах значительных количеств растворенных газов. Быстрый нагрев вызывает их выделение, что обуславливает вскипание и более интенсивный выплеск материала мишеней, в частности, в области бруствера. Важно отметить, что наличие дополнительно имплантированного гелия может усилить этот процесс (рис. 1б). Используя рис. 1б, можно также оценить размер лунки, который составляет ~ 1 мм, и общий размер разрушения ~ 2.8 мм.

На рис. 2 показаны капли застывшего металла, которые образуются на разрушенной поверхности образцов, причем некоторые из них кристаллизуются подобно спирали. Механизм образования таких структур не совсем ясен, но их наблюдали также на поверхности ванадия под воздействием импульсных потоков высокотемпературной дейтериевой плазмы и ионов дейтерия на установке Плазменный фокус [14]. В работе [14] высказывается предположение, что образование подобных капельных структур происходит в жидком состоянии, когда на вершинах волн металл закручивается по спирали, а при сверхбыстрой кристаллизации эти конфигурации фиксируются. В случае, представленном на рис. 2, в области, соответствующей раскрывшейся капле, можно увидеть, что ее объем заполнен пузырьками. По-видимому, это выделяющийся из мишени газ.

Рис. 3 иллюстрирует структуру поверхности внутри лунки для исходных образцов ванадия и для образцов, предварительно облученных ионами гелия после воздействия на материал лазерного излучения. В обоих случаях в результате плавления материала можно наблюдать наплывы, капельные и волнообразные структуры (рис. 3а, 3в), причем при наличии гелия эти изменения имеют более выраженный характер. Однако имеются и различия. Так, в исходных образцах внутри лунки присутствуют редкие трещины (рис. 3б), отсутствующие в мишенях, предварительно имплантированных гелием (рис. 3в, 3г). Кроме того, в образцах с гелием можно видеть раскрывшиеся пузырьки — следы кипения материала. В образцах после имплантации содержится дополнительный газ — гелий, следовательно, образование пузырьков в нем идет более интенсивно, при этом они выходят на поверхность, их купола разрушаются, в результате чего формируется представленная на рис. 3г губчатая структура.

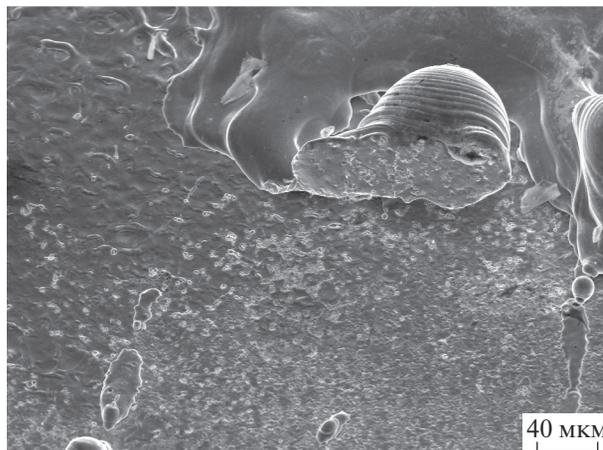


Рис. 2. Капельные структуры, образующиеся на поверхности образцов ванадия после воздействия лазерного излучения.

Ранее нами были проведены исследования влияния особенностей повреждения поверхностного слоя ванадия под действием импульсного лазерного облучения, которое проводили на воздухе с использованием установки ГОС 1001 в аналогичных режимах. В этих экспериментах было обнаружено, что наряду с плавлением материала и образованием капельных структур под воздействием лазерного излучения происходит формирование сетки микротрещин в центральной зоне и в прилегающей к ней зоне, так называемой зоне термического влияния [15]. При облучении в вакууме ярко выраженных микротрещин, а тем более сетки микротрещин не наблюдается. Это связано с тем, что ванадий в процессе лазерной обработки на воздухе поглощает из него примеси внедрения (O, N), и поверхность становится хрупкой. Поэтому в процессе затвердевания и кристаллизации жидкой фазы, когда возникают термические напряжения, в более хрупком материале образуются микротрещины.

На рис. 4 показана структура на поверхности ванадия после облучения только ионами гелия в режиме: $E = 30$ кэВ, доза $1.0 \times 10^{22} \text{ м}^{-2}$ при $T_{\text{обл}} \approx 500$ К. Видно, что после этого режима облучения на поверхности образуются блистеры, что соответствует теории радиационного блистеринга [16, 17]. При этом у части из них крышки вскрылись, у части — оторвались. После воздействия на такую мишень лазерного излучения структура поверхности резко изменяется в зоне, прилегающей к лунке: вероятно, испаряется верхний слой, затем отшелушивается новый слой, под которым образуются новые блистеры, у части которых крышки оторвались, а у другой части оплавившись, причем некоторые блистеры слились (рис. 5а, 5б). При этом на дне блистеров образовались более крупные пузырьки с меньшей плотностью по

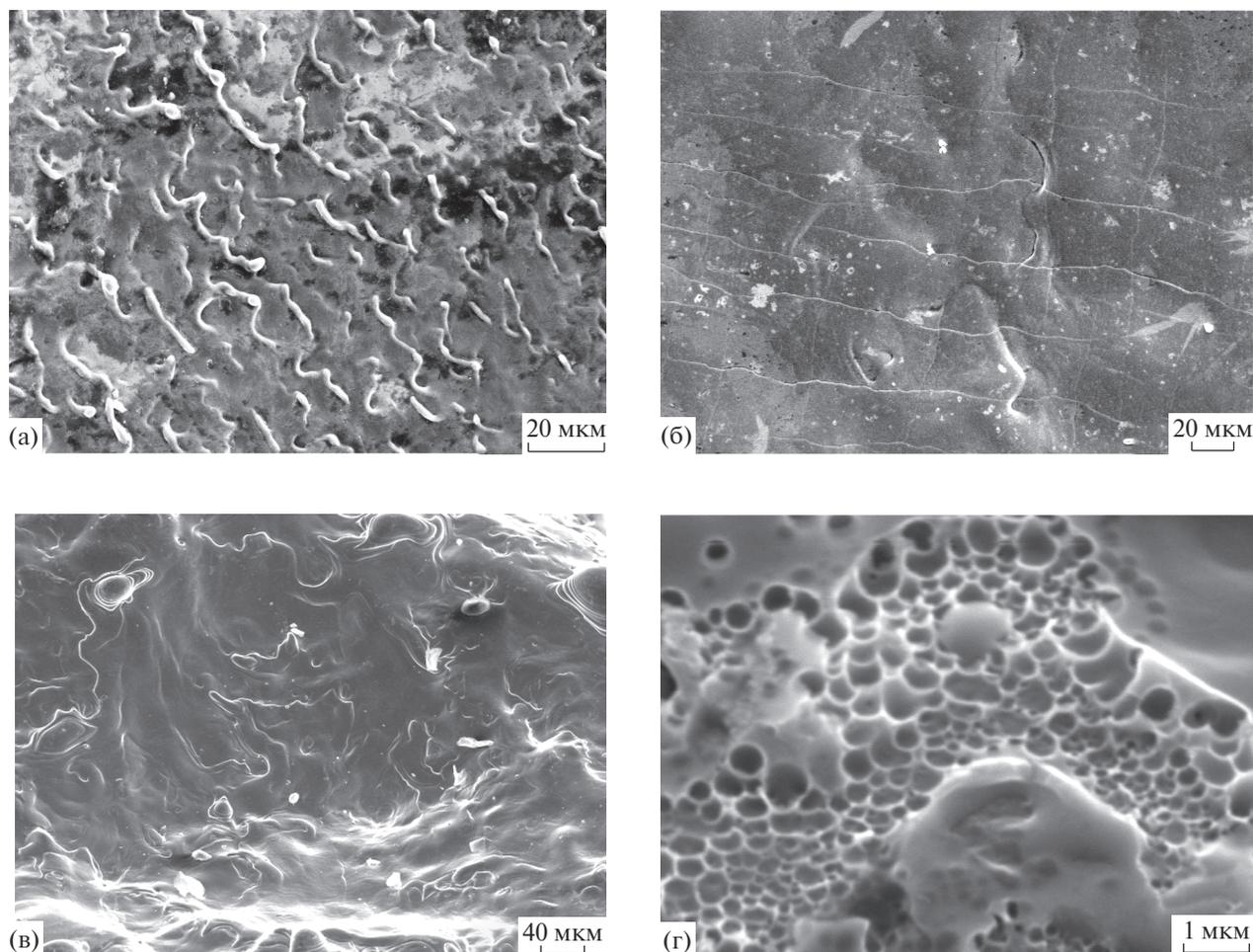


Рис. 3. Характерные виды разрушения поверхности внутри лунки для образцов ванадия в результате воздействия лазерного облучения в вакууме в режиме модулированной добротности с плотностью мощности потока, равной 1.2×10^{12} Вт/м², длительностью импульса $\tau_0 = 50$ нс: а, б – в результате лазерного облучения исходных образцов; в, г – в результате лазерного облучения образцов, предварительно имплантированных ионами гелия.

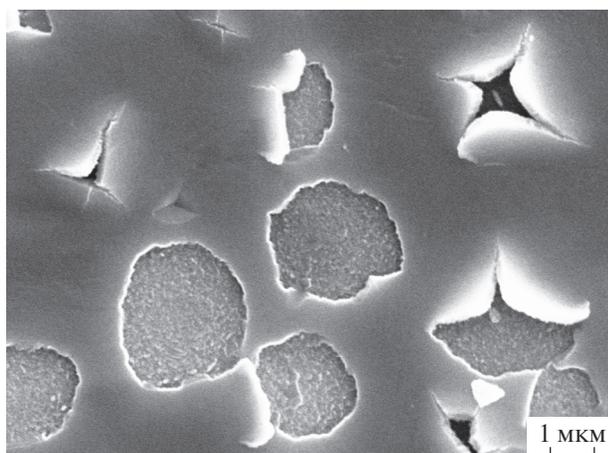


Рис. 4. Типичная структура поверхности ванадия после облучения ионами гелия в режиме: $E = 30$ кэВ, доза 1.0×10^{22} м⁻² при $T_{\text{обл}} \approx 500$ К.

сравнению с первоначальным облучением (рис. 4). Это свидетельствует о том, что в результате обработки лазерным пучком в данной области мишени возникают достаточно высокие температуры и термические напряжения, увеличивающие эрозию материала. Кроме того, это свидетельствует о значительном количестве гелия, оставшегося в мишени после первого вскрытия блистеров, что способствует образованию еще нескольких поколений отшелушенных слоев. При удалении от лунки эти эффекты становятся менее выраженными (рис. 5в).

В работе [15] показано, что в результате лазерной обработки на воздухе образцов ванадия, предварительно облученных ионами аргона, характер повреждения поверхности в зоне, прилегающей к центральному пятну, претерпевает значительные изменения: происходят отколы локальных участков поверхности. Стоит заметить,

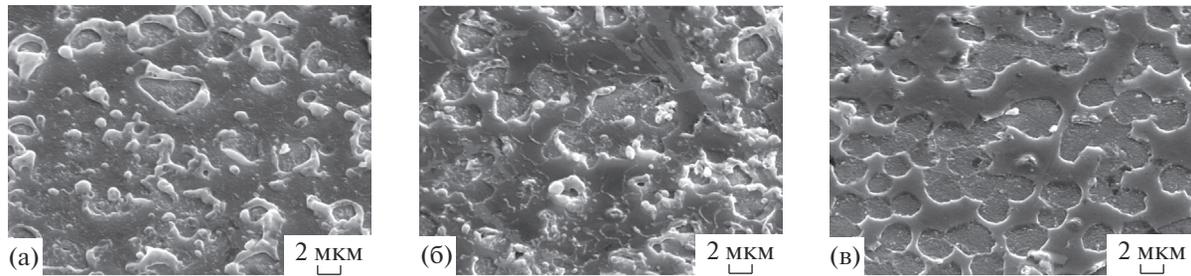


Рис. 5. Типичная структура участков поверхности ванадия (по мере удаления от лунки), последовательно облученного ионами гелия и лазерными импульсами.

что индивидуальное облучение аргоном вызывало эрозию поверхности по механизму флекинга, тогда как эрозия поверхности в данной работе при облучении гелием вызвана блистерингом.

Таким образом, проведенные исследования подтверждают необходимость учета эффекта синергизма при последовательном воздействии ионного и лазерного облучения. Стоит отметить, что различные виды синергетических эффектов описаны в ряде работ [8, 18, 19]. В данном случае, синергетический эффект заключается в увеличении эрозии материала в зоне, прилегающей к лунке. В реальных условиях реактора это может привести к увеличению загрязнения плазмы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование влияния мощного импульсного лазерного излучения, создаваемого в установке ГОС 1001 в режиме модулированной добротности (с плотностью мощности потока q , равной 1.2×10^{12} Вт/м², длительностью импульса $\tau_0 = 50$ нс, числом импульсов N , изменяющимся от 1 до 4 в вакууме), на структуру поверхности образцов ванадия в исходном состоянии и после имплантации ионов гелия (энергия – 30 кэВ, доза – 1.0×10^{22} м⁻², плотность потока ионов – 4.8×10^{18} м⁻² · с⁻¹, температура ~500 К).

Установлено, что общей чертой разрушения мишеней является образование лунки, окруженной бруствером. Бруствер формируется при застывании расплавленного металла, который выбрасывается из лунки, причем в случае предварительного внедрения гелия в материал выплеск металла более интенсивен.

Обнаружено, что имплантация гелия в образцы ванадия вызывает радиационный блистеринг; последующее воздействие мощных лазерных импульсов, создающих нестационарные тепловые потоки, увеличивает эрозию материала в зоне, расположенной непосредственно за бруствером (увеличение числа отшелушенных слоев, слияние блистеров и т.д.). В реальных условиях реактора

это может привести к увеличению загрязнения плазмы.

Показано, что при воздействии лазерного излучения разрушение мишени внутри образовавшейся лунки для отожженных образцов ванадия характеризуется наличием редких трещин, наплывов, капельных и волнообразных структур. Для такого же рода образцов, но предварительно облученных гелием, наряду с указанными изменениями, в поверхностном слое наблюдалась губчатая структура, обусловленная кипением материала, трещины при этом обнаружены не были.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН № 075-00947-20-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибков В.А., Григорьев Ф.И., Калинин Б.А., Якушин В.Л. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов. М.: Издательский дом “Круглый год”, 2001. 528 с.
2. Vorobyev A.Y., Chunlei Guo // Optics Express. 2006. V. 14. P. 2164.
3. Henc-Bartolic V., Kunze H.-J., Kovacevic E., Stubicar M. // Acta Physica Slovaca. 2004. V. 54. P. 251.
4. Steudel A., Huber A., Kreter J., Linke G., Sergienko B., Unterberg M. // Proceedings of the 22nd International Conference on Plasma Surface Interaction. 2016. P. 16323.
5. Морозов Е.В., Демин А.С., Пименов В.Н., Грибков В.А., Рошупкин В.В., Масляев С.А., Латышев С.В., Демина Е.В., Казилин Е.Е., Кольцов А.Г., Бондаренко Г.Г., Гайдар А.И. // ФХОМ. 2017. № 4. С. 5.
6. Масляев С.А., Морозов Е.В., Ромахин П.А., Грибков В.А., Демин А.С., Епифанов Н.А., Казилин Е.Е., Латышев С.В., Масляев С.А., Морозов Е.В., Сасиновская И.П., Сиротинкин В.П., Миньков К.Н., Падух М. // Перспективные материалы. 2018. № 12. С. 15.
7. Коршунов С.Н., Мартыненко Ю.В., Столярова В.Г. // ВАНТ. Сер. т/я синтез. 2010. Вып. 4. С. 20.

8. Гусев В.М., Бушаров Н.П., Нафтулин С.М., Проничев А.М. // Приборы и техника эксперимента. 1969. Т. 4. С. 19.
9. Bondarenko G.G., Ivanov L.I., Yanushkevich V.A. // Fizika Metallov i Metallovedenie. 1973. V. 36. Issue 4. P. 879.
10. Кузнецов В.В. Эффекты фазовых переходов при воздействии на вещество энергии высокой плотности (на примере соударения металлов). АН СССР, Сибирское отделение, Институт геологии и геофизики. Новосибирск. 1985. 72 с.
11. Анисимов С.И., Имас Я.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В. Действие излучения большой мощности на металлы. М.: Издательство Наука, 1970. 272 с.
12. Климов Ю.М., Майоров В.С., Хорошев М.В. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. Учебное пособие. М.: Издательство МИИГА и К, 2014. 108 с.
13. Кристал М.А., Жуков А.А., Кокора А.Н. Структура и свойства сплавов, обработанных излучением лазера. М.: Издательство Металлургия, 1973. 192 с.
14. Боровицкая И.В., Пименов Е.Н., Грибков В.А., Падох М., Бондаренко Г.Г., Гайдар А.И., Парамонова В.В., Морозов Е.В. // Металлы. 2017. № 6. С. 30.
15. Боровицкая И.В., Кориунов С.Н., Мансурова А.Н., Михайлова А.Б., Парамонова В.В., Бондаренко Г.Г., Гайдар А.И., Казилин Е.Е. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 5. С. 56. <https://doi.org/10.1134/S1028096020020065>
16. Гусева М.И., Мартыненко Ю.В. // Успехи физ. наук. 1981. Т. 135. Вып. 4. С. 671.
17. Бондаренко Г.Г. // Радиационная физика, структура и прочность твердых тел: учебное пособие. М.: Изд-во Лаборатория знаний, 2016. 462 с.
18. Гусева М.И., Иванов С.М., Мансурова А.Н. // Атомная энергия. 1983. Т. 55. С. 366.
19. Гусева М.И., Иванов С.М., Мансурова А.Н. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1987. № 5. С. 116.

Peculiarities of Structural Changes in the Surface Layers of Vanadium under Separate and Sequent Helium Ions and Pulse Laser Irradiation

I. V. Borovitskaya^{1,*}, S. N. Korshunov², A. N. Mansurova^{2,**}, G. G. Bondarenko^{3,4}, A. I. Gaidar⁴, E. E. Kazilin¹, V. V. Paramonova¹

¹Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of the Russian Academy of Science, Moscow, 119334 Russia

²National Research Center "Kurchatovskiy Institute", Moscow, 123182 Russia

³National Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000 Russia

⁴Research Institute of Advanced Materials and Technology, Moscow, 115054 Russia

*e-mail: symp@imet.ac.ru

**e-mail: ang.2008@mail.ru

Changes in the morphology of the vanadium surface as a result of separate and sequential action of helium ions (energy 30 keV, dose $1.0 \times 10^{22} \text{ m}^{-2}$, ion flux density $4.8 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, temperature $\sim 500 \text{ K}$) and high-power pulsed laser radiation in the modulated q -factor mode (power density $q = 1.2 \times 10^{12} \text{ W/m}^2$, pulse duration $\tau_0 = 50 \text{ ns}$, the number of pulses N from 1 to 4) were investigated. It was found that the effect of laser irradiation on vanadium samples before and after ion implantation is identical (the formation of a hole surrounded by a breastwork, which occurred during the splash of molten metal), but in the case of preliminary introduction of helium into the material, the metal splash is more intense. Helium implantation into the samples causes radiation blistering, and the subsequent impact of laser pulses increases the erosion of the material in the zone located directly behind the hole (an increase in the number of exfoliated layers, the merger of blisters, etc.), which is due to sufficiently high temperatures in this area even after the termination of the laser pulse. Under real reactor conditions, this can lead to an increase of plasma contamination. It is shown that the destruction of the target inside the hole for the initial vanadium samples is characterized by the presence of rare cracks, influxes, flow of molten metal, while for samples previously irradiated with helium, along with these changes, no cracks were found inside the hole, but areas with boiling material were observed.

Keywords: vanadium, helium ions, surface morphology, pulsed laser irradiation, damage, scanning electron microscopy, synergetic effects.

УДК 538.9:539.2

СТРУКТУРА НАНОУГЛЕРОДНЫХ ФОРМ НА ОСНОВЕ ШУНГИТА

© 2021 г. Д. В. Логинов^а *, В. Б. Пикулев^а, С. В. Логинова^а

^аПетрозаводский государственный университет, Петрозаводск,
Республика Карелия, 185910 Россия

*e-mail: logindm@mail.ru

Поступила в редакцию 27.07.2020 г.

После доработки 25.09.2020 г.

Принята к публикации 28.09.2020 г.

Приведены результаты рентгенографических исследований образцов очищенного и термически модифицированного шунгитового углерода. Определены количественные характеристики ближнего порядка, построены пространственные модели областей ближнего упорядочения. Установлено, что структура этих областей может быть описана в рамках турбостратных моделей, представляющих собой наборы из пяти искаженных, разориентированных относительно друг друга графеновых листов размером 26×27 Å. Толщина кластера 15 Å. Среднее расстояние между листами 3.5 Å. В результате термической обработки образцов шунгитового углерода происходит отслоение графеновых листов. Толщина кластеров, образующих структуру областей ближнего упорядочения, уменьшается до 7 Å.

Ключевые слова: шунгитовый углерод, методы рентгенографии, пространственные модели, характеристики ближнего порядка.

DOI: 10.31857/S1028096021040099

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию структуры шунгитового углерода и продуктов, получаемых на его основе, на протяжении многих лет уделяют большое внимание. Его структурные особенности изучают с использованием различных экспериментальных методик и методов компьютерного моделирования [1–8]. Однако данные о структуре шунгитового углерода различаются. Как известно [9], термически расщепленный графит имеет структурные особенности, отличающие его от объемного графита. Можно предположить, что сходные изменения будут происходить в структуре термически модифицированного шунгитового углерода.

В работе приведены результаты исследования структуры обогащенного шунгитового углерода Шуньгского месторождения и термически модифицированного шунгитового углерода. Определены количественные характеристики ближнего порядка (радиусы и размытия (дисперсии) координатных сфер, координатные числа), построены 3D-модели областей ближнего упорядочения порошковых образцов из анализа кривых s -взвешенных интерференционных функций $H(s)$. Показан результат применения моделей, представляющих собой совокупность хаотически разориентированных кластеров, для описания структуры областей ближнего упорядочения об-

разцов исходного и термически модифицированного шунгитового углерода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе были исследованы порошковые образцы шунгитового углерода, прошедшего несколько циклов обогащения, и образцы термически расширенного шунгитового углерода, полученного из порошка исходного шунгитового углерода путем обработки в растворе 37% перекиси водорода с серной кислотой (5 : 1). На начальном этапе процесса интеркаляции смесь нагревали до 80°C, далее процесс шел при комнатной температуре в течение суток. Порошок затем был промыт в дистиллированной воде, остатки воды выпарены при температуре 60°C. Далее был проведен отжиг при температуре ~900°C в течение 5 мин. Для исследований полученный порошок был спрессован под давлением 0.26 МПа.

Структуру образцов изучали методами рентгенографии на дифрактометре ДРОН-6.0 (MoK α -излучение) в интервале углов от 2° до 145° в геометрии на прохождение. Обработку полученных дифрактограмм, расчет s -взвешенных интерференционных функций и кривых распределения парных функций осуществляли методом Финбака–Уоррена [10–14], который был применен ра-

нее к исследованию структуры природных и синтезированных углеродных материалов [7, 15]. В экспериментальные кривые распределения интенсивности рассеяния $I(2\theta)$ были введены поправки на поглощение, поляризацию, были осуществлены их перевод в электронные единицы (эл. ед.) и преобразование к масштабу $I(s)$, где s – длина дифракционного вектора, по известной методике [10–14]. По кривой $I(s)$ были рассчитаны функции $H(s)$, которые представляют собой s -взвешенные интерференционные функции рассеяния $H(s) = si(s) \exp(-\alpha^2 s^2)$, где $i(s)$ – интерференционная функция рассеяния, определяемая как $i(s) = I(s) - f_c^2(s)$, $f_c(s)$ – функция атомного рассеяния j -го атома с поправкой на аномальную дисперсию [10, 12], $\exp(-\alpha^2 s^2)$ – множитель затухания, вводимый для уменьшения влияния ошибок эксперимента при больших значениях s . Функция $H(s)$ является подынтегральной для расчета кривой распределения парных функций $D(r)$ [11, 12]:

$$D(r) = 2\pi^2 r \rho_e Z_C + \int_0^{s_{\max}} s [I(s) - f_c^2(s)] \times \exp(-\alpha^2 s^2) g^{-2}(s) \sin(sr) ds,$$

где ρ_e – среднее значение электронной плотности материала, Z_C – число электронов в атоме углерода, $g^{-2}(s)$ – фактор обострения, повышающий контрастность интерференционной функции рассеяния $i(s)$ при больших значениях s [10, 12].

Кривая распределения парных функций характеризует распределение электронной плотности материала и может быть представлена в виде суммы распределений электронных плотностей отдельно взятых пар атомов с определенным межатомным расстоянием [12]. В случае однокомпонентного материала выражение для $D(r)$ имеет вид:

$$D(r) = \sum_{i=1}^M \frac{N_i}{r_i} \int_0^{s_{\max}} \frac{f_i^2(s)}{g^2(s)} \exp(-\alpha^2 s^2) \times \exp(-\sigma_i^2 s^2) \sin(sr_i) \sin(sr) ds.$$

Координационные числа N_i ($i = 1, \dots, M$, M – число сфер) рассчитывали методом наименьших квадратов из кривых распределения парных функций при подборе радиусов координационных сфер r_i и их размытия σ_i с использованием метода сингулярного разложения [12]. Для расчета в первом приближении были приняты радиусы координационных сфер r_i , рассчитанные для гексагонального графита [16]. Методика определения количественных характеристик ближнего порядка описана в [12–15].

Поиск оптимальной пространственной модели, описывающей расположение атомов в областях ближнего упорядочения образцов, осуществляли в два этапа. На первом этапе строили 3D-модели, состоящие из разориентированных и смещенных относительно друг друга графеновых слоев. Для этого были использованы структурные параметры гексагонального графита. Были сформированы кластеры, в которых число слоев варьировалось от одного до десяти. Толщины слоев изменялись от 10 до 50 Å. Варьировалось расстояние между слоями и их взаимное расположение, углы разориентации слоев. Для сформированных моделей рассчитывали кривые s -взвешенных интерференционных функций, которые сравнивали с соответствующей экспериментальной кривой $H(s)$, и вычисляли фактор достоверности. На следующем этапе выбирали все модели, для которых фактор достоверности был не более 15%. Затем случайным образом формировали вакансии атомов углерода в слоях, варьировалось количество вакансий (до 10% от общего числа атомов), вносили случайные изменения в координаты атомов с целью искажения графеновых слоев, достижения оптимальной геометрии кластера и получения меньших значений факторов достоверности, рассчитанных по кривым s -взвешенных интерференционных функций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены для сравнения кривые распределения интенсивности рассеяния $I(s)$ образцов исходного и термически модифицированного шунгитового углерода и теоретически рассчитанная дифрактограмма гексагонального графита (JCPDS 41-1487). Первый максимум ($s = 1.78 \text{ \AA}^{-1}$) на кривой $I(s)$ исследуемого образца шунгитового углерода на 0.09 \AA^{-1} смещен в сторону меньших значений s по сравнению с максимумом 002 на теоретической кривой распределения интенсивности рассеяния гексагонального графита (рис. 1а). Наличие интенсивного первого максимума говорит о том, что структуру областей ближнего упорядочения могут образовывать стопки небольших по размеру графеновых слоев. Сравнение кривых распределения интенсивности рассеяния образцов до и после отжига показывает, что основные изменения кривой $I(s)$, возникающие в результате обработки, наблюдаются в области первого максимума: его интенсивность понижается, он становится асимметричным. Такие изменения формы первого максимума могут быть связаны с расщеплением стопок графеновых слоев. На рис. 1б представлены для сравнения экспериментальные кривые распределения парных функций исходного и модифицирован-

ного шунгитового углерода, которые свидетельствуют о том, что характер ближнего упорядочения в результате термической обработки исходного образца не изменяется.

Результаты расчета количественных характеристик ближнего порядка (радиусов r_i , размытий σ_i координационных сфер и координационных чисел N_i) для образца шунгитового углерода в сравнении с теоретическими расчетами для гексагонального графита представлены в табл. 1. Степень несоответствия экспериментальной кривой $D(r)$ образца шунгитового углерода и расчетной составила 4.0%. Из анализа данных, представленных в таблице, следует, что первое координационное число шунгита занижено на 0.6 по сравнению с данными для графита. Второе и третье координационные числа соответствуют значениям для графита в пределах погрешности эксперимента.

Координационное число для четвертой координационной сферы в шунгите в два раза выше, а для пятой сферы – почти в два раза ниже координационного числа для соответствующих сфер в структуре гексагонального графита. Таким образом, можно сделать предположение об искажении графеновых слоев или о присутствии атомов углерода в межслоевом пространстве. Максимальное отклонение радиусов координационных сфер составляет 0.04 \AA (для четвертой координационной сферы). Для последующих сфер наблюдается перераспределение атомов по координационным сферам при небольших отклонениях в радиусах сфер.

Таблица 1. Радиусы r_i , размытия σ_i координационных сфер и координационные числа N_i для образца шунгитового углерода в сравнении с данными для гексагонального графита

№ сферы	Графит		Шунгитовый углерод		
	$r_i, \text{ \AA}$	N_i	$r_i, \text{ \AA}$	$\sigma_i, \text{ \AA}$	N_i
1	1.42	3	1.43	0.09	2.4 ± 0.1
2	2.46	6	2.46	0.11	5.9 ± 0.2
3	2.84	3	2.86	0.10	2.9 ± 0.1
4	3.35	1	3.31	0.02	2.0 ± 0.1
5	3.68	15	3.69	0.10	8.3 ± 0.2
6	4.27	21	4.28	0.20	18.0 ± 0.4
7	5.01	30	5.00	0.22	22.0 ± 0.6
8	5.41	6	5.38	0.25	11.0 ± 0.5
9	5.67	3	5.71	0.12	4.1 ± 0.5
10	6.08	30	6.10	0.32	21.0 ± 0.6
11	6.57	29	6.45	0.22	28.0 ± 0.7
12	7.06	33	7.08	0.20	24.0 ± 0.8

$\Delta r_i = \pm 0.01 \text{ \AA}; \Delta \sigma_i = 0.02 \text{ \AA}$

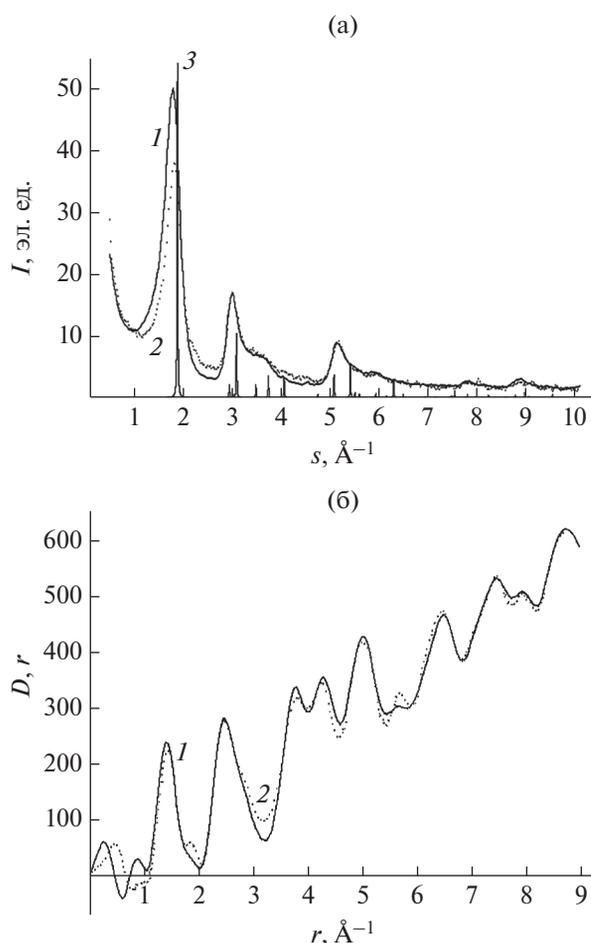


Рис. 1. Зависимости $I(s)$ (а) и $D(r)$ (б) для образцов исходного (1), термически модифицированного шунгитового углерода (2) и теоретическая дифрактограмма гексагонального графита (3).

Анализ количественных характеристик ближнего порядка позволяет говорить о том, что структура областей ближнего упорядочения в образцах шунгитового углерода состоит из фрагментов графитоподобных слоев. В ходе поиска моделей структуры областей ближнего упорядочения исходного и модифицированного шунгитового углерода было установлено, что вторичный уровень структуры может быть описан в виде наборов, искаженных графеновых слоев размером $26 \times 27 \text{ \AA}$. Турбостратные модели исходного шунгитового углерода состоят из пяти слоев, после отжига происходит их расщепление в стопках, и число слоев уменьшается до трех. Среднее расстояние между листами 3.5 \AA . На вставке рис. 2а показана одна из возможных моделей, для которой значение фактора недоверности составило $R_p = 11.7\%$. Толщина кластера, описывающего структуру областей ближнего упорядочения исходного шунгитового углерода, составляет 15 \AA . Общее число атомов в исходном кластере было

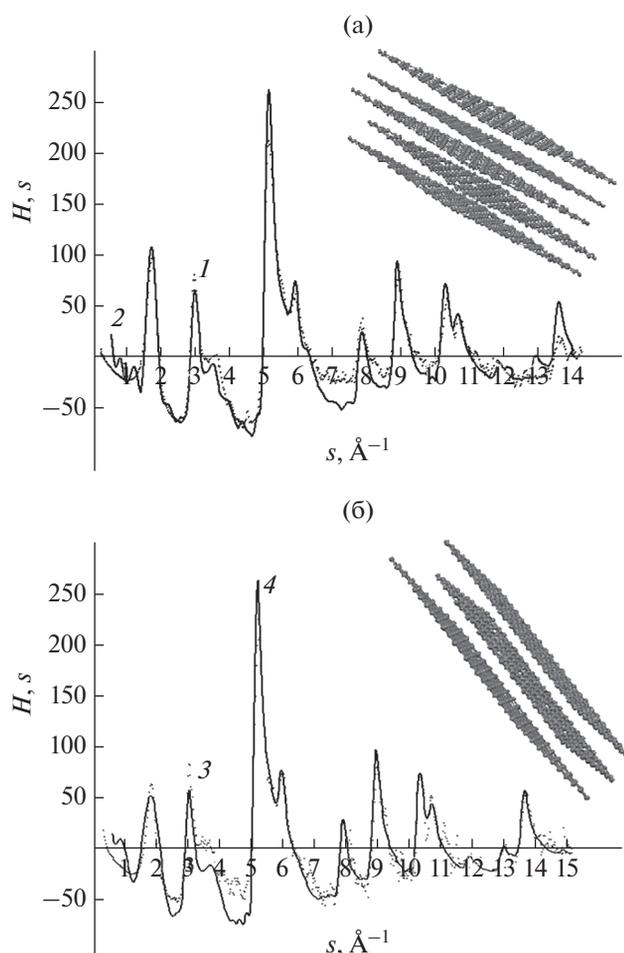


Рис. 2. Кривые s -взвешенных интерференционных функций: а – образца шунгитового углерода (1), модели (2); б – образца, термически модифицированного шунгитового углерода (3), модели (4). На вставках показаны возможные модели областей ближнего упорядочения исходного и термически модифицированного шунгитового углерода.

1430, после формирования вакансий (3.3%) число атомов уменьшилось до 1383. Углы разворота каждого слоя относительно предыдущего составляют: 1.96° , 2.00° , 1.68° , 2.60° . Углы поворота слоев относительно оси, перпендикулярной первому слою: -3.75° , 9.47° , 4.30° , 4.71° . Смещение слоев в двух направлениях в плоскости слоя относительно каждого предыдущего изменялось от 1.42 до 2.46 Å. Полученные данные согласуются с результатами [1].

Один из возможных кластеров, описывающих структуру образцов модифицированного шунгитового углерода (рис. 2б, вставка), состоит из трех графеновых слоев указанных выше размеров. Фактор недостоверности модели равен 13.7%. Толщина кластера уменьшается до 7 Å. Число атомов в кластере 831. Углы разворота слоев составляют 1.96° , 2.00° . Углы поворота слоев отно-

сительно оси, перпендикулярной первому слою, и смещения слоев в плоскости слоя относительно плоскости каждого предыдущего не изменяются. Величины независимых смещений атомов из положений равновесия составили от 0.01 до 0.22 Å в плоскости слоя и перпендикулярно ему.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что области ближнего упорядочения образцов шунгитового углерода до и после термической обработки состоят из искаженных разориентированных графеновых слоев, сгруппированных в кластеры размерами $26 \times 27 \times 15$ и $26 \times 27 \times 7$ Å соответственно. В кластерах до 3% углеродных позиций вакантны. При термической обработке интеркалированных образцов шунгитового углерода число искаженных графеновых слоев в кластерах, образующих структуру этих материалов, уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheka E.F., Rozhkova N.N. // Int. J. Smart Nano Mater. 2014. V. 5. P. 1.
2. Резников В.А., Полеховский Ю.С. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 15. С. 94.
3. Rozhkova N.N., Emel'yanova G.I., Gorlenko L.E. et al. // Smart Nanocomposites. 2010. V. 1. P. 71.
4. Mosin O.V., Ignatov I. // Int. J. Adv. Sci. Tech. Res. 2013. V. 3. № 11–12. P. 9.
5. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г. и др. // Журн. радиоэлектроники. 2019. № 4. С. 1684. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2019.4.1>
6. Голубев Е.А. // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. Вып. 5. С. 995.
7. Логинов Д.В., Алешина Л.А., Фофанов А.Д. // Уч. зап. Петрозавод. гос. ун-та. 2010. № 8. С. 99.
8. Кучер Е.В., Фофанов А.Д., Никитина Л.А. // Исследовано в России. 2002. № 102. С. 1113. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/102.pdf>
9. Yakovlev A.V., Finaev A.I., Zabud'kov S.L., Yakovleva E.V. // Russ. J. Appl. Chem. 2006. V. 79. № 11. P. 1741.
10. Warren B.E. X-Ray Diffraction. New York: Dover Publications, INC., 1969. 563 p.
11. Finbak C., Borgen O. // Acta Chem. Scand. 1954. V. 8. № 5. P. 829.
12. Aleshina L.A., Malinenko V.P., Phouphanov A.D. et al. // J. Non-Cryst. Sol. 1986. V. 87. P. 350.
13. Aleshina L.A., Loginova S.V. // Crystallogr. Rep. 2003. V. 48. № 4. P. 531.
14. Алешина Л.А., Фофанов А.Д., Осауленко Р.Н. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 5. № 3. С. 436.
15. Алешина Л.А., Логинов Д.В., Фофанов А.Д. и др. // Изв. вузов. Физика. 2010. № 12. С. 37.
16. Pikulev V.B., Loginov D.V., Loginova S.V. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2017. V. 11. № 4. P. 872. <https://doi.org/10.1134/S1027451017040267>

Structure of Nanocarbon Forms on the Basis of Schungite

D. V. Loginov^{1,*}, V. B. Pikulev¹, S. V. Loginova¹

¹*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Republic of Karelia, 185910 Russia*

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

The results of X-ray studies of samples of purified and thermally modified schungite carbon are presented. Quantitative characteristics of short-range order are determined, and 3D models of short-range ordering regions are presented. It is found that the structure of these regions can be described by turbostratic models, which are sets of five distorted, disoriented relative to each other graphene sheets with sizes of $26 \times 27 \text{ \AA}$. The cluster thickness is 15 \AA . The average distance between the sheets is 3.5 \AA . As a result of heat treatment of schungite carbon samples, graphene sheets are exfoliated. The thickness of the clusters forming the structure of short-range regions ordering decreases to 7 \AA .

Keywords: schungite carbon, X-ray methods, 3D models, short-range order characteristics.

УДК 621.38:539.1

РОЛЬ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА В МОДИФИЦИРОВАНИИ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПУЧКАМИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

© 2021 г. В. В. Козловский^{a, *}, А. Э. Васильев^{a, **}, А. А. Лебедев^{b, ***}

^aСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, 195251 Россия

^bФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: kozlovski@physics.spbstu.ru

**e-mail: electronych@mail.ru

***e-mail: shura.lebe@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 30.06.2020 г.

После доработки 22.08.2020 г.

Принята к публикации 25.08.2020 г.

Исследовано влияние низкотемпературного отжига на вольт-фарадные и вольт-амперные характеристики полупроводниковых приборов на основе карбида кремния, облученных электронами с энергией 0.9 МэВ и протонами с энергией 15 МэВ. Использовались коммерческие высоковольтные (блокирующее напряжение 1700 В) интегрированные 4Н-SiC диоды Шоттки. Впервые установлено, что при обоих видах использованного облучения в *n*-SiC вводятся не только термически стойкие широко известные радиационные дефекты Z1/Z2 и EN6/7, компенсирующие электропроводимость *n*-SiC. Но и вторая группа радиационных дефектов, также создающих глубокие уровни в запрещенной зоне полупроводника, но отжигающихся при сравнительно низких (400°C) температурах.

Ключевые слова: протонное и электронное облучение, радиационный дефект, флуенс электронов, карбид кремния, изохронный отжиг.

DOI: 10.31857/S1028096021040075

ВВЕДЕНИЕ

Термическая стабильность радиационных дефектов (РД) в полупроводниках является важнейшим и часто лимитирующим фактором в модифицировании материалов за счет введения любых радиационных дефектов – инженерии радиационных дефектов (Radiation Defect Engineering) [1–3]. Для карбида кремния (SiC) долгое время эта тема считалась недостаточно актуальной, т.к. основные радиационные дефекты Z1/Z2 и EN6/7 отжигаются при температурах ~1000°C [4–7]. Однако в последнее время стали появляться сообщения, свидетельствующие о некоей низкотемпературной нестабильности радиационных дефектов, в частности введенных в политип 4Н-SiC (CVD) при облучении быстрыми электронами и протонами [8–12].

Целью настоящей работы является исследование влияния низкотемпературного отжига радиационных дефектов на параметры карбид-кремниевых диодов Шоттки, облученных электронами и протонами МэВ-ных энергий.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В работе проводили облучение коммерческих диодов Шоттки (ДШ) производства компании Cree (CPW3-1700SO10) [13]. Исходная концентрация нескомпенсированных доноров ($N_d - N_a$) в *n*-базе ДШ составляет $\sim(3-4) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Облучение электронами с энергией 0.9 МэВ проводили на ускорителе РТЭ-1В (resonant transformer accelerator). Облучение протонами с энергией 15 МэВ выполнялось на малогабаритном циклотроне MGTs-20 [14]. Изохронный отжиг проводили в вакууме в диапазоне температур 100–600°C в течение 30 мин. В ходе исследований измерялись вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики. Из вольт-фарадных характеристик (ВФХ) определяли концентрацию нескомпенсированных доноров. Измерения *C-V*-характеристик проводили при частоте 1 МГц. Для удобства измерений ВАХ и ВФХ мы использовали сравнительно небольшие экспозиционные дозы (флуенсы) облучения. Флуенсы выбирали таким образом, чтобы при известной скорости удаления доноров [15, 16] скомпенсировать от одной трети до половины от исходной концентрации доноров.

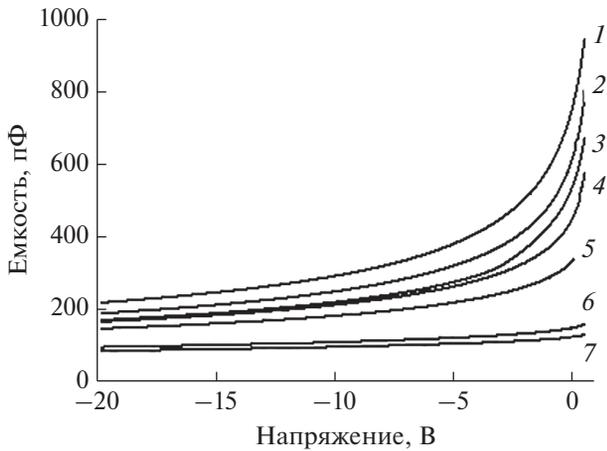


Рис. 1. Зависимость обратных вольт-фарадных характеристик облученных электронами флуенсом $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ диодов от температуры отжига ($^{\circ}\text{C}$): 2 – 400, 3 – 300, 4 – 185, 5 – 150, 6 – 100, 7 – 20. Кривая 1 – ВФХ необлученного диода.

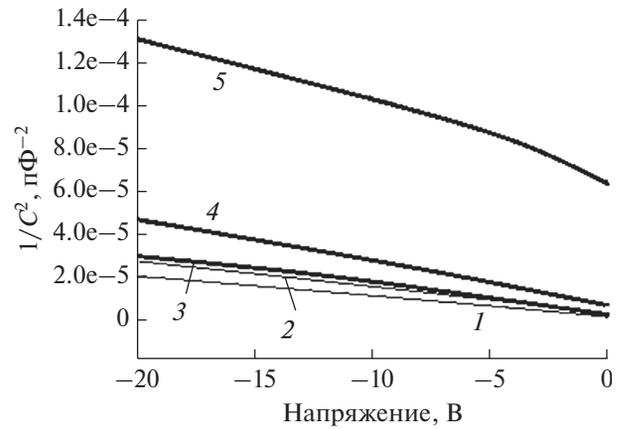


Рис. 2. Обратные вольт-фарадные характеристики образцов до (1) и после облучения протонами (4) и электронами (5). Отжиг (400°C , 30 мин) образцов, облученных протонами (3) и электронами (2).

Для облучения отбирались диоды, характеризующиеся близкой к идеальной $I-V$ -характеристикой при прямом смещении, а именно, экспоненциальной (до области влияния последовательного сопротивления диода) прямой вольт-амперной характеристикой: $I = I_0 \exp(qU/\beta kT)$, с коэффициентом идеальности $\beta \approx 1.02-1.04$ и током утечки при малых обратных напряжениях $\sim 10^{-13}-10^{-12}$ А. Здесь q – элементарный заряд, k – постоянная Больцмана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперимент показал, что обычное хранение образцов в течение трех лет (“отжиг при комнатной температуре”) не приводит к деградации характеристик облученных образцов. Начальные изменения характеристик образцов, облученных электронами, мы наблюдали, начиная с температур отжига 150°C . Для образцов, облученных протонами, граничная температура отжига была примерно на 100 градусов выше.

Вольт-фарадные характеристики

На рис. 1 представлены ВФХ облученных электронами флуенсом $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ диодов после отжига при различных температурах. Как видно из рис. 1, отжиг реально начинает проявляться при $T_{\text{отж}} > 150^{\circ}\text{C}$. При повышении $T_{\text{отж}}$ до 400°C низкотемпературный отжиг завершается. Дальнейший рост температуры отжига до 600°C не приводил к изменениям ВФХ. Изменения ВФХ связаны с уменьшением концентрации доноров в слабелегированной базе диодов. Уменьшение концентрации доноров происходит за счет захвата свободных электронов из зоны проводимости

на глубокие уровни радиационных дефектов, созданных облучением.

На рис. 2 представлены результаты сравнения влияния отжига (400°C , 30 мин) на ВФХ образцов, облученных протонами и электронами. Данные измерений, представленные на рис. 1 и 2, мы пересчитали в концентрацию доноров и концентрацию компенсирующих радиационных дефектов. Концентрация радиационных дефектов оценивалась как разница концентраций доноров до и после соответствующего радиационно-термического воздействия (табл. 1).

Скорость удаления доноров η_e после облучения оценивалась по стандартной формуле:

$$\eta_e = (N_0 - N_1)/F, \quad (1)$$

где N_0 , N_1 – концентрации доноров в эпитаксиальном слое до и после облучения соответственно; F – флуенс облучения. Используя данные табл. 1, мы оценили η_e для обоих видов облучений, используемых в настоящей работе. Для электронов с энергией 0.9 МэВ η_e составила 0.115 см^{-1} ; для протонов с энергией 15 МэВ – 45 см^{-1} . Можно считать, что протонное облучение примерно в 400 раз эффективнее электронного облучения в плане введения глубоких ловушек и компенсации электропроводимости материала.

Согласно данным табл. 1, нагрев при температуре 400°C в течение 30 мин приводит к отжигу примерно $(2.3 - 0.4)/2.3 = 83\%$ введенных электронным облучением радиационных дефектов. Аналогичный нагрев образцов, облученных протонами, приводит к отжигу только $(1.8 - 1.2)/1.8 = 33\%$ введенных радиационных дефектов. Важно отметить, после вышеуказанного отжига концентрация радиационных дефектов составляет $1.2 \times$

Таблица 1. Влияние радиационно-термических воздействий на основные параметры экспериментальных образцов

Вид радиационно-термического воздействия	Концентрация доноров, см ⁻³	Концентрация радиационных дефектов, см ⁻³	Коэффициент идеальности
Необлученный образец	$N_0 = 3.4 \times 10^{15}$	0	1.02
Необлученный образец	1.6×10^{15}	1.8×10^{15}	1.04
Облучение протонами (флуенс 4×10^{13} см ⁻²)*	2.2×10^{15}	1.2×10^{15}	1.03
Отжиг после протонного облучения (400°C, 30 мин)	1.1×10^{15}	2.3×10^{15}	1.04
Облучение электронами (флуенс 2×10^{16} см ⁻²)*	3×10^{15}	0.4×10^{15}	1.03

$\times 10^{15}$ см⁻³. Одновременное же воздействие такого же протонного облучения и такой же температуры 400°C (“горячее” протонное облучение), как следует из работы [18], приводит к образованию значительно меньшего количества радиационных дефектов – 0.36×10^{15} см⁻³. Трехкратное различие в концентрации РД показывает, что горячее облучение далеко неэквивалентно холодному облучению с последующим отжигом.

Для сравнения наших результатов с работами [10, 23], в которых используется не экспозиционная доза F (флуенс), а поглощенная доза энергии D , напомним стандартную формулу пересчета [11, 17]:

$$D = (1/\rho)(dE/dx)F, \quad (2)$$

где ρ – плотность вещества, (dE/dx) – линейные потери энергии бомбардирующих частиц. Для случая облучения SiC электронами с энергией 0.9 МэВ формула (2) приобретает вид [11, 17]:

$$D_e(\text{Грэй}) = 2.5 \times 10^{-10} F_e(\text{электрон} \cdot \text{см}^{-2}). \quad (3)$$

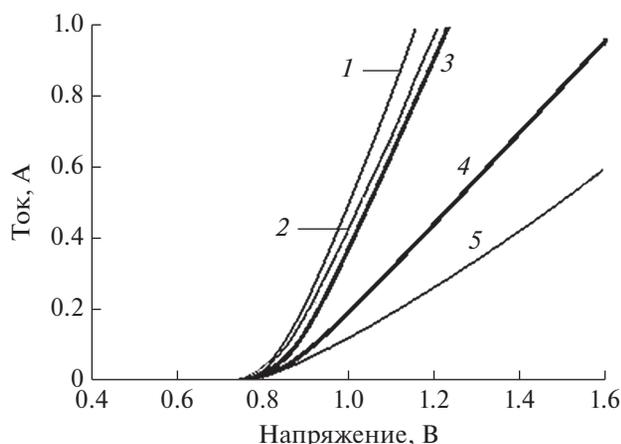


Рис. 3. Прямые вольт-амперные характеристики образцов до (1) и после облучения протонами (4) и электронами (5). Отжиг (400°C, 30 мин) образцов, облученных протонами (3) и электронами (2).

Для облучения протонами с энергией 15 МэВ [11, 17]:

$$D_p(\text{Грэй}) = 4 \times 10^{-9} F_p(\text{протон} \cdot \text{см}^{-2}). \quad (4)$$

В работе [10, 23] указывается, что концентрация радиационных дефектов в SiC после облучения электронами с энергией 1.05 МэВ дозой 500 кГр составляет 3×10^{15} см⁻³. Согласно формуле 2а вышеуказанная поглощенная доза соответствует флуенсу 2×10^{16} см⁻². При меньшей энергии электронов, используемых в настоящей работе (0.9 МэВ), образующаяся концентрация радиационных дефектов (табл. 1) также немного уменьшается и составляет 2.3×10^{-15} см.

Вольт-амперные характеристики

Согласно экспериментальным данным, облучение как протонами, так и электронами слабо влияет на зависимость прямого тока от напряжения на экспоненциальном участке зависимости вольтамперной характеристики. Коэффициент идеальности β остается в пределах ≈ 1.02 – 1.04 .

На рис. 3 показаны вольтамперные характеристики диодов при больших прямых смещениях, когда большая часть приложенного напряжения падает на базе прибора (квазилинейные вольтамперные характеристики). Как видно из рисунка, в области больших прямых смещений облучение (кривые 4 и 5) приводит к существенному возрастанию дифференциального сопротивления базы R_s . При исходном значении $R_s \sim 0.3$ Ом (при токе 1 А) после облучения протонами флуенсом $F = 4 \times 10^{13}$ см⁻² значение R_s увеличивается приблизительно в 2.5 раза до ~ 0.75 Ом. Уменьшение концентрации свободных электронов в 2.5 раза после протонного облучения хорошо коррелирует с уменьшением концентрации нескомпенсированных доноров, полученных из ВФХ и представленных в таблице. Эта корреляция подтверждается и в случае электронного облучения. Здесь R_s после электронного облучения увеличивается примерно в 3.3 раза (от 0.3 до 1.0 Ом). Значения R_s облу-

ченных диодов после нагрева до 400°C в течение 30 мин показывают, что в облученных протонами образцах отжигается до около 30% радиационных дефектов, а в образцах, облученных электронами – больше 80%.

Полученные в настоящей работе результаты требуют некоторого пересмотра сложившейся картины радиационного дефектообразования в *n*-SiC [19, 20]. Действительно, как и раньше можно считать, что основные радиационные дефекты, обуславливающие компенсацию проводимости *n*-SiC, связаны с компонентами пары Френкеля ПФ (вакансия и междоузельный атом) только в одной из подрешеток SiC, а именно – в углеродной [21, 22]. При облучении первичные ПФ частично избегают рекомбинации и разделяются на отдельные компоненты. Раньше считалось, что эти компоненты входят в состав только известных термически стойких Z1/Z2 и EN6/7 дефектов, создающих в запрещенной зоне *n*-SiC глубокие акцепторные уровни $E_c - 0.65$ эВ и $E_c - 1.55$ эВ соответственно [19–23]. Захват электронов на эти уровни приводит к росту удельного сопротивления базы. Теперь необходимо признать, что при облучении образуется и вторая группа радиационных дефектов с глубокими акцепторными уровнями, но термически нестабильных. При электронном облучении эта группа термически нестабильных дефектов составляет практически 80% от общего количества РД, а при протонном облучении – порядка 30%. Необходимо отметить, что вышеуказанные соотношения справедливы для образцов, облученных дозами, не приводящими к полной компенсации проводимости материала. Для сильно компенсированного *n*-SiC низкотемпературный отжиг, возможно, будет иметь свои особенности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований было установлено, что низкотемпературный (400°C) отжиг приводит к частичному восстановлению ВАХ и ВФХ облученных диодов. Предполагается, что при облучении вводится не одна, а (минимум) две группы радиационных дефектов с различной термической стойкостью. Первая группа дефектов отжигается при температурах ~1000°C, вторая группа – при температурах ~400°C. При электронном облучении группа термически нестабильных дефектов составляет практически 80% от общего количества РД, а при протонном облучении – порядка 30%. Для практических целей, варьируя режимы облучения (энергия и флуенс) и отжига (температура и время), можно модифицировать выходные параметры приборов или создавать с помощью экранов и масок локальные многослойные конструкции с полужолирующими слоями.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ведущих российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров (Проект 5-100-2020).

Авторы благодарят О. Королькова и Н. Слепчук за помощь в работе и за обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lebedev A.A.* Radiation Effects in Silicon Carbide, Material Research Forum LLC, Millersville, PA 17551, USA, V. 6 (2017)
2. *Claeys C., Simoen E.* Radiation Effects in Advanced Semiconductor Materials and Devices. Berlin: Springer-Verlag, 2002. 401 p.
3. Radiation Defect Engineering. Selected Topics in Electronics and Systems. V. 37. / Ed. Kozlovski V., Abrosimova V. Singapore: World Scientific Publ., 2005, 264 p.
4. *Kozlovski V.V., Lebedev A.A., Levinshtein M.E. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 110. P. 083503. <https://doi.org/10.1063/1.4977095>
5. *Ohshima T., Onoda Sh., Iwamoto N., et al.* In: Physics and technology of silicon carbide devices, Ch. 16, Ed. *Hijikata Y.* InTech, Croatia, 2013.
6. *Emtsev V.V., Davydov V.Yu., Goncharuk I.N. et al.* // Mater. Sci. Forum. 1997. V. 258–263. P. 1143.
7. *Козловский В.В., Васильев А.Э., Лебедев А.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 3. С. 22. (*Kozlovski V.V., Vasil'ev A.E., Lebedev A.A.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2015. V. 9. № 2. P. 231.) <https://doi.org/10.1134/S102745101502012310> <https://doi.org/10.1134/S1027451015030129>
8. *Castaldini A., Cavallini A., Rigutti L., Filippo N.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 3780. <https://doi.org/10.1063/1.1812590>
9. *Lebedev A.A., Veinger A.I., Davydov D.V. et al.* // Semiconductors. 2000. V. 34. № 8. P. 861. <https://doi.org/10.1134/1.1188089>
10. *Hazdra P., Popelka S.* // IET Power Electronics. 2019. V. 12. № 15. P. 3910. <https://doi.org/10.1049/iet-pel.2019.0049>
11. *Козловский В.В., Васильев А.Э., Емцев В.В., Оганесян Г.А., Лебедев А.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 12. С. 20. (*Kozlovski V.V., Vasil'ev A.E., Emtsev V.V., Oganesyans G.A., Lebedev A.A.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. № 6. P. 1155. <https://doi.org/10.1134/S1027451019060387> <https://doi.org/10.1134/S1028096019120173>
12. *Li H., Liu Ch., Zhang Y. et al.* // Semicond. Sci. Technol. 2019. V. 34. P. 095010. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab33c4>
13. <http://cree.com/>.
14. *Zakharenkov L.F., Kozlovski V.V., Shustrov B.A.* // Phys. Status Solidi. A. 1990. V. 117. № 1. P. 85. <https://doi.org/10.1002/pssa.2211170107>
15. *Davydov D.V., Lebedev A.A., Kozlovski V.V. et al.* // Physica B. Condensed Materials. 2001. V. 308. P. 641. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(01\)00775-X](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)00775-X)

16. *Kozlovski V.V., Lebedev A.A., Bogdanova E.V.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 155702.
<https://doi.org/10.1063/1.4918607>
17. *Lehmann Ch.* Interaction of radiation with solids and elementary defect production. Amsterdam: North-Holland, 1977. 341 p.
18. *Козловский В.В., Корольков О., Давыдовская К.С. и др.* // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. В. 6. С. 35.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.06.49163.18072>
19. *Iwamoto N., Svensson B.G.* Point Defects in Silicon Carbide. Chapter Ten In: Defects in Semiconductors Ed. Romano L., Privitera V. and Jagadish Ch. (Ser. Semiconductors and Semimetals. V. 91). Elsevier, 2015. P.369
20. *Kaneko H., Kimoto T.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 262106.
<https://doi.org/10.1063/1.3604795>
21. *Danno K., Kimoto T.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 113728.
<https://doi.org/10.1063/1.2401658>
22. *Weidner M., Frank T., Pensl G., Kawasuso A., Itoh H., Krause-Rehberg R.* // Physica. 2001. V. 308–310. P. 633.
23. *Hazdra P., Vobecky J.* // Phys. Status. Solidi. A. 2019. V. 216. P. 1900312.
<https://doi.org/10.1002/pssa.201900312>

The Role of Low-Temperature Annealing in Modification of Silicon Carbide by Beams of Charged Particles

V. V. Kozlovski^{1,*}, A. E. Vasil'ev^{1,**}, A. A. Lebedev^{2,***}

¹*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 195251 Russia*

²*Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021 Russia*

**e-mail: kozlovski@physics.spbstu.ru*

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

****e-mail: shura.lebe@mail.ioffe.ru*

The effects of low-temperature annealing on the capacitance-voltage and current-voltage characteristics of silicon carbide-based semiconductor devices irradiated with 0.9 MeV electrons and 15 MeV protons are studied. Commercial high-voltage (blocking voltage of 1700 V) integrated 4H-SiC Schottky diodes were used. For the first time, it was found that for both types of irradiation used, in *n*-SiC introduced not only thermally stable well-known radiation defects Z1/Z2 and EH6/7, which compensate electrical conductivity of *n*-SiC. But the second group of radiation defects, which also creates deep levels in the band gap of the semiconductor, but annealed at relatively low (400°C) temperatures.

Keywords: proton and electron irradiation, radiation defect, electron fluence, silicon carbide, irradiation dose, isochronous annealing.

УДК 666.762.81

ПОВЕРХНОСТНОЕ УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ ИЗОСТАТИЧЕСКОЙ КАРБОНИЗАЦИИ

© 2021 г. Д. В. Ярцев^{а, *}, М. Ю. Бамборин^{б, **}, С. А. Колесников^а,
Е. Г. Чеблакова^а, Б. С. Клеусов^а

^аНаучно-исследовательский институт конструкционных материалов
на основе графита “НИИГрафит”, Москва, 111524 Россия

^бГосударственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности “Гиредмет”, Москва, 111524 Россия

*e-mail: DVYartsev@rosatom.ru

**e-mail: MiYBamborin@giredmet.ru

Поступила в редакцию 11.04.2020 г.

После доработки 22.07.2020 г.

Принята к публикации 25.07.2020 г.

Углерод-углеродные композиционные материалы двух- и четырехмерного армирования на основе структур из углеродной конструкционной нити из полиакрилонитрильного прекурсора получены по технологии изостатической карбонизации каменноугольного пека. Методом рентгеноструктурного анализа проведена оценка различия кристаллического состояния армирующего волокна и коксовой матрицы. С помощью токовихревого метода исследовано изменение уровня поверхностного удельного электрического сопротивления в зависимости от плотности образцов и степени графитации матрицы. Показано влияние степени завершенности формирования внутренней структуры на механическую прочность и уровень удельного электрического сопротивления материала. Показано, что измерение удельного электрического сопротивления токовихревым методом может служить неразрушающим методом информативной оценки изменения структуры материала.

Ключевые слова: углерод-углеродные композиты, неразрушающий контроль, рентгеноструктурный анализ, удельное электросопротивление, прочность, карбонизация, высокотемпературная обработка.

DOI: 10.31857/S1028096021040178

ВВЕДЕНИЕ

В углерод-углеродных композиционных материалах (УУКМ) основой формирования прочности является механическое сцепление компонент (контакт волокна и матрицы) и необходимость преодоления силы трения покоя по их границам. До максимальных технологических температур (2000°C и более) на углеродных границах компонент, однородных по химическому составу и кристаллическому строению, не происходит образования совместных участков вещества. Обжиг углеродной матрицей филаментов углеродной нити создает механическое соединение компонент и этим вносит вклад в формирование прочности композита. Но на различных этапах формирования структуры материала углеродная матрица обладает различной эффективной способностью связывания углеродных филаментов.

Последовательное проведение процессов уплотнения уменьшает общую пористость, увеличивает площадь контакта на границах компонент, придает монолитность углеродной матрице и композиту в целом, что отражается на механической прочности и физических свойствах материала, и в частности на уровне удельного электрического сопротивления.

Согласно работе [1], используя токовихревой метод определения поверхностного удельного электрического сопротивления, можно неразрушающим способом отследить степень завершенности формирования внутренней структуры углерод-углеродных композиционных материалов на различных стадиях технологического процесса производства (как на образцах, так и на готовых деталях).

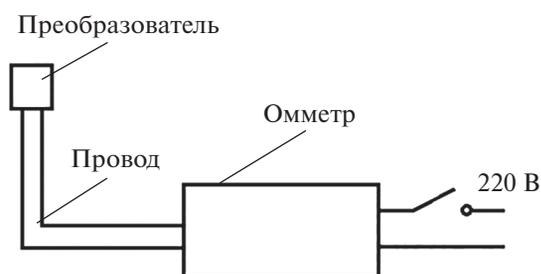


Рис. 1. Схема прибора для определения удельного электросопротивления токовихревым методом.

Цель настоящей работы – расширенное исследование возможностей токовихревого метода определения поверхностного удельного электрического сопротивления для изучения степени завершенности формирования внутренней структуры углерод-углеродных композиционных материалов, отличающихся схемой армирования и температурой обработки.

Объектами исследования служили образцы двух- (2D) и четырехмерно (4D) армированных УУКМ на основе углеродной конструкционной нити из полиакрилонитрильного (ПАН) волокна и углеродной матрицы из кокса каменноугольного пека. Карбонизацию проводили в печах под давлением. Технологическая схема изготовления УУКМ описана ранее в работах [2, 3]. Заготовки из УУКМ проходили четыре цикла пропитки и карбонизации под давлением (ПКД). После каждого цикла ПКД проводилась высокотемпературная обработка (ВТО) заготовок при температуре $2170 \pm 30^\circ\text{C}$, достаточной для достижения истинной плотности углеродного вещества матрицы $d_{\text{и}} \leq 2.1 \text{ г/см}^3$.

С помощью операции ВТО (уровня температуры и времени изотермической выдержки) регулируют не только истинную плотность, но и электро- и теплопроводность углеродного материала, а также скорость окисления и показатели механических и химических свойств [4–10].

Для части заготовок из 4D-УУКМ температура ВТО после первого (с наибольшей прибылью массы и приростом плотности) процесса ПКД составляла $2300 \pm 30^\circ\text{C}$. В свою очередь, часть заготовок из 2D-УУКМ проходила только два цикла ПКД, после которых операция ВТО не проводилась. Температура карбонизации составляла 850°C , и для углеродного вещества матрицы процессы, проходящие при карбонизации, оставались до конца не завершенными. Кажущаяся плотность заготовок, определенная методом гидростатического взвешивания, достигла отметок 1.89 г/см^3 для 4D-УУКМ, 1.91 г/см^3 для 2D-УУКМ и 1.55 г/см^3 для 2D-УУКМ, не прошедшего ВТО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение поверхностного удельного электросопротивления токовихревым методом

Токовихревой контроль основан на анализе изменения электромагнитного поля вихревых токов под действием тех или иных неоднородностей объекта контроля. Он используется для обнаружения поверхностных и подповерхностных дефектов в изделиях из металлов, сплавов, графита, полупроводников и других проводящих материалов [11, 12]. Например, с помощью вихретоковых приборов обнаруживают остаточные механические напряжения, выявляют усталостные трещины в металлах на ранних стадиях их развития, контролируют качество термической и химико-термической обработки, состояние поверхностных слоев после механической обработки и т.д. Вихретоковые измерители удельной электрической проводимости широко применяют для сортировки металлических материалов и графитов по маркам (по химическому составу).

Удельное электрическое сопротивление определяли на образцах углеродного материала размерами $150 \times 20 \times 20 \text{ мм}$ (для 4D-УУКМ) и $100 \times 10 \times 10 \text{ мм}$ (для 2D-УУКМ). За результат для каждого образца принимали среднее арифметическое значение пяти измерений. Величину удельного электрического сопротивления в приповерхностном слое углеродного материала измеряли при помощи преобразователя, создающего на поверхности углеродного материала вихревые токи, контуры и плотность которых различны в местах изменения структуры материала. Схема прибора представлена на рис. 1.

Особенностью трека электрического тока, индуцированного токовихревым способом, является последовательное пересечение в приповерхностном слое электропроводного материала, в данном случае УУКМ, углеродного волокна, жгутов, участков углеродной матрицы разных этапов формирования, а также преодоление контактного сопротивления в местах скопления пор. Глубина проникновения вихревых токов в материал пропорциональна проводимости вещества и, видимо, неоднородна по площади поверхности. Границы раздела углеродных волокон и углеродной матрицы с разными уровнями контактного сопротивления и различающихся кристаллической структурой, а также пористость, микротрещины на поверхностях раздела углеродных веществ с различными уровнями модулей упругости, температурных коэффициентов линейного расширения, коэффициентов Пуассона увеличивают гетерогенность вещества на пути прохождения электрического тока. В таком случае минимальная проводимость фрагмента структуры становится определяющей, измерение электропроводности токовихревым способом является инфор-

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурного анализа образцов 4D-УУКМ

Показатели волокна			Показатели углеродной матрицы				ρ_s , мкОм · м
d_{002} , нм	g , %	L_c , нм	d_{002} , нм	g , %	L_c , нм	L_a , нм	
Температура обработки $2170 \pm 30^\circ\text{C}$							
0.360	—	3	0.343	14	14	5	16.1
0.352	—	5	0.342	23	23	9	15.9
0.349	—	6	0.341	33	27	12	16.9
0.348	—	6	0.34	45	29	16	14.9
0.347	—	6	0.34	51	33	19	14.3
0.347	—	6	0.339	60	40	21	16.4
0.346	—	6	0.338	65	38	25	20
Температура обработки $2300 \pm 30^\circ\text{C}$							
0.345	—	6	0.337	75	41	31	12.5
0.344	6	7	0.337	81	50	39	11.5
0.339	57	16	0.336	92	77	46	9.3
0.337	79	28	0.335	100	136	105	7.1

мативным методом обнаружения в материале участков с низкой электропроводимостью (повышенными значениями удельного электросопротивления).

Определение рентгеноструктурных характеристик углеродных материалов

Рентгеноструктурный анализ, заключающийся в определении размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) и межплоскостных расстояний в структуре исследуемого компонента УУКМ, а также степени графитации проводили по методике, представленной в статье [9]. Анализ диаграмм “интенсивность рефлекса—угол падения луча” показал бимодальное распределение в образцах УУКМ. По сопоставлению с калибровочными зависимостями для отдельных компонентов композита (углеродное волокно, кокс каменноугольного пека) соответствующие пики диаграммы отнесли к его структурным компонентам.

Таким образом, в настоящей работе проведена оценка различия кристаллического состояния армирующего наполнителя композита и его матрицы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты рентгеноструктурного анализа образцов 4D-УУКМ, термообработанных при температурах $(2170 \pm 30)^\circ\text{C}$ и $(2300 \pm 30)^\circ\text{C}$, а на рис. 2 – соответствующие зависимости величины поверхностного удельного электрического сопротивления (ρ_s , мкОм · м) от степени графитации матрицы (g_m , %).

Как видно из данных таблицы 1, для УУКМ со степенью графитации матрицы менее 65% (температура обработки 2170°C) разница в значениях межплоскостного расстояния d_{002} волокна и матрицы сохраняется в диапазоне 0.007–0.01 нм (за исключением значения $g_m = 14\%$, для которого Δd_{002} составляет 0.017 нм), в свою очередь, размеры кристаллитов L_c углеродной матрицы значительно возрастают по сравнению со значениями L_c для углеродного волокна (остаются на прежнем уровне). ΔL_c увеличивается с 11 нм для $g_m = 14\%$ до 34 нм для $g_m = 60\%$. Такая неоднородность структуры не сказывается на значениях ρ_s , которые лишь незначительно возрастают (рис. 2). При повышении температуры обработки до 2300°C наблюдается графитация углеродного волокна (рост значений g_v до 79%). Для УУКМ со степенью графитации матрицы более 75% снижению ρ_s соот-

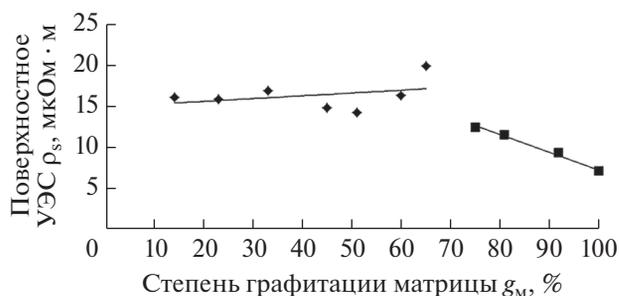


Рис. 2. Зависимость величины поверхностного удельного электрического сопротивления 4D-УУКМ от степени графитации матрицы: ◆ – температура обработки 2170°C ; ■ – температура обработки 2300°C .

Таблица 2. Свойства образцов УУКМ

№*	$d_k, \text{г/см}^3$	Показатели волокна			Показатели углеродной матрицы				$\sigma_p, \text{МПа}$	$\rho_s, \text{мкОм} \cdot \text{м}$
		$d_{002}, \text{нм}$	$L_c, \text{нм}$	$L_a, \text{нм}$	$d_{002}, \text{нм}$	$g, \%$	$L_c, \text{нм}$	$L_a, \text{нм}$		
4D-УУКМ										
1	1.13	0.349	4	0.4	0.341	35	29	17	10.5	26.2
2	1.5	0.348	4	0.4	0.341	41	29	17	31.5	21.8
3	1.75	0.348	5	0.4	0.339	50	31	24	70.7	20
4	1.89	0.345	—	0.63	0.337	73	36	28	137.5	16.5
2D-УУКМ										
1	1.15	—	—	—	—	—	—	—	—	28.5
2	1.43	0.353	5	12	0.340	42	29	41	161.8	20
3	1.78	0.348	4	15	0.340	42	27	50	302.3	15
4	1.91	0.347	5	15	0.339	59	34	59	393	10

* № соответствует количеству циклов ПКД.

ветствует повышение совершенства кристаллической решетки (параметры d_{002} , L_a , L_c).

В табл. 2 представлены результаты рентгеноструктурного анализа и прочностные характеристики образцов 2D- и 4D-УУКМ различного уровня плотности (прошедших от 1 до 4 циклов ПКД), а на рис. 3 – соответствующие зависимости величины поверхностного удельного электрического сопротивления от плотности материала.

Данные табл. 2 показывают, как с увеличением плотности и ростом предела прочности при растяжении происходит улучшение контактного взаимодействия на границах структурных фаз углеродная матрица–углеродное волокно, выражающееся в совершенствовании внутренней структуры УУКМ. Это является причиной понижения поверхностного удельного электрического сопротивления (рис. 3). На первых двух–трех циклах ПКД–ВТО уровень взаимодействия углеродной матрицы и углеродного волокна невысок. Прхождение каждого дополнительного цикла ПКД–

ВТО приводит к понижению ρ_s на 8–17% для 4D-УУКМ и на 25–33% для 2D-УУКМ. Одновременно улучшаются физические и механические показатели УУКМ. Итоговый четвертый цикл ПКД–ВТО выводит УУКМ на требуемый уровень плотности и приводит к завершенности формирования структуры материала. Причем для двумерного композита структура в значительной степени сформирована уже после третьего цикла ПКД–ВТО, а на четвертом прочность 2D-УУКМ возрастает менее чем в 1.5 раза.

При отклонении температуры обработки от значения $(2170 \pm 30)^\circ\text{C}$ в меньшую сторону для образцов 4D-УУКМ наблюдались повышенные значения удельного сопротивления. В совокупности со снижением прочности при растяжении это свидетельствует о развитии дефектности на границе раздела углеродный наполнитель (стержень, нить)–углеродная коксовая матрица. Наглядным проявлением плохого контактного взаимодействия на границе раздела фаз в образцах 4D-УУКМ является возникновение механизма “выдергивания” стержней из объема рабочей зоны во время испытаний при растяжении [1], а в образцах 2D-УУКМ – расслоения (рис. 4).

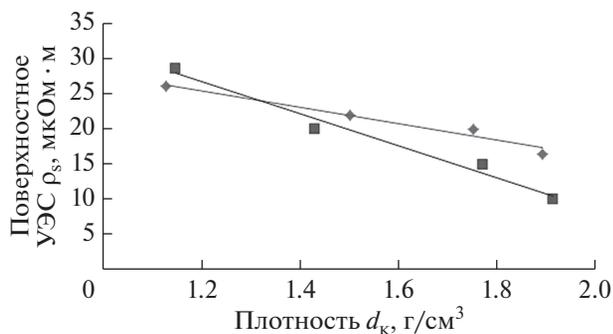


Рис. 3. Зависимость величины поверхностного удельного электрического сопротивления от плотности УУКМ: \blacklozenge – 4D-УУКМ; \blacksquare – 2D-УУКМ.

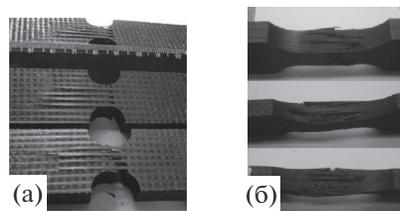


Рис. 4. Разрушение образцов при растяжении с “вытягиванием” стержней для 4D-УУКМ (а) и с расслоениями для 2D-УУКМ (б).

Таблица 3. Средние значения физических показателей образцов УУКМ

Показатели	Взаимодействие на границе раздела фаз					
	Хорошее			Плохое		
	4D	2D		4D	2D	
Плотность, г/см ³	1.89	1.91	1.78	1.89	1.91	1.78
Предел прочности при растяжении, МПа	137.5	393	302.3	109.3	211.5	—
ρ_s , мКОм · м	16.5	10	15	26	15.5	20.5

Таблица 4. Свойства образцов 2D-УУКМ

d_k , г/см ³	Показатели волокна		Показатели углеродной матрицы		σ_p , МПа	ρ_s , мКОм · м
	d_{002} , нм	L_c , нм	d_{002} , нм	L_c , нм		
1.55	0.379	1.3	0.347	2.5	267	13.5

Данные табл. 3 демонстрируют как снижение механической прочности, являющееся результатом неэффективного контактного взаимодействия компонентов композита, находит свое отражение в изменении величины удельного электрического сопротивления, определяемого токовихревым методом.

В табл. 4 представлены результаты исследования образцов 2D-УУКМ, вырезанных из заготовок, которые проходили только два цикла ПКД без последующих операций ВТО. Температура карбонизации при этом составляла 850°С. Рентгеноструктурный анализ показал, что компоненты (волокно и матрица) представляют собой аморфный углеродный материал. Сравнение данных табл. 4 с данными табл. 2 и 3 подтверждает, что разные показатели удельного электрического сопротивления при одинаковых исходных сырьевых материалах свидетельствуют о различии структуры УУКМ из-за неодинаковой температуры их обработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования образцов УУКМ, отличающихся схемой армирования и температурой обработки позволили:

- 1) по результатам рентгеноструктурного анализа установить и оценить различие кристаллического состояния компонентов УУКМ (волокна и матрицы) на всех стадиях уплотнения (циклах ПКД);
- 2) по результатам измерения поверхностного удельного электрического сопротивления токовихревым методом установить взаимосвязь этого показателя со степенью графитации матрицы и плотностью УУКМ, и тем самым оценить степень завершенности формирования внутренней структуры материала.

Сделанные оценки подтверждаются данными по механической прочности УУКМ:

1) низкие значения предела прочности при растяжении на первых стадиях уплотнения являются результатом неэффективного контактного взаимодействия на границах структурных фаз углеродная матрица—углеродное волокно, при этом уровень поверхностного удельного электрического сопротивления повышен;

2) рост предела прочности на заключительных стадиях уплотнения свидетельствует об улучшении контактного взаимодействия компонентов композита, выражающемся в совершенствовании внутренней структуры УУКМ и понижении уровня поверхностного удельного электрического сопротивления.

Таким образом, из представленных результатов следует, что измерение удельного электрического сопротивления токовихревым методом выявляет различие в структуре образцов УУКМ и может быть информативным неразрушающим методом оценки изменения структуры материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бамборин М.Ю., Воронцов В.А., Колесников С.А. // Новые огнеупоры. 2014. № 2. С. 22.
2. Колесников С.А., Проценко А.К. // Сб. докл. межд. конф. “Современное состояние и перспективы развития электродной продукции”. Челябинск, 25–26 ноября 2010, С. 259.
3. Ярцев Д.В., Колесников С.А. // Новые огнеупоры. 2012. № 8. С. 30.
4. Нагорный В.Г., Котосонов А.С., Островский В.С., Дымов Б.К., Лутков А.И., Ануфриев Ю.П., Барабанов В.Н., Белогорский В.Д., Кутейников А.Ф., Виргилев Ю.С., Соккер Г.А. // Справочник / Ред. Соседов В.П. “Свойства конструкционных материалов

- на основе графита”. Москва: Металлургия, 1975. 336 с.
5. Шулепов С.В. Физика углеродных материалов. Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение, 1990. 336 с.
 6. Костиков В.И. // Технология производства изделий и интегральных конструкций из композиционных материалов в машиностроении / Ред. Братухин А.Г. и др. М.: Готика, 2003. С. 187.
 7. Разумов Л.Л., Клюев С.К., Комаров А.Б. // Цветные металлы. 1987. № 10. С. 67.
 8. Коломиец В.А. Освоение технологии производства графитов типа МПГ на основе сланцевого кокса в ОАО “Новочеркасский электродный завод”: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11. Москва, 2003. 27 с.
 9. Бамборин М.Ю., Ярцев Д.В., Колесников С.А. // Новые огнеупоры. 2013. № 8. С. 27.
 10. Бамборин М.Ю., Колесников С.А. // Новые огнеупоры. 2014. № 6. С. 46.
 11. Каневский И.Н., Сальникова Е.Н. Неразрушающие методы контроля: Учеб. Пособие. Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2007. 243 с.
 12. Троицкий В.А. Вихретоковый контроль: Учеб. пособие. Киев: Феникс, 2011. 148 с.

Surface Electrical Resistivity of Carbon–Carbon Composite Materials Obtained by Isostatic Carbonization Technology

D. V. Yartsev^{1,*}, M. Yu. Bamborin^{2,**}, S. A. Kolesnikov¹, E. G. Cheblakova¹, B. S. Kleusov¹

¹*NIIGraphite – Research and Development Institute of Graphite-Based Structural Materials, JSC, Moscow, 111524 Russia*

²*State Scientific-Research and Design Institute of Rare-Metal Industry “Giredmet”, JSC, Moscow, 111524 Russia*

**e-mail: DVYartsev@rosatom.ru*

***e-mail: MiYBamborin@giredmet.ru*

Carbon–carbon composite materials of two- and four-dimensional reinforcement based on carbon structural filament made of polyacrylonitrile fiber were obtained by isostatic carbonization of coal tar pitch. The method of X-ray diffraction analysis was used to assess the difference in the crystalline state of the reinforcing fiber and the coke matrix. The eddy current method was used to study the change in the level of surface electrical resistivity depending on the density of the samples and the degree of graphitization of the matrix. The influence of the degree of completion of the internal structure formation on the mechanical strength and on the level of electrical resistivity of the material is shown. Also it is shown that the measurement of electrical resistivity by the eddy current method can serve as a non-destructive method for informative evaluation of material structure change.

Keywords: carbon–carbon composites, non-destructive testing, X-ray (diffraction) analysis, electrical resistivity, strength, carbonization, high-temperature treatment.

УДК 621.373.826:621.78+539.25

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ УГЛЕРОДИСТЫХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ ПОСЛЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ НА ВОЗДУХЕ

© 2021 г. А. В. Сидашов^а, А. Т. Козаков^{б, *}, С. И. Ярьско^{с, **},
Н. Г. Каковкина^с, Д. С. Мантуров^а

^аРостовский государственный университет путей сообщения,
Ростов-на-Дону, 344038 Россия

^бНаучно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^сСамарский филиал Московского Физического института им. П. Н. Лебедева Российской академии наук,
Самара, 443011 Россия

*e-mail: kozakov_a@mail.ru

**e-mail: yarsi54@gmail.com

Поступила в редакцию 15.04.2020 г.

После доработки 17.06.2020 г.

Принята к публикации 20.06.2020 г.

Представлены результаты исследований фазового состава оксидного слоя, образующегося на поверхности углеродистых инструментальных сталей У8 и У10 после лазерной обработки на воздухе с использованием квазинепрерывного лазерного источника. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на системе анализа поверхности фирмы SPECS с использованием $AlK_{\alpha 1,2}$ -линии получены данные о строении границ раздела оксид–металл. Установлено, что толщина полностью окисленных поверхностных слоев составляет 38.7 и 99.0 нм, соответственно, для сталей У8 и У10. Показано, что толщина переходного слоя, расположенного на границе раздела с немодифицированным объемом стали и состоящего из оксида FeO и атомов железа для стали У10, примерно в два раза меньше, чем у стали У8 (составляет 81.0 нм). Определен состав оксидов поверхности сталей после лазерной обработки. Для стали У8 поверхность представляет собой в основном пленку вюстита, наличие которой определяет низкие характеристики износа поверхности зоны лазерного воздействия, напротив, более толстый оксидный слой модифицированной стали У10, содержащий оксиды Fe_2O_3 , Fe_3O_4 с лучшими прочностными характеристиками, обеспечивает более высокую износостойкость поверхности стали У10 после лазерной обработки при трибоиспытаниях. Для стали У10 скорость износа модифицированной поверхности уменьшается более чем в два раза, в то время как для стали У8 этот показатель составляет ~17%.

Ключевые слова: лазерная обработка, поверхность, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, окисленные поверхностные слои, элементный состав, фазовый состав, трибоиспытания.

DOI: 10.31857/S1028096021020138

ВВЕДЕНИЕ

Лазерное воздействие в зависимости от параметров, схем и способов обработки, газовой среды, элементного состава, а также способов объемной термообработки сталей оказывает многофакторное влияние на состояние их поверхностного и приповерхностных слоев, которое служит предметом многочисленных исследований [1–4]. Для улучшения трибологических свойств материалов наряду с методами лазерной модификации [1–4] эффективно лазерное текстурирование поверхности с использованием различных технологических схем и методов

прямой лазерной обработки (ЛО) [5–9]. Метод успешно применяется для конструкционных материалов [5–7], в том числе и керамик (например, на основе карбида кремния [6, 7]), и обеспечивает снижение коэффициента трения и повышение эксплуатационных характеристик деталей машин и механизмов.

Одним из существенных результатов лазерного воздействия, не связанного с изменением микрорельефа поверхности, является образование на поверхности стали тонкой оксидной пленки при ЛО в воздушной среде. Исследования кинетики нагрева металлов, анализ роста, структуры и оп-

тических свойств оксидных слоев, образующихся при нагреве металлов лазерным излучением (ЛИ), позволили уточнить физические представления о термохимических механизмах взаимодействия интенсивного ЛИ с веществом [10–13] и существенно продвинуться в понимании происходящих процессов окисления металлов.

Позднее [14–20] при исследовании влияния ЛИ на кинетику образования оксидных пленок на поверхности легированных сталей (AISI 329 (аналог – сталь 08X25H4M2), AISI 304 (аналог – сталь 08X18H10), 9ХС, Р6М5, ст. 45 и др.) установлено, что в зависимости от элементного состава сталей меняется как толщина пленок, так и фазовый состав по толщине пленки, а также соотношение между оксидами железа различной валентности и оксидами легирующих элементов. Влияние ЛО на воздухе на поведение режущего инструмента из теплостойких сталей типа Р9К5 выражается (прежде всего) в увеличении стабильности свойств поверхности зоны лазерного воздействия (ЗЛВ) при резании в зоне контакта инструмент–деталь [21]. Лазерная обработка на воздухе не только стабилизирует процесс изнашивания инструмента и минимизирует скорость его износа, но и приводит к существенному расширению диапазона режимов резания, при котором достигается его наименьший износ.

Диапазон толщин оксидных пленок, образующихся на массивных металлических подложках при их нагреве без оплавления лазерным импульсом миллисекундной длительности, достаточно широк: от покровных (≤ 0.1 нм, для хрома и тантала) до достаточно толстых (~ 100 нм, для титана и сталей) [22]. При воздействии непрерывного ЛИ толщина оксидных пленок может достигать десятка микрометров [23] и более. Известно, что оксидные пленки металлов, имеющие толщину 100–200 нм, играют большую роль в снижении коэффициента трения в зоне контакта [21, 24–28], понижении интенсивности поля напряжений на рабочих поверхностях инструмента, температурной и силовой нагруженности режущего клина и увеличении стойкости инструмента [3, 28]. Общеизвестно, что формирование защитных оксидных образований препятствует сильному износу и снижает трение [26, 27]. Степень этого явления зависит от толщины и состава слоев оксида. Влияние пленок на износ металлорежущего инструмента многогранно. По данным К.Б. Усманова и Г.И. Якунина [26] поверхностные пленки могут также вызывать упрочнение металла за счет подавления поверхностных источников дислокаций и за счет растворения части пленки в сильно деформированных поверхностных слоях и последующего блокирования дислокаций “атмосферами Коттрела”. При этом “барьерный эффект” пленки так же, как и упрочненного поверхностного слоя, зависит от температурно-

скоростных условий деформирования. Вторичные структуры поверхности ЗЛВ в виде пленок оксидов наряду со структурно-модифицированным слоем, простирающимся вплоть до глубин 900 мкм (в ряде случаев и больше), оказывают влияние на эксплуатационные характеристики сталей различного состава, назначения, структуры, в том числе и углеродистых инструментальных сталей [4, 29–31].

В этой связи представляется интересным изучение фазового состава оксидов железа поверхности ЗЛВ и его распределения по толщине в тонком поверхностном оксидном слое, сформированном лазерным излучением одинаковой мощности, не только в инструментальных теплостойких сталях [15, 16], но и в инструментальных углеродистых сталях, отличающихся содержанием лишь одного элемента – углерода. Таковыми являются углеродистые стали У8 и У10, широко применяющиеся при изготовлении инструментов, работающих в условиях, не вызывающих разогрева режущей кромки, и ряда износостойких деталей. Наиболее часто эти стали используются для изготовления метрологических средств контроля формы и размеров деталей и инструмента (например, калибров различного назначения). К качеству изготовления калибров предъявляются повышенные требования по точности изготовления, износостойкости, постоянству рабочих размеров. Лазерная обработка является эффективным методом сохранения высокой износостойкости поверхностных слоев указанных сталей и выполнения вышеуказанных требований.

Целью настоящей работы является исследование структуры и фазового состава тонких оксидных пленок поверхности ЗЛВ инструментальных углеродистых сталей У8 и У10, анализ распределения по глубине структурных составляющих оксидов и их влияния на трибологические характеристики поверхности ЗЛВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лазерная обработка (ЛО) образцов сталей У8 и У10 размерами $10 \times 10 \times 1.5$ мм проводилась с использованием оптоволоконного иттербиевого квазинепрерывного лазерного источника ЛК-150/1500-QCW-AC с длиной волны 1.07 мкм. Мощность лазерного излучения составляла 130 Вт, скорость обработки – 3 мм/с. Во всех экспериментах частота следования импульсов была равна 25 кГц при длительности единичного импульса 20 мкс. Режимы облучения выбирались таким образом, чтобы исключить оплавление поверхности. Лазерный луч передвигался по поверхности образца параллельно одной из сторон, формируя полосы шириной 0.6–0.8 мм, расстояние между центрами полос составляло ~ 0.4 –0.5 мм. В результате вся облученная область образца

представляла собой достаточно однородную структуру. На рис. 1а представлен внешний вид поверхности образца после ЛО, а на рис. 1б – изображение микрорельефа участка поверхности ЗЛВ, полученное в растровом электронном микроскопе (РЭМ).

Ионное профилирование образцов осуществлялось в камере предварительной обработки системы анализа поверхности SPECS. Ионная пушка была прикреплена к фланцу камеры предварительной обработки таким образом, что облучение ионным пучком проводилось строго вертикально. Профилирование ионами Ag^+ осуществлялось в течение 10–13 ч с интервалом 5–10 минут при следующих параметрах работы ионной пушки: $U_{уск} = 2.99$ кэВ, ток пучка $I = 10$ мА и давление аргона не более 4.5×10^{-3} Па.

Качественный и количественный анализ химического состава поверхности и приповерхностных слоев образцов углеродистых инструментальных сталей осуществляли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием системы анализа поверхности (SPECS, Германия). В качестве возбуждающего излучения была использована AlK_{α} – рентгеновская монохроматизированная линия с энергией 1486.6 эВ. Энергетическое разрешение анализатора составляло 0.45 эВ на линии $Ag3d_{3/2}$. В качестве внешнего стандарта для определения энергий связи была использована линия $C1s$ углерода, энергию которой принимали равной 285 эВ. Вакуум при съемке поддерживался на уровне 8×10^{-8} Па.

Микроструктурный анализ выполняли на поперечных шлифах. Для выявления структуры основного металла и структуры ЗЛВ использовали 4% раствор HNO_3 в этиловом спирте. Металлографический анализ проводили с помощью оптического микроскопа НЕОРНОТ-30 (Carl Zeiss) и растрового электронного микроскопа EVO 50 EP при увеличении от 100 до 14000 крат.

Трибологические исследования осуществлялись с помощью трибометра версии 6.2.8 фирмы “Anton Paar GmbH” в режиме линейного движения в условиях окружающей среды при относительной влажности 50%. Полная амплитуда возвратно-поступательного движения составляла 1 мм, частота колебаний – 10 Гц при вертикальной нагрузке 5 Н. Контртело представляло собой шар диаметром 6 мм из корунда Al_2O_3 .

Fe2p-, O1s- и C1s-РФЭС-спектры поверхности ЗЛВ сталей У8 и У10

Спектры внутренних 2p-уровней атомов железа для сталей У8 и У10, полученные при разном времени ионного профилирования поверхности после ЛО, представлены на рис. 2 и 3 соответственно. Съемка спектров осуществлялась

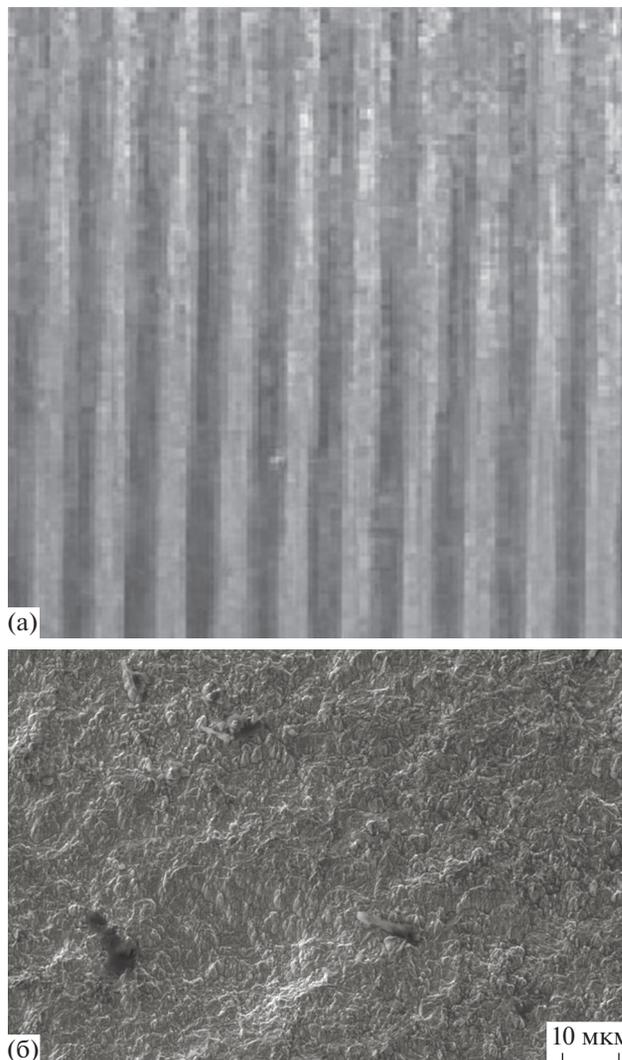


Рис. 1. Поверхность образца (сталь У8) после ЛО: а – внешний вид, $\times 5$; б – РЭМ-изображение микрорельефа поверхности.

каждые 5 мин в течение первого часа травления, затем с интервалом в 10 мин до тех пор, пока концентрация кислорода не составила менее 7 ат. %. На рис. 2 и 3 представлены не все полученные спектры, а лишь те, профили которых демонстрируют наиболее существенные детали процесса окисления железа.

Fe2p-спектры (рис. 2 и 3) состоят в основном из двух пиков $Fe2p_{3/2}$ и $Fe2p_{1/2}$, отвечающих эмиссии электрона из $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ -уровней железа, разделенных спин-орбитальным взаимодействием. Кроме этих основных линий на спектрах имеются детали тонкой структуры, для обозначения которых на рисунках приведены вертикальные штриховые линии (рис. 2 и 3). Эти линии относятся к т.н. сателлитам переноса заряда Sat. (+2) и Sat. (+3), по которым легко идентифицировать

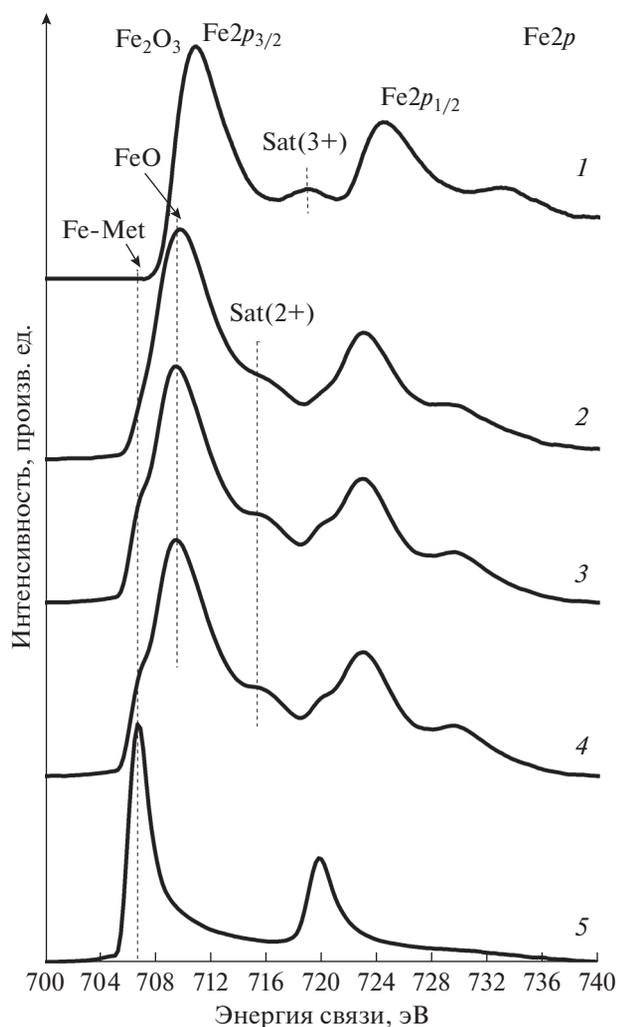


Рис. 2. $Fe2p$ -РФЭС-спектры, полученные после травления ЗЛВ стали У8: 1 – исходная поверхность, 2 – 30 мин, 3 – 4 ч, 4 – 9 ч, 5 – 12 ч.

находится ли ион железа в двухвалентном или трехвалентном состоянии [16, 32]. Энергетическое положение пиков $Fe2p_{3/2}$ и $Fe2p_{1/2}$ служит при этом дополнительным признаком, позволяющим различить, в окисленном или не окисленном состоянии находится железо, а также определить степень окисления.

Компонента $Fe2p_{3/2}$ -уровня, имеющая энергию в диапазоне 706.7–707.8 эВ, согласно [33, 34] относится к неокисленному железу. Компонента $Fe2p_{3/2}$ -уровня с энергией в диапазоне 710.3–710.7 эВ – к оксиду Fe_3O_4 , компонента с энергией в диапазоне 711.0–711.5 эВ – к Fe_2O_3 и компонента с энергией 709.5 эВ – к FeO . При этом дополнительным признаком присутствия магнетита Fe_3O_4 в исследуемом слое является наличие в профиле $Fe2p_{3/2,1/2}$ -спектра характерной особенности с энергией, отстоящей от максимума спектра на

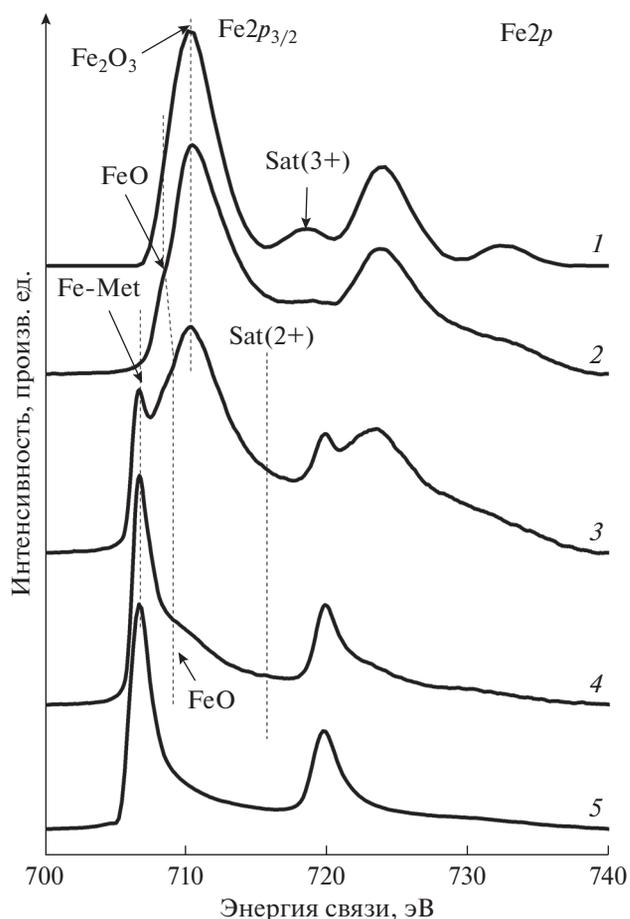


Рис. 3. $Fe2p$ -РФЭС-спектры, полученные после травления ЗЛВ стали У10: 1 – исходная поверхность, 2 – 4 ч, 3 – 7 ч, 4 – 9 ч, 5 – 10 ч.

расстоянии 1.8 эВ в сторону меньших энергий связи и отсутствие сателлита переноса заряда Sat. (+3) с энергией около 718.5 эВ [32, 35].

Учитывая вышесказанное, следует отметить, что на поверхности образцов сталей У8 и У10, сформированной в результате ЛО, а также в нижерасположенных слоях ионы железа находятся в различном окисленном состоянии. Более детальный анализ показывает, что распределения химических связей железа с кислородом по глубине окисленного слоя железа в сталях У8 и У10, определяемые по энергетическому положению и тонкой структуре $Fe2p_{3/2,1/2}$ -спектров, не идентичны (рис. 2 и 3), хотя обе эти стали являются аналогами. Компонента $Fe-Me$, свидетельствующая о наличии в исследуемом слое железа в металлическом состоянии, для стали У8 появляется после времени травления, равного 4 ч, а для стали У10 – 6 ч. Это может быть индикатором большей толщины оксидного слоя на поверхности ЗЛВ стали У10 по сравнению со сталью У8. При этом следует отметить (рис. 4), что и глубина ЗЛВ с модифици-

рованной структурой после ЛО для стали У10 (~100 мкм) также больше, чем для стали У8 (~60 мкм).

На рис. 5 приведены O1s-рентгеновские фотоэлектронные спектры, полученные с поверхности и по глубине сталей У8 и У10 после ЛО. Видно (рис. 5), что вблизи поверхности рентгеновские фотоэлектронные спектры кислорода обеих сталей (спектр 4 для стали У8 и спектр 8 для стали У10) имеют по три компоненты А, В и С. Компонента А имеет энергию в диапазоне 529.9–530.2 эВ. Эту компоненту можно отнести к кислороду одного из оксидов железа (для зарегистрированных на поверхностях обеих сталей оксидов железа энергия O1s-линии меняется незначительно) [33, 34]. Компоненту В при энергии ~531.7–531.9 эВ мы относим к адсорбированному кислороду, а компоненту С при энергии в диапазоне 533.1–534.0 эВ – к кислороду воды и/или гидроксильной группе [32, 33].

В дальнейшем по мере стравливания с поверхности атомов элементов поверхности в спектре кислорода остаются только две компоненты: А, относящаяся к оксиду железа, и В (слабоинтенсивная), относящаяся к адсорбированному кислороду. При дальнейшем травлении компоненту В не удается удалить полностью. Следовательно, она может относиться либо к кислороду, растворенному в сталях, либо к кислороду, находящемуся на межзеренных границах в сталях.

На рис. 6 приведены C1s-рентгеновские фотоэлектронные спектры, полученные с поверхности и по глубине ЗЛВ стали У8.

Углерод на исходной поверхности находится в одном состоянии, соответствующем углеводородному загрязнению с $E_{св} = 285$ эВ (компонента А). Компонента А' относится к связям углерода с ОН-группами. В процессе ионного травления в спектре углерода при сохранении компоненты А, относящейся к углеводородным загрязнениям, появляется ещё компонента В с энергетическим положением около 283.0 эВ. Данную компоненту можно отнести к карбидной структурной составляющей сталей, присутствующей в зоне закалки после ЛО согласно данным металлографического анализа.

Следует отметить, что уже после 20 мин ионного травления общее количество зафиксированного углерода (от загрязнений и в связи с металлом сплава) в анализируемом поверхностном слое становится существенно меньше. На глубине, соответствующей 9 и 13 ч ионного травления, содержание углерода уменьшается примерно до 0.2 ат. %. Изменение C1s-спектра по глубине для стали У10 происходит аналогично. На поверхности он имеет две компоненты, относящиеся к углеводородному загрязнению с $E_{св} = 285$ эВ (основная) и к связям углерода с ОН-группами (слабо-

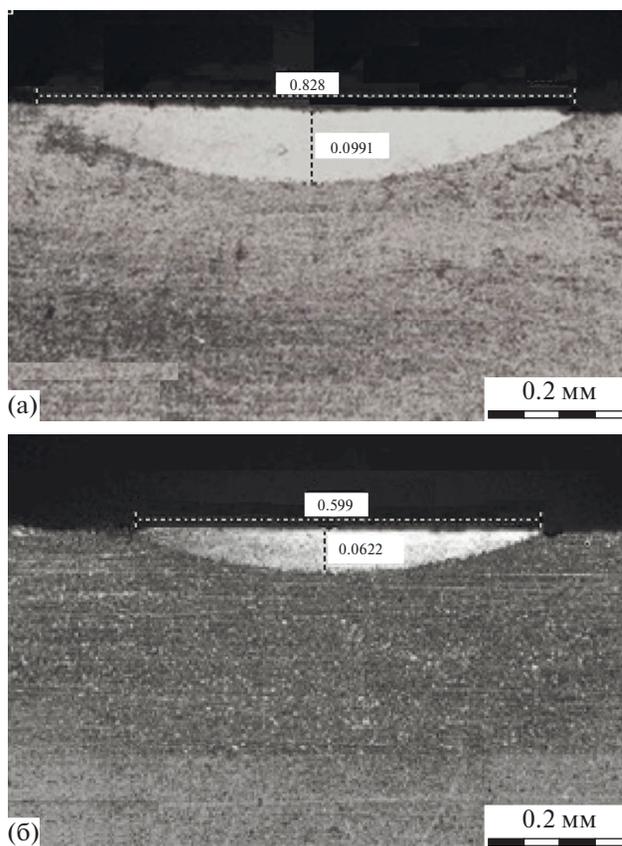


Рис. 4. Внешний вид ЗЛВ на поперечном шлифе: а – сталь У8, б – сталь У10.

интенсивная). По мере исчезновения основной компоненты начинает появляться компонента с энергией связи около 283.0 эВ, которую мы относим к карбидной структурной составляющей сталей.

Фазовый состав оксидных слоев по глубине ЗЛВ для сталей У8 и У10

Распределения концентраций железа, кислорода и углерода по глубине оксидных слоев, образующихся на поверхности ЗЛВ сталей У8 и У10, приведены на рис. 7а, 7б соответственно.

Сравнение представленных данных свидетельствует о различии в сформированных оксидных слоях на поверхности обеих сталей уже на стадии исследования концентрационных зависимостей по глубине. Углерод и кислород на поверхности представлены типичными для сталей, находящихся в условиях воздействия окружающей среды, поверхностными загрязнениями (хотя на их концентрацию может влиять и содержание углерода в сталях, более правильно, содержание им поверхности под действием лазерного излучения). Кроме того, их концентрации также определяются видом оксида, сформировавшегося

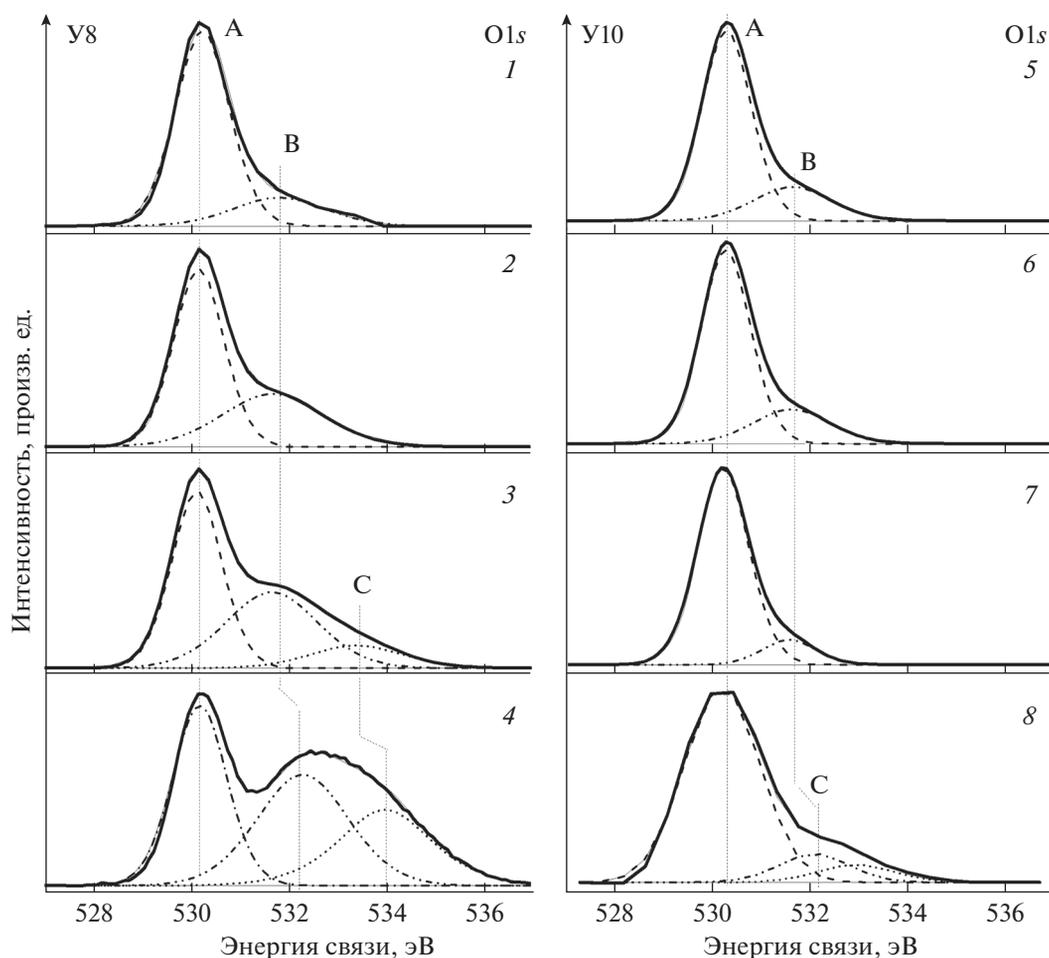


Рис. 5. O1s-РФЭС-спектры, полученные после травления ЗЛВ стали У8 (слева) и стали У10 (справа): 1 – 8 ч, 2 – 4 ч, 3 – 15 мин, 4 – исходная поверхность, 5 – 10 ч, 6 – 6 ч, 7 – 3 ч, 8 – исходная поверхность.

ся в условиях высокоскоростного лазерного нагрева. В самом поверхностном слое концентрации углерода, кислорода и железа для сталей У8 и У10 равны 63, 32, 4 ат. % (рис. 7а) и 40, 46 и 14 ат. % (рис. 7б) соответственно. Содержание углерода и кислорода по глубине уменьшается для обеих сталей. Однако в стали У8 содержание углерода становится близким к объемному (3.5 ат. %) только на глубине, соответствующей 2 ч ионного травления, а для стали У10 оно резко уменьшается и становится равным объемному уже на глубине, соответствующей 0.3 ч ионного травления.

Содержание кислорода в стали У8 после удаления поверхностных загрязнений по углероду и кислороду, начиная с 1 и до 2 ч ионного травления, совпадает с содержанием железа (рис. 7а), что может свидетельствовать о формировании в этом слое соединения FeO. После 2 ч травления содержание кислорода в исследуемом оксидном слое постепенно уменьшается, оставаясь меньше концентрации железа, что говорит об изменении степени окисления железа по глубине оксидного

слоя. Поведение концентрационных зависимостей по железу и кислороду для стали У10 отличается по сравнению со сталью У8. После удаления поверхностных загрязнений до точки травления 5.5 ч содержание кислорода превышает содержание железа в 1.6 раза. Эта цифра близка к отношению концентраций кислорода и железа в оксиде Fe₂O₃.

Для более точной оценки химического состояния железа Fe2p-спектры железа сталей У8 и У10, полученные в течение всего времени травления по глубине оксидного слоя, были разложены на компоненты, отвечающие той или иной валентности железа. Процедура разложения описана в работах [16, 32]. На рис. 8а и 8б приведены результаты этого разложения, анализ которых позволяет существенно уточнить данные, представленные на рис. 7а, 7б.

Изучение распределения оксидов железа по глубине оксидных слоев после ЛО показывает, что на поверхности обеих сталей атомы железа находятся в двух окисленных состояниях Fe²⁺ и

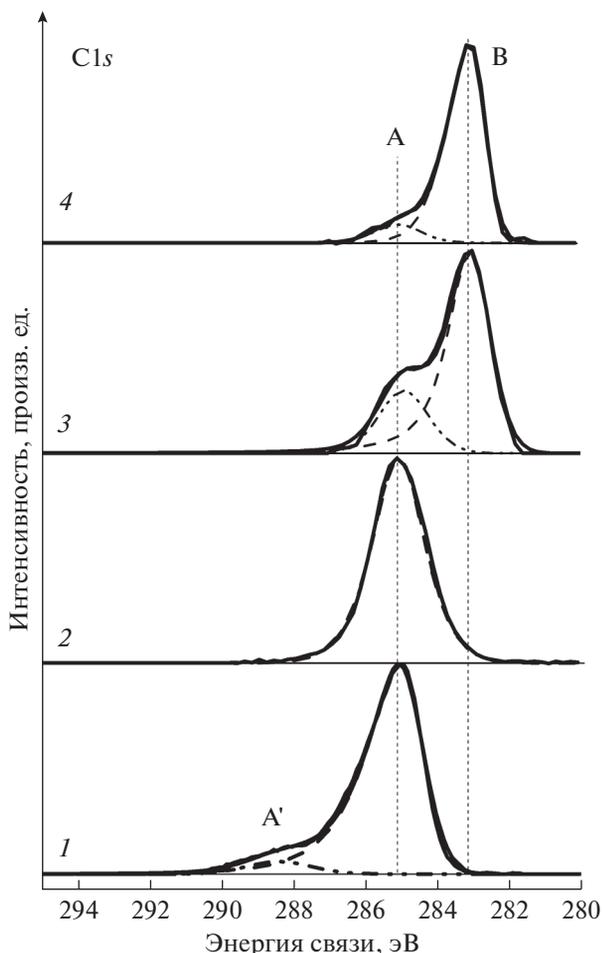


Рис. 6. C1s-РФЭС-спектры, полученные после травления ЗЛВ стали У8: 1 – исходная поверхность, 2 – 30 мин, 3 – 9 ч, 4 – 13 ч.

Fe³⁺, свидетельствующих о наличии двух оксидов FeO и Fe₂O₃ (рис. 8а, 8б). Для стали У8 слой, в котором сосуществуют оксиды FeO и Fe₂O₃, очень тонок. Но для стали У10 поверхностный слой, содержащий оксиды FeO и Fe₂O₃, простирается вглубь до 2 ч ионного травления.

Для стали У8 после 15 мин травления и до 2 ч (включительно) оксидный слой представляется состоящим лишь из железа в окисленном состоянии Fe²⁺, что согласуется с данными, приведенными на рис. 7а. Состояние поверхности, соответствующее промежутку времени травления между 2 и 2.5 ч, представлено тонким слоем оксида Fe₃O₄. Начиная с 2.5 ч травления, на исследуемой глубине впервые появляется чистое железо и железо в степени окисления Fe²⁺.

В стали У10 также имеется тонкий слой Fe₃O₄, расположенный выше слоя, где методом РФЭС обнаруживается чистое железо. Под слоем состава Fe₃O₄ находится слой, состоящий из смеси оксида FeO и железа в нулевой степени окисления,

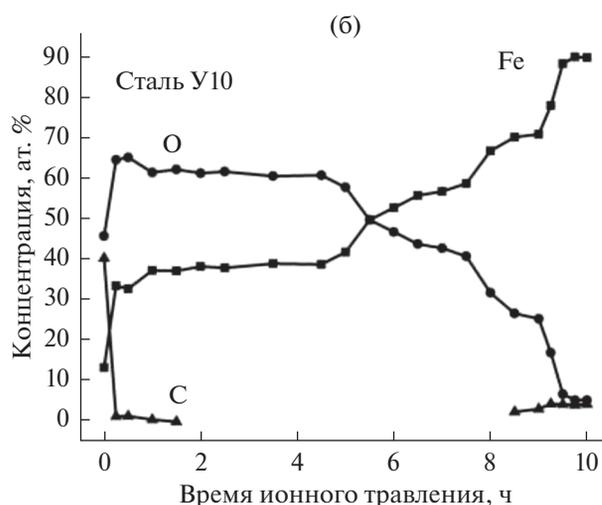
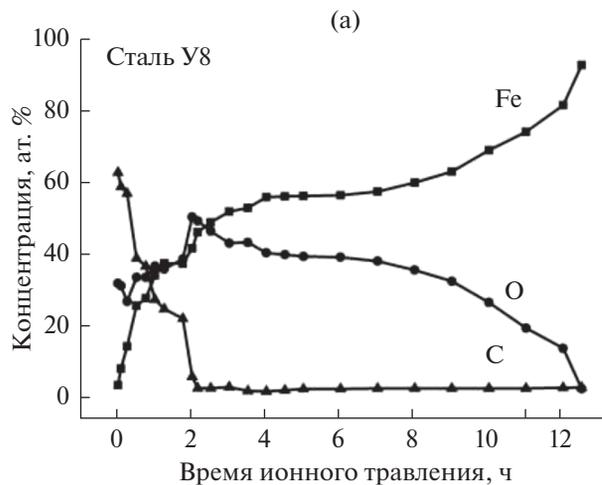


Рис. 7. Концентрации элементов по глубине в зависимости от времени ионного травления после ЛО: а – сталь У8, б – сталь У10.

т.е. Fe–Me, в котором концентрация оксида FeO постепенно уменьшается, а концентрация железа Fe⁰ увеличивается, пока не станет равной концентрации железа в объеме стали.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Лазерная обработка обоих видов сталей привела к модификации их фазового состава на глубинах до 100 мкм, что находится в согласии с известными литературными данными [1–4]. Особый интерес представляет анализ установленных изменений тонкого поверхностного слоя, связанных с образованием индуцированных лазерным излучением вторичных оксидных структур поверхности ЗЛВ. Факторы, обуславливающие изменение структуры сталей на поверхности ЗЛВ, отличаются от факторов, определяющих ее изменение по глубине зоны термического влияния. В первом случае нагретый выше температуры фа-

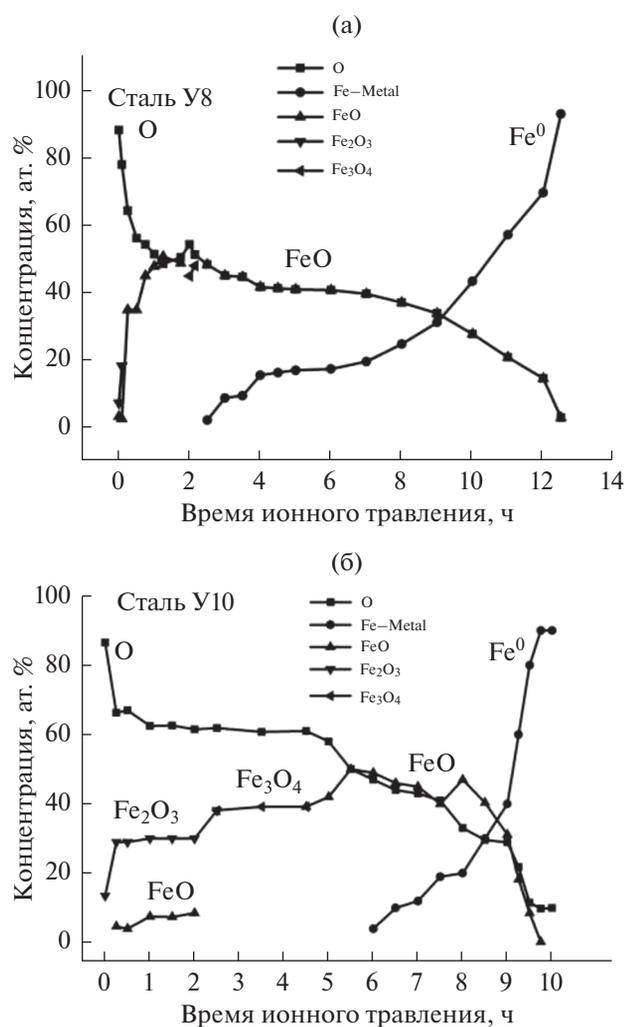


Рис. 8. Распределение оксидов железа по глубине оксидных слоев после ЛО: а – сталь У8, б – сталь У10.

зовых превращений металл мог взаимодействовать с кислородом воздуха. Приповерхностные слои металла окислялись, образуя оксиды различной стехиометрии, формульный состав которых, толщины и относительное расположение представлены на рис. 8а и 8б для сталей У8 и У10 соответственно.

Как показано выше, несмотря на то, что концентрационные кривые на рис. 7а, а также кривые, характеризующие фазовый состав оксидов (рис. 8а, 8б), количественно отличаются друг от друга, качественная картина окисления сталей при ЛО примерно одинакова. Основываясь на данных рис. 8, на рис. 9 схематично представлено взаимное расположение и толщины различных оксидов на сталях У8 и У10.

Абсолютные глубины расположения оксидных слоев установить достаточно сложно: они зависят от многих факторов [33], определяются временем работы ионной пушки, плотностью

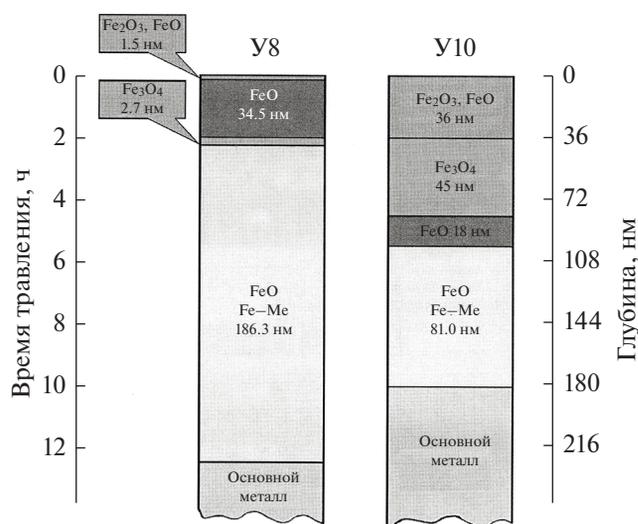


Рис. 9. Схема расположения и толщины слоев оксидов на поверхности сталей У8 и У10.

ионного пучка и т.д. Согласно ранее полученным данным [16], скорость ионного травления сталей с помощью используемой ионной пушки равна ~0.3 нм/мин. Неопределенность вышеуказанной скорости ионного травления при профилировании глубины составляет около 1%. Используя это значение и зная время прохождения оксидных слоев (например, рис. 8) при ионном травлении, были определены толщины оксидных слоев в сталях У8 и У10, обсуждаемые ниже.

Видно, что в обеих сталях приповерхностный слой состоит из оксидов FeO и Fe₂O₃ (рис. 8, 9). Для стали У8 этот слой смеси оксидов очень тонкий (1.5 нм), что практически равно глубине анализа методом РФЭС. Для стали У10 этот слой значительно толще и достигает 36.0 нм. Для стали У8 с ростом глубины смесь оксидов FeO и Fe₂O₃ сменяется слоем оксида FeO (34.5 нм), сразу за которым находится тонкий слой оксида состава Fe₃O₄ (2.7 нм). Последний сменяется слоем (186.3 нм), состоящим из смеси оксида FeO и атомов железа Fe⁰ (рис. 9). Общая толщина только оксидов на поверхности стали У8 составляет всего 38.7 нм, но вместе с переходным слоем из оксида FeO и атомов железа Fe⁰ на границе с основой стали толщину окисленного слоя стали У8 можно оценить равной 225.0 нм.

Качественно картина расположения оксидов на поверхности стали У10 практически не отличается от таковой для стали У8, но наблюдается количественная разница в толщине оксидных слоев с одинаковым фазовым составом (рис. 9). Так, слой состава Fe₃O₄ стали У10 существенно толще и составляет 45.0 нм. Слой состава FeO стали У10 находится ниже слоя Fe₃O₄ и имеет толщину 18.0 нм. Он граничит с переходным слоем, распо-

ложенным на границе раздела с немодифицированным объемом стали У10, и состоящим из оксида FeO и атомов железа Fe⁰ с толщиной, меньшей примерно в два раза, чем у стали У8 и равной 81.0 нм. Толщина только оксидов на поверхности стали У10 более чем в два раза превышает таковую для стали У8 и составляет 99.0 нм. Однако общая толщина оксидного слоя стали У10 вместе с переходным слоем из оксида FeO и атомов железа Fe⁰ на границе с основой стали несколько меньше по сравнению с общей толщиной слоя оксидов стали У8 и составляет 180.0 нм.

Установленное расположение слоев оксидов, сформировавшихся в условиях высокотемпературного, высокоскоростного лазерного нагрева, достаточно хорошо коррелирует с взаимным расположением оксидных слоев, полученных при высокотемпературном изотермическом окислении [36].

Наиболее существенное отличие окисления в условиях лазерного нагрева от изотермического состоит в том, что скорость лазерного окисления зависит не только от температуры мишени, но и от интенсивности падающего ЛИ [37]. В результате полный диффузионный поток, являющийся движущей силой окисления, будет определяться не только слагаемым, пропорциональным градиенту концентрации (этот поток приводит к закону Вагнера [36]), но и слагаемым, пропорциональным градиенту температуры, величина которого в основном определяется коэффициентом термо-эдс оксида (α). Для значений термо-эдс меньше нуля (например, для Fe₃O₄ $\alpha = -430$ мкВ/град и для FeO $\alpha = -500$ мкВ/град, в то время как для Fe₂O₃ $\alpha = 380$ мкВ/град [38]) происходит ослабление окисления с ростом интенсивности излучения, и термодиффузионные процессы не оказывают влияния на скорость лазерного окисления. Поэтому можно считать, что процесс образования оксидов FeO и Fe₃O₄ подчиняется параболическому закону Вагнера:

$$dx/dt = k'_n / 2x,$$

где k'_n – константа скорости окисления [36], описывающая процессы, связанные с концентрационным градиентом. Для оксида Fe₃O₄ $k'_n = 1.05 \times 10^{-2} \exp(-40500/RT)$ см²/с, для оксида FeO $k'_n = 5.75 \times 10^{-2} \exp(-40500/RT)$ см²/с.

Предполагая, что слои оксидов на железе растут параболически и пропорционально, оценим толщину оксидных пленок железа, например, пленки оксида Fe₃O₄ на стали У10. Согласно оценкам, для полученных экспериментально параметров ЗЛВ (рис. 4б) характерное время действия лазерного источника для достижения требуемой глубины упрочненного слоя составляет ~1.5 мс. В этом случае при температуре поверхно-

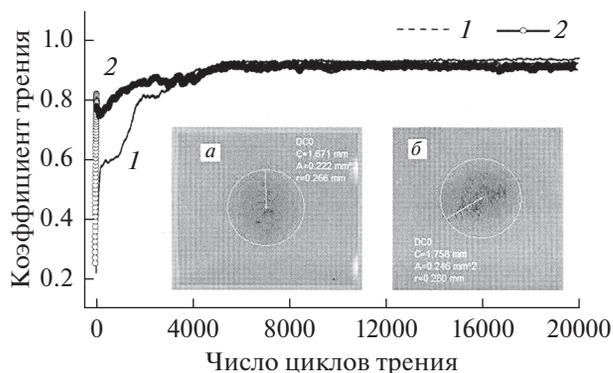


Рис. 10. Коэффициенты трения в зависимости от пройденного пути: 1 – для модифицированной поверхности стали У8, 2 – для исходной поверхности стали У8; а, б – изображения следа износа на поверхности тестового шара при скольжении по модифицированной и исходной поверхности соответственно.

сти на 15–20% меньше температуры плавления стали, что соответствует реальным условиям проведения эксперимента, получаем для пленки оксида Fe₃O₄ значение для толщины, ограниченное диффузионными процессами, равное 34.6–48.5 нм, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Полученные оценки также хорошо коррелируют с толщинами оксидных слоев, сформированными на поверхностях легированной инструментальной стали 9ХС и быстрорежущей инструментальной стали Р6М5 после импульсной ЛО [3, 16], и согласуются с результатами расчета [22], согласно которым на массивных металлах и сталях при их нагреве без плавления импульсом миллисекундной длительности образуются достаточно толстые (~100 нм) оксидные пленки.

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДОВ ПОВЕРХНОСТИ ЗЛВ

Для оценки степени влияния фазового состава оксидов поверхности ЗЛВ, полученных на сталях У8 и У10, на их трибологические характеристики были проведены испытания на изнашивание, результаты которых представлены на рис. 10 и 11 для сталей У8 и У10 соответственно. Измерения проводились как для окисленной поверхности после лазерной модификации, так и для поверхностей сталей в исходном необлученном состоянии. На рис. 10 и 11 приведены зависимости коэффициентов трения тестового шара из корунда (Al₂O₃) для модифицированных (кривые 1) и исходных (кривые 2) поверхностей обеих сталей У8 и У10 соответственно. На вставках а, б этих рисунков приведены изображения следа износа на поверхности тестового шара при скольжении по модифицированной и исходной поверхностям соответственно.

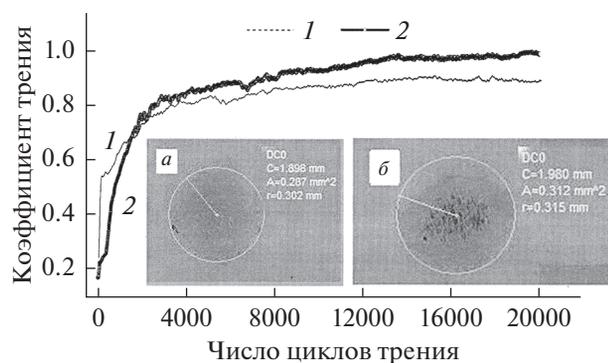


Рис. 11. Коэффициенты трения в зависимости от пройденного пути: 1 – для модифицированной поверхности стали У10, 2 – для исходной поверхности стали У10; а, б – изображения следа износа на поверхности тестового шара при скольжении по модифицированной и исходной поверхности соответственно.

Некоторые трибологические данные, позволяющие вместе с данными рис. 10 и 11 оценить влияние оксидных слоев на процесс трения в зависимости от их фазового состава, приведены в табл. 1.

Из-за малой толщины оксидных пленок невозможно измерить их микротвердость непосредственно на поверхности сталей. Имеющиеся литературные данные [38] по прочностным характеристикам отдельных оксидов представлены в табл. 2. Видно, что самыми низкими значениями твердости обладает оксид FeO (табл. 2), который по результатам РФЭС-анализа непосредственно граничит с немодифицированным объемом сталей. Область его существования по глубине вместе с железом Fe⁰ по объему примерно в два раза больше у стали У8 (186.3 нм), чем у стали У10

(81.0 нм). Фактически для стали У8 оксид FeO является основным компонентом по всей толщине окисленного модифицированного слоя. По прочностным характеристикам оксид Fe₃O₄ незначительно превосходит оксид FeO (табл. 2), но его толщина для стали У8 невелика и составляет 2.7 нм (рис. 9). Наконец, самым большим значением микротвердости обладает оксид Fe₂O₃, образующий самый верхний слой стали У8 толщиной 1.5 нм. Толщины оксидов Fe₂O₃ и Fe₃O₄ стали У10 существенно превышают толщины соответствующих оксидов стали У8 и равны в сумме 81.0 нм (рис. 8, 9). Поэтому для стали У8 достаточно 4000–5000 циклов трения (рис. 10), чтобы произошло истирание тонкого оксидного слоя и коэффициент трения модифицированной стали приблизился к его значению для немодифицированной стали У8. В то же время более толстый оксидный слой модифицированной стали У10, содержащий оксиды Fe₂O₃, Fe₃O₄ с лучшими прочностными характеристиками, обеспечивает более высокую сопротивляемость изнашиванию, чем необлученная поверхность стали на протяжении 50000 циклов трения (графики на рис. 10 и 11 приведены только для 20000 циклов трения).

Для стали У8 наличие пленки вюститита на поверхности ЗЛВ определяет ее низкие износные характеристики. Напротив, для стали У10 скорость износа модифицированной поверхности при наличии оксидов Fe₂O₃, Fe₃O₄ с более высокими прочностными характеристиками уменьшается более чем в два раза, в то время как для стали У8 этот показатель составляет ~17% (табл. 1).

Представленные результаты свидетельствуют о том, что на трибомеханические характеристики и динамику изнашивания модифицированной

Таблица 1. Трибологические характеристики процесса трения, проводимого по схеме шар–плоскость, для корундового шара и поверхности сталей У8 и У10

Марка стали, состояние обработки	Скорость износа стали, $V \times 10^{-10}$, мм ³ /Н/м	Скорость износа шара, $V \times 10^{-10}$, мм ³ /Н/м	Площадь следа износа на поверхности шара, мм ²	Коэффициент трения, μ
У8, исходная	11.7	3.2	246	0.92
У8, после ЛО	9.7	2.6	222	0.94
У10, исходная	16.9	4.4	312	0.92
У10, после ЛО	7.10	5.2	287	0.88

Таблица 2. Прочностные характеристики оксидов железа [38]

Оксид, формула, минерал	Твердость по минералогической шкале	Микротвердость	
		Микротвердость, МПа	Нагрузка, $P \times 10^{-5}$, Н
FeO, вюстит	5.0	5393.85–5398.07	49035–98070
Fe ₃ O ₄ , магнетит	5.5–6.5	4677.94–7884.83	49035
Fe ₂ O ₃ , гематит	6.75	10983.84–6864.9	49035

поверхности существенное влияние оказывает слой оксидов на поверхности ЗЛВ, имеющий сложное строение по глубине, при этом его структура определяет износные характеристики модифицированной поверхности.

Нагрев поверхности сталей лазерным излучением на воздухе кроме окислительных процессов инициирует в приповерхностных слоях диффузионные процессы, приводящие к аустенизации с полным растворением карбидной фазы, а на стадии охлаждения — к закалке с образованием мартенсита и остаточного аустенита. Принимая во внимание, что в зоне закалки микротвердость превосходит микротвердость основного металла на 40–45%, можно предположить, что трибологические характеристики поверхности сталей после ЛО определяются совместным влиянием как пленок оксидов, так структурно модифицированной зоны. Причем в зависимости от условий нагружения преобладающее влияние на изнашивание оказывает та или иная структурная составляющая ЗЛВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для углеродистых инструментальных сталей У8 и У10 выполнено исследование структуры и фазового состава оксидных пленок поверхности ЗЛВ, установлено распределение по глубине фазовых составляющих оксидного слоя и их влияние на износные характеристики поверхности при ее модификации на воздухе. В результате проведенных экспериментов:

1) методом РФЭС с ионным травлением показано, что оксидные пленки на поверхности ЗЛВ обеих сталей имеют качественно совпадающее слоистое строение, однако при этом существуют количественные отличия в толщинах отдельных фазовых слоев;

2) установлено, что фазовые составляющие оксидных пленок располагаются по направлению от основного металла к поверхности в следующей последовательности: наиболее глубоко расположен слой, содержащий FeO и атомы железа, далее следует слой оксида состава Fe₃O₄ и, наконец, — внешний слой, преимущественно состоящий из смеси оксидов FeO и Fe₂O₃. Толщины полностью окисленных поверхностных слоев в сталях У8 и У10 составляют ~38,7 и 99,0 нм соответственно. Однако общая толщина оксидного слоя вместе с переходным слоем из оксида FeO и атомов железа Fe—Me больше на 20% для стали У8, чем для стали У10, и составляет 225,0 нм;

3) установлено, что для стали У8 поверхностная пленка вюстита (FeO) толщиной 34,5 нм определяет низкие износные характеристики поверхности ЗЛВ, напротив, более толстый оксидный слой модифицированной стали У10, содержащий оксиды Fe₂O₃, Fe₃O₄ с лучшими прочностными характеристиками, обеспечивает более

высокую износостойкость стали У10 после ЛО. Для модифицированной поверхности стали У10 скорость износа уменьшается более чем в два раза, в то время как для стали У8 этот показатель составляет всего 17%;

4) показано, что трибологические свойства поверхности стали после ЛО определяются комбинированным воздействием как оксидных пленок, так и структурно модифицированной зоны. Наличие износостойких структурных составляющих после лазерной обработки обуславливает повышение деформационных характеристик сталей.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Южного федерального университета (Внутренний грант ЮФУ на выполнение научного исследования проект № ВнГр-07/2020-01-ИФ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ready John F., Farson D.F., Feeley T.* LIA Handbook of Laser Materials Processing. Berlin: Springer, 2001. 715 p.
2. *Steen W.M., Mazumder J.* Laser Material Processing. London: Springer, 2010. 558 p.
3. *Козаков А.Т., Яресько С.И., Сидашов А.В.* Модификация и анализ поверхности сталей и сплавов. Ростов н/Д: Изд-во ФГБОУ ВПО РГУПС, 2015. 378 с.
4. *Григорьянц А.Г., Шигапов И.Н., Мисуров А.И.* Технологические процессы лазерной обработки: учеб. пособие для вузов / Ред. Григорьянц А.Г. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006. 664 с.
5. *Maо B., Siddaiah A., Liao Y., Menezes P.L.* // J. Manuf. Process. 2020. V. 53. P. 153. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.02.009>
6. *Murzin S.P., Balyakin V.B.* // Opt. Laser. Technol. 2017. V. 88. P. 96. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2016.09.007>
7. *Murzin S.P., Balyakin V.B., Melnikov A.A., Vasiliev N.N., Lichtner P.I.* // Comput. Opt. 2015. V. 39(1). P. 64. <https://doi.org/10.18287/0134-2452-2015-39-1-64-69>
8. *Vilhena L.M., Sedlaček M., Podgornik B., Vižintin J., Babnik A., Možina J.* // Tribol. Int. 2009. V. 42. P. 1496. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2009.06.003>
9. *Shariff S.M., Koppoju S., Pal T.K., Gadhe P, Joshi S.V.* // Materials Sciences and Applications. 2015. V. 6. P. 889. <https://doi.org/10.4236/msa.2015.610091>
10. *Бункин Ф.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С.* // УФН. 1982. Т. 138. Вып. 1. С. 45. <https://doi.org/10.3367/UFN.0138.198209b.0045>
11. *Прохоров А.М., Конов В.И., Урсу И., Михэилеску И.Н.* Взаимодействие лазерного излучения с металлами. М.: Наука; Бухарест: Editura Academiei, 1988. 537 с.
12. *Карлов Н.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С.* Лазерная термохимия: учеб. рук. М.: ЦентрКом, 1995. 368 с.
13. *Углов А.А., Волков А.А., Сагдединов О.Г., Кривоногов Ю.Ю.* // Инженерно-физический журн. 1990. Т. 58. № 3. С. 389. (англ.) <https://doi.org/10.1007/BF00871453>

14. Cui C.Y., Cui X.G., Ren X.D., Qi M.J., Hu J.D., Wang Y.M. // Appl. Surf. Science. 2014. V. 305. P. 817. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.025>
15. Kozakov A.T., Yaresko S.I. // Inorganic Materials: Applied Research. 2011. V. 2. Iss. 3. P. 254. <https://doi.org/10.1134/S2075113311030130>
16. Козаков А.Т., Яресько С.И., Колесников В.И., Сидашов А.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. № 5. С. 26. (англ.) <https://doi.org/10.1134/S1027451011050089>
17. Yang J., Lian J., Bai H., Cui W., Guo Z. // ISIJ International. 2005. V. 45. № 5. P. 730. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.45.730>
18. Lian J., Dong Q., Guo Z., Xu Q., Yang J., Hu J., Guan Q., Chen B. // Materials Science and Engineering A. 2005. V. 391, № 1–2. P. 210. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.08.077>
19. Liu Y.H., Hu J.D., Zhao L., Guo Z.X., Chumakov A.N., Bosak N.A. // Optics & Laser Techn. 2010. V. 42. P. 647. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2009.11.004>
20. Cui C.Y., Cui X.G., Zhao Q., Hu J.D., Liu Y.H., Wang Y.M. // Optics & Laser Technology. 2012. V. 44. P. 815. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2011.11.025>
21. Яресько С.И. // Инженерно-физический журн. 2014. Т. 87. № 1. С. 245. (англ.) <https://doi.org/10.1007/s10891-014-1008-2>
22. Бонч-Бруевич А.М., Либенсон М.Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т. 46. № 6. С. 1104.
23. Арзуов М.И. и др. Исследование кинетики нагрева металлов в газовой среде излучением непрерывного и импульсно-периодического CO₂-лазера // Препр. ФИАН. М.: ФИАН, 1977. № 152. 44 с.
24. Quinn T.F.J. // Brit. J. Appl. Phys. 1962. V. 13. № 1. P. 33. <https://doi.org/10.1088/0508-3443/13/1/308>
25. Sakrani S.B., Sullivan J.L. // Proc. SPIE. 1998. V. 3175. P. 176. <https://doi.org/10.1117/12.300662>
26. Усманов К.Б., Якунин Г.И. Влияние внешних сред на износ и стойкость режущих инструментов. Ташкент: Изд-во “Фан” УзССР, 1984. 160 с.
27. Любарский И.М., Палатник Л.С. Металлофизика трения. М.: Металлургия, 1976. 176 с.
28. Яресько С.И. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2009. № 3. С. 40.
29. Коршунов Л.Г., Макаров А.В., Осинцева А.Л. // Трение и износ. 1988. Т. 9. № 1. С. 52.
30. Макаров А.В., Коршунов Л.Г., Осинцева А.Л. // Трение и износ. 1991. Т. 12. № 5. С. 870.
31. Ohmura E., Takatachi Y., Inoue K. // Trans. Jap. Soc. Mech. Eng. A. 1990. V. 56. № 526. P. 1496.
32. Kozakov A.T., Kochur A.G., Googlev K.A., Nikolsky A.V., Raevskii I.P., Smotrakov V.G., Yermkin V.V. // J Electron Spectrosc Relat Phenom. 2011. V. 184. Iss. 1–2. P. 16. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2010.10.004>
33. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Ред. Бриггс Д., Сих М.П. М.: Мир, 1987. 600с.
34. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
35. Yamashita T., Hayes P. // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 254. Iss. 8. P. 2441. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.063>
36. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965. 428с.
37. Алимов Д.Т., Бобырев В.А., Бункин Ф.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С., Митин Ю.Н., Омельченко А.И., Симакин А.В., Хабибуллаев П.К. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 4. С. 850.
38. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Ред. Самсонова Г.В. М.: Металлургия, 1978. 472 с.

Phase Composition and Tribological Characteristics of Surface Layers of Carbon Tool Steels after Laser Treatment in the Air

A. V. Sidashov¹, A. T. Kozakov^{2,*}, S. I. Yaresko^{3,**}, N. G. Kakovkina³, D. S. Manturov¹

¹Rostov State Transport University, Rostov-on-Don, 344038 Russia

²Research Institute of Physics of the Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

³Samara Branch of Moscow P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Samara, 443011 Russia

*e-mail: kozakov_a@mail.ru

**e-mail: yarsi54@gmail.com

The results of studies of the oxide layer phase composition formed on the surface of carbon tool steels U8 and U10 after laser treatment in air using a quasi-CW fiber laser are presented. Information about the oxide-metal interface structure was obtained by X-ray photoelectron spectroscopy using the AlK_{α1,2}-line. It was found that the thickness of fully oxidized surface layers is 38.7 nm and 99.0 nm for U8 and U10 steels, respectively. It is shown that the thickness of the transition layer located at the interface with an unmodified volume of steel and consisting of FeO and iron-metal atoms for U10 steel is about half that of U8 steel and is equal to 81.0 nm. The composition of oxides of the steel surface after laser treatment was determined. For steel U8 it is basically wustite film, which determines the low wear characteristics of the surface zone of laser influence. In contrast, a thicker oxide layer of modified U10 steel containing Fe₂O₃ and Fe₃O₄ oxides with better strength characteristics provides higher wear resistance of the U10 steel surface after laser treatment during tribo-tests. For U10 steel the wear rate of the modified surface decreases by more than 2 times, while for U8 steel this indicator is ~17%.

Keywords: laser processing, surface, X-ray photoelectron spectroscopy, oxidized surface layers, elemental composition, phase composition, tribo-tests.

УДК 661.878

ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КУБИЧЕСКОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ГАЗООБРАЗНОЙ СРЕДЫ

© 2021 г. А. А. Сивков^{a, b}, И. И. Шаненков^{a, b}, Ю. Л. Шаненкова^{a, b}, Д. С. Никитин^{b, *},
И. А. Рахматуллин^b, А. И. Циммерман^b, Н. С. Шаненкова^b

^aCollege of Communication Engineering, Jilin University, Changchun, 130023 PR China

^bИнженерная школа энергетики, Национальный исследовательский
Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия

*e-mail: nikitindmsr@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.02.2020 г.

После доработки 25.05.2020 г.

Принята к публикации 28.05.2020 г.

Кубический карбид вольфрама WC_{1-x} получен в сверхзвуковой струе углерод-вольфрамовой электроразрядной плазмы, генерированной коаксиальным магнитоплазменным ускорителем с графитовыми электродами. Кристаллическая фаза WC_{1-x} с массовым содержанием в продукте до 90% формируется в виде нанодисперсных частиц средними размерами до ~20 нм. В работе проанализировано влияние параметров газообразной среды (давление, тип) на процесс развития ударно-волновой структуры плазменной струи, истекающей в свободное пространство камеры-реактора, и на формирование частиц продукта синтеза. Определены наиболее оптимальные диапазоны давления и тип газообразной среды камеры-реактора, а также показана возможность управления фазовым и гранулометрическим составом продукта плазмодинамического синтеза в системе W–C.

Ключевые слова: кубический карбид вольфрама, коаксиальный магнитоплазменный ускоритель, плазмодинамический синтез, плазменная струя, нанодисперсные частицы, рентгеновская дифрактометрия, просвечивающая электронная микроскопия, ударно-волновая структура.

DOI: 10.31857/S1028096021040142

ВВЕДЕНИЕ

Карбиды вольфрама находят широкое применение при изготовлении металлообрабатывающих инструментов, изделий, требующих высокой твердости и коррозионной стойкости, высокопрочных и износостойких сплавов [1–3]. Авторами работы [4, 5] была показана принципиальная возможность существования кубической фазы карбида вольфрама со стехиометрией WC_{1-x} , где $X = 0.6–1.0$, синтез которой осуществляется в достаточно узком интервале температур и соотношений атомарных масс углерода и вольфрама. Такие особенности затрудняют синтез данной кубической модификации карбида вольфрама большинством известных способов и крайне редко удается достичь высокой чистоты его выхода. Одним из путей, позволяющих синтезировать WC_{1-x} с высокой чистотой, является метод прямого плазмодинамического синтеза, осуществляемый при распылении электроразрядной вольфрамо- и углеродсодержащей плазменной струи в свободное пространство рабочей камеры-реактора, заполненной инертной газовой атмосферой

(аргон). В данной работе проведены исследования по оценке влияния параметров газообразной среды (давления и типа) на характеристики синтезируемых материалов системы “вольфрам–углерод” и определены наиболее оптимальные параметры с позиции получения максимальной чистоты выхода кубического карбида вольфрама при минимальном среднем размере частиц [6, 7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Плазмодинамический синтез кубического карбида вольфрама осуществлялся в системе, принципиально состоящей из емкостного накопителя энергии, коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) и рабочей камеры-реактора. Емкостной накопитель энергии предназначен для импульсного электропитания КМПУ, который представляет собой устройство для генерации и ускорения электроразрядной плазмы. Основные принципы формирования дугового разряда, его ускорения в коаксиальной системе и синтеза наночастиц подробно рассмотрены ранее

в работах [8, 9]. В рамках данного исследования было изучено влияние величины давления газообразного аргона, наполняющего рабочую камеру-реактор (форвакуум, 5×10^4 Па, 1×10^5 Па, 2×10^5 Па), и типа газообразной среды (аргон, азот) на фазовый и гранулометрический состав синтезируемых материалов системы “вольфрам–углерод”.

Для этого проведена серия экспериментов, основные энергетические параметры которой оставались неизменными: емкость накопителя энергии $C = 6/0$ мФ, зарядное напряжение $U_{зар} = 3/0$ кВ, величина накопленной энергии $W_c = 27.0$ кДж. В качестве исходного прекурсора плазмодинамической реакции использовалась смесь порошков вольфрама, полученного методом электровзрыва проводников, и ультрадисперсного углерода (сажа). Соотношение атомарных масс вольфрама и углерода в исходной смеси также оставалось неизменным и составляло $[C]/[W] = 1.0$. Камера-реактор предварительно вакуумировалась, после чего наполнялась необходимой газообразной средой при требуемом уровне давления, что контролировалось высокопрецизионным манометром.

В процессе истечения гиперзвуковой струи электроразрядной плазмы осуществлялась фоторегистрация с использованием высокоскоростной камеры Photron Fast CAM 1.1, после чего производилась обработка полученных данных с построением зависимостей скорости фронта головной ударной волны от расстояния, пройденного от среза ускорительного канала КМПУ. Фазовый состав и кристаллическая структура порошкообразных продуктов плазмодинамического синтеза исследовались методом рентгеновской дифрактометрии XRD (дифрактометр Shimadzu XRD 7000S, оснащенный монохроматором, CuK_{α} -излучение) с последующей обработкой в программной среде PowderCell 2.4 с использованием базы данных PDF4+. Анализ гранулометрического состава проводился методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), при этом использовали электронный микроскоп Philips CM12, с последующим построением гистограмм распределения частиц по размерам на основании данных серии светлословных изображений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее проведенные исследования позволили установить принципиальную возможность получения кубического карбида вольфрама в системе плазмодинамического синтеза при проведении процесса в условиях распыления плазменной струи в атмосферу рабочей камеры-реактора, заполненной аргоном при нормальных условиях [10–12]. Известно, что в рассматриваемой систе-

ме давление газа существенно влияет на параметры плазменной струи, распыление дисперсного материала с границы головной ударной волны и, соответственно, гранулометрический и фазовый состав частиц [13, 14]. В этой связи проведена серия экспериментов по определению наиболее оптимальных параметров давления газовой среды с позиции получения максимального выхода фазы кубического карбида вольфрама. В качестве исследуемого газа был выбран аргон для предотвращения загрязнения конечного продукта примесями фазами, формирование которых возможно в условиях распыления материала в химически активную среду.

На рис. 1 приведены фотограммы процессов формирования и развития ударно-волновой структуры плазменной струи во времени в процессе ее истечения в газовую среду при различном давлении. Известные геометрические размеры ускорителя позволяют провести оценку скорости плазменной структуры при ее вылете из ускорительного канала и дальнейшем развитии для построения кривой закона движения ударного фронта – зависимости удлинения струи в осевом направлении от времени $l(t)$. Аппроксимации полученной аналитической функции и ее дифференцирование дают функцию затухания скорости во времени $v(t)$ или от расстояния от среза ускорительного канала $v(l)$. Ее экстраполяция к срезу ускорительного канала на интервале времени менее $5/0$ мкс дает оценочное значение скорости ударного фронта на срезе ускорительного канала v_c .

Характерной особенностью процесса развития ударно-волновой структуры струи является очень быстрое увеличение площади фронтальной поверхности головной ударной волны, испытывающей газодинамическое сопротивление покоящейся газообразной среды. На этапе формирования первой “бочки” ударно-волновой структуры (рис. 2) форма фронта головной ударной волны близка к сферической. С ее свободной поверхности, как это видно из рис. 2, происходит “смывание” и распыление в газообразной среде материала струи, накапливаемого в скачке уплотнения.

Распыленный в жидкой фазе материал кристаллизуется с образованием высокодисперсных частиц, размеры которых обусловлены скоростью распыления и параметрами состояния газообразной среды в камере-реакторе. В соответствии с классическими закономерностями газовой динамики сверхзвуковых течений, в свободном пространстве скорость фронта головной ударной волны быстро затухает за счет сопротивления покоящейся среды в условиях очень быстрого увеличения площади фронта головной ударной волны. По самым общим представлениям [4, 5] за-

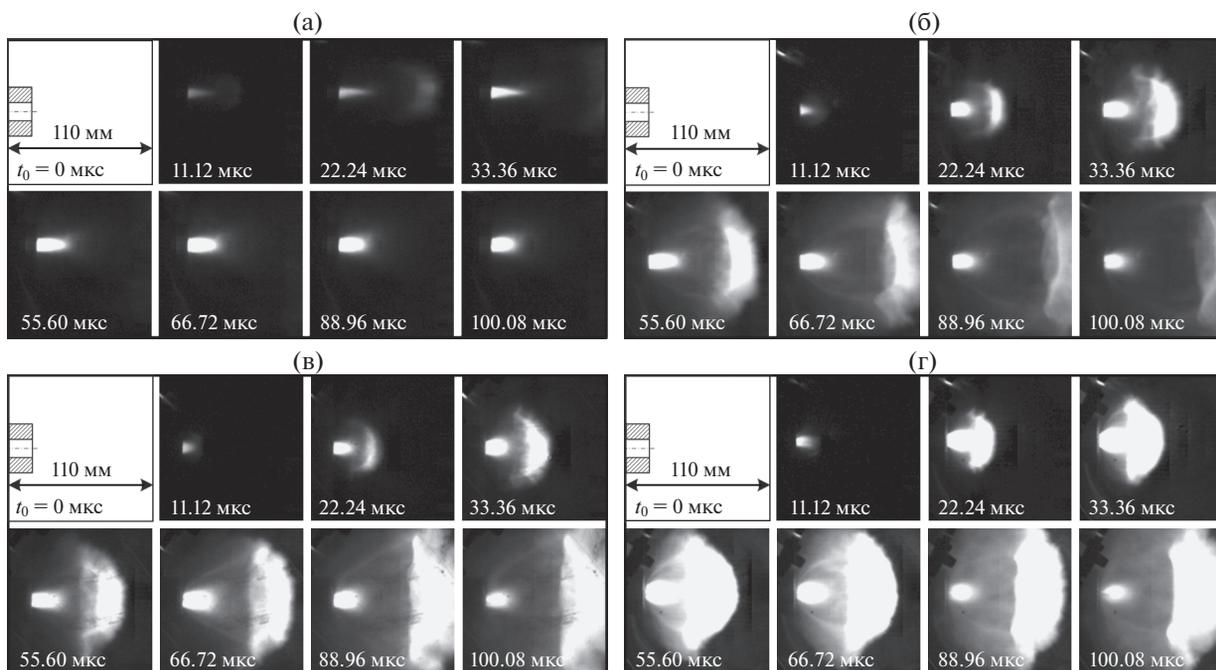


Рис. 1. Фотограммы вылета плазмы из ствола при разных давлениях в камере, а – 1×10^4 Па, б – 5×10^4 Па, в – 1×10^5 Па, г – 2×10^5 Па.

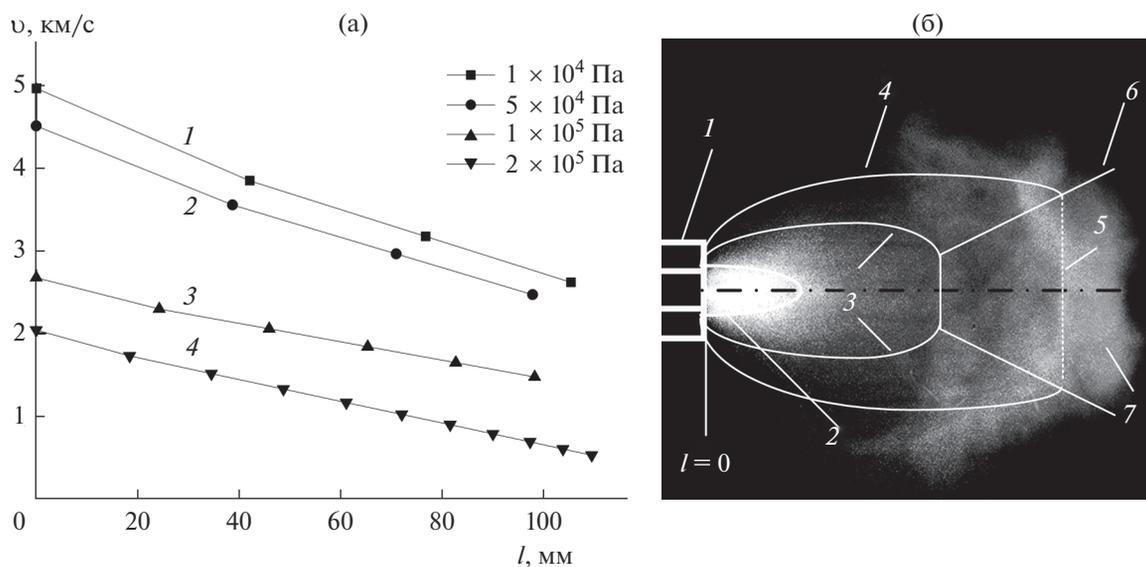


Рис. 2. Кривые затухания скорости v и кадр прямого скачка уплотнения ударно-волновой структуры плазменной струи: 1 – срез ускорительного канала; 2 – косой скачок уплотнения; 3 – висячий скачок; 4 – граница первой “бочки”; 5 – диск Маха; 6 – граница второй “бочки”; 7 – головная ударная волна.

медление A прямо пропорционально квадрату скорости v и параметру замедления k :

$$A = kv^2. \quad (1)$$

Это выражение качественно показывает, что замедление сильно возрастает с увеличением начальной скорости.

Фотограммы (рис. 2) демонстрируют формирование “бочкообразной” ударно-волновой структуры, границей первой “бочки” которой является диск Маха – скачок уплотнения в виде яркосветящегося диска в плоскости, перпендикулярной продольной оси течения. По мере нарастания мощности разряда и скорости течения он смеща-

ется вправо. Его положение в пространстве стабилизируется после прекращения роста мощности разряда на расстоянии около 120 мм от среза ускорительного канала (рис. 2). Визуально наблюдаемый интервал стабильного положения скачка уплотнения Маха является этапом квазистационарного течения. В этом скачке уплотнения накапливается материал струи, скорость массопереноса снижается до дозвуковой, возрастают давление и температура, о чем свидетельствует яркое свечение этой области.

За диском Маха формируется вторая “бочка” за счет возобновления сверхзвукового течения материала, накопленного в области уплотнения. Далее по мере снижения мощности разряда и скорости течения в ускорительном канале бочкообразная структура постепенно сжимается, диск Маха смещается в обратном направлении, и течение переходит в дозвуковой режим. В дозвуковом режиме происходит “ненужная” эрозия электрода-ствола, и из ускорительного канала выносятся эродированный углерод (миллиметрового и микронного размеров), который является примесным и который уже имеет возможность вступить в плазмохимическую реакцию с вольфрамом, ранее вылетевшим из канала в камеру-реактор. Это эффект является основным недостатком плазмодинамического метода, так как не только загрязняется материал, но и снижается эффективность использования как электромагнитной энергии, так и расходного материала ствола коаксиального ускорителя.

Представленные на рис. 2 скорости затухания электроразрядной плазменной струи по мере прохождения ударно-волновой структуры в свободном пространстве камеры-реактора демонстрируют значительное влияние давления в камере на начальную скорость струи v_c , а также на замедление сформированной плазменной струи в целом. Отмеченные ранее параметры, влияющие на характеристики скорости и замедления плазменной струи подтверждают, что плотность газобразной среды ρ оказывает непосредственное влияние на формирование и протекание ударно-волновой плазменной электроэрозионной структуры. При давлении в камере-реакторе p равном 1×10^4 Па (форвакуум) скорость плазменной струи на срезе ускорительного канала достигает $v_c \approx 5$ км/с. Увеличение давления от 1×10^4 до 2×10^5 Па сопровождается уменьшением v_c (с ~ 5.0 до ~ 2.0 км/с). Такое уменьшение скорости потока и ее переход из гиперзвуковой в сверхзвуковую несомненно должен сказываться на распылении материала и формировании частиц различного гранулометрического и фазового состава.

На рис. 3 представлены результаты XRD-анализа продуктов, синтезированных при форвакууме (давление 1×10^4 Па, рис. 3а) и при давлении

5×10^4 Па (рис. 3б), а также участки главных максимумов основных фаз системы W–C (рис. 3в–3е). В табл. 1 приведены количественные значения массы эродированного с поверхности ускорительного канала графитового материала m_1 , массы порошкообразных продуктов m_2 , а также результаты полнопрофильного рентгеноструктурного анализа полученных дифрактограмм: процентное содержание каждой из фаз ω , средний размер областей когерентного рассеивания (ОКР), уровень микроскажений решетки $\Delta d/d \times 10^{-3}$ и ее параметры (a , b , c). Кроме того, для всех материалов определялась степень кристалличности ξ с использованием специального программного обеспечения.

Анализ фазового состава показал, что продукт, полученный при форвакууме (рис. 1а и табл. 1), преимущественно состоит из металлического вольфрама W (№ 00-04-806, кубический, пространственная группа (SG): $Im-3m$ (no. 164), $a = 3.1648 \text{ \AA}$) и оксидов вольфрама WO_3 (№ 00-46-1096, кубический, SG: $P4/n2-1/c 2/c$ (no. 130), $a = 5.2759 \text{ \AA}$, $b = 5.2759 \text{ \AA}$, $c = 7.8462 \text{ \AA}$) и WO_2 (№ 00-86-134, моноклинная структура, SG: $P21/c$ (no. 14), $a = 5.57690 \text{ \AA}$, $b = 4.89860 \text{ \AA}$, $c = 5.66440 \text{ \AA}$), содержание которых составляет около 45 и до 40% соответственно. Кроме того, в незначительных количествах обнаружены карбиды вольфрама ($\alpha-W_2C$ (№ 00-035-0776, гексагональный, SG: $P-3m1$ (no. 164), $a = 2.997049 \text{ \AA}$, $c = 4.72793 \text{ \AA}$), WC (№ 00-051-0939, гексагональный, SG: $P-6m2$ (no.187), $a = 2.906319 \text{ \AA}$, $c = 2.837548 \text{ \AA}$)) и кубический WC_{1-x} (№ 00-020-1316, кубический, SG: $Fm-3m$ (no. 225), $a = 4.2355 \text{ \AA}$), суммарное содержание которых не превышает 15%.

Доминирование в продукте оксидных фаз и металлического вольфрама объясняется только тем, что в данном режиме в разреженной атмосфере остаются следы воздушной атмосферы ввиду несовершенства системы вакуумирования. Присутствие окислителя (кислорода) приводит к сгоранию большей части эродированного углерода и углерода, входящего в состав прекурсора. Это обуславливает формирование чистого металлического карбида вольфрама из-за недостатка углерода. Кроме того, часть распыляемого вольфрама также реагирует с кислородом с образованием оксидов WO_2 и WO_3 . Таким образом, несмотря на высокие скорости распыления (что должно приводить к получению более дисперсного продукта), данный режим является неудовлетворительным с позиции получения продукта с высоким содержанием кубического карбида вольфрама (согласно результатам XRD-анализа, приведенным в табл. 1, $WC_{1-x} = 4.00\%$).

Основной доминирующей фазой продуктов, полученных при более высоких давлениях ($5 \times$

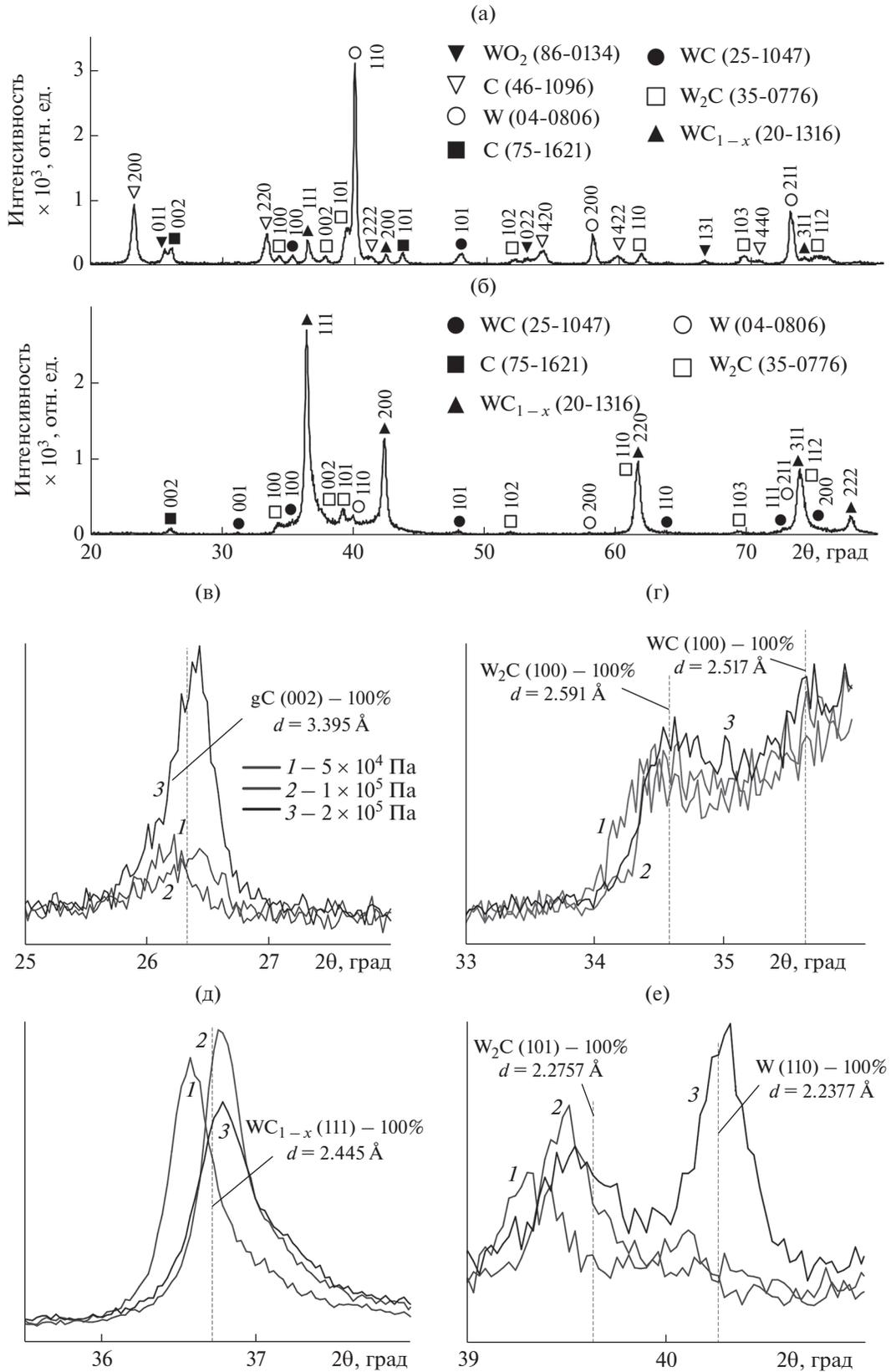


Рис. 3. Данные XRD-анализа продуктов, полученных при разных величинах давления в камере-реакторе: а – XRD-картина продукта, синтезированного при $P = 1 \times 10^4$ Па; б – типичная XRD-картина, характерная для продуктов, полученных при $P = 0.5-3.0$ атм.; в-е – выделенные участки 2θ с основными максимумами фаз системы W–C-продуктов, синтезированных при давлениях 5×10^4 Па, 1×10^5 Па, 2×10^5 Па.

Таблица 1. Результаты полнопрофильного рентгенофазового анализа продуктов, полученных при давлениях 1×10^4 , 5×10^4 , 1×10^5 , 2×10^5 Па

<i>P</i> , МПа	<i>m</i> ₁ , г	<i>m</i> ₂ , г	ξ , %	Параметр	Фазовый состав, %					
					WC _{1-x}	W ₂ C	W	WC	WO ₂	WO ₃
0.1	0.20	0.12	86.0	ω , %	4.00	9.95	45.83	0.89	14.53	24.81
				ОКР, нм	14.74	25.98	43.66	23.17	15.50	17.22
				$\Delta d/d \times 10^{-3}$, отн. ед.	3.62	0.50	1.01	1.46	1.87	0.93
				<i>a</i>	4.251	2.987	3.161	2.896	5.649	7.433
				<i>b</i>	—	—	—	—	4.820	7.507
				<i>c</i>	—	4.717	—	2.843	5.503	7.640
<i>P</i> , МПа	<i>m</i> ₁ , г	<i>m</i> ₂ , г	ξ , %	Параметр	Фазовый состав, %					
					WC _{1-x}	W ₂ C	W	WC	C	
0.5	0.20	0.33	57.4	ω , %	88.37	3.94	1.62	3.94	2.75	
				ОКР, нм	32.82	11.13	27.26	136.81	9.29	
				$\Delta d/d \times 10^{-3}$, отн. ед.	5.28	1.63	3.07	3.30	7.10	
				<i>a</i>	4.250	3.000	3.178	2.925	2.570	
				<i>c</i>	—	4.770	—	2.855	6.839	
				<i>P</i> , МПа	<i>m</i> ₁ , г	<i>m</i> ₂ , г	ξ , %	Параметр	Фазовый состав, %	
WC _{1-x}	W ₂ C	W	WC						C	
1.0	0.40	0.28	56.7	ω , %	90.06	3.49	1.24	3.21	2.00	
				ОКР, нм	37.56	14.14	19.00	18.16	44.54	
				$\Delta d/d \times 10^{-3}$, отн. ед.	4.15	2.81	3.06	1.81	4.33	
				<i>a</i>	4.234	3.000	3.164	2.915	2.370	
				<i>c</i>	—	4.780	—	2.847	6.890	
				<i>P</i> , МПа	<i>m</i> ₁ , г	<i>m</i> ₂ , г	ξ , %	Параметр	Фазовый состав, %	
WC _{1-x}	W ₂ C	W	WC						C	
2.0	0.15	0.35	49.5	ω , %	71.37	9.77	5.56	5.85	7.45	
				ОКР, нм	23.46	8.31	30.86	155.00	37.09	
				$\Delta d/d \times 10^{-3}$, отн. ед.	4.00	6.15	0.87	0.72	3.90	
				<i>a</i>	4.242	2.995	3.172	2.917	2.480	
				<i>c</i>	—	4.802	—	2.846	6.789	

$\times 10^4$ Па и выше), является кристаллическая фаза кубической сингонии WC_{1-x} (№ 00-020-1316, SG: *Fm-3m* (no. 225), параметры решетки $a = 4.2355 \text{ \AA}$) (рис. 4б–4е). В продукте обнаружено присутствие в небольших количествах исходных реагентов (C_{графит} и W), а также гексагональных фаз карбида вольфрама WC и W₂C. Как было отмечено ранее, в полном объеме представлена только XRD-кар-

тина продукта, синтезированного при давлении 5×10^4 Па. Однако, рассматривая более детально рефлексы основных фаз на выделенных областях 2θ (рис. 4в–4е), можно увидеть небольшие различия в составе продуктов плазмодинамического синтеза. При давлениях 5×10^4 и 1×10^5 Па дифрактограммы продукта отличаются минимальной интенсивностью максимума, соответствующего основному кристаллографическому на-

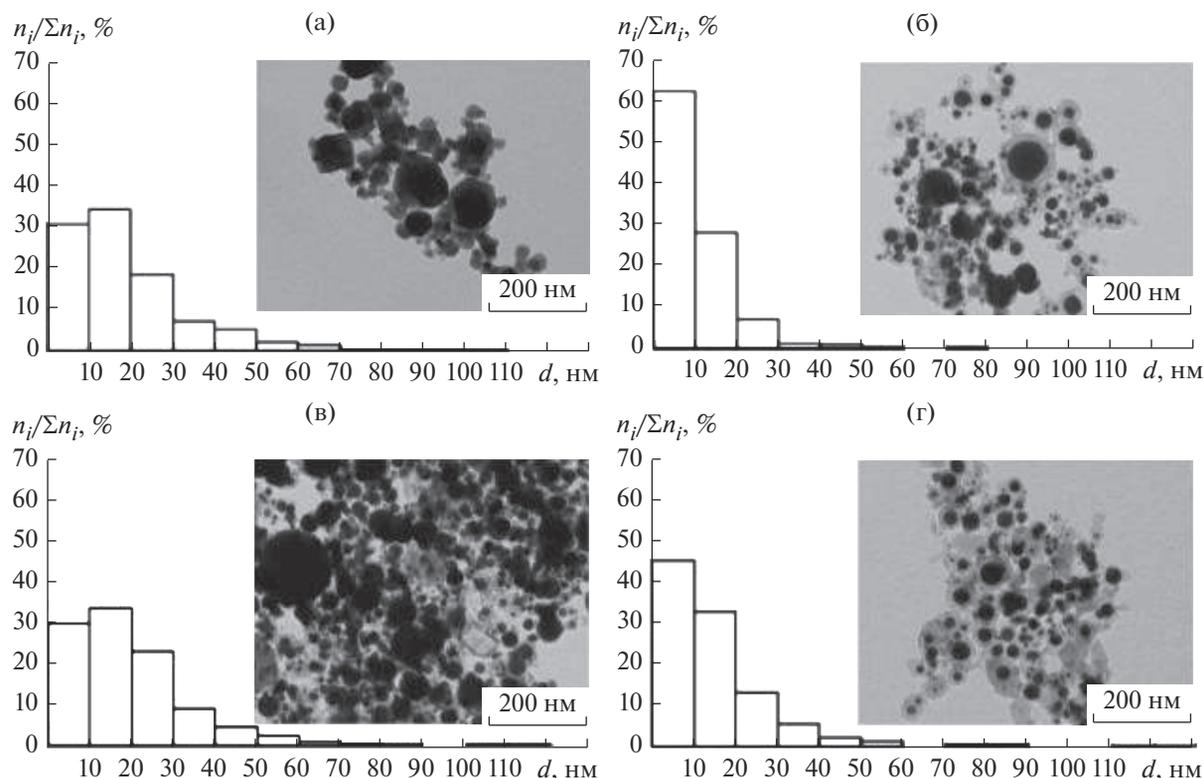


Рис. 4. Гистограммы распределения частиц по размерам, ПЭМ-изображения продукта, полученного при: а – 1×10^4 Па, б – 5×10^4 Па, в – 1×10^5 Па, г – 2×10^5 Па.

правлению плоскостей (002) графитоподобного углерода (рис. 4в), что (в конечном счете) отражается на его минимальном массовом содержании в составе этих порошков (на уровне 2%). При этом дальнейшее увеличение давления приводит к росту содержания углерода.

Это может объясняться только тем, что скорость плазменного потока в таком режиме существенно ниже (рис. 2). Происходит торможение фронта головной ударной волны и интенсивный разогрев углеродного электрода-ствола вблизи среза ускорительного канала. Это приводит к его чрезмерной электроэрозии и попаданию в плазменный поток избыточного углерода, который кристаллизуется в чистом виде без образования карбидов.

Анализ положения на оси 2θ рефлексов основной фазы WC_{1-x} (рис. 3д) показал его практическое постоянство, лишь в случае эксперимента, полученного при давлении 5×10^4 Па, наблюдается его некоторое смещение в область больших межплоскостных расстояний. Это может определяться изменением параметра решетки и, соответственно, стехиометрией соединения. При этом интенсивности находятся практически на одинаковом уровне (за исключением эксперимента с $P = 2 \times 10^5$ Па). Выделенные участки для

других вольфрамсодержащих фаз (рис. 3г, 3е) дают основание утверждать, что во всех представленных экспериментах уровни отражений фаз W_2C и WC постоянны, однако за счет снижения интенсивности WC_{1-x} и роста содержания углерода суммарное их содержание в режиме работы с давлением 2×10^5 Па несколько возрастает. Таким образом, анализ фазового состава продуктов синтеза позволил выявить наиболее оптимальный диапазон давлений: 5×10^4 – 1×10^5 Па, позволяющий получать фазу кубического карбида вольфрама с чистотой до ~ 90 мас. %.

Полученные при разных давлениях продукты были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии. По сериям светловольновых ПЭМ-снимков определялись средние размеры частиц и строились гистограммы их распределения (рис. 4). Практическое отсутствие углерода и наличие оксидных фаз обуславливает явно видимое отличие частиц порошка, синтезированного при давлении 1×10^4 Па. Данный продукт характеризуется отсутствием углеродной матрицы, которая присуща продуктам плазмодинамического синтеза системы $W-C$, полученным в обычных условиях, и состоит (в основном) из кристаллитов неправильной формы с естественной огранкой.

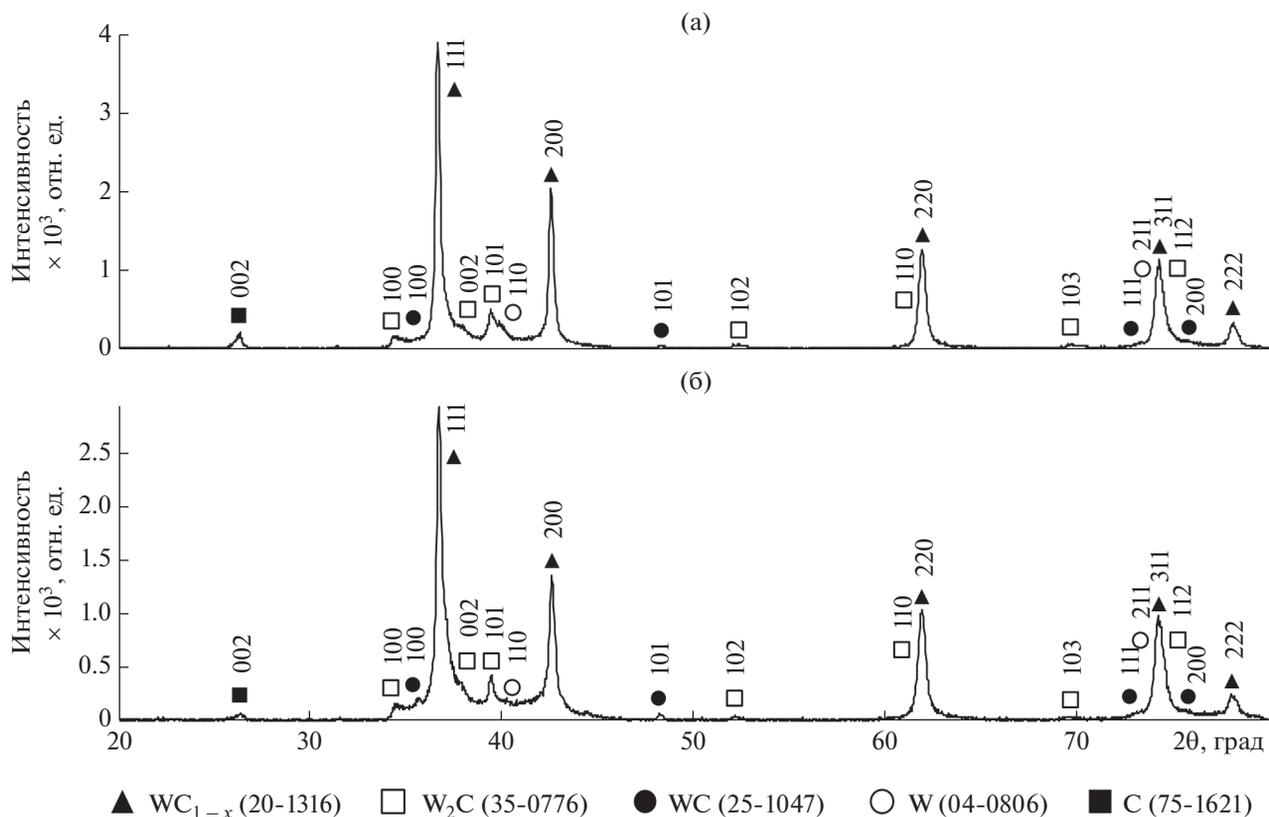


Рис. 5. Данные XRD-анализа продуктов, полученных при разных типах газообразной среды при давлении 1×10^5 Па: а – азот, б – аргон.

Анализ ПЭМ-снимков продуктов, полученных при давлениях $P = 5 \times 10^4$ – 2×10^5 Па, показывает незначительные отличия синтезированных частиц друг от друга. Все они имеют ядро округлой формы из плотного материала с ореолом из аморфного углерода. Гистограммы распределения частиц по размерам показывают, что для всех проведенных экспериментов их основная масса лежит в диапазоне размеров от нескольких нанометров до 30 нм. Однако наличие наиболее мелких частиц (1–10 нм) характерно для продукта, полученного при давлении 5×10^4 Па. Изменение размеров частиц напрямую связано с давлением в камере-реакторе в импульсном плазменно-динамическом процессе, а именно с развиваемыми скоростями плазменной структуры, которые задают скорость кристаллизации частиц. При уменьшении давления возрастает скорость ударно-волновой плазменной структуры как на срезе ускорительного канала, так и на всем рассматриваемом диапазоне расстояний в целом. Это обуславливает более высокую скорость распыления частиц и, соответственно, скорость охлаждения и кристаллизации частиц, которые также при этом возрастают. В таких условиях происходит форми-

рование наиболее мелких частиц практически одинакового размера. Таким образом, установлено, что изменением давления в рабочей камере-реакторе можно управлять не только фазовым составом синтезируемых материалов, но и дисперсностью частиц, добиваясь преимущественного их содержания в диапазоне до 20 нм.

В качестве альтернативы изменению давления в рабочей камере-реакторе была исследована возможность управления фазовым и гранулометрическим составом за счет использования другого типа газовой атмосферы. Для этого проведены сравнительные эксперименты в азоте и аргоне при одинаковом давлении 1×10^5 Па. XRD-картины синтезированных при этом материалов приведены на рис. 5, а результаты полнопрофильного рентгенофазового анализа сведены в табл. 2.

Выбор азота в качестве альтернативной среды обусловлен его широким распространением, высокой энергией связи молекул и, соответственно, инертностью по отношению к вольфраму и углероду. Сравнение полученных дифрактограмм свидетельствует о практической идентичности полученных результатов и подтверждает отсут-

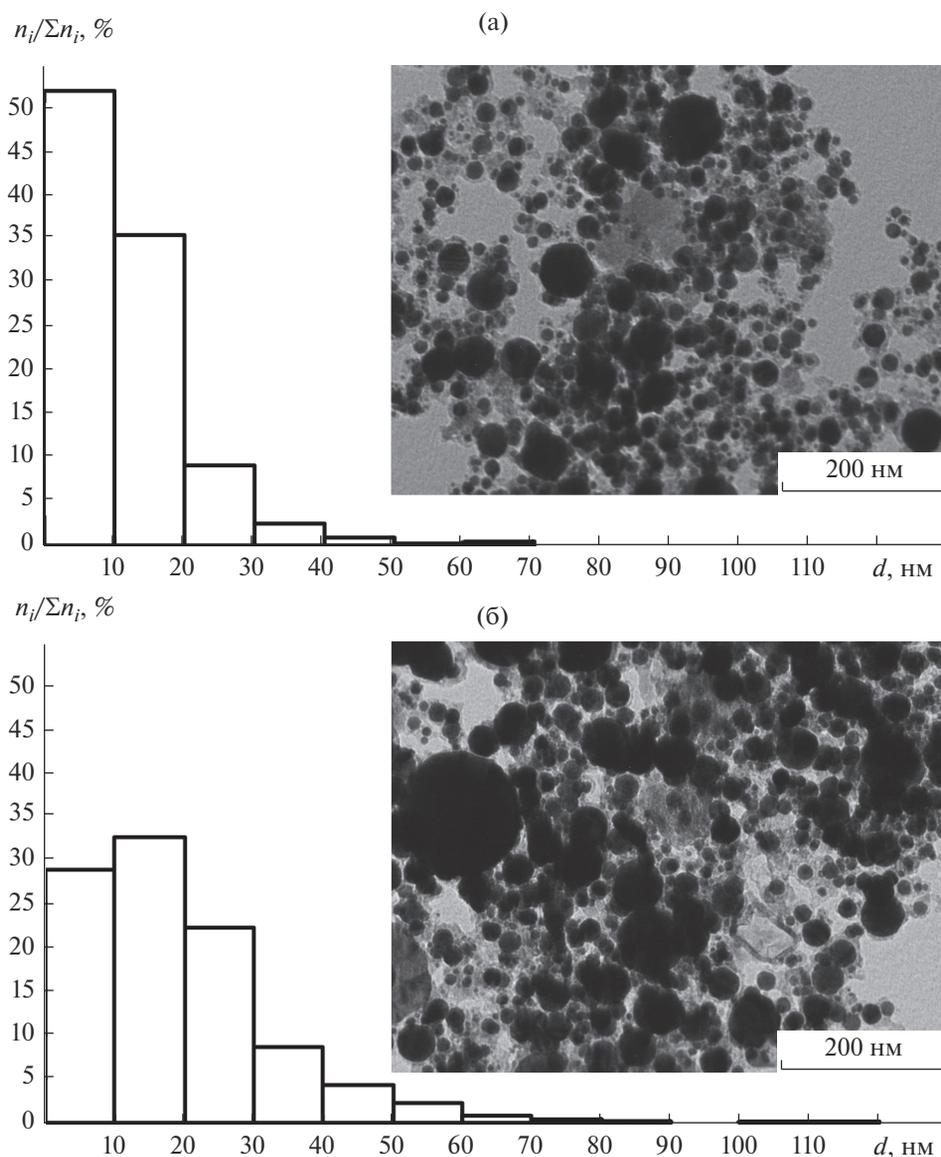


Рис. 6. Гистограммы распределения частиц по размерам, ПЭМ-изображения продукта, полученного в различных средах: а – азот, б – аргон.

ствии нитридных фаз в продуктах, полученных в атмосфере азота (рис. 5а). При этом чистота выхода кубической фазы карбида вольфрама даже несколько выше, чем в экспериментах с аргонем (табл. 2).

По всей видимости, это также связано с особенностями распыления вольфрам-углеродной плазмы. При реализации процесса синтеза в азотной атмосфере скорость плазменного потока должна быть выше из-за меньшего сопротивления среды. Это будет приводить к увеличению скорости распыления, получению более мелких частиц и созданию благоприятных условий для

формирования именно кубической фазы карбида вольфрама. Данные предположения подтверждаются результатами просвечивающей электронной микроскопии и гистограммами распределения частиц по размерам, согласно которым наблюдается уменьшение их среднего размера при распылении плазменного потока в азотсодержащую атмосферу, наполняющую камеру-реактор (рис. 6). Это является положительным результатом проведенных исследований, поскольку подтверждает возможность реализации плазмодинамического синтеза кубического карбида вольфрама высокой чистоты при использовании более дешевого и распространенного газа (N_2).

Таблица 2. Результаты полнопрофильного рентгенофазового анализа продуктов, полученных в газообразной среде азота и аргона (при давлении 1×10^5 Па)

№	m_1 , г	m_2 , г	ξ , %	Параметр	Фазовый состав, %				
					WC_{1-x}	W_2C	W	WC	C
N ₂	0.28	0.41	64.0	ω , %	91.10	3.43	0.95	1.53	2.99
				ОКР, нм	28.37	12.58	17.80	45.81	39.19
				$\Delta d/d \times 10^{-3}$, отн. ед.	3.50	2.66	3.15	1.06	4.46
				a	4.237	2.991	3.173	2.908	2.515
				c	—	4.779	—	2.836	6.762
№	m_1 , г	m_2 , г	ξ , %	Параметр	Фазовый состав, %				
					WC_{1-x}	W_2C	W	WC	C
Ar	0.40	0.28	56.7	ω , %	90.06	3.49	1.24	3.21	2.00
				ОКР, нм	37.56	14.14	19.00	18.16	44.54
				$\Delta d/d \times 10^{-3}$, отн. ед.	4.15	2.80	3.06	1.81	4.33
				a	4.234	3.002	3.161	2.915	2.370
				c	—	4.779	—	2.847	6.889

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты по плазмодинамическому синтезу материалов с преимущественным содержанием кубического карбида вольфрама в системе на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя. Исследовано влияние параметров газообразной среды (давление, тип) на процесс формирования и развития ударно-волновой структуры плазменной струи электроразрядной плазмы, истекающей в свободное пространство, а также на фазовый и гранулометрический состав синтезируемых при этом материалов. Определены наиболее оптимальные диапазоны давления и тип газообразной среды, позволяющие не только синтезировать кубический карбид вольфрама с чистотой до ~90 мас. %, но и управлять средним размером получаемых частиц.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00120).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanaka S., Bataev I., Oda H. et al. // Adv. Powder Technol. 2018. V. 29. № 10. P. 2447.
2. Zheng H.J., Yu A.M., Ma C.A. // Chin. Chem. Lett. 2011. V. 22. № 4. P. 497.
3. Chen Z., Qin M., Chen P. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 30. P. 13005.
4. Курлов А.С., Гусев А.И. // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 2. С. 156.
5. Kurlov A.S., Gusev A.I. // Springer Ser. Mater. Sci. 2013. V. 184. P. 34.
6. Pak A., Sivkov A., Shanenkov I. et al. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2015. V. 48. P. 51.
7. Сивков А.А., Пак А.Я., Рахматуллин И.А. и др. // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 11–12. С. 63.
8. Герасимов Д.Ю. Электроэрозионный износ канала коаксиального магнитоплазменного ускорителя: Дис. ... канд. техн. наук: 05.14.12. Томск: ТПУ, 2005. 190 с.
9. Шаненкова Ю.Л. Нанесение медного покрытия на алюминиевые контактные поверхности плазмодинамическим методом: Дис. ... канд. техн. наук: 05.14.12. Томск: ТПУ, 2019. 157 с.
10. Шаненков И.И. Плазмодинамический синтез дисперсных оксидов железа с высоким содержанием эпилон фазы в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы: Дис. ... канд. техн. наук: 05.14.12, 05.09.02. Томск: ТПУ, 2018. 156 с.
11. Никитин Д.С. Плазмодинамический синтез ультрадисперсного карбида кремния. Дис. ... канд. техн. наук. Томск, ТПУ, 2019.
12. Рахматуллин И.А. Получение ультрадисперсного карбида бора в сверхзвуковой струе электроразрядной плазмы: Дис. ... канд. техн. наук: 05.14.12. Томск: ТПУ, 2015. 156 с.
13. Лебедев А.Д., Урюков Б.А. Импульсные ускорители плазмы высокого давления. Монография. АН СССР. Сиб. отделение. Ин-т теплофизики, 1990. 292 с.
14. Златин Н.А., Красильщиков А.П., Мишин Г.И. и др. Баллистические установки и их применение в экспериментальных исследованиях. М.: Наука, 1974. 344 с.

Plasma Dynamic Synthesis of Cubic Tungsten Carbide and the Influence of Gas Atmosphere Parameters

A. A. Sivkov^{1,2}, I. I. Shanenkov^{1,2}, Yu. L. Shanenkova^{1,2}, D. S. Nikitin^{2,*}, I. A. Rakhmatullin²,
A. I. Tsimmerman², N. S. Shanenkova²

¹College of Communication Engineering, Jilin University, Changchun, 130023 PR China

²School of Energy and Power Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russian Federation

*e-mail: nikitindmsr@yandex.ru

Cubic tungsten carbide WC_{1-x} was obtained in a supersonic jet of carbon-tungsten electrical discharge plasma generated by a coaxial magnetoplasma accelerator with graphite electrodes. The WC_{1-x} crystalline phase with a mass content of up to 90% in the product is formed in the form of nanodispersed particles with average sizes up to ~20 nm. The paper analyzes the influence of the parameters of the gas atmosphere (pressure, type) on the development of the shock-wave structure of the plasma jet flowing into the free space of the reactor chamber and on the formation of product particles. The most optimal pressure ranges and the type of gaseous medium in the reactor chamber were determined. The possibility of controlling the phase and particle size distribution of the plasmadynamic synthesis product in the W–C system was also shown.

Keywords: cubic tungsten carbide, coaxial magnetoplasma accelerator, plasma dynamic synthesis, plasma jet, nanodispersed particles, transmission electron microscopy, shock wave structure.

УДК 539.1.074

ДЕТЕКТОРЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИХ ПРОЦЕССОВ НА ПУЧКЕ СИ

© 2021 г. Д. В. Кудашкин^{a, b, *}, А. С. Аракчеев^{a, b}, В. М. Аульченко^{a, b},
В. В. Жуланов^{a, b}, Б. П. Толочко^{c, b}, Л. И. Шехтман^{a, b}

^aИнститут ядерной физики им. Будкера СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090 Россия

^cИнститут химии твердого тела и механохимии, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: kudashkindmitrii@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.06.2020 г.

После доработки 22.08.2020 г.

Принята к публикации 26.08.2020 г.

Описаны систематические измерения основных параметров прототипа микрополоскового кремниевого детектора DIMEX-Si, предназначенного для изучения быстропротекающих процессов на пучке СИ. Были оценены динамический диапазон, пространственное разрешение и временные параметры детектора. Произведено сравнение параметров прототипа кремниевого детектора с газовой версией DIMEX-G. Максимальный поток, который может быть измерен кремниевым детектором, в 40 раз выше, чем у газового детектора. Пространственное разрешение кремниевого детектора составляет 130 мкм, а газового детектора – 250 мкм. Оценка временного разрешения кремниевого детектора составляет 15 нс, в то время как для газового детектора это значение ~50 нс. Все характеристики DIMEX-Si измерялись при длительности цикла работы 25 нс. Приведены результаты первых испытаний полноформатного кремниевого детектора для дифракционных исследований, работающего в интегрирующем режиме со скоростью до 2 Мкадров/с. Сенсор содержит 1024 полоски длиной 30 мм с шагом 50 мкм, 512 полосок соединены со считывающей электроникой на основе чипа APC128. Каждый такой чип содержит 128 каналов, которые состоят из малошумного интегратора с 32 аналоговыми ячейками памяти. Показана возможность визуализации сигналов от одиночных фотонов и электронов от источников Cd¹⁰⁹ и Si⁹⁰.

Ключевые слова: синхротронное излучение, детекторы синхротронного излучения, быстропротекающие процессы.

DOI: 10.31857/S1028096021040087

ВВЕДЕНИЕ

Для наблюдения быстропротекающих процессов на пучке синхротронного излучения (СИ) требуются детекторы, способные регистрировать СИ от одного сгустка и не смешивать сигналы от различных сгустков, чтобы получать информацию об изменении состояния вещества в изучаемом объекте с очень высоким временным разрешением. Временная зависимость потока СИ определяется длиной и количеством электронных сгустков в накопителе. Такие эксперименты проводятся в ИЯФ СО РАН уже более 15 лет на ускорителе ВЭПП-3 и более восьми лет на ускорителе ВЭПП-4м [1]. Схематический вид этих экспериментов показан на рис. 1. Пучок СИ от вигглера проходит через блок коллиматора, где образуется узкий плоский луч. Затем луч проходит через взрывную камеру с Ве-окном толщиной 1 мм с последующими специальными защитными

диафрагмами после входного окна и перед выходным окном. Взрывная камера на канале 0 пучка ВЭПП-3 позволяет взрывать до 50 г тринитротолуола (ТНТ) или его эквивалента. После прохождения взрывной камеры луч попадает в детекторный блок с быстрым затвором, который открывает пучок только на время ~100 мкс в течение эксперимента. Пучок СИ, открываемый быстрым затвором, попадает в детектор.

Целью экспериментов является восстановление вариаций плотности в взрывающемся образце с временным масштабом 10–100 нс.

Накопитель ВЭПП-4м работает с электронными пучками с энергиями до 4.5 МэВ и током до 20 мА (в двух сгустках). В будущем энергия будет увеличена до 5 ГэВ, а ток пучка будет увеличен до 20 мА в каждом сгустке. На рис. 2 приведены расчетные энергетические спектры фотонов на входе в детектор для ускорителей ВЭПП-3 и ВЭПП-4м.

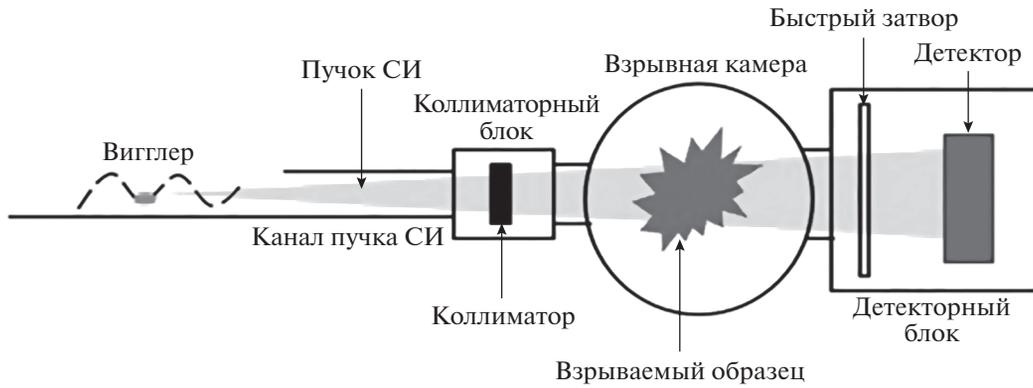


Рис. 1. Схематическое изображение эксперимента по рентгенографии взрываемого образца.

Как видно из рис. 2, полный поток фотонов на ВЭПП-4м больше, чем на ВЭПП-3 в ~ 55 раз, кроме того, спектр на ВЭПП-4м имеет значительно большую долю высокоэнергетических фотонов.

В настоящее время наиболее известны разработки детекторной группы Swiss Light Source (SLS), реализуемые через компанию Dectris для экспериментов на пучке синхротронного излучения, это однокоординатные детекторы MYTHEN и Gotthard [2, 3]. MYTHEN – детектор, работающий в режиме счета отдельных фотонов с кремниевым сенсором и временем записи 89 мкс. Поскольку в экспериментах по изучению быстропротекающих процессов, проводимых в ИЯФ, регистрируется существенно больше одного фотона в канале от каждого сгустка электронов в накопителе и необходимо различать сигналы от каждого сгустка, этот детектор не подходит для использования.

Gotthard – интегрирующий детектор с кремниевым сенсором, частотой записи до 4.5 МГц и динамическим диапазоном до 12.4×10^4 кэВ. Его частоты записи и динамического диапазона не хватает для исследования взрывных процессов. Поэтому специально для экспериментов по исследованию быстропротекающих процессов на пучке СИ в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН был создан детектор DIMEX (Detector for Imaging of Explosions – детектор для изучения взрывов), способный регистрировать СИ от одного сгустка и не смешивать сигналы от различных сгустков. Кроме того, этот детектор предоставляет возможность получать информацию об изменении состояния вещества в изучаемом объекте с очень высоким временным разрешением. В настоящий момент для экспериментов используется газовая версия DIMEX-G [3–8].

Использование газовой технологии накладывает ограничения на параметры DIMEX-G. В частности, из-за поперечной диффузии электронов первичной ионизации в газе простран-

ственное разрешение ограничено значением 240 мкм, а из-за продольной диффузии временное разрешение ограничено 80 нс. При потоках, превышающих загрузки на ВЭПП-3 более чем в 100 раз, газовый детектор работать не может [9]. Основная проблема газового детектора заключается в накоплении медленных положительных ионов в чувствительном объеме при большой нагрузке и, как следствие, в экранировке электрического поля и прекращении дрейфа электронов. Для устранения этой проблемы было принято решение перейти на твердотельную технологию и разработать детектор, основанный на кремниевом микро-полосковом сенсоре [10]. Прототип такого детектора был разработан и поставлен на пучок.

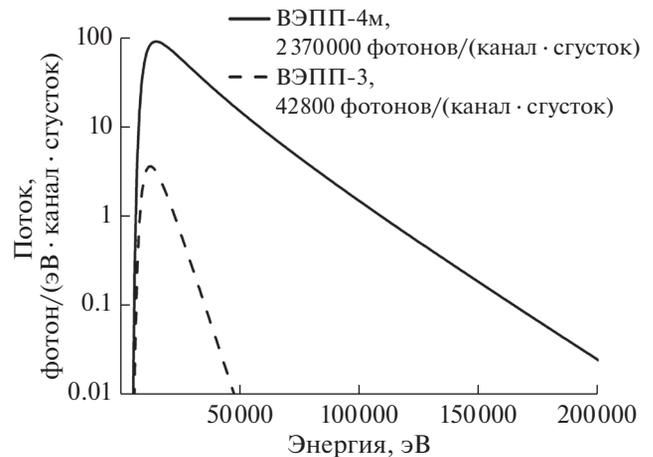


Рис. 2. Энергетические спектры СИ на ВЭПП-3 и ВЭПП-4м. Спектр излучения на ВЭПП-3 рассчитан для тока пучка 100 мА, энергии электронов 2 ГэВ, расстояния от источника до детектора 22 м, фильтрации пучка СИ 0.1 мм алюминия и 2 м воздуха, размера канала детектора 0.1×0.5 мм. Спектр излучения на ВЭПП-4м рассчитан для тока пучка 20 мА, энергии электронов 4.5 ГэВ, расстояния от источника до детектора 43 м, фильтрации пучка СИ 6.3 мм бериллия и 3 м воздуха, размера канала детектора 0.05×0.5 мм.

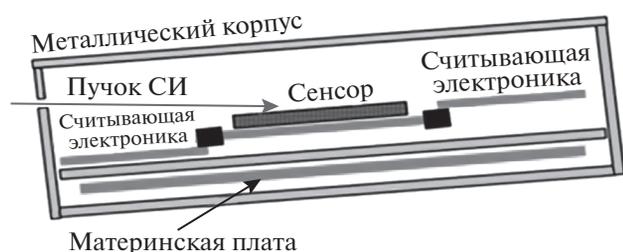


Рис. 3. Схематическое изображение DIMEX-Si.

ИСПЫТАНИЯ ПРОТОТИПА ДЕТЕКТОРА DIMEX-Si

Подвижность электронов и дырок в кремнии намного выше, чем у электронов и ионов в газе. Пространственное разрешение может быть улучшено из-за снижения диффузии и уменьшения шага считывающих электродов, проявление эффектов объемного заряда в кремнии начинаются при гораздо более высокой загрузке, чем в газе под давлением (из-за более высокой подвижности положительных носителей).

Первый прототип кремниевого микрополоскового детектора состоит из сенсора, включающего в себя 1024 полоски, 96 из которых были соединены микросваркой с входами специально разработанного чипа DMXS6A. Считывающие полоски расположены с шагом 50 мкм, толщина сенсора составляет 320 мкм. Схема детектора приведена на рис. 3. Каждая полоска сенсора соединена с охранным кольцом, окружающим чув-

ствительную зону сенсора по периметру, через сопротивление 240 Ом. Охранное кольцо присоединяется к нулевому полюсу питания детектора. Такая схема обеспечивает шунтирование больших импульсов тока, возникающих при взаимодействии интенсивного пучка СИ с сенсором. Импульсы напряжения на резисторах 240 Ом поступают на вход чипов DMXS6A через последовательный резистор 10 кОм.

Блок-схема канала чипа DMXS6A показана на рис. 4. Чип содержит шесть каналов регистрации. Каждый канал имеет преобразователь напряжение–ток на входе, схему стабилизации, четыре интегратора, схему сброса и аналоговую память. Полный цикл одного интегратора составляет 80 нс, поэтому для улучшения временного разрешения интеграторы переключаются каждые 20 нс. Выход каждого интегратора может быть подключен к одной из восьми ячеек аналоговой памяти. Таким образом, каждый канал чипа содержит 4×8 ячеек аналоговой памяти. Во время пролета сгустка электронов в накопителе замыкается ключ интегратора, емкость обратной связи интегратора размыкается, заряд накапливается в емкости; через 20 нс вход интегратора размыкается и замыкается на следующем интеграторе. После размыкания входа интегратора сигнал с него записывается в ячейку аналоговой памяти. Когда заполняются все 4×8 ячеек памяти, данные передаются в компьютер. Цикл завершается, когда приходит команда остановки с компьютера.

Результаты измерений на пучке ВЭПП-4м с прототипом DIMEX-Si приведены ниже. На рис. 5 показана зависимость сигнала, измеренного детектором в одном канале, от расчетной величины поглощенного потока фотонов. Поглощенный

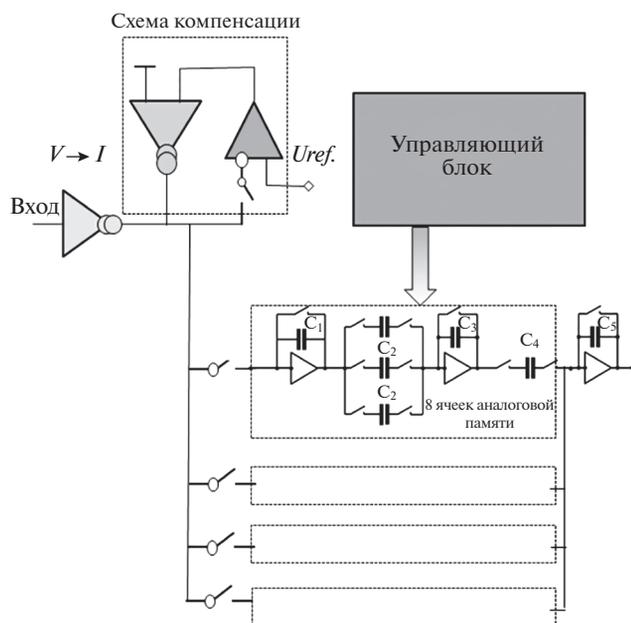


Рис. 4. Блок-схема одного канала чипа для кремниевого микрополоскового детектора.

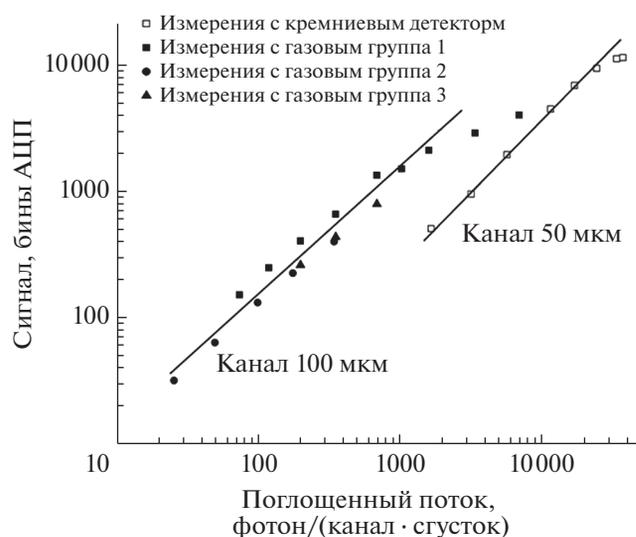


Рис. 5. Сигнал в DIMEX-G и DIMEX-Si в зависимости от поглощенного потока фотонов.

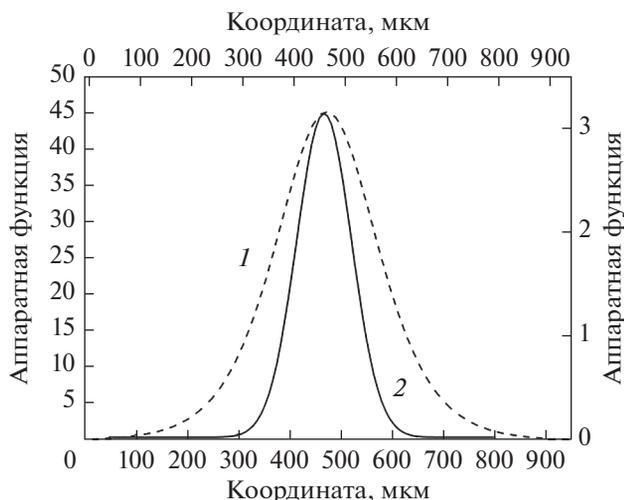


Рис. 6. Сравнение аппаратных функций газового детектора (левая и нижняя шкалы) и кремниевого детектора (правая и верхняя шкалы). ШПВ для газового детектора (1) ~240 мкм, для кремниевого детектора (2) ~130 мкм.

поток рассчитан с использованием мониторингового детектора и рассчитанных энергетических спектров. Из рис. 5 видно, что максимальный поток для кремниевого детектора в 40 раз больше, чем для газового.

Пространственное разрешение детекторов измерялось методом непрозрачного края. При этом вплотную к детектору был укреплен “нож” из стали толщиной 4 мм, который перегораживал пучок в направлении, перпендикулярном его плоскости. Перед измерением пространственного разрешения детекторы были отъюстированы так, чтобы направление полосок считывающей структуры совпало с направлением пучка СИ. После проведения измерения результирующая зависимость подгонялась гладкой функцией. Производная от этой функции является изображением тонкого пучка (аппаратной функцией), а ее ширина на полувысоте (ШПВ), величиной, характеризующей разрешение. Аппаратные функции детекторов приведены на рис. 6.

На рис. 7 показана зависимость сигнала от времени для одного канала DIMEX-Si. Каждый бин на горизонтальной шкале соответствует длительности экспозиции одного кадра, которая в данном измерении равнялась 25 нс. Время между сгустками составляет 625 нс. Видно, что основная часть сигнала регистрируется в течение одного цикла работы детектора (одного бина на горизонтальной шкале). Таким образом, продемонстрирована способность детектора работать с частотой кадров 40 МГц.

Приведенные результаты измерений основных характеристик показывают, что кремниевый

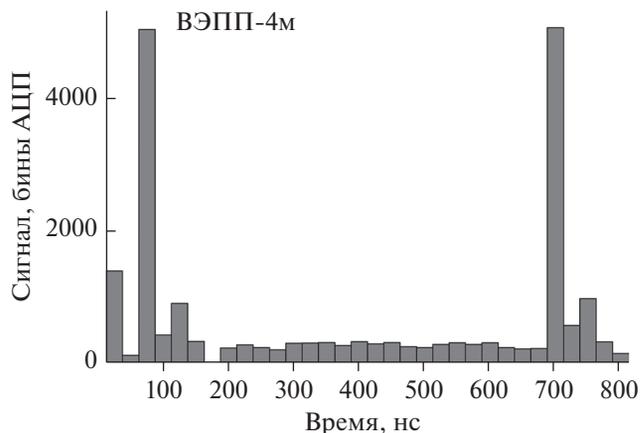


Рис. 7. Зависимость сигнала от времени. Сигнал наблюдался каждые 625 нс, и основная часть сигнала находится внутри бина шириной 25 нс.

микрорешетчатый детектор значительно превосходит по своим характеристикам газовую версию DIMEX-G. В частности, предельный регистрируемый от одного сгустка поток фотонов в кремниевом детекторе превосходит аналогичный параметр газового детектора в ~30 раз. При этом в кремниевом детекторе поток ограничен насыщением интеграторов, поэтому изменение резистивного делителя на входе канала даст возможность увеличить предельный регистрируемый поток. В случае газового детектора предельный поток ограничен накоплением объемного заряда ионов, что является принципиальным ограничением газовой технологии. Проблемой настоящей версии кремниевого детектора является избыточный шум электроники, что хорошо видно на рис. 6. Величину сигнала можно надежно измерить, начиная с величин около 500 бинов АЦП, в отличие от газового детектора, где сигнал надежно выделялся из шума при величине 20–30 бинов АЦП. Эта проблема в ближайшем будущем будет решена соответствующей корректировкой регистрирующих специализированных микросхем.

ДЕТЕКТОР ДЛЯ ДИФРАКЦИОННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для изучения свойств материалов при воздействии на них термической нагрузки требуется разработать специальный детектор, который был бы способен регистрировать динамические процессы с характерным временем 1–10 мкс. Такой детектор, в частности, требуется для изучения эрозионных процессов и механизмов деградации стенки термоядерного реактора при воздействии на нее горячей плазмы.

На ускорительном комплексе ВЭПП-4м проводятся дифракционные эксперименты на монокристаллах вольфрама. В этих экспериментах по-

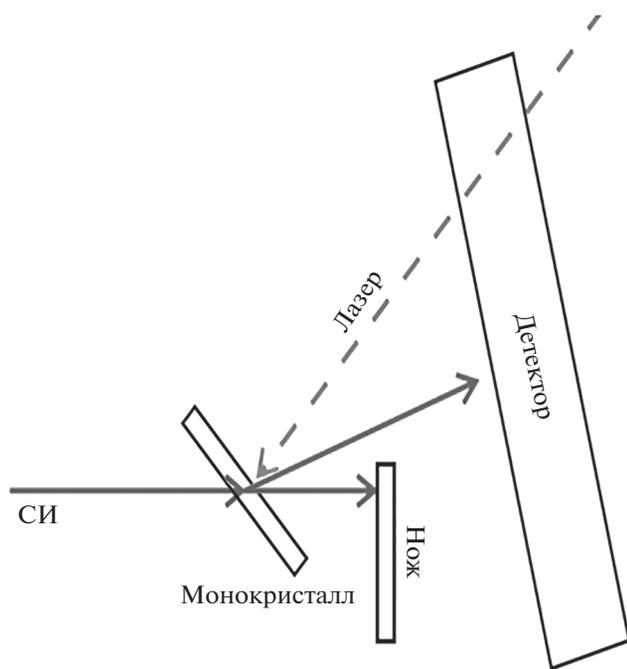


Рис. 8. Схема дифракционных экспериментов на монокристалле вольфрама.

ток фотонов на 3–4 порядка ниже, чем в детонационных экспериментах, а временной масштаб составляет 1–10 мкс. Первоначально для этих экспериментов использовался детектор DIMEX-G. Однако этот детектор разрабатывался в основном для регистрации прямого пучка СИ, прошедшего через взрывающийся образец. Соответственно, чувствительность регистрирующей электроники у DIMEX-G такова, что детектируемый поток фотонов в одном канале от одного сгустка составляет от 30 до 1500 фотонов. В дифракционных экспериментах по изучению термического воздействия на вольфрамовый образец характерные значения потока фотонов от одного сгустка составляют 1–10 фотонов. Поэтому необходимо создать детектор с более высокой чувствительностью, и в то же время он должен работать в интегрирующем режиме, поскольку в каждом канале от одного сгустка регистрируется более одного фотона.

Схема экспериментов приведена на рис. 8. Монокристалл вольфрама просвечивается пучком СИ так, что на детекторе наблюдается дифракционный рефлекс. С помощью лазера осуществляется импульсный нагрев монокристалла вольфрама, а смещение положения и изменение формы рефлекса наблюдается на детекторе [11].

Первый прототип детектора для дифракционных экспериментов был изготовлен и испытан в 2016 году. Кремниевый микрополосковый сенсор толщиной 320 мкм с полосками длиной 30 мм и шагом 50 мкм был присоединен к электронике на

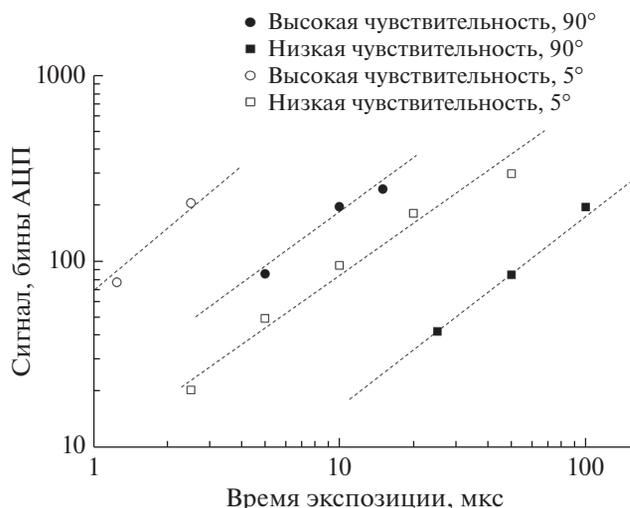


Рис. 9. Зависимость сигнала от времени экспозиции для различных режимов работы детектора.

основе чипов APC128, аналогичной той, что используется для детекторов DIMEX-G. Прототип имел 64 канала с шагом 100 мкм (каждая вторая полоска сенсора была присоединена ко входу электроники) [12]. Алгоритм работы этого прототипа аналогичен алгоритму детектора DIMEX-Si с тем ограничением, что на один канал здесь приходится один интегратор, кроме того, микросхема APC128 в целом медленнее, чем DMXS6A, поэтому минимальная длительность цикла работы этих чипов составляет 500 нс [13].

На рис. 9 представлен сигнал как функция времени экспозиции кадра для разных режимов электроники и для разного угла наклона детектора по отношению к лучу (разная эффективность). Сравнивая данные для одинаковых положений детектора и различной чувствительности, можно сделать вывод, что отношение чувствительности близко к 10, как и должно быть в соответствии с отношением емкостей обратной связи интеграторов в двух изучаемых режимах [12]. Сравнивая данные одной и той же чувствительности с различными положениями детектора, мы видим, что сигнал выше с коэффициентом ~ 5 для положения под углом 5° между детектором и лучом из-за увеличения длины активной зоны. Апертура первого прототипа составляла всего 6.4 мм, что недостаточно для проведения экспериментов. Результаты измерений показывают, что принцип, положенный в основу этого детектора, работает, а динамический диапазон предложенного детектора достаточен для проведения быстрых дифракционных экспериментов.

В 2018 году был запущен полноформатный прототип кремниевого детектора для дифракционных экспериментов с характерным временем 1–10 мкс. Кремниевый сенсор, аналогичный то-

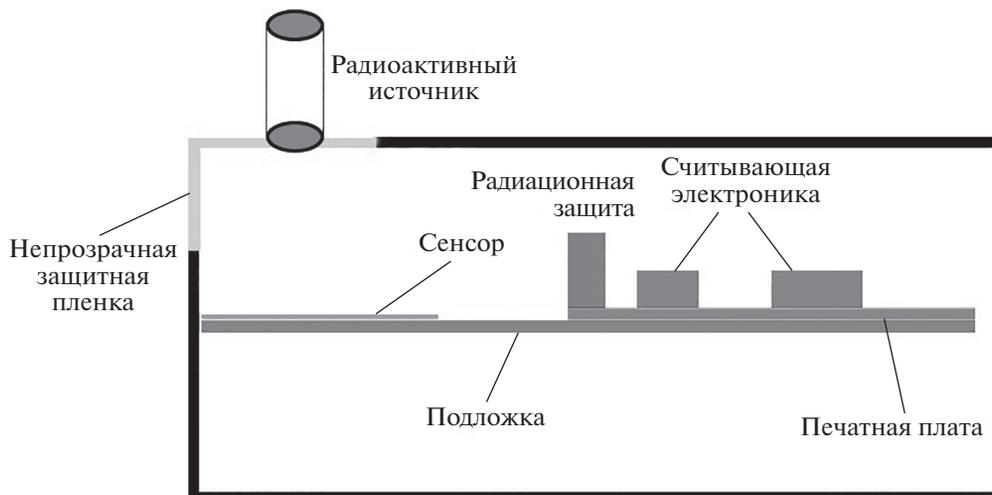


Рис. 10. Схема детектора для дифракционных экспериментов.

му, что был применен для первого прототипа, содержал 1024 полоски, 512 из которых были присоединены ко входам чипов APC128. Расположение элементов детектора схематично представлено на рис. 10.

Было выполнено тестирование детектора с использованием изотопов ^{109}Cd и ^{90}Sr (рис. 11, 12). Показано, что сигналы от одиночных фотонов с энергией 88 кэВ и электронов с энергией до 2.3 МэВ выделяются на уровне шума. Максимальный сигнал от электронов энергии 2.3 МэВ соответствует ~6600 бинов АЦП при рабочем напряжении на сенсоре 100 В. Это соответствует калибровочному коэффициенту ~0.35 кэВ/бин АЦП или ~250 бинов АЦП для фотонов ^{109}Cd с энергией 88 кэВ (рис. 11).

При изменении напряжения смещения на сенсоре можно наблюдать изменение эффективности сбора заряда при облучении детектора электронами 2.3 МэВ или фотонами 88 кэВ. Так, на рис. 13 видно, что сигнал от электронов 2.3 МэВ выходит на плато при напряжении смещения 40 В, и с точностью до ошибок измерения значение сигнала при дальнейшем увеличении напряжения не меняется.

В отличие от сигналов от электронов с энергией 2.3 МэВ, сигналы от фотонов с энергией 88 кэВ плохо отделяются от шума электроники. Средний сигнал от фотона составляет ~260 бинов АЦП, тогда как среднеквадратичное отклонение шумового сигнала равно 55 бинов АЦП. Тем не менее, если представить зависимость числа зарегистрированных сигналов выше определенного порога от

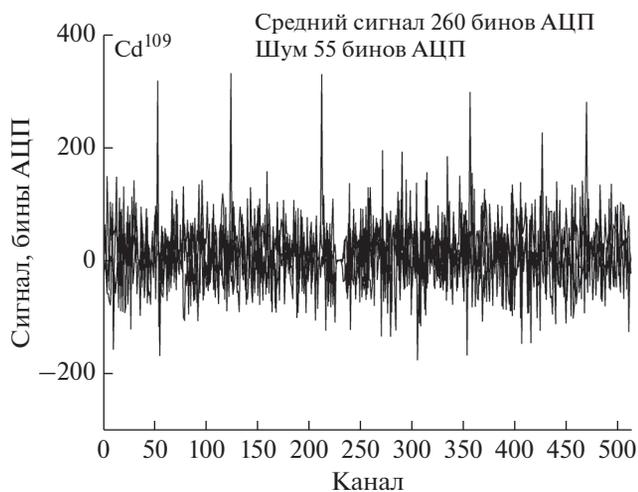


Рис. 11. Сигнал от излучения радиоактивного источника ^{109}Cd , фотоны с энергией 88 кэВ.

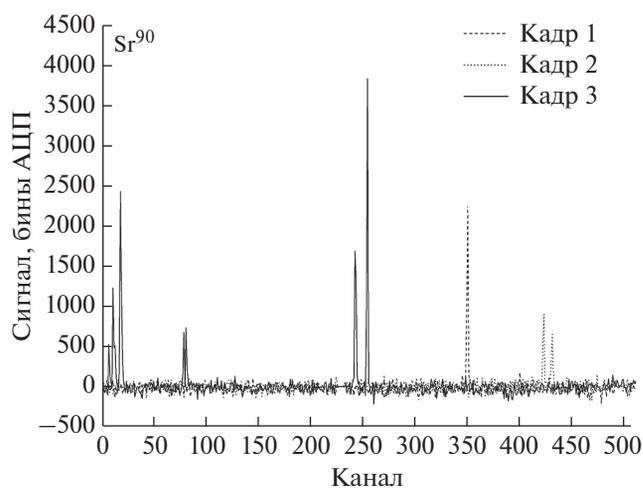


Рис. 12. Сигнал от излучения радиоактивного источника ^{90}Sr , электроны с энергией 2.3 МэВ.

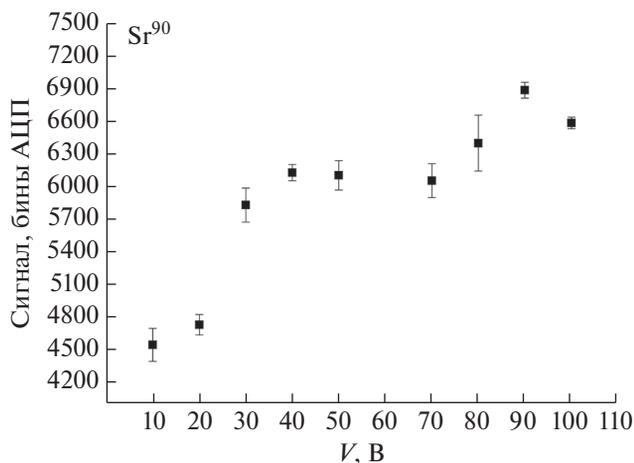


Рис. 13. Максимальный сигнал от радиоактивного источника ^{90}Sr при различном подаваемом на детектор напряжении смещения.

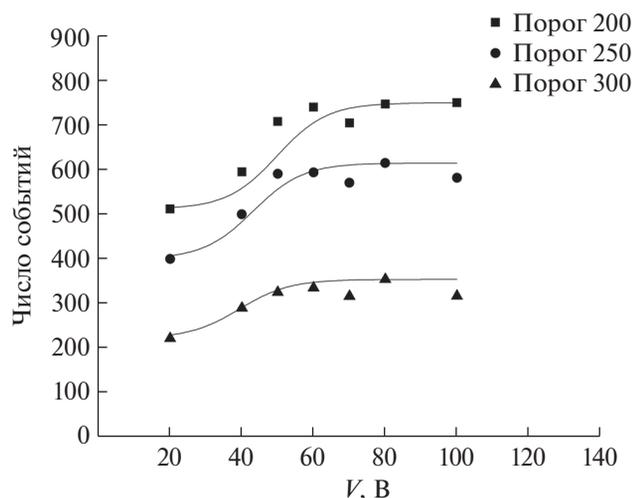


Рис. 14. Число событий выше определенного порога от радиоактивного источника ^{109}Cd при различном подаваемом на детектор напряжении смещения.

напряжения смещения на детекторе, видно, что при увеличении напряжения происходит рост числа зарегистрированных фотонов, и эта величина выходит на плато при напряжении 50 В (рис. 14). Таким образом, выбранная рабочая точка 100 В должна обеспечить стабильную работу детектора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерения, проведенные на первом прототипе кремниевого детектора для изучения быстропротекающих процессов DIMEX-Si показали, что этот детектор по всем параметрам значительно превосходит газовый детектор. Максимальный поток СИ, который может быть измерен

кремниевым детектором, больше в ~ 20 раз, пространственное разрешение лучше в ~ 2 раза и временное разрешение лучше в ~ 3 раза. В дальнейшем предполагается увеличить максимальный регистрируемый поток СИ за счет соответствующего изменения резистивного делителя на входе электроники регистрации и понизить шум канала регистрации, чтобы добиться увеличения динамического диапазона до величины 10^3 .

Полноформатный детектор для дифракционных экспериментов был собран и испытан. Показано, что с его помощью можно наблюдать сигналы от одиночных фотонов с энергией 88 кэВ. Ранее было показано, что принцип, положенный в основу этого детектора, работает, и динамический диапазон предложенного детектора достаточен для проведения быстрых дифракционных экспериментов. В настоящее время ведется подготовка к экспериментам с этим детектором на пучке СИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V., Berkaev D.E., Borin V.M., Dorokhov V.L., Karnev S.E., Kiselev V.A., Levichev E.B., Meshkov O.I., Mishnev S.I., Nikitin S.A., Nikolaev I.B., Sinyatkin S.V., Vobly P.D., Zolotarev K.V., Zhuravlev A.N. // *Physics Procedia*. 2016. V. 84. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.005>
2. Bergamaschi A., Cervellino A., Dinapoli R., Gozzo R., Henrich B., Johnson I., Kraft Ph., Mozzanica A., Schmitt B., Shi X. // *J. Synchrotron Radiation*. 2010. V. 17. P. 653. <https://doi.org/10.1107/S0909049510026051>
3. Zhang J., Andrä M., Barten R., Bergamaschi A., Brückner M., Dinapoli R., Fröjdh E., Greiffenberg D., Lopez-Cuenca C., Mezza D., Ramilli M., Redford S., Ruat M., Ruder C., Schmitt B., Shi X., Thattil D., Tinti G., Turcato M. // *J. Instrumentation*. 2018. V. 13. P. 01025. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/13/01/P01025>
4. Aulchenko V., Evdokov O., Ponomarev S., Shekhtman L., Ten K., Tolochko B., Zhogin I., Zhulanov V. // *Nucl. Instrum. Methods*. 2003. V. A 513. P. 388. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2003.08.067>
5. Aulchenko V., Zhulanov V., Shekhtman L., Tolochko B., Zhogin I., Evdokov O. // *Nucl. Instrum. Methods*. 2005. V. A 543. P. 350. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.01.254>
6. Aulchenko V.M., Evdokov O.V., Shekhtman L.I., Ten K.A., Tolochko B.P., Zhogin I.L., Zhulanov V.V. // *J. Instrumentation*. 2008. V. 3. № 5. P. 05005. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/3/05/P05005>
7. Aulchenko V.M., Evdokov O.V., Shekhtman L.I., Ten K.A., Tolochko B.P., Zhogin I.L., Zhulanov V.V. // *Nucl. Instrum. Methods*. 2009. V. A 603. P. 73. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.163>
8. Аульченко В.М., Евдоков О.В., Жогин И.Л., Жуланов В.В., Прууэл Э.Р., Толочко Б.П., Тэн К.А., Шехтман Л.И. // Приборы и техника эксперимента. 2010. № 3. С. 20.

9. *Aulchenko V.M., Baru S.E., Evdokov O.V., Leonov V.V., Papushev P.A., Porosev V.V., Savinov G.A., Sharafutdinov M.R., Shekhtman L.I., Ten K.A., Titov V.M., Tolochko B.P., Vasiljev A.V., Zhogin I.L., Zhulanov V.V.* // Nucl. Instrum. Methods. 2010. V. A 623. P. 600.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.03.083>
10. *Shekhtman L.I., Aulchenko L.I., Kudryavtsev V.N., Kutovenko V.D., Titov V.M., Zhulanov V.V., Prueel E.L., Ten K.A., Tolochko B.P.* // Physics Procedia. 2016. V. 84. P. 189.
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.033>
11. *Aulchenko V., Prueel E., Shekhtman L., Ten K., Tolochko B., Zhulanov V.* // Nucl. Instrum. Methods. 2017. V. A 845. P. 169.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.05.096>
12. *Arakcheev A.S., Ancharov A.I., Aulchenko V.M., Bugaev S.V., Burdakov A.V., Chernyakin A.D., Evdokov O.V., Kasatov A.A., Kosov A.V., Piminov P.A., Polosatkin S.V., Popov V.A., Sharafutdinov M.R., Shekhtman L.I., Shmakov A.N., Shoshin A.A., Skovorodin D.I., Tolochko B.P., Vasilyev A.A., Vyacheslavov L.N., Zhulanov V.V.* // Physics Procedia. 2016. V. 84. P. 184.
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.032>
13. *Arakcheev A., Aulchenko V., Kudashkin D., Shekhtman L., Tolochko B., Zhulanov V.* // J. Instrumentation. 2017. V. 12. P. 06002.
<https://doi.org/10.1088/1748-0221/12/06/C06002>
14. *Horisberger R., Pitzl D.* // Nucl. Instrum. and Methods. 1993. V. A 326. P. 92.
[https://doi.org/10.1016/0168-9002\(93\)90338-I](https://doi.org/10.1016/0168-9002(93)90338-I)

Detectors to Study Fast-Floating Processes on the SR Beam

**D. V. Kudashkin^{1,2,*}, A. S. Arakcheev^{1,2}, V. M. Aulchenko^{1,2}, V. V. Zhulanov^{1,2},
B. P. Tolochko^{2,3}, L. I. Shekhtman^{1,2}**

¹*Budker Institute of Nuclear Physics, SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia*

³*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: kudashkindmitrii@yandex.ru

This paper describes systematic measurements of the main parameters of the prototype microstrip DIMEX-Si silicon detector, designed to study fast processes on a synchrotron radiation (SR) beam. The dynamic range, spatial resolution and temporal parameters of the detector were evaluated. A comparison of the parameters of the prototype silicon detector with the gas version of DIMEX-G was made. The maximum flux which can be measured by a silicon detector is 40 times higher than one of a gas detector. The spatial resolution of the silicon detector is 130 microns, and the gas detector – 250 microns. The estimate of the time resolution of the silicon detector is 15 ns, while for a gas detector this value is about 50 ns. All characteristics of DIMEX-Si were measured with a cycle time of 25 ns. The results of the first tests of the full-format silicon detector for diffraction studies, operating in an integrating mode at a speed of up to 2 Mframes/s, are also given. The sensor contains 1024 strips 30 mm long with a step of 50 microns, 512 of these strips are connected to the readout electronics based on the APC128 ASIC. Each chip contains 128 channels, which consist of a low-noise integrator with 32 analog memory cells. The possibility of visualization of signals from single photons and electrons from ¹⁰⁹Cd and ⁹⁰Sr sources was shown.

Keywords: synchrotron radiation, detectors of SR, high-speed processes.

УДК 539125.5

ГАЗОВЫЙ НЕЙТРОННЫЙ ДЕТЕКТОР ДЛЯ ТЕРМОМЕТРИИ ТЕРМОЯДЕРНОЙ ПЛАЗМЫ

© 2021 г. С. Г. Лебедев^{а, *}, В. Э. Яниц^а

^аИнститут ядерных исследований РАН, Москва, 117312 Россия

*e-mail: lebedev@inr.ru

Поступила в редакцию 17.04.2020 г.

После доработки 27.06.2020 г.

Принята к публикации 30.06.2020 г.

Рассматривается проблема измерения температуры ионов T_i в дейтериево-тритиевой плазме. Для измерения T_i предлагается использовать пропорциональный газовый счетчик, работающий в токовом режиме. Когда нейтроны взаимодействуют с газовой средой счетчика, образуются альфа-частицы и остаточные ядра, которые производят треки ионизации. Среди треков выбираются только те, которые создают тормозной пик ионизации при остановке в результате эффекта Брэгга. Чтобы получить распределение энергии нейтронов, необходимо выбрать треки ионизации, характеризующиеся двумя тормозными пиками: один от альфа-частицы, а другой от остаточного ядра. Подобный выбор позволяет исключить так называемый “стеночный эффект”, т.е. события, которые не полностью укладываются в объеме счетчика. Показано, что детектор нейтронов такого типа позволяет получить энергетическое разрешение около 10^{-3} .

Ключевые слова: нейтронные детекторы, термометрия, термоядерная плазма, газовый пропорциональный счетчик, ядерные реакции, эффект Брэгга.

DOI: 10.31857/S1028096021030092

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных проблем управляемого термоядерного синтеза, например, в проекте ITER [1], является проблема измерения температуры ионов в дейтериево-тритиевой (D–T)-плазме [2]. Измерение температуры необходимо для оперативного (в режиме реального времени) контроля процесса нагрева плазмы внешними источниками энергии. Требования к методу измерения очень строгие: они должны характеризоваться разрешением около 50–100 миллисекунд с точностью $\Delta T/T \sim 0.1$.

Прямая информация о температуре плазмы содержится в ширине на половине высоты нейтронного спектра D–T-реакции в горячей плазме. Было показано [3], что в случае Максвелловской плазмы спектр нейтронов имеет гауссову форму. В этом случае ширина на половине высоты энергетического распределения нейтронного импульса ΔE_n связана с температурой ионов плазмы T_i соотношением [3]:

$$\Delta E_n = 178\sqrt{T_i}, \quad (1)$$

где ΔE_n и T_i измеряются в кэВ. Расширение спектра имеет доплеровский характер и связано с тепловым движением центра масс дейтерия и трития в лабораторной системе координат. Таким обра-

зом, измеряя ширину гауссова распределения нейтронного спектра, можно получить температуру ионов плазмы. Перед помещением детектора в термоядерную плазму его необходимо испытать в нейтронном генераторе с монохроматическим потоком нейтронов, где должно быть измерено уширение 14 МэВ-ной моно-линии ΔE_G . Значение ΔE_G можно рассматривать как распределение энергии детектора. Ожидается, что это уширение будет небольшим по сравнению с уширением термоядерной плазмы ΔE_n из-за высокой температуры последней.

Методы диагностики плазмы можно разделить на два класса: активные и пассивные. При активных методах обнаружения в плазму вводятся зонды и датчики, а также лазерное излучение и излучение частиц. Таким образом, данные методы изначально предполагают взаимодействие с исследуемой структурой и, как следствие, изменение исходного состояния плазмы. Наиболее известным активным методом измерения ионной температуры термоядерной плазмы является Charge Exchange Recombination Spectroscopy (CXRS) [4], которая связана с инъекцией пучка нейтральных атомов в плазму. Некоторые из ионов плазмы будут взаимодействовать с электронами пучка, образовавшимися в процессе перезарядки, и впо-

следствии будут излучать видимый свет благодаря электронным переходам в повторно нейтрализованном атоме. Данный метод позволяет измерять распределение ионной температуры по сечению плазменного шнура. Разброс по длине волны света позволяет измерить распределение скорости ионов и, следовательно, температуру ионов. Наличие в камере смеси, содержащей тритий, требует, чтобы оборудование в данном случае находилось в вакуумной камере, исключая попадание трития во внешнюю среду.

Пассивная диагностика плазмы включает анализ нейтронных потоков, испускаемых самой плазмой. Такие методы можно назвать неразрушающей диагностикой. Наиболее активно используемыми типами нейтронной диагностики являются детекторы на протонах отдачи, камеры деления, алмазные детекторы, газовые счетчики и кремниевые детекторы. Ранее для термометрии термоядерной реакции был предложен радиохимический нейтронный детектор [5–7]. В этом детекторе при облучении нейтронами образуется радиоактивный газ, а затем измеряются его активность и спектр нейтронов. Основным недостатком этого способа является временная задержка сигнала из-за переноса радиоактивного газа из активной зоны в удаленный пропорциональный счетчик.

Наиболее близким к рассматриваемому предложению по физической сущности и достигаемому результату является способ измерения температуры ионов T_i в D–T-плазме при использовании алмазного нейтронного детектора [8] (применяется реакция $n + {}^{12}\text{C} \rightarrow \alpha + {}^9\text{Be} - 5.7016 \text{ МэВ}$). Этот метод основан на регистрации нейтронов из D–T-плазмы с помощью кристалла алмаза, использовании сигналов детектора для получения энергетического спектра нейтронов, определения ширины на половине высоты спектрального распределения и расчета температуры ионов T_i . При эффективном сборе заряда в алмазном детекторе можно достичь энергетического разрешения порядка 0.15% при энергии нейтронов 14 МэВ [8]. Тогда уширение ΔE_n будет измерено с точностью около 1.5%, а температура T_i – с точностью до 3–4%. В реальности возникают два требования: высокой загрузки по скорости счета $\sim 10^6 \text{ с}^{-1}$ (для обеспечения приемлемой статистики за 50 мс) и большого рабочего ресурса (десятки и сотни дней). Указанные проблемы ограничивают работоспособность твердотельных детекторов из-за накопления структурных дефектов в чипе и, следовательно, ловушек заряда. Недостатками алмазного детектора, описанного выше, являются также его высокая стоимость, ограниченный срок службы используемого кристалла, наличие каналов ядерных реакций, отличных от канала ${}^{12}\text{C}(n, \alpha){}^9\text{Be}$, используемого для регистрации нейтронов, что

снижает надежность результатов, а также неполный сбор заряда.

Предложенный метод [9] для измерения температуры ионов T_i в D–T-плазме предполагает использование пропорционального газового счетчика в качестве регистратора нейтронных событий. Газовое усиление пропорционального счетчика позволяет увеличить количество свободных зарядов в объеме детектора за счет того, что первичные электроны на своем пути к аноду в сильных электрических полях приобретают энергию достаточную для ударной ионизации нейтральных атомов рабочей среды детектора. Возникшие при этом новые электроны в свою очередь успевают приобрести энергию достаточную для ионизации ударом. Таким образом, к аноду будет двигаться нарастающая электронная лавина. Это “самоусиление” электронного тока (коэффициент газового усиления) может достигать 10^3 – 10^4 . В названии “пропорциональный счетчик” отражено то, что в этом приборе амплитуда импульса тока (или полный собранный заряд) остается пропорциональной энергии, затраченной заряженной частицей на первичную ионизацию среды детектора.

Цель данной работы состоит в описании принципа функционирования газового нейтронного детектора для термометрии термоядерной плазмы. Как будет показано, главными достоинствами рассматриваемого детектора являются его помехоустойчивость, высокое энергетическое разрешение, а также низкая стоимость и длительный срок службы.

ОПИСАНИЕ ГАЗОВОГО НЕЙТРОННОГО ДЕТЕКТОРА

Описанный метод измерения температуры ионов T_i в D–T-плазме основан на регистрации нейтронов D–T-плазмы газовым пропорциональным счетчиком. Электрические сигналы от счетчика используются для получения энергетического спектра нейтронов в форме гауссовского распределения. Затем измеряется его ширина на половине высоты спектра, которая преобразуется в температуру ионов T_i в соответствии с приведенным выше соотношением (1). Газовый пропорциональный счетчик заполнен смесью тормозного и спектрометрического газов. Ядерные (n, α)-реакции происходят в спектрометрическом газе при облучении нейтронами. В то же время сигналы тока от счетчика используются для формирования энергетического спектра нейтронов, причем выбираются только те токовые сигналы, форма которых характеризуется двумя пиками. Пики образованы полностью ионизированными ядрами: α -частицей и тяжелым ядром, полученными в результате ядерной реакции (n, α)-нейтронов с

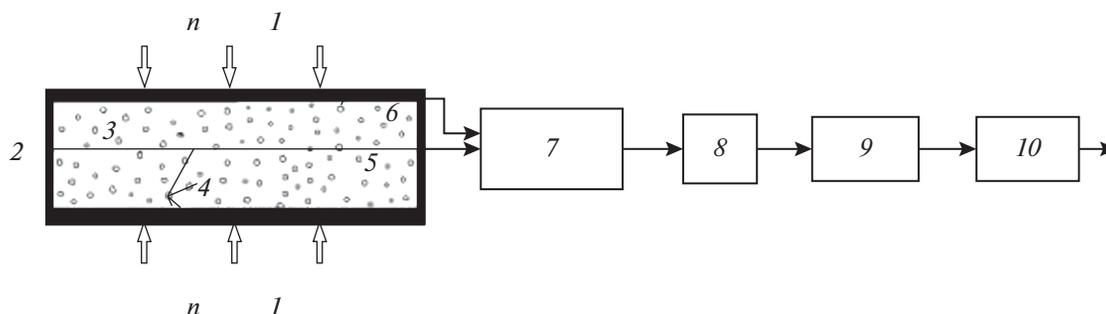
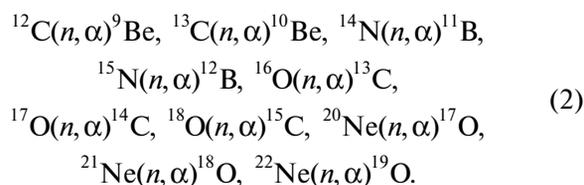


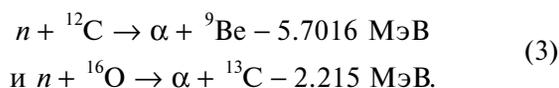
Рис. 1. Схема установки для измерения температуры плазмы D–T. Обозначения: 1 – нейтронный поток, 2 – пропорциональный детектор, 3 – спектрометрический газ, 4 – треки ядер-продуктов, 5 – анод детектора, 6 – катод детектора, 7 – токовый предусилитель, 8 – дигитайзер или цифровой осциллограф, 9 – on-line анализатор, 10 – интегратор.

ядрами спектрометрического газа, которые были полностью замедлены в объеме счетчика. На рис. 1 показана схема термометра D–T-плазмы, в котором для обнаружения нейтронов используется газовый пропорциональный счетчик.

Газовый пропорциональный счетчик, используемый в нейтронном детекторе, заполняется смесью тормозного газа (например, Хе) и спектрометрического газа, для которого возможны (n, α)-реакции с его изотопными компонентами под действием облучения термоядерными нейтронами. Конструкция счетчика аналогична таковой, разработанной ранее в Институте ядерных исследований РАН для экспериментов SAGE [10] по регистрации потока солнечных нейтрино. Различные спектрометрические газы (CO_2 , N_2 , Ne и др., а также их смеси) могут использоваться в газовых детекторах и, соответственно, для регистрации нейтронов могут использоваться следующие реакции:



Хотя энергия образования заряженной пары в тормозном газе Хе больше, чем в алмазе, но при использовании, например, азота (N_2) в качестве спектрометрического газа, этот недостаток полностью компенсируется низким порогом (n, α)-реакция на азоте (0.169 МэВ). В указанном случае нейтронный импульс появится в окрестности энергии нейтронов 14 МэВ. При использовании CO_2 необходимо учитывать реакции на всех изотопах углерода и кислорода. Из пяти возможных ядерных реакций только две могут внести существенный вклад в полученный сигнал:



Это означает, что два импульса появятся около 8 и 12 МэВ. Очевидно, эти импульсы могут быть эффективно разделены. Каждый из этих импульсов позволяет независимо определять температуру плазмы. Три другие возможные ядерные реакции могут быть исключены из-за малой распространенности соответствующих изотопов ^{13}C , ^{17}O и ^{18}O .

Обычно основной трудностью использования газовых пропорциональных детекторов для прецизионной нейтронной спектроскопии является так называемый “стеночный эффект” [11]. Если следы продуктов ядерной реакции находятся за пределами чувствительного объема счетчика (“падают в стенку”), то в амплитудном распределении детектора появляется так называемый “хвост” с левой стороны спектра зарядовых сигналов. При таком искажении распределения Гаусса точные измерения температурного уширения невозможны. Для решения проблемы стеночного эффекта предлагается использовать особенность реакций (2), заключающуюся в том, что в конечном состоянии появляются два сильно ионизованных ядра продукта – α -частица и тяжелое ядро (например, ^9Be в реакции с ^{12}C). Если эти ядра полностью поглощаются в объеме газа счетчика, то на концах треков альфа-частицы и ядра при их торможении образуются области с повышенной плотностью ионизации (эффект Брэгга). Если проекции треков относительно поля таковы, что электроны от этих ионизационных уплотнений попадают на анод детектора с некоторой разницей во времени (десятки наносекунд), то в текущем сигнале детектора появятся два характерных пика (рис. 2). Наличие таких двух пиков в токовом сигнале является признаком того, что энергия ядер продукта полностью поглощается в чувствительном объеме счетчика. Наличие газового усиления необходимо как для подавления вклада в ток первичной ионной компоненты, так и для подавления фона в условиях сильных электромагнитных помех. Выбрав для формирования

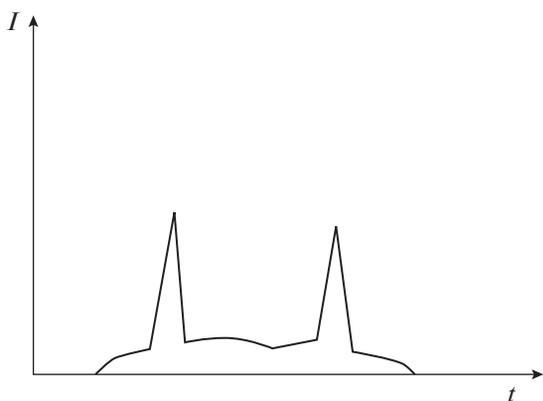


Рис. 2. Форма импульса тока в счетчике.

распределения заряда только сигналы, характеризующиеся двумя пиками тока, и отбросив все остальные, можно получить распределение, очищенное от “стеночного эффекта”. Это будет истинное зарядовое распределение, которое соответствует энергетическому распределению нейтронов. В то же время некоторая потеря эффективности, связанная с таким типом отбора, не является критической, и оптимизация эффективности может быть достигнута путем вариации размера детектора и давления газа.

Процесс измерения температуры ионов в D–T-плазме происходит следующим образом (рис. 1). Нейтроны I регистрируются газовым пропорциональным детектором 2. Для примера в качестве спектрометрического газа 3 рассмотрим CO_2 и конкретное ядро-мишень ^{12}C , на котором идет реакция $^{12}\text{C}(n, \alpha)^9\text{Be}$. Разлетаясь от точки ядерной реакции нейтрона с ядром ^{12}C , продукты реакции ^4He и ^9Be производят треки ионизации 4 в газовой среде детектора и тормозятся с образованием электронного облака высокой плотности (Брегговское уплотнение) в конце своего пробега. Электроны первичной ионизации трека дрейфуют к аноду 5 по силовым линиям электрического поля, ионы дрейфуют к катоду 6. При этом во внешней цепи индуцируется ток, связанный с движением зарядов. Точковый сигнал от протяженной первичной ионизации является суперпозицией вкладов от каждого элемента трека 4 и представляет собой достаточно гладкую функцию (рис. 2). При поступлении в область ударной ионизации Брегговских уплотнений за счет большой плотности и малого расстояния от анода в форме токового сигнала (рис. 2) появляются два характерных всплеска (Брегговские пики). Разделение во времени происходит из-за разницы расстояний от уплотнений до анода 5. Полная длительность токового сигнала зависит от плотности и состава газа, напряжения на детекторе, его размеров и составляет несколько микросекунд. Сиг-

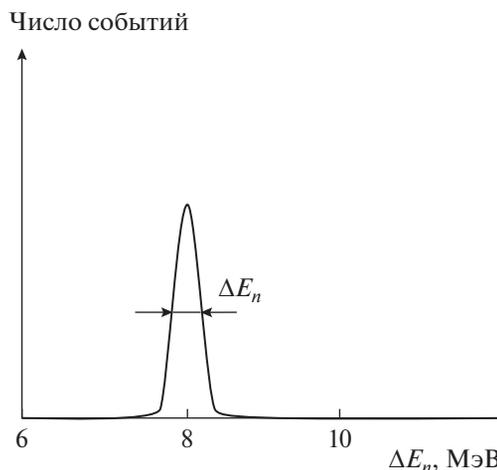


Рис. 3. Распределение заряда сигналов детектора.

налы с детектора 2 поступают на вход токового предусилителя 7 и далее оцифровываются дигитайзером или цифровым осциллографом 8. Затем они анализируются в on-line анализаторе 9, где происходит идентификация треков 4, которые полностью потеряли энергию в газовом наполнении детектора 2 и характеризуются наличием двух Брегговских токовых всплесков в общем токовом сигнале. Анализ сигналов может заключаться в поиске событий появления двух всплесков тока выше уровня дискриминации, устанавливаемого выше наибольшей амплитуды тока для гладкой части сигнала. Отобранные сигналы из анализатора 9 поступают на интегратор 10, где происходит интегрирование токового сигнала (вычисление площади, т.е. вычисление заряда в каждом сигнале) и далее на компьютер для формирования распределения по зарядам, ширина на половине высоты которого после калибровки соответствует таковой для нейтронного спектра. Нейтронный спектр для реакции $n + ^{12}\text{C} \rightarrow \alpha + ^9\text{Be} - 5.7016 \text{ МэВ}$ изображен на рис. 3. Полученная ширина спектра нейтронов ΔE_n используется для определения температуры ионов плазмы T_i (рис. 4). Для реальной D–T-плазмы ширина нейтронного импульса будет большей из-за высокой температуры, и распределение будет более широким. Варьируя параметры детектора, состав смеси и напряжение на детекторе (от которого зависит газовое усиление) можно добиться наименьшей ширины спектра зарядовых импульсов и наилучшего разрешения.

Газовый пропорциональный счетчик нейтронов является кварцевой герметичной конструкцией. Катод-детектор представляет собой пирографитовый слой, полученный разложением изобутана при температуре $\sim 950^\circ\text{C}$. Толщина пирографитового слоя составляет $\sim 0.1 \text{ мкм}$. После осаждения слоя избыток пирографита удаляется

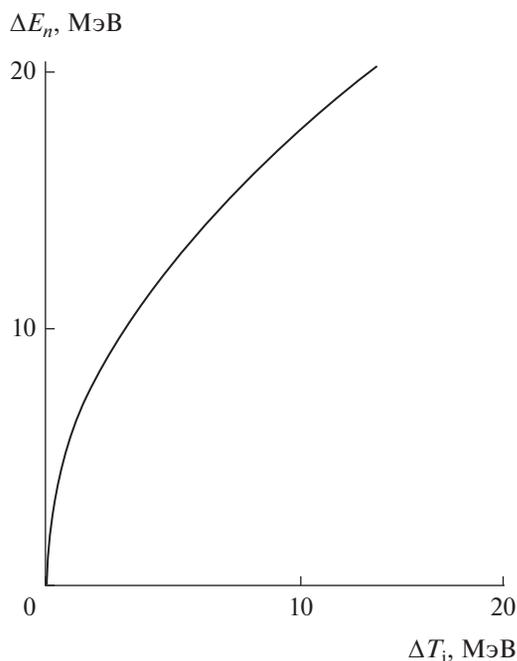


Рис. 4. Зависимость температуры ионов плазмы D–T от ширины нейтронного импульса.

сжиганием в потоке кислорода. Контакт с катодом обеспечивается через боковую капиллярную ветвь с внутренним покрытием из пирографита. Молибденовая фольга толщиной 10 мкм и шириной 1 мм, сваренная в кварцевое стекло, обеспечивает электрический контакт с внутренним покрытием. Подобная фольга действует как выходной контакт анода. Сам анод представляет собой вольфрамовую проволоку диаметром 20 мкм. Размеры детектора следующие: длина около 250 мм, внутренний диаметр около 18 мм. Для заполнения счетчика используются газы Хе и CO₂ при давлении 2 атм. Сигналы от детектора поступают на предварительный усилитель тока ($\Delta f = 800$ МГц), а затем на цифровой осциллограф с дискретизацией 2 нс. Оцифрованный онлайн-сигнал анализируется на наличие двух пиков и, если таковые имеются, сигнал записывается и интегрируется. Из интегралов таких сигналов составляется распределение по зарядам, которое соответствует распределению по энергии, в котором ΔE_n и T_i определяется каждые 50–100 миллисекунд.

Программа онлайн-анализа работает по принципу распознавания образов. Первоначально формируется банк эталонных сигналов Брэгга на основе визуального отбора. Кроме того, программа выбирает на основе банка стандартов характерные особенности пиков Брэгга, из которых затем выбираются подходящие сигналы в счетчике.

Детектор содержит около $100 \text{ см}^3 \text{ CO}_2$ или 1.6×10^{21} атомов углерода. Согласно данным ENDF/

V-VII [12] сечение реакции (n, α) при 14 МэВ составляет около 80 мб. Тогда скорость счета нейтронов будет $N = (1.6 \times 10^{21}) \times (8 \times 10^{-26}) \approx 0.0001$ отсчетов/нейтрон/см² · с. При потоке нейтронов $\sim 10^6$ нейтрон/см² · с скорость счета составит $\sim 100 \text{ с}^{-1}$. При энергии реакции ~ 6 МэВ для ионизации остается 8 МэВ. Данной энергии достаточно для образования $\sim 4 \times 10^5$ пар ионов при энергии создания пары ~ 20 эВ. При этом энергетическое разрешение составит величину $\sim 10^{-3}$.

В настоящее время все компоненты детектора: счетчик и регистрирующая аппаратура имеются в наличии и готовы для измерений. Главный компонент детектора – пропорциональный газовый счетчик изготовлен в нескольких вариантах и постоянно используется в наших экспериментах [5–7, 10]. Для проведения тестовых экспериментов по моделированию условий применения детектора в термоядерном реакторе необходим моноэнергетический нейтронный генератор, доступ к которому у нас в настоящий момент отсутствует.

ОБСУЖДЕНИЕ

Такие условия ИТЭР, как высокие потоки нейтронов и гамма-излучения, значительно ограничивают работоспособность нейтронных детекторов при измерениях ионной температуры. Недостаток органических сцинтилляторов, таких как стильбен и подобные ему детекторы нейтронов, основанные на регистрации протонов отдачи, состоит в негауссовом распределении функции отклика на моноэнергетической линии, что вызывает проблемы при измерении ионной температуры. Камеры деления подвержены влиянию гамма-фона, а также электрическим и механическим помехам [13]. Алмазный детектор имеет небольшую радиационную стойкость: максимально допустимый флуенс (до которого он сохраняет свои спектрометрические свойства) составляет всего лишь 5×10^{14} нейтронов/см² [14], что соответствует длительности всего лишь 100 разрядов ИТЭР или нескольким часам работы. Другим недостатком алмазного детектора является его низкая эффективность детектирования из-за малого активного объема. Кремниевые детекторы имеют даже более низкую радиационную стойкость, чем алмазные. Кварцевый газовый пропорциональный счетчик обладает уникальной радиационной стойкостью, соответствующей флуэнсу 6×10^{19} нейтронов/см² [15], что позволяет использовать данный тип детектора для контроля температуры термоядерной плазмы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование описанного способа измерения температуры ионов D–T

плазмы обеспечивает повышение достоверности результатов, повышение возможностей и эффективности измерений за счет значительного снижения стоимости детектора и увеличения срока его эксплуатации, а также открывает возможность его использования в условиях сильных электромагнитных помех. Использование процедуры отбора треков с двумя Брегговскими пиками позволяет исключить “стеночный эффект”. Показано, что детектор нейтронов такого типа позволяет получить энергетическое разрешение на уровне 10^{-3} . Газовый нейтронный детектор на основе эффекта Брегга имеет скорость обработки сигнала на уровне 50 мс, что позволяет использовать его в качестве управляющего монитора в термоядерном реакторе ИТЭР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Perkins F.W., Post D.E., Uckan N.A., Azumi M., Campbell D.J., Ivanov N. // Nuclear Fusion. 1999. V. 39. P. 2137.
<https://doi.org/10.1088/0029-5515/39/12/301>
2. Voronchev V.T., Kukulkin V.I., Nakao Y. // Phys. Rev. E. 2001. V. 63. P. 026413.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.63.026413>
3. Brysk H. // Plasma Physics. 1973. V. 15 P. 611.
<https://doi.org/10.1088/0032-1028/15/7/001>
4. Boileau A., Von Hellermann M., Horton L.D., Spence J., Summers H.P. // Plasma Physics and Controlled Fusion. 1989. V. 31. P. 779.
<https://doi.org/10.1088/0741-3335/31/5/006>
5. Abdurashitov D.N., Koptelov E.A., Lebedev S.G., Yants V.E. // Instruments and Experimental Techniques. 2004. V. 47. P. 294.
<https://doi.org/10.1023/B:INET.0000032894.46264.19>
6. Lebedev S.G., Akulinichev S.V., Ilijin A.S., Yants V.E. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2006. V. 561. P. 90.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.12.192>
7. Lebedev S.G., Yants V.E. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2019. V. 916. P. 83.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.10.199>
8. Kumar A., Kumar A., Topkar A., Das D. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2017. V. 858. P. 12.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2017.03.033>
9. Лебедев С.Г., Янц В.Э. РФ Патент 2673783 С1, 2018.
10. Abdurashitov J.N., Gavrin V.N., Girin S.V., Gorbachev V.V., Ibragimova T.V., Kalikhov A.V., Khairnasov N.G., Knodel T.V., Kornoukhov V.N., Mirmov I.N., Shikhin A.A., Veretenkin E.P., Vermul V.M., Yants V.E., Zatsepin G.T. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 4708.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.4708>
11. Järvinen M.L., Sipilä H. // Advances in X-ray Analysis. 1983. V. 27. P. 539.
<https://doi.org/10.1154/S037603080001750X>
12. Vasiliev A., Kolbe E., Ferroukhi H., Zimmermann M. // Annals of Nuclear Energy. 2008. V. 35. P. 2432.
<https://doi.org/10.1016/j.anucene.2008.07.009>
13. Lebedev S.G., Yants V.E. // J. Instrumentation. 2019. V. 14. P. 26.
<https://doi.org/10.1088/1748-0221/14/06/P06002>
14. Kozlov S.F., Stuck R., Hage-Ali M., Siffert P. // IEEE Transactions on Nuclear Science. 1975. V. 22. P. 160.
<https://doi.org/10.1109/TNS.1975.4327634>
15. Orłinski D.V., Vukolov K.Yu. // J. Plasma Devices and Operations. 1999. V. 7. P. 195.
<https://doi.org/10.1080/10519999908228778>

Gaseous Neutron Detector for Thermonuclear Plasma Thermometry

S. G. Lebedev^{1,*}, V. E. Yants¹

¹Institute for Nuclear Research RAS, Moscow, 117312 Russia

*e-mail: lebedev@inr.ru

Paper is devoted to the task on how to measure the ion's temperature T_i in deuterium–tritium plasma. For T_i metering it is suggested to employ a proportional gaseous counter working in the current regime. When neutrons interact with the gas environment of the counter, alpha particles and residual nuclei are formed that produce ionization tracks. Among the tracks, only those are selected that create a brake peak of ionization at a stop, the so-called Bragg's effect. To produce the neutron energy distribution, it is necessary to select ionization tracks characterized by two brake peaks, one from the alpha particle, and the other from the residual nucleus. Such kind of selection allows to eliminate the so-called “wall effect”, that is, events that do not fully belong to the counter volume. It was shown that such kind neutron detector allows an energy resolution of about 10^{-3} .

Keywords: neutron detectors, thermometry, fusion plasma, gaseous proportional counter, nuclear reactions, Bragg's effect.

УДК 539.211

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУР InAs/GaAs С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ ПО ИНФОРМАЦИОННО-КОРРЕЛЯЦИОННЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ

© 2021 г. Н. В. Рыбина^{а, *}, А. В. Здравейцев^{б,} Н. Б. Рыбин^{а, **}

^аРязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина, Рязань, 390005 Россия

^бНаучно-исследовательский институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, 603950 Россия

*e-mail: pgnv@mail.ru

**e-mail: nikolay.rybin@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.04.2020 г.

После доработки 11.07.2020 г.

Принята к публикации 14.07.2020 г.

Представлена методика расчета информационно-корреляционных характеристик, базирующаяся на методах средней взаимной информации и двухмерного флуктуационного анализа с исключенным трендом. Экспериментальными образцами являлись структуры с массивом самоорганизованных квантовых точек InAs/GaAs, выращенном без покровного слоя методом газофазной эпитаксии из металлорганических соединений. Микроструктура поверхности образцов была исследована методом растровой электронной микроскопии. Получены информационно-корреляционные характеристики структур InAs/GaAs с квантовыми точками методами двумерного флуктуационного анализа с исключенным трендом и средней взаимной информации. Оценена упорядоченность массива квантовых точек в структуре InAs/GaAs в зависимости от применяемых технологических режимов изготовления. Выявлено, что повышение температуры выращивания экспериментальных образцов от 480 до 520°C повышает упорядоченность расположения квантовых точек на поверхности.

Ключевые слова: метод двумерного флуктуационного анализа с исключенным трендом, метод средней взаимной информации, информационно-корреляционные характеристики, упорядоченность, поверхность, структура InAs/GaAs с квантовыми точками, непрерывное вейвлет-преобразование, корреляционный вектор.

DOI: 10.31857/S1028096021040130

ВВЕДЕНИЕ

Использование массивов самоорганизованных квантовых точек (КТ) в электронных приборах получило широкое распространение. Важной технологической задачей является получение контролируемого монодисперсного массива КТ [1] с однородными размерами и формой. Это обуславливает проведение исследований их латерального упорядочения, как правило, с использованием статистического анализа топографических особенностей КТ [2, 3].

Структуры с КТ на основе InAs/GaAs представляют интерес с точки зрения получения оптического излучения в широком диапазоне длин волн (от 1 до 1.8 мкм). Длина волны света, излучаемого такими структурами, определяется взаимным расположением уровней размерного квантования для электронов и дырок в КТ, которое, в свою очередь, зависит от размеров КТ. Ширина линии излучения в таких структурах связана с однородностью распределения размеров КТ.

Цель данной работы — оценить упорядоченность массива КТ в структуре InAs/GaAs в зависимости от применяемых технологических режимов изготовления.

Оценка упорядоченности массива КТ в структуре InAs/GaAs проводилась с помощью методов средней взаимной информации (СВИ) и двухмерного флуктуационного анализа с исключенным трендом (2D detrended fluctuation analysis, 2D DFA) [4–8]. В работе [9] проводилось подобное исследование на модельных поверхностях.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ИНФОРМАЦИОННО-КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Суть работы метода 2D DFA заключается в следующем.

1. Имеется изображение поверхности, представленное матрицей высот $H(i, j)$, где $i = 1, 2 \dots M$,

и $j = 1, 2 \dots N$. Вычисляется кумулятивная поверхность $Y(i, j)$:

$$Y(i, j) = \sum_{n=1}^i \sum_{m=1}^j H(i, j). \quad (1)$$

2. Кумулятивная поверхность разбивается на $M_s \times N_s$ не пересекающихся квадратных сегментов размером $s \times s$, причем $M_s = M/s$ и $N_s = N/s$. В каждом сегменте формируется поверхность вида $Y_{u, w}(i, j) = Y(l_1 + i, l_2 + j)$, для $1 \leq i, j \leq s$, где $l_1 = (u - 1)s$ и $l_2 = (w - 1)s$, где u, w – номера сегментов.

3. В каждой поверхности $Y_{u, w}(i, j)$ вдоль всех профилей по любой из осей вычисляется полиномиальная функция тренда первого порядка вида:

$$\tilde{Y}_{u, w}(i, j) = ai + b \quad (2)$$

или

$$\tilde{Y}_{u, w}(i, j) = aj + b. \quad (3)$$

4. Вычисляется функция остатка:

$$\epsilon_{u, w}(i, j) = Y_{u, w}(i, j) - \tilde{Y}_{u, w}(i, j). \quad (4)$$

5. Вычисляется локальная среднеквадратическая флуктуационная функция, имея в виду, что $\langle \epsilon_{u, w}(i, j) \rangle = 0$:

$$F(s, u, w) = \sqrt{\frac{1}{s^2} \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^s \epsilon_{u, w}(i, j)^2}. \quad (5)$$

6. Вычисляется полная среднеквадратическая флуктуационная функция путем усреднения всех значений (5):

$$F(s) = \frac{1}{M_s N_s} \sum_{u=1}^{M_s} \sum_{w=1}^{N_s} F(s, u, w). \quad (6)$$

7. Далее изменяется масштаб s в диапазоне $s_{\min} \approx 4$ до $s_{\max} \approx \min(M, N)$ и вычисляется $F(s)$, причем для широких диапазонов значений s справедлива следующая зависимость $F(s) \sim s^\alpha$. Поэтому график $F(s)$ обычно строится в двойном логарифмическом масштабе. Из него можно определить следующие характеристики:

1) скейлинговый показатель α – тангенс угла наклона $F(s)$ до первого перегиба (характеризует тип корреляций в структуре);

2) корреляционный вектор d – пространственный масштаб, на котором наблюдается перегиб функции $F(s)$ (соответствует периоду гармонических составляющих в структуре).

С помощью метода СВИ можно также получить информацию о корреляциях в структуре

Таблица 1. Технологические параметры получения образцов с КТ InAs/GaAs

Параметр		№ образца		
		1	2	3
Температура выращивания КТ, °С		480	480	520
Потоки через регуляторы расхода газов (см ³ /мин)	AsH ₃	225	225	225
	Ga(CH ₃) ₃	450	450	450
	In(CH ₃) ₃	54	72	72

между произвольной парой точек A и B ($\forall A(x_1, y_1), B(x_2, y_2) \in DI(A, B)$):

$$I(A, B) = \iint_Z p_{AB}(z_1, z_2) \log_2 \left[\frac{p_{AB}(z_1, z_2)}{p_A(z_1) p_B(z_2)} \right] dz, \quad (7)$$

где z – случайная величина, которая характеризует высоту профиля поверхности материала в точке с координатами (x, y) ; D – область определения случайной величины z (плоскость образца); Z – область значений случайной величины z (высоты профиля точек поверхности); $p_A(z_1), p_B(z_2)$ – вероятности того, что случайная величина, отвечающая высоте профиля, принимает в точках A и B значение z_1 и z_2 ; $p_{AB}(z_1, z_2)$ – совместная вероятность одновременного принятия заданных значений в двух точках.

Метод СВИ позволяет получить распределение ВИ, рассчитанной для каждой пары точек (высот поверхности). Из распределения ВИ определяют следующие характеристики:

1) СВИ (характеризует степень упорядоченности структуры);

2) МВИ – максимальная взаимная информация (характеризует информационную емкость структуры) [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Экспериментальными образцами являлись структуры с массивом самоорганизованных КТ InAs/GaAs, выращенном без покровного слоя. На подложках GaAs методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭМОС) выращивали буферный слой n -GaAs. После этого выращивали слой InAs, из которого на поверхности формировался массив КТ [11]. Затем структура остывала в потоке арсина. В работе варьировалась температура и содержание In в процессе роста слоя КТ. Технологические параметры получения образцов с КТ представлены в табл. 1.

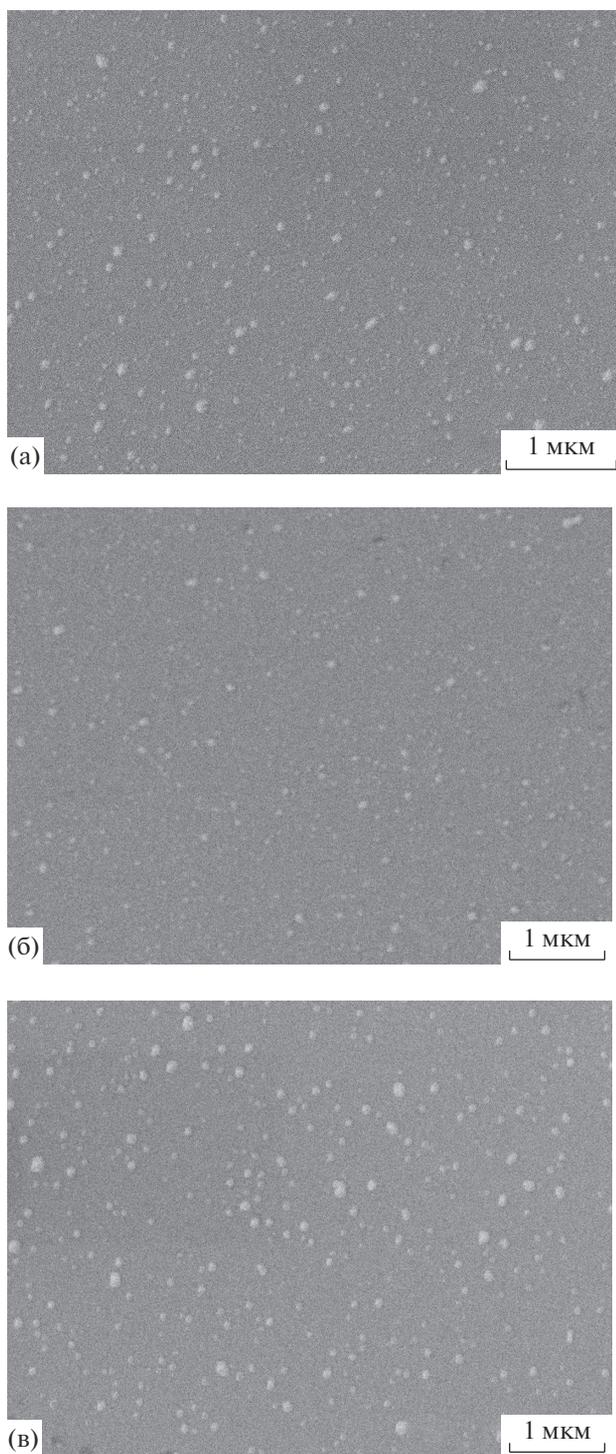


Рис. 1. РЭМ-изображения образцов с КТ InAs/GaAs: а – № 1; б – № 2; в – № 3.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура поверхности образцов с КТ InAs/GaAs была исследована методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), при этом ис-

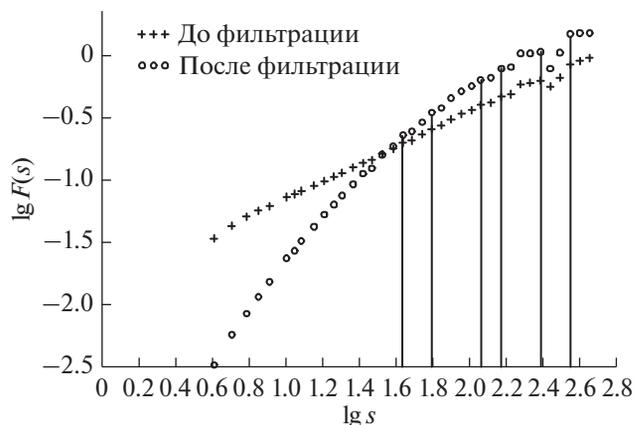


Рис. 2. Зависимость флуктуационной функции от масштаба для образца № 1.

пользовался растровый электронный микроскоп JSM-6610.

Как следует из РЭМ-изображений (рис. 1), на поверхности образцов присутствуют КТ различных размеров, причем определенная упорядоченность в расположении КТ отсутствует. Среди экспериментальных образцов наиболее крупными КТ обладает образец № 3, наиболее мелкими – образец № 2.

Также на РЭМ-изображениях (рис. 1) заметно, что в структуре поверхности присутствует шумовая составляющая. Поскольку рельеф поверхности структур с КТ представляет собой упорядоченные фигуры (полусферы) на плоскости, то анализ РЭМ-изображений методами 2DDFA и СВИ проводился в двух вариациях: сначала анализировался исходный рельеф, а потом подавлялась шумовая составляющая и также анализировался рельеф. Шумовая составляющая изображения поверхности подавлялась путем фильтрации с помощью непрерывного вейвлет-преобразования.

На рис. 2–4 представлены графики зависимости флуктуационной функции F от масштаба s [5, 6], полученные методом 2DDFA. Из графиков следует, что для не отфильтрованных РЭМ-изображений зависимости $F(s)$ практически прямолинейны и на них сложно выделить перегибы, по которым рассчитываются корреляционные вектора. Фильтрация изображений с помощью непрерывного вейвлет-преобразования позволила уменьшить шумовую составляющую в РЭМ-изображениях. В результате получились зависимости $F(s)$, на которых более четко прослеживаются перегибы. По ним рассчитывались корреляционные векторы d , представленные в табл. 2.

Значение корреляционного вектора соответствует периоду гармонических составляющих в структуре. Из полученных результатов видно, что больше всего корреляционных векторов суще-

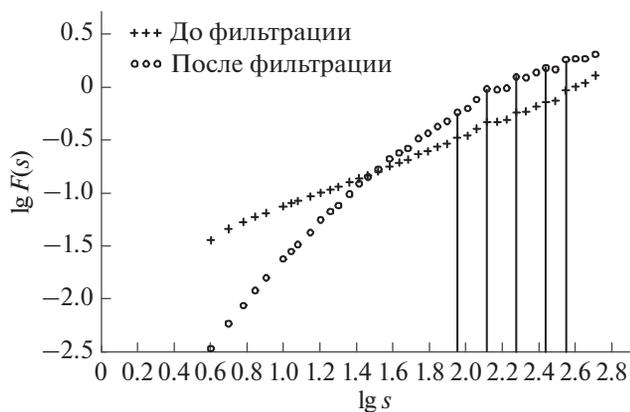


Рис. 3. Зависимость флуктуационной функции от масштаба для образца № 2.

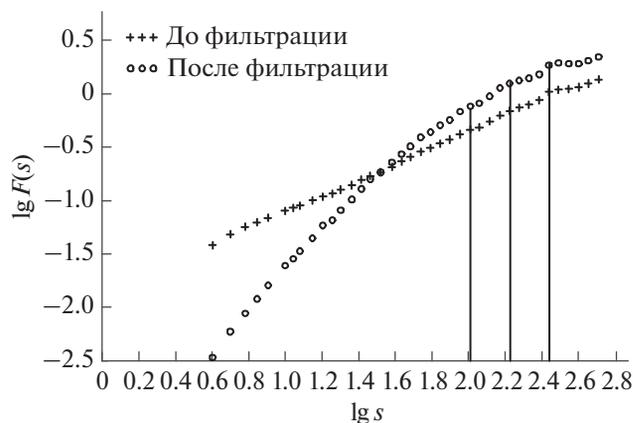


Рис. 4. Зависимость флуктуационной функции от масштаба для образца № 3.

ствует у образца № 1, а также у образца № 2. Образец № 3 имеет меньше корреляционных векторов. Образец № 3 был получен при более высокой температуре по сравнению с другими (табл. 1). По мнению авторов, повышенная температура в процессе роста структур с КТ InAs/GaAs привела к более упорядоченному расположению КТ на поверхности и поэтому присутствуют однотипные корреляционные векторы.

Анализ значений корреляционных векторов для образцов с КТ InAs/GaAs (табл. 2) показывает, что с учетом погрешности многие корреляционные векторы для разных образцов совпадают, например, 180 ± 30 нм (образец № 1), 200 ± 30 нм (образец № 2), 170 ± 30 нм (образец № 3). У образца № 3 самое маленькое значение корреляционного вектора составляет 170 ± 30 нм. Возможно, это связано с тем, что для образца № 3 наблюдались самые крупные КТ на поверхности. При этом они находятся друг от друга на большем расстоянии, чем более мелкие КТ. Поэтому возможно преобладание корреляционных свойств КТ большего размера.

Из графиков зависимости $F(s)$ также были определены скейлинговые показатели a (табл. 2). Расчет a производился путем вычисления танген-

са угла наклона зависимости $F(s)$ до первого перегиба. После перегиба показатель a не рассчитывался, поскольку на следующих участках это мало информативно и достаточно сложно в связи с малым количеством точек.

Скейлинговый показатель характеризует тип корреляций в структуре. Для всех РЭМ-изображений до фильтрации наблюдалось примерно одинаковое значение a (0.67; 0.69; 0.74 для образцов № 1, № 2, № 3 соответственно). После фильтрации РЭМ-изображений значение a возросло, что подтверждает повышение упорядоченности путем уменьшения шумовой составляющей. Однако значение a также осталось примерно одинаковым для всех отфильтрованных РЭМ-изображений (1.54; 1.60; 1.61 для образцов № 1, № 2, № 3 соответственно). Значение a в диапазоне от 0.5 до 2 соответствует длительным и нестепенным корреляциям [12, 13].

В табл. 3 представлены результаты расчета информационных характеристик методом СВИ. Значение СВИ позволяет охарактеризовать степень упорядоченности структуры. Также произведен расчет максимальной взаимной информации (МВИ), которая характеризует информационную емкость структуры.

Таблица 2. Результаты исследования РЭМ-изображений образцов с КТ InAs/GaAs методом 2DDFA

№ образца	a		d , нм (± 30 нм)
	до фильтрации	после фильтрации	
1	0.67	1.54	70, 100, 180, 250, 400, 580
2	0.69	1.60	140, 200, 300, 460, 580
3	0.74	1.61	170, 280, 460

Таблица 3. Результаты исследования РЭМ-изображений образцов с КТ InAs/GaAs методом СВИ

№ образца	МВИ		СВИ	
	до фильтрации	после фильтрации	до фильтрации	после фильтрации
1	0.311	0.474	0.0007	0.0041
2	0.338	0.475	0.0007	0.0062
3	0.347	0.506	0.0008	0.0064

Как видно из табл. 3, значения СВИ для всех РЭМ-изображений до фильтрации практически одинаковы и попадают в категорию структур с низкой упорядоченностью [12]. После фильтрации РЭМ-изображений значения СВИ увеличились, что говорит о повышении степени упорядоченности, однако по-прежнему остались в категории структур с низкой упорядоченностью (СВИ < 0.02 [12]).

Значения МВИ для РЭМ-изображений до фильтрации немного отличаются друг от друга. Наибольшее значение МВИ для неотфильтрованных РЭМ-изображений у образца № 3 (0.347). Значения МВИ для неотфильтрованных РЭМ-изображений попадают в категорию структур с низкой информационной емкостью и энтропией [12]. После фильтрации РЭМ-изображений значения МВИ также увеличились, что говорит о повышении информационной емкости и энтропии. При этом образец № 3 после фильтрации попал в категорию структур со средней информационной емкостью и энтропией (0.5 < МВИ < 0.7 [12]). Более высокие значения СВИ и МВИ у образца № 3 по сравнению с другими образцами можно связать с более упорядоченным расположением КТ на поверхности, а также с большим размером КТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ изображений поверхности структур с КТ InAs/GaAs методами 2DDFA и СВИ. Рассчитаны значения корреляционных векторов, скейлинговых показателей, СВИ и МВИ для исходных изображений и изображений, отфильтрованных непрерывным вейвлет-преобразованием. Фильтрация позволила выявить корреляционные векторы в структурах с КТ InAs/GaAs, которые невозможно было выявить для исходных изображений. Величины корреляционных векторов соответствуют расстояниям, на которых расположены КТ одних размеров.

Оценено влияние технологических режимов изготовления структур с КТ InAs/GaAs на упорядоченность массива КТ. Выявлено, что повышение температуры выращивания КТ от 480 до 520°C повышает упорядоченность расположения КТ на поверхности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования (РЦЗМ кп) при Рязанском государственном радиотехническом университете.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Self-Assembled Quantum Dots / Ed. by Wang Z.M., N.Y.: Springer, 2008. V. 1. 463 p. Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology. ISBN 978-0-387-74190-1.
2. Стрельчук В.В., Литвин П.М., Коломыс А.Ф. и др. // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. Вып. 1. С. 74.
3. Севрюк В.А., Брунков П.Н., Шальнев И.В. и др. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. Вып. 7. С. 921.
4. Alpatov A.V., Vikhrov S.P., Rybina N.V. // Semiconductors. 2015. V. 49. № 4. P. 456. <https://doi.org/10.1134/S106378261504003X>
5. Alpatov A.V., Vikhrov S.P., Vishnyakov N.V. et al. // Semiconductors. 2016. V. 50. № 1. P. 22. <https://doi.org/10.1134/S1063782616010048>
6. Алпатов А.В., Вихров С.П., Гришанкина Н.В., Мурсалов С.М. // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2012. № 4. Часть 2. С. 12.
7. Alpatov A.V., Vikhrov S.P., Grishankina N.V. // Semiconductors. 2013. V. 47. № 3. P. 365. <https://doi.org/10.1134/S1063782613030020>
8. Alpatov A.V., Vikhrov S.P., Kazanskii A.G. et al. // Semiconductors. 2016. V. 50. № 5. P. 590. <https://doi.org/10.1134/S1063782616050031>
9. Луняков А.Е., Рыбина Н.В., Рыбин Н.Б. // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2016. № 4. С. 153.
10. Вихров С.П., Рыбина Н.В., Бодягин Н.В. и др. // Сборник трудов Международной конференции "Аморфные и микрокристаллические полупроводники". 2018. С. 191.
11. Здоровейцев А.В., Демина П.Б., Звонков Б.Н. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 2. С. 15.
12. Вихров С.П., Рыбина Н.В., Бодягин Н.В. и др. Самоорганизующиеся структуры в электронике. Рязань: ИП Жуков В.Ю., 2017. 168 с.
13. Рыбина Н.В., Вихров С.П., Рыбин Н.Б. // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2017. № 61. С. 143.

Investigation of Features of InAs/GaAs Structures with Quantum Dots by Information-Correlation Characteristics

N. V. Rybina^{1,*}, A. V. Zdorodeyshev¹, N. B. Rybin^{1,**}

¹Ryazan State Radio Engineering University (RSREU), Ryazan, 390005 Russia

²Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

*e-mail: pgnv@mail.ru

**e-mail: nikolay.rybin@yandex.ru

The paper presents a technique for calculating information-correlation characteristics based on the methods of average mutual information and two-dimensional detrended fluctuation analysis. Experimental samples were structures with an array of self-organized InAs/GaAs quantum dots grown without a cover layer by gas-phase epitaxy from metalorganic compounds. The microstructure of the samples' surface was studied by scanning electron microscopy. Information-correlation characteristics of InAs/GaAs structures with quantum dots were obtained using two-dimensional detrended fluctuation analysis and average mutual information. The order of the array of quantum dots in the InAs/GaAs structure is estimated depending on the applied technological modes of production. It was found that increasing the growing temperature of experimental samples from 480 to 520°C increases the ordering of the location of quantum dots on the surface.

Keywords: two-dimensional detrended fluctuation analysis, average mutual information method, information-correlation characteristics, ordering, surface, InAs/GaAs structure with quantum dots, continuous wavelet transform, correlation vector.

УДК 538.9:517.957:519.633:621.382

МОДЕЛЬ РОСТА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА

© 2021 г. И. В. Воротынцева^а, А. Э. Рассадина^{б, *}, Л. А. Фомин^{б, с, **}, И. В. Маликов^с

^аНижегородский государственный технический университет,
Нижний Новгород, 603950 Россия

^бНижегородское математическое общество, Нижний Новгород, 603950 Россия

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

*e-mail: brat_ras@list.ru

**e-mail: fomin@iptm.ru

Поступила в редакцию 10.06.2020 г.

После доработки 17.08.2020 г.

Принята к публикации 22.08.2020 г.

Проведено сравнение экспериментально изученной морфологии поверхности пленок сплава Гейслера Fe₂CoAl с теорией формирования фрактальной поверхности пленок. В основу этой теории положена задача Коши для упрощенного уравнения Кардара–Паризи–Жанга. Показано, что для начального фрактального профиля пленки ее можно сразу решить, применяя принцип Олейник–Лакса (слабое решение задачи). В рамках метода простого перебора предложена численная реализация принципа Олейник–Лакса. Введен векторный критерий качества роста поверхности исследуемой пленки. В качестве компонентов этого критерия апробированы следующие функционалы: норма спектральной плотности автокорреляционной функции поверхности пленки в гильбертовом пространстве, информация по Шеннону и фрактальная размерность поверхности пленки. Все эти функционалы вычисляются по профилю поверхности пленки в каждый момент времени. Описана методика получения образцов сплава Гейслера Fe₂CoAl.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, наноинженерия, метод характеристик, гессиан, сеточная функция, формула прямоугольных параллелепипедов, банахово пространство, формула Планшереля.

DOI: 10.31857/S1028096021040166

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие во всем мире различные варианты сплавов Гейслера подвергаются интенсивным исследованиям. Значительный интерес к этим тройным соединениям переходных металлов с элементами III–V групп обусловлен перспективностью их применения в спинтронике. В зонной структуре некоторых из этих соединений уровень ферми находится в запрещенной зоне для электронов со спинами вверх (или вниз), в то время как для электронов с противоположными спинами это не так. Таким образом, ток переносят исключительно электроны с одним направлением спинов. Благодаря этому в спиновых вентилях на основе сплавов Гейслера было достигнуто гигантское магнитосопротивление: 40% при комнатной температуре и 200% при 10 К [1]. Однако помимо зонной структуры важную роль в увеличении магнитосопротивления играет морфология границы раздела. Следовательно, для понимания механизма максимизации магнитосопротивления необходим анализ моделей про-

странственно-временной эволюции поверхности пленок при их росте.

К настоящему времени предпринято довольно много попыток описания формирования неоднородного рельефа на поверхности твердого тела в разных физических ситуациях с помощью дифференциальных уравнений в частных производных следующего вида [2–4]:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = F\left(\frac{\partial H}{\partial x_1}, \frac{\partial H}{\partial x_2}, \frac{\partial^2 H}{\partial x_1^2}, \frac{\partial^2 H}{\partial x_1 \partial x_2}, \frac{\partial^2 H}{\partial x_2^2}, \dots\right), \quad (1)$$

где функция $H(\mathbf{x}, t)$ — высота поверхности кристалла в точке $\mathbf{x} = (x_1, x_2)$ в каждый момент времени t , а нелинейная функция $F(\dots)$ определяется физическими механизмами процессов роста или эрозии рассматриваемой поверхности. Порядок пространственных производных, являющихся аргументами функции $F(\dots)$ в правой части уравнения (1), может быть весьма высок. Например, в модели Брэдли–Харпера для эволюции неоднородностей рельефа кристалла при бомбар-

дировке его ионами [3] учитывают производные до четвертого порядка включительно.

Как правило [2–4], для уравнения (1) ставится задача Коши, начальное условие

$$H(\mathbf{x}, 0) = H_0(\mathbf{x}), \quad \mathbf{x} \in \Omega_0 \subset R^2 \quad (2)$$

задает начальный профиль исследуемой поверхности над областью Ω_0 плоскости R^2 , перпендикулярно к которой происходит временная эволюция этой поверхности.

В настоящей работе эта процедура применена к описанию роста поверхности пленок сплава Гейслера Fe_2CoAl . Приведена методика экспериментов, в результате которых получены образцы сплавов Гейслера. Предложена математическая модель роста этих образцов. Описаны результаты численных расчетов временной эволюции толщины пленки сплава Гейслера и ряда функционалов, связанных с этой физической величиной.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эпитаксиальные пленки сплава Гейслера Fe_2CoAl выращивали методом импульсного лазерного испарения в сверхвысоком вакууме на R -плоскости сапфира (Al_2O_3) с подслоем вольфрама (W) толщиной 10 нм с ориентацией (001) и без подслоя при температурах подложки 20–550°C. Скорость роста пленок c составляла 4 нм/мин, для получения средней толщины пленки 80 нм было выбрано время роста τ 20 мин. Технология выращивания пленок сплава Гейслера была аналогична той, которую с успехом применяли для эпитаксиального выращивания пленок никеля и железа на сапфире [5, 6]. Для исследования их морфологии использовали атомно-силовую микроскоп P47 solver НТ-МДТ, с помощью которого определяли начальный рельеф $H_0(\mathbf{x})$ поверхности подложки (2) и пленки $\tilde{H}(\mathbf{x}, \tau)$ после окончания ее роста в момент времени τ . Исследовали участки поверхности размерами 0.5×0.5 мкм с разрешением 512×512 точек. Измерения проводили в полуконтактном режиме с использованием кантилеверов Tipsnano с резонансной частотой около 180 кГц.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РОСТА ПЛЕНОК

Гипотезу о виде правой части уравнения (1), описывающего рост поверхности пленок сплава Гейслера Fe_2CoAl , сформулируем, отталкиваясь от феноменологической модели Кардара–Паризи–Жанга (КПЖ) [4]:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = c\sqrt{1 + (\nabla H)^2} + v\nabla^2 H, \quad (3)$$

где ∇ – двумерный градиент.

Это уравнение описывает два конкурирующих процесса: рост поверхности строго по локальной

нормали $\mathbf{n}(\mathbf{x}, t) = \left(\frac{-\nabla H}{\sqrt{1 + (\nabla H)^2}}, \frac{1}{\sqrt{1 + (\nabla H)^2}} \right)$ к ней

со скоростью c и поверхностную диффузию осаждающегося на этой поверхности вещества с коэффициентом поверхностной диффузии v .

Однако уравнение (3) нелинейно и потому чрезвычайно сложно для исследования. Упростим его, рассмотрев малоугловое приближение: $|\nabla H| \ll 1$. Тогда после разложения, входящего в правую часть этого уравнения квадратного корня в ряд Тейлора получим:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = c + \frac{c}{2}(\nabla H)^2 + v\nabla^2 H. \quad (4)$$

Для уравнения (4) известны точные решения [7], однако будем считать, что характерная высота поверхности H удовлетворяет неравенству $H \gg v/c$. В этом случае второй член в правой части уравнения (4) доминирует над третьим членом. Это означает, что поверхностной диффузией можно пренебречь.

Таким образом, будем предполагать, что рост поверхности пленок сплава Гейслера Fe_2CoAl описывается следующей упрощенной моделью КПЖ:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = c + \frac{c}{2}(\nabla H)^2. \quad (5)$$

Решение $H(\mathbf{x}, t)$ уравнения (5) с начальным условием (2) в момент времени t с помощью метода характеристик [8] записывается неявно:

$$\mathbf{x} = \mathbf{y} - ct\nabla H_0(\mathbf{y}), \quad \mathbf{y} \in \Omega_0, \quad (6)$$

$$H = H(\mathbf{y}, t), \quad (7)$$

где

$$H(\mathbf{y}, t) = ct + H_0(\mathbf{y}) - \frac{ct}{2}(\nabla H_0(\mathbf{y}))^2, \quad (8)$$

первый член в формуле (8) выражает однородный рост высоты пленки.

Однако представление решения уравнения КПЖ (5) в виде выражений (6)–(8) справедливо только до некоторого момента времени t_* – до наступления так называемой градиентной катастрофы [8]. После же градиентной катастрофы решение уравнения (5) строится с помощью принципа абсолютного максимума Олейник–Лакса [8].

Для того чтобы определить величину t_* , нужно обратиться к геометрическому смыслу переменных \mathbf{x} и \mathbf{y} , входящих в формулы (6)–(8). Вектор $\mathbf{y} \in \Omega_0$ является вектором лагранжевых координат, которые по формуле (6) преобразуются в эйлеровы координаты \mathbf{x} . Для получения высоты

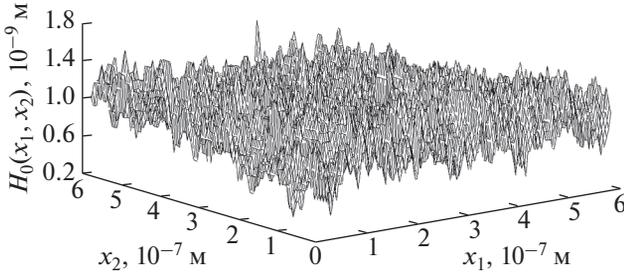


Рис. 1. Профиль подложки из сапфира, измеренный с помощью АСМ.

пленки $H(\mathbf{x}, t)$ необходимо обратить (6), т.е. получить зависимость лагранжевых координат от эйлеровых $\mathbf{y} = \mathbf{y}(\mathbf{x}, t)$ в момент времени t и подставить эту зависимость в формулу (7).

Взаимная однозначность отображения (6) определяется его якобианом:

$$J(\mathbf{y}, t) = \det \begin{bmatrix} \frac{\partial x_1(\mathbf{y}, t)}{\partial y_1} & \frac{\partial x_1(\mathbf{y}, t)}{\partial y_2} \\ \frac{\partial x_2(\mathbf{y}, t)}{\partial y_1} & \frac{\partial x_2(\mathbf{y}, t)}{\partial y_2} \end{bmatrix}. \quad (9)$$

Вычисление величины (9) с помощью формулы (6) дает:

$$J(\mathbf{y}, t) = 1 - c y t \nabla^2 H_0(\mathbf{y}) + c^2 y t^2 y H e(\mathbf{y}), \quad (10)$$

где определитель матрицы Гессе начального профиля (2):

$$H e(\mathbf{y}) = \det \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 H_0(\mathbf{y})}{\partial y_1^2} & \frac{\partial^2 H_0(\mathbf{y})}{\partial y_1 \partial y_2} \\ \frac{\partial^2 H_0(\mathbf{y})}{\partial y_2 \partial y_1} & \frac{\partial^2 H_0(\mathbf{y})}{\partial y_2^2} \end{bmatrix}. \quad (11)$$

Время t_* , когда отображение (6) теряет свою взаимную однозначность, и место \mathbf{y}_* , где это происходит, т.е. пространственно-временное положение градиентной катастрофы, находятся из системы уравнений:

$$J(\mathbf{y}_*, t_*) = 0, \quad \nabla J(\mathbf{y}_*, t_*) = 0. \quad (12)$$

На рис. 1 приведен типичный результат измерения начального рельефа поверхности исследуемых образцов с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ). Из этого рисунка видно, что функция $H_0(\mathbf{x})$ является существенно негладкой и, вообще говоря, фрактальной во всей области своего определения. Очевидно также, что любые попытки какой-либо аппроксимации [9] этих экспериментальных данных с гладкостью не меньше третьего порядка для того чтобы задать функцию (10), входящую в уравнения (12), обречены на неудачу. К счастью, вычислительный

эксперимент, проведенный в [10] для одномерного варианта уравнения (5), т.е. для поверхностей с цилиндрической образующей, показал, что для начального профиля со сколько-нибудь заметной фрактальностью градиентная катастрофа наступает практически мгновенно. Это означает, что можно сразу применять принцип абсолютного максимума Олейник–Лакса, дающий слабое решение задачи Коши для уравнения (5).

Напомним, следуя [8], основные положения этого принципа. Выделим из функции $H(\mathbf{x}, t)$ однородный рост высоты пленки:

$$H(\mathbf{x}, t) = ct + h(\mathbf{x}, t), \quad (13)$$

где $h(\mathbf{x}, t)$ – приведенная высота поверхности, и рассмотрим следующую функцию пяти переменных:

$$G(\mathbf{y}; \mathbf{x}, t) = H_0(\mathbf{y}) - \frac{(\mathbf{y} - \mathbf{x})^2}{2ct}, \quad (14)$$

экстремум которой определяется условием $\nabla_{\mathbf{y}} G(\mathbf{y}; \mathbf{x}, t) = \nabla H_0(\mathbf{y}) - \frac{\mathbf{y} - \mathbf{x}}{ct} = 0$ и совпадает с формулой (6), определяющей отображение лагранжевых координат в эйлеровы.

Пусть $\mathbf{y}_w(\mathbf{x}, t)$ – точка абсолютного максимума функции (14) при фиксированных \mathbf{x} и t , которая найдена каким-либо методом:

$$\mathbf{y}_w(\mathbf{x}, t) = \arg \max_{\mathbf{y} \in \Omega_0} G(\mathbf{y}; \mathbf{x}, t). \quad (15)$$

Тогда согласно принципу Олейник–Лакса приведенная высота поверхности равна:

$$h(\mathbf{x}, t) = H_0(\mathbf{y}_w(\mathbf{x}, t)) - \frac{(\mathbf{y}_w(\mathbf{x}, t) - \mathbf{x})^2}{2ct} \equiv G(\mathbf{y}_w(\mathbf{x}, t); \mathbf{x}, t). \quad (16)$$

ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ В РАМКАХ ПРЕДЛОЖЕННОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Для соответствия с методикой проведенного эксперимента в качестве области Ω_0 целесообразно выбрать квадрат $\Omega_0 = (0, L) \times (0, L)$ со стороной $L = 0.5$ мкм. Поскольку данные АСМ о высоте поверхности образцов представляют собой квадратную матрицу большого размера, естественно в области Ω_0 ввести квадратную сетку $\omega_\Delta = \{(l\Delta, m\Delta); l, m = \overline{1, N}\}$ с $N = 512$ и шагом $\Delta = L/N \approx 1$ нм. Результаты измерений начального профиля $H_0(\mathbf{x})$ в момент времени $t = 0$ и приведенной высоты образца $h(\mathbf{x}, t)$ в моменты времени $t = t_k$ становятся сеточными функциями на ω_Δ : $h_{lm}^0 = H_0(l\Delta, m\Delta)$ и $h_{lm}^k = h(l\Delta, m\Delta, t_k)$ соответственно.

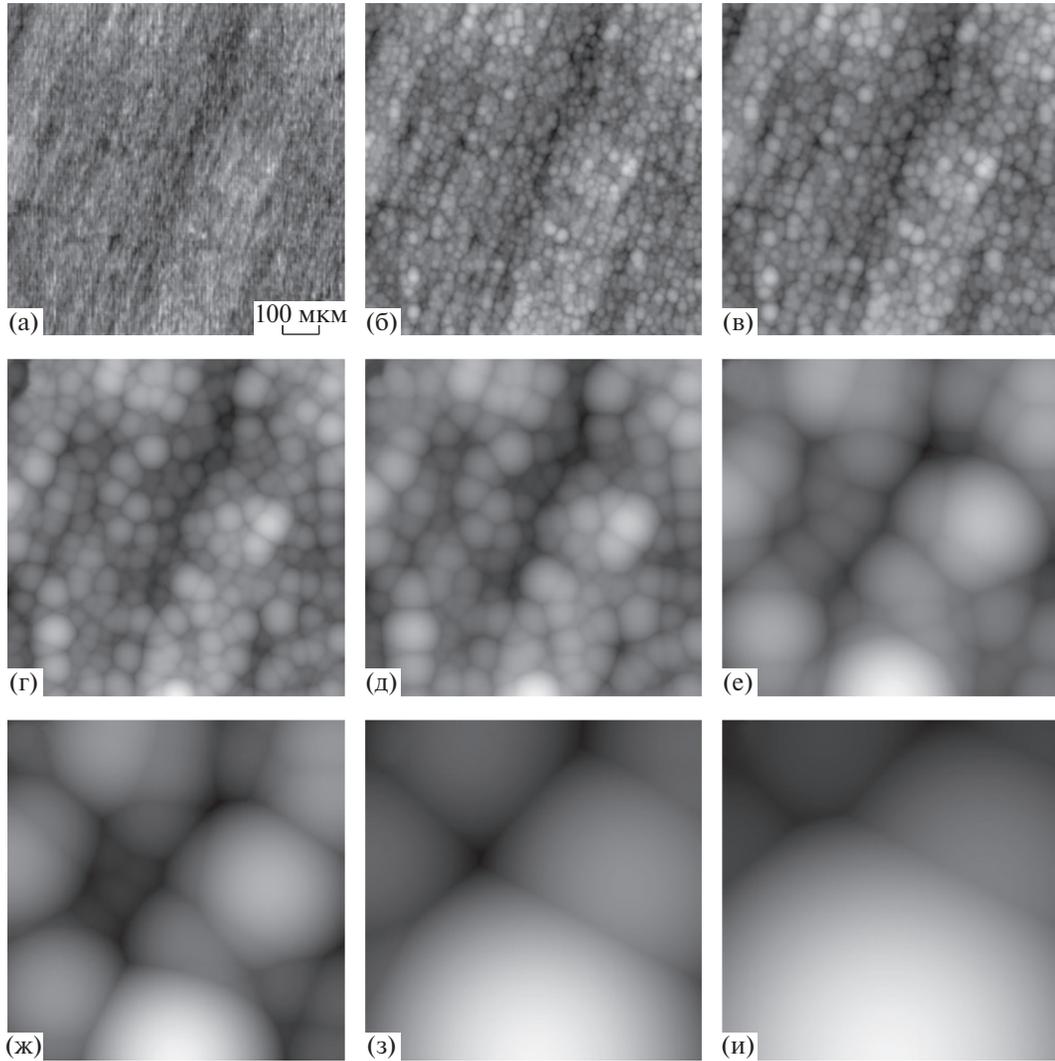


Рис. 2. Результат моделирования поверхности растущей пленки согласно теории КПЖ при нормированном времени роста t/t_0 : 1×10^{-6} (а); 5×10^{-5} (б); 1×10^{-4} (в); 5×10^{-4} (г); 1×10^{-3} (д); 5×10^{-3} (е); 1×10^{-2} (ж); 5×10^{-2} (з); 1×10^{-1} (и).

Максимум (15) функции (14) принципа Олейник–Лакса отыскивали методом простого перебора, а именно для фиксированного вектора $\mathbf{x} \in \omega_\Delta$ при $t = t_k$ вычисляли значения функции (14), когда вектор \mathbf{y} пробегал всю сетку ω_Δ . Затем по найденным индексам (l, m) , соответствующим максимальной величине этой функции, определялся вектор \mathbf{y}_{lm}^k , т.е. отображение эйлеровых координат в лагранжевы в момент времени t_k на сетке ω_Δ , и затем по нему рассчитывали по формуле (16) приведенную высоту поверхности $h(\mathbf{x}, t)$. Результаты этих расчетов приведены на рис. 2.

Знание сеточной функции h_{lm}^k позволяет исследовать временную эволюцию таких важных ха-

рактеристик приведенной высоты $h(\mathbf{x}, t)$ поверхности образца, как автокорреляционная функция

$$K(\mathbf{x}, t) = \langle h(\boldsymbol{\xi}, t)h(\boldsymbol{\xi} + \mathbf{x}, t) \rangle \quad (17)$$

и ее спектральная плотность

$$S(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{\Omega_0} K(\mathbf{x}, t) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}) d^2x. \quad (18)$$

Особенно интересна следующая интегральная характеристика функции (18):

$$\|S\|_2(t) = \left[\int_{R^2} |S(\mathbf{q}, t)|^2 d^2q \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (19)$$

т.е. ее норма в гильбертовом пространстве $L^2(R^2)$.

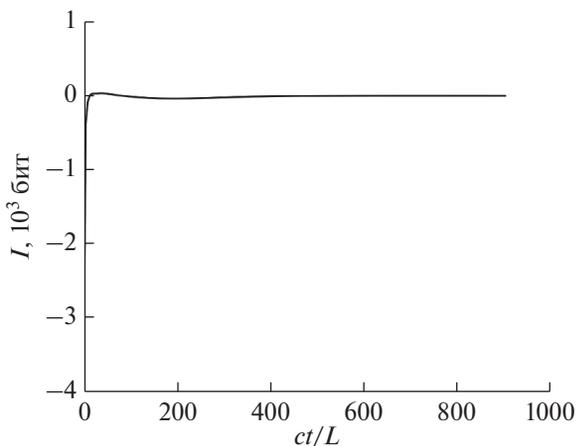


Рис. 3. Зависимость количества информации смоделированной поверхности растущей пленки согласно теории КПЖ от нормированного на размер скана времени роста.

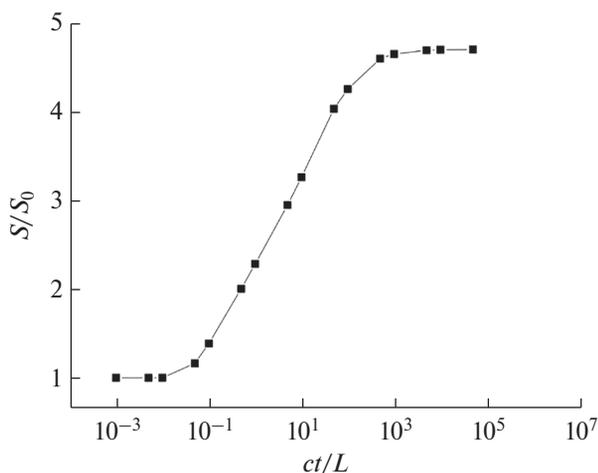


Рис. 4. Зависимость нормы спектральной плотности, отнесенной к ее значению при $t = 0$, смоделированной поверхности растущей пленки согласно теории КПЖ от нормированного на размер скана времени роста.

Для того чтобы избежать вычисления двумерного преобразования Фурье в (18) и последующего интегрирования по всей плоскости, величину (19) удобно переписать с помощью формулы Планшелля следующим образом:

$$\|S\|_2(t) = \left[\int_{\Omega_0} K^2(\mathbf{x}, t) d^2x \right]^{1/2}. \quad (20)$$

Для приведенной высоты поверхности $h(\mathbf{x}, t)$ можно рассмотреть еще один функционал – информацию по Шеннону:

$$I[h(\mathbf{x}, t)] = -\frac{1}{\sigma_0^2} \int_{\Omega_0} \frac{|h(\mathbf{x}, t)|}{\sigma_0} \log_2 \frac{|h(\mathbf{x}, t)|}{\sigma_0} d^2x, \quad (21)$$

где $\sigma_0 = \sqrt{\langle H_0^2(\mathbf{x}) \rangle} \equiv K(0, 0)$.

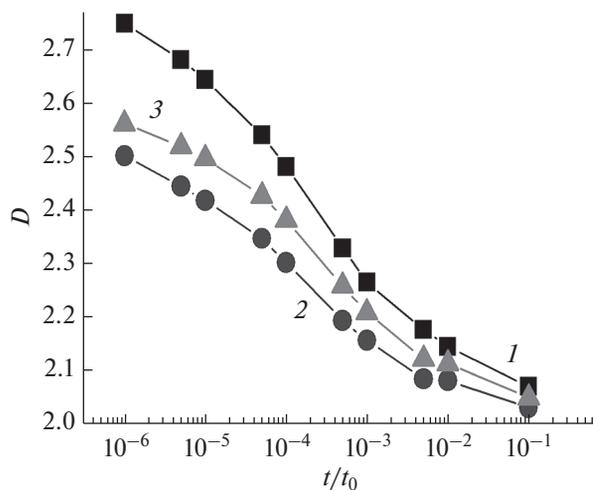


Рис. 5. Зависимость фрактальной размерности смоделированного согласно теории КПЖ рельефа поверхности пленок, растущих на подложке сапфира, от нормированного времени роста. Фрактальную размерность рассчитывали методами декомпозиции (1), подсчета числа кубов (2) и триангуляции (3).

По известной сеточной функции h_{lm}^k функционалы (20) и (21) можно оценить следующим образом:

$$I_k \approx -\frac{\Delta^2}{\sigma_0^2} \sum_{l=1}^N \sum_{m=1}^N \frac{|h_{lm}^k|}{\sigma_0} \log_2 \frac{|h_{lm}^k|}{\sigma_0} \quad (22)$$

и

$$\|S\|_2(t_k) \approx \Delta \left[\sum_{l=1}^N \sum_{m=1}^N (K_{lm}^k)^2 \right]^{1/2}, \quad (23)$$

где K_{lm}^k – значения функции (17) на сетке ω_Δ . Результаты вычислений по формулам (22) и (23) представлены на рис. 3 и 4 соответственно.

Приведенная высота поверхности $h(\mathbf{x}, t)$ в каждый момент времени также может быть охарактеризована своей фрактальной размерностью. На рис. 5 показана зависимость фрактальной размерности смоделированного согласно теории КПЖ рельефа поверхности пленок, растущих на подложке сапфира, от нормированного времени роста. Эту величину оценивали с помощью методик [11] подсчета кубов, триангуляции, декомпозиции.

На рис. 6 показаны зависимости фрактальной размерности пленок сплава Гейслера от температуры роста, вычисленные по АСМ-изображениям с помощью разных методик [11]: подсчета кубов, триангуляции, декомпозиции, а также расчета спектральной плотности флуктуаций. Для пленок, выращенных с подслоем W, фрактальная

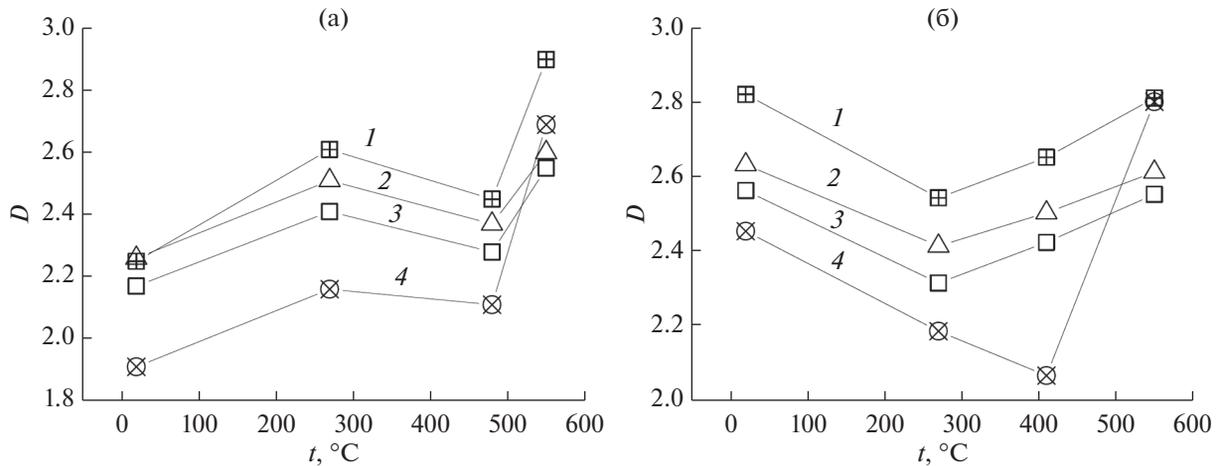


Рис. 6. Зависимость фрактальной размерности от температуры роста пленок сплава Гейслера, выращенных с подслоем W (а) и без подслоя (б), вычисленная по АСМ-изображениям с помощью разных методов: декомпозиции (1); триангуляции (2); подсчета кубов (3); расчета спектральной плотности флуктуаций (4).

размерность повышается с увеличением температуры роста, однако имеется локальный минимум при 480°C. Фрактальная размерность пленок, выращенных без подслоя, минимальна при 270°C, однако метод спектральной плотности показывает минимум при большей температуре. Возможно, это связано с ошибками, вносимыми прибором при сканировании поверхности. Таким образом, оптимальная по фрактальной размерности температура роста пленок без подслоя составляет 270°C, а с подслоем W 480°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение АСМ-изображений выращенных пленок сплавов Гейслера с упрощенной моделью роста поверхности КПЖ (5) показало качественное согласие. Безусловно, на сигнал АСМ и, соответственно, на его расшифровку помимо топографии поверхности влияет еще много факторов, а именно жесткость и амплитудно-частотные характеристики системы кантилевер—поверхность, адгезионные свойства поверхности, зависящие от ее кривизны, внутренние напряжения и дефекты структуры. В рамках представленного анализа влияние этих факторов считается пренебрежимо малым, однако в перспективе планируется оценка масштаба вклада в сигнал АСМ всех этих факторов.

Значение обработки методов оценки спектрального (20) и информационного (21) функционалов, связанных с высотой растущей поверхности, состоит в следующем. Особенностью моделей вида (1), к которым принадлежит и рассмотрен-

ная выше модель КПЖ (5), является возможность введения в них управления u :

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \tilde{F} \left(\frac{\partial H}{\partial x_1}, \frac{\partial H}{\partial x_2}, \frac{\partial^2 H}{\partial x_1^2}, \frac{\partial^2 H}{\partial x_1 \partial x_2}, \frac{\partial^2 H}{\partial x_2^2}, \dots; u \right), \quad (24)$$

где $u(\mathbf{x}, t) \in R^m$ — вектор-функция, определенная на цилиндре $\Omega_0 \times [0, \tau]$. Каждую из m компонент вектор-функции $u(\mathbf{x}, t)$ можно трактовать как распределение тензора упругих напряжений на поверхности, напряженность электрического или магнитного поля на поверхности, температуру поверхности и так далее. Очевидно, что в отсутствие управления функция \tilde{F} должна переходить в функцию F : $\tilde{F}|_{u=0} = F$.

Для уравнения (24) целесообразно выбрать пространство состояний — функциональное пространство, для того чтобы рассматривать в нем это уравнение как бесконечномерную динамическую систему. Наиболее удобным выбором является банахово пространство $L^p(\Omega_0)$ с нормой:

$$\|H\|_p = \left[\int_{\Omega_0} |H(\mathbf{x}, t)|^p d^2x \right]^{\frac{1}{p}}, \quad 1 \leq p < \infty. \quad (25)$$

Управление $u(\mathbf{x}, t)$ можно считать элементом банахова пространства $L_m^p(\Omega_0)$ с нормой:

$$\|u\|_p = \left[\sum_{k=1}^m \int_{\Omega_0} |u_k(\mathbf{x}, t)|^p d^2x \right]^{\frac{1}{p}}, \quad 1 \leq p < \infty. \quad (26)$$

Рассмотрим функционал вида:

$$\Phi[H, u] = \int_0^\tau \int_{\Omega_0} \varphi \left(\frac{\partial H}{\partial x_1}, \frac{\partial H}{\partial x_2}, \dots; u \right) d^2 x dt. \quad (27)$$

В этом случае возможна постановка задачи оптимального управления распределенной системой [12]: найти функции $H \in L^p(\Omega_0)$ и $u \in L_m^p(\Omega_0)$ такие, что на отрезке времени $t \in [0, \tau]$ эти функции удовлетворяют уравнению (24) и минимизируют функционал (27). Это означает, что при придании функционалу (27) ясного физического смысла открывается возможность для осуществления нанотехнологии, т.е. выращивания наноструктур с заданными свойствами. В частности, в [13] был предложен следующий функционал:

$$\int_{\Omega_0} [H(\mathbf{x}, \tau) - H_*(\mathbf{x})]^2 d^2 x \rightarrow \min, \quad (28)$$

имеющий смысл наилучшего приближения (в норме пространства $L^2(\Omega_0)$) с помощью управления $u(\mathbf{x}, t)$ фиксированного профиля $H_*(\mathbf{x})$ высотой поверхности образца $H(\mathbf{x}, \tau)$ к моменту времени τ .

Однако для практической реализации нанотехнологии в каждом конкретном случае в первую очередь необходимо верифицировать уравнение (1), т.е. убедиться, что для каждого конкретного материала формирование неоднородного рельефа поверхности кристалла идет согласно этому уравнению с соответствующей данному материалу и физическому процессу функцией $F(\dots)$. Для формализации процедуры верификации рассмотрим вектор-функцию:

$$\mathbf{Q}(t) = (\|S\|_2(t)/\|S\|_2(0), I(t), D(t))^T, \quad t \in [0, \tau], \quad (29)$$

в которую входят функционалы (20) и (21), а также фрактальная размерность поверхности, определенные по решению $H(\mathbf{x}, t)$ задачи Коши (1), (2) с выбранным априори видом функции $F(\dots)$. И пусть $\tilde{\mathbf{Q}}(t)$ – вектор той же структуры, компоненты которого оцениваются по данным АСМ-измерений.

Введем в пространстве вектор-функций (29) норму

$$\|\mathbf{Q}\|_p = \left[\int_0^\tau \left(\sum_{j=1}^3 |Q_j(t) - \tilde{Q}_j(t)|^p \right) dt \right]^{1/p}, \quad 1 \leq p < \infty \quad (30)$$

и зафиксируем порог $\varepsilon > 0$. Тогда, если для критических $\mathbf{Q}(t)$ и $\tilde{\mathbf{Q}}(t)$, начинающихся в одной точке, $\|\mathbf{Q} - \tilde{\mathbf{Q}}\|_p < \varepsilon$, то выбор функции $F(\dots)$ считается соответствующим эксперименту. В противном случае функцию $F(\dots)$ надо изменить – дополнить новыми членами, модифицировать уже име-

ющиеся в ней выражения и так далее. Поскольку норма (30) определяется по разности векторов вида (29), критерий качества $\|\mathbf{Q} - \tilde{\mathbf{Q}}\|_p < \varepsilon$ был назван векторным критерием качества.

Подчеркнем, что включение в векторный критерий качества функционала, характеризующего фрактальность поверхности, обусловлено обработкой результатов эксперимента. Ранее это обстоятельство привело к рассмотрению в [5] процессов рассеяния электронов на фрактальных поверхностях эпитаксиальных металлических пленок и ферромагнитных наноструктур. Более того, в [14] на основе изучения АСМ-изображений поверхностей для целого ряда образцов конструкционных материалов, подвергнутых типовым процессам физико-химической обработки, таким как микродуговое окислирование, алмазное шлифование, однозначно показано, что исследованные поверхности являются фрактальными. Таким образом, фрактальность в физике поверхности является правилом, а не исключением.

В векторный критерий качества могут быть включены не только величины, связанные с АСМ, но и результаты других возможных, не повреждающих поверхность измерений. Так, в [15] рассматривали не только АСМ-измерения, но данные рассеяния света на поверхности образца. Интегралы (20) и (21) можно вычислять не только по формулам прямоугольных параллелепипедов (22) и (23), но и с помощью более точных кубатурных формул [16]. Освоение таких продвинутых численных алгоритмов открывает дорогу к верификации нелокальных моделей эволюции поверхности [17, 18] на суперЭВМ экзафлопсной производительности [19].

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана РФФИ (грант № 18-08-01356-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakatani T.M., Hase N., Goripati H.S. et al. // IEEE Trans. Magn. 2012. V. 48. № 5. P. 1751.
2. Горай Л.И., Лубов М.Н. // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 5. С. 39.
3. Кудряшов Н.А., Рябов П.Н., Стриханов М.Н. // Ядерная физика и инжиниринг. 2010. Т. 1. № 2. С. 151.
4. Kardar M., Parisi G., Zhang Y.C. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 889.
5. Фомин Л.А., Маликов И.В., Винниченко В.Ю. и др. // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2008. № 2. С. 27.
6. Fomin L.A., Malikov I.V., Pyatkin S.V., Mikhailov G.M. // J. Magn. Mater. 2010 V. 322. P. 851.
7. Рассадин А.Э., Степанов А.В., Фомин Л.А. // Adv. Sci. 2018. № 1. P. 28.

8. Гурбатов С.Н., Руденко О.В., Саичев А.И. Волны и структуры в нелинейных средах без дисперсии. Приложения к нелинейной акустике. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 496 с.
9. Стечкин С.Б., Субботин Ю.Н. Сплайны в вычислительной математике. М.: Наука, 1976. 248 с.
10. Rassadin A.E., Stepanov A.V., Fomin L.A. Peculiarities of Evolution of Regularized Fractal Shapes on Surface of Solid State in the Vicinity of Gradient Catastrophe // Book of Abstr. Int. Conf.-School "Dynamics, Bifurcations and Chaos 2018 (DBC V)". Nizhny Novgorod, 2018. P. 30.
11. Потапов А.А., Гуляев Ю.В., Никитов С.А. и др. Новейшие методы обработки изображений / Ред. Потапов А.А. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 496 с.
12. Фурсиков А.В. Оптимальное управление распределенными системами. Теория и приложения. Новосибирск: Научная книга, 1999. 352 с.
13. Rassadin A.E., Sazanova T.S., Stepanov A.V., Fomin L.A. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 443. № 1. P. 012027.
14. Потапов А.А., Булавкин В.В., Герман В.А., Вячеславова О.Ф. // ЖТФ. 2005. Т. 75. № 5. С. 28.
15. Rassadin A.E. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 699. P. 012039.
16. Мысовских И.П. Интерполяционные кубатурные формулы. М.: Наука, 1981. 336 с.
17. Рудый А.С., Куликов А.Н., Куликов Д.А., Метлицкая А.В. // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. № 4. С. 282.
18. Куликов А.Н., Куликов Д.А. // Математическое моделирование. 2016. Т. 28. № 3. С. 33.
19. Ким А.К., Перекаатов В.И., Фельдман В.М. // Вопросы радиоэлектроники. 2018. № 2. С. 6.

Model of the Growth of Epitaxial Films from Heusler Alloy

I. V. Vorotyntsev¹, A. E. Rassadin², *, L. A. Fomin^{2,3}, **, I. V. Malikov³

¹Nizhny Novgorod State Technical University, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

²Nizhny Novgorod Mathematical Society, Nizhny Novgorod, 603600 Russia

³Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials RAS, Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia

*e-mail: brat_ras@list.ru

**e-mail: fomin@iptm.ru

The experimentally studied surface morphology of films of the Heusler alloy Fe_2CoAl is compared with the theory of formation of the fractal surface of the films. This theory is based on the Cauchy problem for the simplified Kardar–Parisi–Zhang equation. It is shown that for the initial fractal shape of the film it can be solved immediately by applying the Oleinik–Lax principle (a weak solution of the problem). A numerical implementation of the Oleinik–Lax principle is proposed within the framework of the simple sorting method. A vector criterion for the growth quality of the surface of the studied film is introduced. The following functionals have been tested as components of this criterion: the norm of the spectral density of the autocorrelation function of the film surface in the Hilbert space, Shannon information, and the fractal dimension of the film surface. All these functionals are calculated from the shape of the film surface at each moment of time. A procedure for obtaining samples of the Heusler alloy Fe_2CoAl is described.

Keywords: atomic force microscopy, nanoengineering, method of characteristics, Hessian, network function, rectangular parallelepiped formula, Banach space, Plancherel formula.

УДК 537.572

РАСПЫЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ НА GaAs-ПОДЛОЖКЕ ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ МНОГОЗАРЯДНЫМИ ИОНАМИ

© 2021 г. Ш. Дж. Ахунов^{а, *}, У. Х. Расулев^{а, *}, Д. Т. Усманов^{а, **}

^аИнститут Ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Ташкент, 100125 Узбекистан

*e-mail: a.shovkatjon@mail.ru

**e-mail: usmanov@iplt.uz

Поступила в редакцию 24.07.2020 г.

После доработки 17.09.2020 г.

Принята к публикации 22.09.2020 г.

Методом вторично-ионной масс-спектрометрии исследована зависимость выхода распыленных молекул фталоцианина меди (CuPc) на подложке из монокристалла GaAs от заряда и энергии бомбардирующих многозарядных ионов Vi^{q+} ($q = 1-5$) в диапазоне энергий 1–10 кэВ. Измерение выхода вторичных ионов производилось путем сканирования первичных ионов по заряду изменением магнитного поля масс-спектрометра первичных ионов при настройке масс-спектрометра вторичных ионов на соответствующий вторичный ион. Изучен выход распыленных молекул фталоцианина меди, конвертированных в положительные ионы $CuPc^+$ на поверхности поверхностно-ионизационного эмиттера в зависимости от заряда и энергии многозарядными ионами Vi^{q+} . Наблюдается рост выхода распыленных молекул фталоцианина с ростом заряда многозарядных ионов, существенно опережающий рост интегрального коэффициента распыления, который связан с ростом кинетической энергии, пропорциональной заряду ионов Vi^{q+} ($q = 1-5$).

Ключевые слова: вторично-ионная масс-спектрометрия, кластер, многозарядный ион, фталоцианин, ионный источник Vi^{q+} , неаддитивные эффекты.

DOI: 10.31857/S1028096021040026

ВВЕДЕНИЕ

Усовершенствование нано-структурных методов анализа поверхности твердого тела приобретает все большее значение по мере внедрения и развития нанотехнологий. Одним из наиболее перспективных методов анализа является вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС) [1–4]. Актуальность таких работ обусловлена, с одной стороны, необходимостью получения фундаментальных знаний о процессах ионного распыления, а с другой стороны, перспективой многопланового практического использования кластеров. К настоящему времени накоплен значительный объем экспериментальных результатов по взаимодействию кластерных ионов с поверхностью и вторично-эмиссионным явлениям, включая эмиссию кластеров.

Сильный неаддитивный эффект увеличения выхода вторичных ионов при бомбардировке кластерными ионами в диапазоне энергий 1–10 кэВ на атом в бомбардирующем ионе привлекает внимание в связи с кардинальным усовершенствованием метода ВИМС и адаптации его к возрастающим требованиям анализа наноструктурных объектов микроэлектроники и биоорганики [5–12].

В плане фундаментальных исследований вторично-эмиссионных процессов при распылении твердого тела использование кластерных бомбардирующих ионов дает возможность проследить переход от линейных каскадов столкновений к относительно слабо изученной области нелинейных каскадов высокой плотности и тепловых пиков, а бомбардировка многозарядных ионов позволяет изучать влияние дополнительного возбуждения электронной подсистемы при релаксации потенциальной энергии многозарядными ионами (МЗИ) на эмиссионные процессы. Эти исследования важны для более глубокого понимания фундаментальных аспектов распыления и новых механизмов эмиссионных явлений в режиме плотных нелинейных каскадов. Взаимодействие многозарядных ионов с твердым телом сопряжено с выделением потенциальной энергии нейтрализации, которая вкладывается в электронную подсистему тонкого поверхностного слоя. Последующая релаксация этой энергии приводит не только к потенциальной электронной эмиссии, но и к дополнительному выходу вторичных ионов вследствие дополнительной ионизации вторичных частиц, связанной с возбуждением электронной подсистемы. А применение медленных мно-

гозарядных ионов в качестве первичных в ВИМС еще недостаточно изучено, несмотря на открывающиеся возможности повышения степени ионизации распыленных частиц и перспективу разработки метода “одночастичного” времяпролетного ВИМС (Coincidental Ion Mass-Spectrometry) высокого разрешения. К настоящему времени в большом количестве работ, посвященных исследованию вторичной ионной эмиссии, применяют МЗИ с максимально достижимыми зарядами и относительно большими энергиями ионов в диапазоне десятки и сотни кэВ [13–20]. В работе [21] был исследован общий выход распыления мишеней из золота и серебра при бомбардировке кластерами Au_n ($n = 1–13$). Измерения осуществлялись в широком диапазоне падающей энергии на атом (от 20 кэВ/атом до 5 МэВ/атом). Наблюдались большие нелинейные эффекты в выходах распыления. Стауд и Вухер исследовали выходы нейтральных и заряженных кластеров In_n , распыленных с поверхности чистого индия при бомбардировке ионами He^+ с энергиями 15 кэВ, и обнаружили крупные нейтральные кластеры, содержащие до 200 атомов [22]. В работе также обсужден механизм формирования крупных кластеров. С. Н. Морозов [23] исследовал спектры вторичной эмиссии кратно заряженных ионов Si^{q+} ($q = 1–5$) в диапазоне энергий от 1 до 10 кэВ на единицу заряда при бомбардировке легированной В мишени Si. Многократное увеличение выхода вторичных кластерных ионов Si_n^+ , а также многозарядные ионы Si^{q+} ($q = 1–3$) и ионы H^+ , C^+ , B^+ , Si_2N^+ и Si_2O^+ (при увеличении q) наблюдались при бомбардировке МЗИ.

В наших предыдущих измерениях вторичной ионной эмиссии при бомбардировке ряда металлов и кремния обнаружено существенное увеличение выхода вторичных атомарных и молекулярных ионов с ростом заряда бомбардирующих медленных МЗИ [24, 25]. Результаты работ показывают, что максимальные преимущества использования МЗИ для усовершенствования ВИМС могут быть получены и при использовании относительно небольших зарядов ионов ($q = 3–7$) при минимальных кинетических энергиях $E_0 = 0.1–1$ кэВ $\times q$.

К настоящему времени много работ посвящены кластерным ионам и МЗИ для анализа полупроводников и органических материалов [26, 27]. Резко возрастающий интерес исследователей к этой проблеме может привести к научному прорыву в коренном улучшении метода ВИМС, но для этого важно выполнение работ по получению фундаментальных знаний о процессах ионного распыления при бомбардировке молекулярными ионами и МЗИ.

В настоящей работе нами был использован фталоцианин меди в качестве объекта исследования, который обладает большой массой, химиче-

ской устойчивостью, и является совместимым с высоким вакуумом. Монокристалл GaAs использовали в качестве подложки вследствие его стабильности по отношению к кислороду и парам воды, содержащимся в воздухе вплоть до температуры 600°C. Кроме того, GaAs является важным полупроводником, третьим по масштабу использования в промышленности после кремния и германия.

Целью настоящей работы являлось исследование выхода распыленных молекул CuPc при бомбардировке пленки фталоцианина меди на подложке из монокристалла GaAs многозарядными ионами Bi^{q+} ($q = 1–5$). Был также разработан и изготовлен источник ионов многозарядных ионов Bi^{q+} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения проводили на установке, состоящей из источника многозарядных ионов висмута, магнитного сепаратора первичных ионов, измерительной системы с испарителем для нанесения пленки фталоцианина меди CuPc на GaAs-подложку, поверхностного ионизационного (ПВИ) эмиттера из окисленной вольфрамовой фольги и магнитного анализатора вторичных ионов на базе масс-спектрометра МИ 1201 [28].

Для измерения профилей распределения примесей в полупроводниках важным является повышение плотности тока бомбардирующих ионов. Одной из возможностей эффективной генерации кластерных ионов в источниках с ионизацией электронным пучком является использование явления образования кластеров при истечении в вакуум со сверхзвуковой скоростью потока пара из замкнутого тигля через сопло малого диаметра. Если температура пара в тигле T_t , то после выхода его из сопла в результате адиабатического расширения температура понижается до T_b и определяется из уравнения:

$$T_b/T_t = (P_b/P_t)^{(v-1)/v}, \quad (1)$$

где P_t и P_b соответственно давление пара в тигле и в вакуумной камере вблизи сопла, v – отношение удельной теплоемкости пара при постоянном давлении к его удельной теплоемкости при постоянном объеме. Образование кластеров происходит эффективно, если $P_t/P_b > 10^4$, что обеспечивается температурой контейнера и диаметром сопла.

Для получения МЗИ был изготовлен источник ионов Bi^{q+} . Схема источника представлена на рис. 1. С целью одновременного получения из источника кластерных (а также многозарядных ионов) была применена удлиненная конструкция ионизационной камеры и выбрана оптимальная энергия ионизирующих электронов. Работа источника основана на испарении атомов висмута в контей-

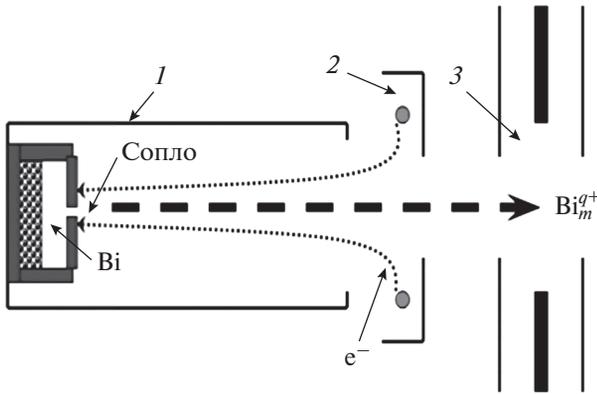


Рис. 1. Конструкция источника ионов Bi_m^{q+} : 1 – цилиндр, 2 – кольцевой катод, 3 – фокусирующий электрод.

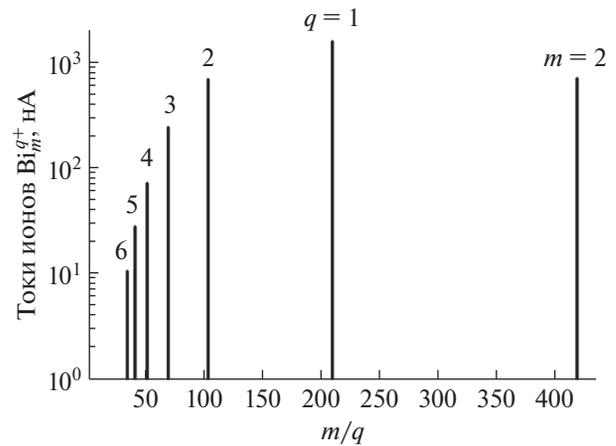


Рис. 2. Токи ионов Bi_m^{q+} на выходе источника после сепарации в секторном магнитном поле.

нере, расположенном на дне анодно-ионизационной камеры, образовании кластеров при истечении паров из сопла диаметром 50 мкм и последующей их ионизации в пространстве протяженной анодно-ионизационной камеры. Таким образом, электронный пучок, поступающий через выходное отверстие ионизационной камеры, выполняет одновременно ионизирующую и испарительную функции. На выходе камеры действует вытягивающее ионы поле, которое формирует кроссовер, а далее фокусирующая система направляет сформированный ионный пучок в первичный секторный магнитный сепаратор, разделяющий ионы по массам. Были получены многозарядные ионы Bi^{q+} ($q = 1-6$). Данный источник разрабатывался с целью получения микроамперных токов, которые необходимы для дальнейших измерений спектров ионно-фотонной эмиссии под действием многозарядных и кластерных ионов. Токи многозарядных ионов Bi^{q+} достигали $10^{-6}-10^{-7}$ А в диапазоне энергии 2–10 кэВ при энергии электронов 500 эВ и токе анода 10 мА. Наблюдалась высокая стабильность и управляемость тока ионов. Первичные МЗИ бомбардировали поверхность пленки CuPc на GaAs -подложке под углом 45° . Плотность тока первичных ионов на мишени варьировалась от 10 до 1000 нА · см⁻² для разных q . На стадии измерений вакуум был не хуже 8×10^{-7} Па. Пленка фталоцианина меди наносилась на GaAs -подложку путем вакуумного напыления непосредственно в измерительной камере с помощью испарителя, представляющего собой тонкостенную никелевую трубку с выходной щелью, из которой поток молекул фталоцианина поступает на поверхность GaAs -мишени. Измерение нейтральной составляющей распыления проводилось с использованием ПВИ вторичных частиц на специальном эмиттере и последующей идентификацией десорбированных ионов с помощью магнитного масс-спектрометра. Из-

мерение зависимости выхода распыленных частиц от заряда МЗИ производилось путем сканирования по заряду первичных ионов при изменении магнитного поля сепаратора первичных ионов и измерения амплитуд выхода десорбированных с поверхности ПВИ-эмиттера молекулярных ионов CuPc^+ и других сопутствующих вторичных ионов с низкими потенциалами ионизации. На рис. 2 приведены значения токов ионов Bi_m^{q+} на выходе источника после сепарации в секторном магнитном поле. Видно, что с увеличением заряда ток ионов МЗИ значительно уменьшается.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При бомбардировке пленки фталоцианина меди на подложке из монокристалла GaAs многозарядными ионами Bi^{q+} ($q = 1-5$) в диапазоне энергий 1–10 кэВ исследована зависимость выхода распыленных молекул CuPc от заряда и энергии бомбардирующих МЗИ. Измерение выхода вторичных ионов производилось путем сканирования первичных ионов по заряду изменением магнитного поля масс-спектрометра первичных ионов при настройке масс-спектрометра вторичных ионов на соответствующий вторичный ион. Относительный выход распыленных молекул фталоцианина меди, конвертированных в положительные ионы CuPc^+ на поверхности ПВИ-эмиттера, в зависимости от заряда и энергии МЗИ Bi^{q+} представлен на рис. 3. Наблюдается рост выхода распыленных молекул фталоцианина с ростом заряда МЗИ, существенно опережающий рост интегрального коэффициента распыления, который связан с ростом кинетической энергии, пропорциональной заряду МЗИ. В нашей предыдущей работе [29] были измерены масс-спектры вторичной ионной эмиссии и энергетические распреде-

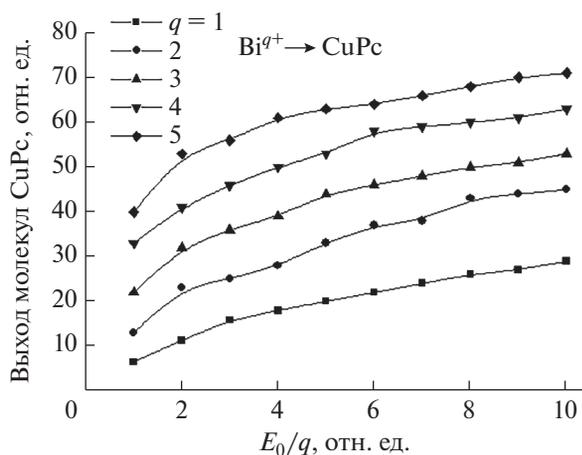


Рис. 3. Относительный выход распыленных молекул фталоцианина меди, конвертированных в положительные ионы CuPc^+ на поверхности ПИ-эмиттера, в зависимости от заряда и энергии МЗИ Bi^{q+} .

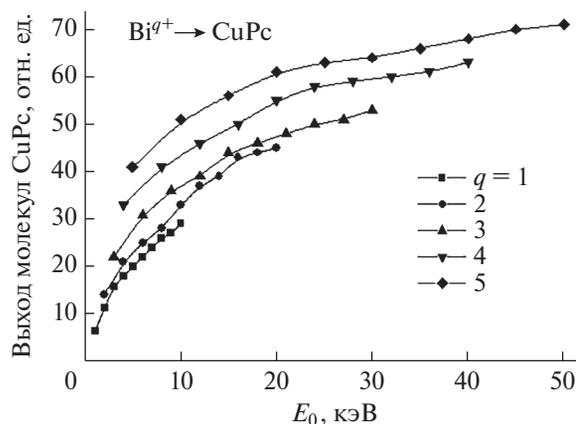


Рис. 4. Относительный выход распыленных молекул фталоцианина меди, конвертированных в положительные ионы CuPc^+ на поверхности ПВИ-эмиттера, в зависимости от заряда и энергии МЗИ Bi^{q+} при одинаковых кинетических энергиях бомбардирующих ионов.

ления вторичных ионов при бомбардировке монокристалла GaAs кластерными ионами Bi_m^+ ($m = 1-5$) в диапазоне энергий 2–12 кэВ. Обнаружено что, выход кластерных ионов галлия неаддитивно возрастал с ростом количества атомов в бомбардирующих кластерных ионах.

Для более точного выявления зависимости выхода распыленных молекул фталоцианина от заряда МЗИ при одинаковых кинетических энергиях бомбардирующих ионов был проведен соответствующий пересчет по формуле $E_k = E_0 \times q$. Соответствующий график приведен на рис. 4. Как видно из графика, наблюдается рост выхода распыленных молекул фталоцианина меди с увеличением заряда МЗИ. Этот рост существенно менее выражен по сравнению с ростом выхода положительных ионов ряда элементов и соединений, наблюдаемым ранее при бомбардировке МЗИ некоторых металлов и кремния. По-видимому, в случае вторичных положительных ионов значительный рост выхода с зарядом МЗИ связан с увеличением степени ионизации вторичных частиц, а в случае распыления нейтральных молекул фталоцианина гораздо менее выраженное приращение выхода с зарядом МЗИ может быть связано с другими механизмами, например, “кулоновским взрывом” или десорбцией нейтральных молекул под действием МЗИ [30]. В области малых значений энергии бомбардирующих ионов, когда кинетическая составляющая ионно-ионной эмиссии стремится к нулю, в приращении выхода вторичных ионов фталоцианина участвует потенциальная энергия ионизации бомбардирующих МЗИ, возрастающая с ростом их заряда. Эти результаты указывают на возможность зарядового обмена между налетающими ионами и выбитыми в результате прямого контакта распылен-

ными атомами. Возможно, этот обмен и является основной причиной повышения коэффициента ионизации распыленных частиц при бомбардировке медленными МЗИ. В случае подтверждения такого механизма передачи заряда можно ожидать значительное увеличение коэффициента ионизации распыленных частиц при малой энергии бомбардировки, когда преобладает режим прямого выбивания.

В спектрах распыленных вторичных частиц присутствовали в значительных количествах щелочные ионы натрия, калия и цезия. На рис. 5 приведены графики зависимости выхода распыленных атомов калия от заряда и энергии бомбардирующих ионов Bi^{q+} при равных кинетических энергиях. Интересно, что в отличие от распылен-

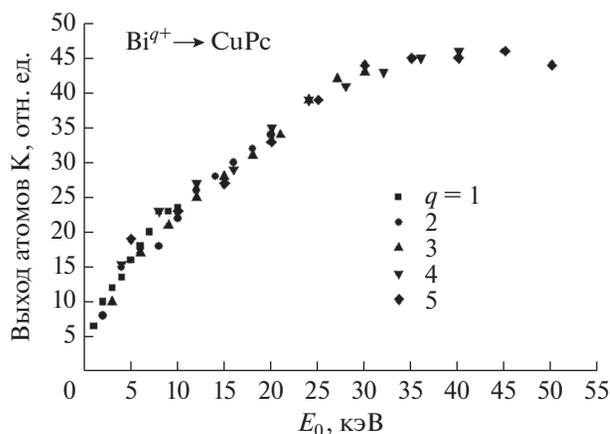


Рис. 5. Графики зависимости относительного выхода распыленных атомов калия от заряда и энергии бомбардирующих ионов Bi^{q+} , полученные при равных кинетических энергиях.

ных молекул фталоцианина, выход атомов калия практически не зависит от заряда МЗИ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при бомбардировке пленки фталоцианина меди многозарядными ионами Bi^{q+} ($q = 1-5$) в диапазоне энергий 1–10 кэВ наблюдался рост выхода распыленных молекул CuPc с ростом заряда бомбардирующих МЗИ. При малых значениях энергии бомбардирующих ионов, когда кинетическая составляющая ионно-ионной эмиссии стремится к нулю, в приращении выхода вторичных ионов фталоцианина участвует потенциальная энергия ионизации бомбардирующих МЗИ, возрастающая с ростом их заряда. Из полученных результатов можно сделать вывод, что происходит зарядовый обмен между налетающими ионами и выбитыми в результате прямого контакта распыленными атомами. Вероятно, этот обмен и является основной причиной повышения коэффициента ионизации распыленных частиц при бомбардировке медленными МЗИ.

Результаты проведенных исследований важны для более глубокого понимания процессов вторичной ионной эмиссии, а также процессов распыления органических пленок, полупроводников и многокомпонентных соединений при бомбардировке кластерными и многозарядными ионами. Полученные данные могут служить научной основой разработки и применения чувствительных поверхностно-ионизационных методов диагностики поверхности для нужд нанотехнологий.

БЛАГОДАРНОСТИ

Коллектив авторов выражает свою благодарность Сергею Николаевичу Морозову за участие в экспериментах и интерпретации данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vickerman J.C., Brigg D.* // TOF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry 2nd Edn. Huddersfield: IM Publications Open LLP. 2013. P. 732.
2. *Stapel D., Brox O., Beninghoven A.* // Appl. Surf. Sci. 1998. V. 140. P. 156.
3. *Gillen G., Fahey A.* // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 203. P. 209. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00627-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00627-X)
4. *Beyec Y.L.* // Int. J. Mass Spectrom. 1998. V. 174. P. 101. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2012-20521-y>
5. *Джемилев Н.Х., Верхотуров С.В., Расулев У.Х.* // Поверхность. 1986. Т. 2. С. 86.
6. *Dzhemilev N.Kh., Verkhoturov S.V., Rasulev U.Kh.* // Nucl. Instrum. Methods. 1987. B 29. P. 531.
7. *Dzhemilev N.Kh., Verkhoturov S.V., Veriovin I.V.* // Nucl. Instrum. Methods. 1990. B 51. P. 219.
8. *Belykh S., Rasulev U.Kh., Samartsev A.V., Vervovkin I.V.* // Nucl. Instrum. Methods. 1998. B 136. № 1–4. P. 773.
9. *Belykh S.F., Bitensky I.S., Mullajanov D., Rasulev U.Kh.* // Nucl. Instrum. Methods. 1997. B 129. P. 451.
10. *Morozov S.N., Rasulev U.Kh.* // Nucl. Instrum. Methods. 2003. B 203. P. 192.
11. *Sigmund P., Claussen C.* // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. P. 990.
12. *Morozov S.N., Rasulev U.Kh.* // Appl. Surf. Science. 2004. V. 231–232. P. 78.
13. *Katakuze I., Ito H., Ichihara T.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc. 1990. V. 97. P. 47.
14. *Begemann W., Meiwes-Broer K.H., Lutz H.O.* // J. Phys. (Paris). 1989. V. 50. P. 133.
15. *Coon S.R., Calaway W.F., Pellin M.J., White J.M.* // Surf. Sci. 1993. V. 298. P. 161. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90092-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90092-X)
16. *Urbassek H.M.* // Nucl. Instrum. Methods. 1988. B. 31. P. 541.
17. *Bitenski I.S., Parilis E.S.* // Nucl. Instrum. Methods. 1987. B 21. P. 26.
18. *Akhunov Sh., Morozov S.N.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2013. V. 7. P. 580. <https://doi.org/10.1134/S1027451013030208>
19. *Heinrich R., Wucher A.* // Nucl. Instrum. Methods. 1998. B 140. P. 27.
20. *Lindenblatt M., Heinrich R., Wucher A., Garrison B.J.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 864.
21. *Bounaau S., Brunelle A., Della-Negra S., Depauw J., Jacquet D., LeBeyec Y., Pautrat M., Fallavier M., Poizat J.C., Andersen H.H.* // Phys. Rev. 2002. B 65. P. 144106.
22. *Staudt C., Wucher A.* // Phys. Rev. 2002. B 66. P. 075419. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.075419>
23. *Morozov S.N.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2012. № 6. P. 35. <https://doi.org/10.1134/S1027451012080149>
24. *Ахунов Ш. Дж., Морозов С.Н.* // Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП 2019). Труды 24-ой международной конференции. М. 2019. Сборник трудов. Т. 2. С. 49.
25. *Морозов С.Н., Расулев У.Х.* // Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП-013). Труды 21-ой международной конференции. Ярославль. 2013. С. 469.
26. *Ninomiya S., Ichiki K., Yamada H., Nakata Y., Seki T., Aokic T., Matsuoa J.* // Surf. Interf. Anal. 2011. V. 43. № 1–2. P. 95. <https://doi.org/10.1002/sia.3587>
27. *Beyec Y.L.* // Int. J. Mass. Spectr. Ion Proc. 1998. V. 174. Is. 1–3. P. 101.
28. *Akhunov Sh.Dj., Morozov S.N., Rasulev U.Kh.* // Nucl. Instrum. Methods. B. 2003. P. 146. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)02200-0](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)02200-0)
29. *Морозов С.Н., Расулев У.Х.* // Известия РАН. Сер. Физ. 2016. Т. 80. № 2. С. 122.
30. *Morozov S. Rasulev U.* // Int. conf. SIMS Europe 2014, Munster Germany, September 7–9. 2014. Book of abstracts. P. 113.

Sputtering of Copper Phthalocyanine Molecules on a GaAs Substrate under Bombardment with Multiple Charge Ions

Sh. Dj. Akhunov^{1,*}, U. Kh. Rasulev¹, D. T. Usmanov^{1,**}

¹*Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Tashkent, 100125 Uzbekistan*

**e-mail: a.shovkatjon@mail.ru*

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

The dependence of the yield of sputtered copper phthalocyanine (CuPc) molecules on the charge and energy of bombarding multiply charged ions Bi^{q+} ($q = 1-5$) was studied by secondary ion mass spectrometry on a GaAs monocrystal substrate in the energy range 1–10 keV. The secondary ion yield was measured by scanning the primary ions in terms of charge by changing the magnetic field of the primary ion mass spectrometer while tuning the secondary ion mass spectrometer to the corresponding secondary ion. The yield of sputtered copper phthalocyanine molecules converted into positive CuPc^+ ions on the surface of a surface-ionization emitter was studied as a function of the charge and energy by multiply charged Bi^{q+} ions. An increase in the yield of sputtered phthalocyanine molecules with an increase in the charge of multiply charged ions is observed, significantly outstripping the increase in the integral sputtering coefficient, which is associated with an increase in kinetic energy proportional to the charge of Bi^{q+} ions ($q = 1-5$).

Keywords: secondary ion mass spectrometry, cluster, multiply charged ion, phthalocyanine, ion source Bi^{q+} , non-additive effects.

УДК 537.538.7.8.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР, СОЗДАНЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ СВОБОДНОЙ ПЛЕНОЧНОЙ СИСТЕМЫ Si/Cu

© 2021 г. З. А. Исаханов^а *, Р. М. Ёркулов^а, Б. Е. Умирзаков^б **,
М. Ш. Исаев^б, А. А. Абдувайитов^б

^аИнститут ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Ташкент, 100125 Узбекистан

^бТашкентский государственный технический университет, Ташкент, 100095 Узбекистан

*e-mail: za.isakhanov@gmail.com

**e-mail: fmet@rambler.ru

Поступила в редакцию 06.07.2020 г.

После доработки 18.09.2020 г.

Принята к публикации 22.09.2020 г.

Методом низкоэнергетической ($E_0 = 1–5$ кэВ) имплантации ионов O_2^+ , Ba^+ , Cu^+ и Co^+ с последующим отжигом на поверхности свободно висящей нанопленочной системы Si/Cu(100) получены нанопленки и пленки SiO_2 и силицидов металлов. Определены морфология их поверхности, состав, параметры энергетических зон, максимальное значение коэффициента вторичной электронной эмиссии, квантовый выход фотоэлектронов. Показано, что ширина запрещенной зоны силицидов металлов составляет 0.3–0.4 эВ, а их удельное сопротивление 100–500 мкОм · см.

Ключевые слова: имплантация, нанопленки, состав, нанопленки, эмиссия, доза ионов, кластеры, силициды металлов, морфология поверхности.

DOI: 10.31857/S102809602104004X

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время широко исследуют наноразмерные пленки и кластерные фазы, созданные на поверхности и приповерхностной области полупроводников и диэлектрических пленок, что обусловлено перспективностью этих материалов для разработки новых приборов микро-, опто- и нанoeлектроники. Наноразмерные системы можно получить с помощью методов молекулярно-лучевой, твердофазной и газофазной эпитаксии [1–9] и низкоэнергетической ионной имплантации [10–14]. Особый интерес представляет получение и изучение свойств наноструктур на основе свободно висящих пленок. Ранее [15, 16] были изучены процессы формирования наноразмерных пленок SiO_2 и $MeSi_2$ (Me – металл) на поверхности тонкой пленочной системы Si/Cu. В частности установлено, что в пленке SiO_2 , полученной имплантацией ионов O_2^+ в сочетании с отжигом в Si/Cu, содержится большое количество нестехиометрических оксидов SiO_x и несвязанных атомов Si (5–6 ат. %), а в пленках $BaSi_2$ и $CoSi_2$ содержатся избыточные атомы металла – до 10 ат. %. Это приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны E_g в SiO_2 и $BaSi_2$ в два раза и более.

В настоящей работе впервые изучены электронная структура, эмиссионные, электрофизические и оптические свойства тонких ($d \leq 30–40$ Å) пленок оксидов и силицидов металлов, сформированных на поверхности свободно висящей пленки Si/Cu при ионной имплантации в сочетании с отжигом.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Свободно висящая пленочная система Si/Cu получена методом [8]. В основном использована пленка Si толщиной 400 Å, нанесенная на поверхность монокристаллической пленки Cu(100) толщиной 450 Å. Неоднородность пленки Si по толщине составляла 15–20 Å. Имплантацию ионов, отжиг и основные исследования проводили на одной и той же экспериментальной установке в вакууме не хуже 10^{-6} Па. Энергия ионов O_2^+ варьировалась в пределах от 1 до 5 кэВ, а их доза $D \approx 10^{14}–10^{17}$ см⁻². Для исследования состава, электронной структуры и эмиссионных свойств использован комплекс методов: электронная спектроскопия (ЭОС), фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС), спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ), измерения коэффициентов вторичной электрон-

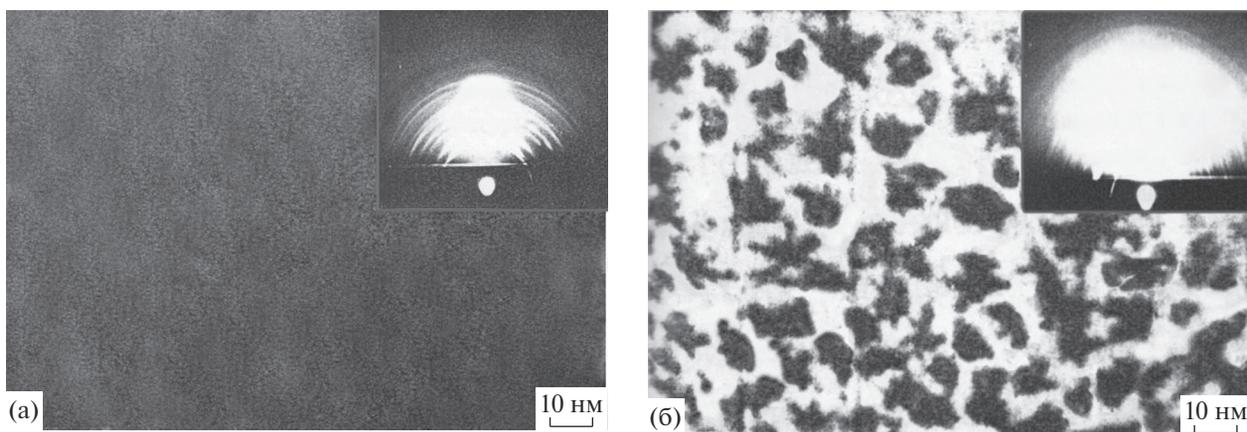


Рис. 1. РЭМ-изображения и картины ДБЭ (вставки) для поверхности Si/Cu(100) до (а) и после (б) имплантации ионами O_2^+ с $E_0 = 1.0$ кэВ при дозе $D = 6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

ной эмиссии и квантового выхода фотоэлектронов. Исследования морфологии поверхности и кристаллической структуры пленок проводили с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ) и дифракции быстрых электронов (ДБЭ).

Профили распределения атомов по глубине определяли методом ЭОС в сочетании с послойным травлением ионами аргона с $E_0 = 2$ кэВ под углом $5^\circ - 10^\circ$ относительно поверхности образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены РЭМ-изображения и картины ДБЭ для поверхности Si/Cu(100) до и после имплантации ионами O_2^+ с $E_0 = 1$ кэВ при дозе $D = 6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Видно, что поверхность чистого кремния обладает относительно гладким микро-рельефом (рис. 1а) и имеет структуру, близкую к поликристаллической (вставка на рис. 1а). После имплантации ионов O_2^+ на поверхности Si появляются отдельные локальные участки (кластеры) с измененной структурой и составом. Поверхностные размеры кластерных фаз лежат в пределах от 10 до 20 нм. Эти фазы занимают половину всей облученной площади. Однако на электронограмме полностью исчезают концентрические кольца, характерные для поликристаллических пленок, и наблюдаются новые широкие и размытые кольца, присущие сильно разупорядоченной поверхности (вставка на рис. 1б). По-видимому, возникновение микронапряжений вблизи локализации кластеров приводит к разупорядочению и других участков облученной поверхности. Начиная с дозы $D \approx 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ наблюдается перекрывание границ отдельных участков (кластеров), и при $D \approx 8 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ происходит полное

легирование поверхностных слоев и формируется аморфный слой нестехиометрической двуокиси кремния – на электронограмме вместо серии колец наблюдается одно диффузное кольцо – аморфное гало. После отжига при $T = 750 \text{ К}$ стехиометрический состав пленки SiO_2 существенно улучшается (концентрация SiO_2 увеличивается до 85–90 ат. %), но высокая степень аморфности сохраняется.

На рис. 2 приведены спектры ХПЭЭ для пленки Si/Cu(100) до и после формирования наноразмерной оксидной пленки. Видно, что в спектре Si/Cu(100) обнаруживается ряд интенсивных пиков. Наличие пиков при значениях энергии $\Delta E_1 = 3.4$, $\Delta E_2 = 6.7$ и $\Delta E_4 = 14$ эВ можно объяснить возникновением межзонных переходов, а другие

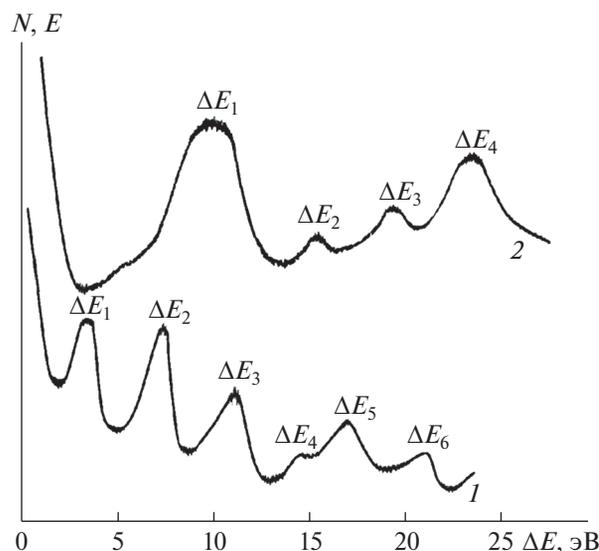


Рис. 2. Спектры ХПЭЭ пленки Si/Cu(100) до (1) и после (2) формирования пленки SiO_2 , $E_p = 1000$ эВ.

Таблица 1. Параметры энергетических зон, максимальные коэффициенты вторичной электронной эмиссии (σ_m), квантовый выход фотоэлектронов (Y) и удельное сопротивление (ρ) полученных пленок

Параметры	Si, $d = 400 \text{ \AA}$	SiO ₂ /Si, $d = 20 \text{ \AA}$	BaSi ₂ /Si, $d = 50\text{--}60 \text{ \AA}$	CoSi ₂ /Si, $d = 50\text{--}60 \text{ \AA}$
$e\phi$, эВ	5.1	3.9	3.1	—
E_g , эВ	1.1	4.1	0.3	0.4
ρ , мкОм · см	6×10^5	2×10^8	100–150	80–100
Φ , эВ	5.2	4.9	3.9	4.1
χ	4.1	0.8	3.6	3.7
σ_m	1.2	2.2	2	1.7
Y	8×10^{-5}	6×10^{-4}	4×10^{-4}	—

Примечание: $e\phi$ и Φ – термоэлектронная и фотоэлектронная работы выхода, E_g – ширина запрещенной зоны, χ – сродство к электрону.

пики – возбуждением поверхностных ($\Delta E_3 = \hbar\omega_s = 10.4$, $\Delta E_6 = \hbar\omega_s = 21$ эВ) и объемных ($\Delta E_5 = \hbar\omega_v = 17$ эВ) плазменных колебаний [9]. В спектре нанопленки SiO₂ обнаруживаются два максимума, обусловленные межзонными переходами $\Delta E_1 = 9.1$, $\Delta E_3 = 19$ эВ и два максимума – плазменными колебаниями: $\Delta E_2 = \hbar\omega_s = 15$ и $\Delta E_4 = \hbar\omega_v = 23$ эВ. Отметим, что энергия плазменных колебаний и межзонных переходов в свободной нанопленке SiO₂/Si отличается от энергии в случае толстой пленки SiO₂. Природа смещения максимумов, обусловленных межзонными электронными переходами, вероятно, связана с деформацией функций электронных состояний при уменьшении толщины пленки SiO₂ и увеличении влияния подложки.

В случае имплантации ионов металлов после отжига на поверхности Si в зависимости от дозы облучения образовались наноразмерные слои силицидов металлов. Получены нанокластерные фазы и пленки ($d = 20\text{--}50 \text{ \AA}$) силицидов типа BaSi₂ и CoSi₂. Таким образом, после отжига свободно висящих пленок Si/Cu, имплантированных ионами O₂⁺ и Ba⁺, формируются трехслойные системы SiO₂/Si/Cu и BaSi₂/Si/Cu. В табл. 1 приведены параметры энергетических зон, максимальные значения коэффициентов вторичной электронной эмиссии σ_m , квантовый выход фотоэлектронов Y , удельное сопротивление ρ нанопленок SiO₂ и силицидов металлов. Видно, что при образовании силицидов металла значение E_g кремния уменьшается в три раза, удельное сопротивление – в 10^4 раза, значения σ_m и Y – в полтора–два раза, а в случае формирования SiO₂ E_g увеличивается примерно в четыре раза, ρ – в 300 раз, а σ_m и Y – в два–три раза. Однако эти данные заметно отличаются от данных для аналогичных пленок, полученных на поверхности массивных пленок Si. Например, значение E_g для SiO₂ и BaSi₂, созданных на поверхности массивных пленок Si, состав-

ляет 7.9 и 0.7 эВ соответственно. Эти отличия объясняются тем, что в пленках SiO₂ (и силицидов металлов), созданных на поверхности свободных пленок, из-за ограничения температуры отжига содержится некоторое количество несвязанных атомов кремния и оксида типа SiO_x ($1 \leq x < 2$) [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе впервые изучены морфология поверхности, параметры энергетических зон, эмиссионные и оптические свойства наноразмерных фаз и пленок SiO₂, BaSi₂ и CoSi₂, созданных на поверхности свободной нанопленочной системы Si/Cu. Показано, что физические свойства этих пленок существенно отличаются от свойств пленок, полученных на поверхности массивных пленок. В частности, это отличие в случае пленок SiO₂ составляет примерно два раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stepanov A.L., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Vorobev V.V., Rogov A.M., Osin Y.N. // Vacuum. 2019. V. 159. P. 353.
2. Leong D.N., Harry M.A., Reeson K.J., Homewood K.P. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. P. 1649.
3. Гриценко В.А. // УФН. 2008. Т. 178. С. 727.
4. Карабешкин К.В., Карасев П.А., Тутов А.И. // ФТП. 2013. Т. 47. С. 206.
5. Алексеев А.А., Олянич Д.А., Умас Т.В., Котляр В.С., Зотов А.В., Саранин А.А. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 10. С. 94.
6. Ницук Ю.А., Киосе М.И., Вакстон Ю.Ф., Смытына В.А., Яцунский И.П. // ФТП. 2019. Т. 53. Вып. 3. С. 381.
7. Donaev S.B., Djurabekova F., Tashmukhamedova D.A., Umirzakov B.E. // Phys. Stat. Sol. C. 2015. V. 12. Iss. 1–2. P. 89.
8. Wang D., Zou Z-Q. // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 275607.

9. Komarov F., Vlasukova L., Greben M., Milchanin O., Zuk J., Wesch W., Wendler E., Togambaeva A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2013. V. 307. P. 102.
10. Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Boltaev E.U., Dzhurakhalov A.A. // Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology. 2003. V. 101. Iss. 1-3. P. 124. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00677-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00677-3).
11. Umirzakov B.E., Pugacheva T.S., Tashatov A.T., Tashmukhamedova D.A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2000. V. 166–167. P. 572. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)01151-9](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)01151-9)
12. Isakhanov Z.A., Mukhtarov Z.E., Umirzakov B.E., Ruzibaeva M.K. // Tech. Phys. 2011. V. 56. P. 546. <https://doi.org/10.1134/S1063784211040177>
13. Alov N.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2007. V. 256. Iss. 1. P. 337.
14. Ivna K., Piltaverlavana J., Badovinac R // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 425. P. 416.
15. Umirzakov B.E., Ruzibaeva M.K., Isakhanov Z.A., Yorkulov R.M. // Tech. Phys. 2019. V. 64. Iss. 6. P. 887.
16. Isakhanov Z.A., Kosimov I.O., Umirzakov B.E., Erkulov R.M. // Tech. Phys. 2020. V. 65. Iss. 1. P. 114.

Electronic Structure and Properties of Nanosized Structures Created on the Surface of a Free Si/Cu Film System

Z. A. Isakhanov^{1,*}, R. M. Yorkulov¹, B. E. Umirzakov^{2,**}, M. Sh. Isayev², A. A. Abduvayitov²

¹*Institute of Ion-Plasma and Laser Technologie, Uzbekistan Academy of Sciences, Tashkent, 100125 Uzbekistan*

²*Tashkent State Technical University, Tashkent, 100095 Uzbekistan*

**e-mail: za.isakhanov@gmail.com*

***e-mail: fmet@rambler.ru*

Nanophases and films of SiO₂ and metal silicides were obtained by low-energy ($E_0 = 1\text{--}5$ keV) implantation of O₂⁺, Ba⁺, Cu⁺ and Co⁺ ions followed by annealing on the surface of a free Si/Cu(100) nanofilm system. Their surface morphology, composition, energy band parameters, the maximum value of the secondary electron emission coefficient, and the quantum yield of photoelectrons were determined. It was shown that the band gap of metal silicides was 0.3–0.4 eV, and their specific resistance was 100–500 μOhm cm.

Keywords: implantation, nanophase, composition, nanofilm, emission, ion dose, clusters, metal silicides, surface morphology.

УДК 537.311.33

ЭНЕРГИЯ И ШИРИНА ДОНОРНОГО УРОВНЯ ВБЛИЗИ ГЕТЕРОГРАНИЦЫ

© 2021 г. Т. Т. Муратов*

*Ташкентский государственный педагогический университет им. Низами,
Ташкент, 100185 Узбекистан*

**e-mail: temur-muratov@yandex.ru*

Поступила в редакцию 07.07.2020 г.

После доработки 25.09.2020 г.

Принята к публикации 30.09.2020 г.

Рассмотрено влияние гетерограницы на энергетический спектр мелких и глубоких центров. Получены формулы для уширения энергии примесного центра и времени жизни электрона в квазистационарном состоянии. Проведено уточнение соответствующих аналитических формул, полученных в других работах. Показано, что в данном случае роль эффективного радиуса мелкого центра выполняет не его борковский радиус r_B , а величина, равная $2.5r_B$.

Ключевые слова: мелкие и глубокие центры, гетерограница, ширина квазистационарного уровня, туннельный эффект.

DOI: 10.31857/S1028096021040105

ВВЕДЕНИЕ

Ситуация, когда донорный центр локализован вблизи гетероперехода, довольно часто реализуется в полупроводниковых гетероструктурах. Наличие характерных полос люминесценции в инфракрасной области спектра при очень низких температурах [1, 2] дает основание полагать, что электрон донорного центра, находящегося, например, в широкозонной части гетероперехода, сможет протуннелировать через потенциальный барьер в узкозонную часть гетероперехода с последующей рекомбинацией с дыркой. С учетом разрыва зон электрон, изначально находящийся в квазисвязанном состоянии, переходит в квазисвободное состояние. При этом его энергия не изменяется. Конечное время пребывания в связанном состоянии приводит к энергетическому сдвигу примесного уровня и эффекту перезарядки, заключающемуся в том, что вакантное место будет занято электроном соседнего донора. По сути, время перезарядки равно времени жизни электрона на центре.

В ряде работ [3–5] получены аналитические формулы для расчета различных параметров рассеяния и туннелирования носителя нейтрального центра. Эффект “диагонального туннелирования” носителя оказывается принципиально важным для работы целого ряда полупроводниковых

приборов: светодиодов, фотоприемников, биполярных транзисторов и других [1]. Основной практической задачей является стимулирование туннельных эффектов, приводящих к значительному уменьшению концентрации неосновных носителей в указанных приборах. Для этого предлагается, например, на основе теоретических оценок использовать электрические поля с напряженностью $E \sim 2 \times 10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ [3] (в гетероструктуре GaAlAs).

В глубине широкозонной части гетероперехода доминируют процессы рассеяния носителей на нейтральных центрах [4], вблизи гетероперехода — эффекты туннелирования [5]. В [5] рассчитаны ширина квазистационарного уровня и время жизни электрона в квазистационарном состоянии. Однако полученные асимптотические формулы требуют уточнения. Некоторая неточность была допущена при усреднении квазиклассической (отраженной) волновой функции по ее угловой переменной. Как будет показано в настоящей работе, замена синуса и косинуса приосевого угла θ их приближенными значениями приводит к потере важной информации об отраженной волновой функции.

Целью настоящей работы было корректное угловое усреднение отраженной квазиклассической волновой функции с последующим получе-

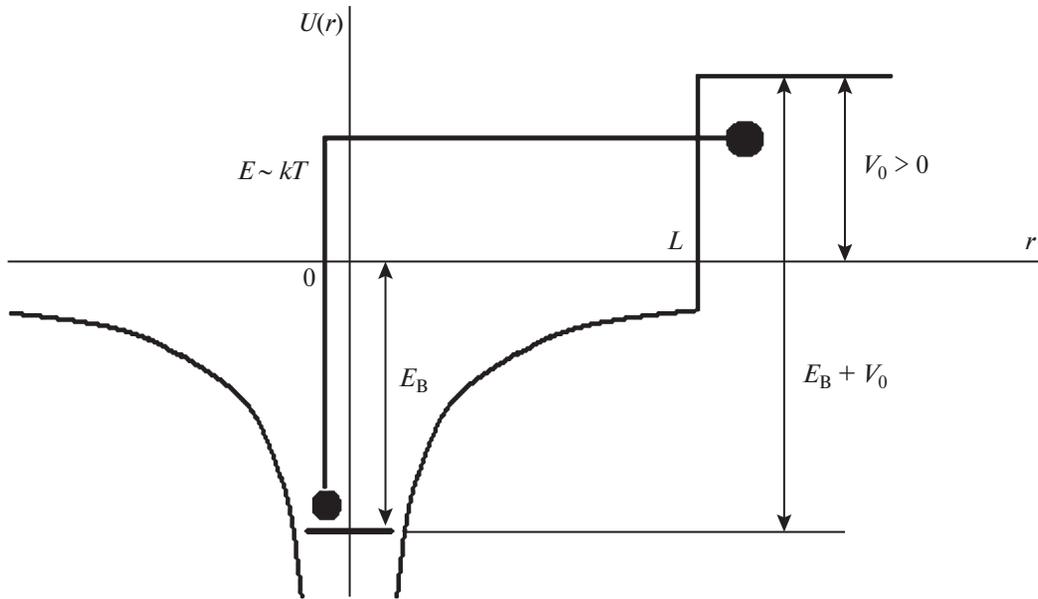


Рис. 1. Переход квазисвязанного электрона в зону проводимости узкозонного полупроводника возможен за счет его перехода в зону проводимости широкозонного материала с последующим термостимулированным просачиванием через барьер.

нием исходных “точных” формул для ширины квазистационарного уровня и времени жизни электрона на этом уровне. Для сравнения рассматривается аналогичная процедура расчета для донорного центра, описываемого потенциалом нулевого радиуса (потенциалом Луковского [4, 6]).

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Рассмотрим донорный центр вблизи гетероперехода, моделируемого потенциальным барьером $\pm V_0$ (рис. 1, 2). Гамильтониан электрона на таком центре имеет вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon r} + V(z), \quad V(z) = \begin{cases} 0, & z < L \\ V_0, & z > L. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь m^* – эффективная масса электрона, ϵ – диэлектрическая проницаемость.

Волновая функция основного состояния при $L \rightarrow \infty$ (барьер находится на очень большом расстоянии от центра) имеет вид:

$$\psi_B(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi r_B^3}} \exp\left(-\frac{r}{r_B}\right), \quad (2)$$

где r_B – боровский радиус основного состояния мелкой примеси ($\sim 10 \text{ \AA}$) с энергией связи E_B ($\sim 10^{-2}$ эВ). Наличие барьера на конечном расстоянии от центра приводит к изменению асимптотического поведения волновой функции (2) и, как следствие, к сдвигу энергии основного состо-

яния. Как видно из рис. 2, при $E_B < -V_0$ основное состояние примеси квазистационарное и возможен туннельный переход электрона в состояние сплошного спектра.

Решения уравнения Шредингера для областей $z < L$ и $z > L$ выражаются через вырожденные гипергеометрические функции: $F(-n + l + 1, 2l + 2; \rho)$. По разные стороны от барьера решения отличаются только значениями параметров гипергеометрической функции. Вдали от центра можно пренебречь вкладом возбужденных состояний и рассматривать только s -состояния [5], которые мало отличаются от (2), т.е.

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{\pi r_B^3}} \exp(-\sqrt{1 - \Delta} \rho) \times F\left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 - \Delta}}, 2; 2\sqrt{1 - \Delta} \rho\right), \quad (3)$$

где введены обозначения: $\rho = r/r_B$ и $\Delta = E/E_B + 1$. При $\rho \gg 1$ и $|\Delta| \ll 1$ можно воспользоваться асимптотикой F [7]:

$$\psi_s(\rho) \approx \frac{1}{\sqrt{\pi r_B^3}} \left(\exp(-\rho) + \frac{(2\rho)^{-2}}{\Gamma(-\Delta/2)} \exp(\rho) \right), \quad (4)$$

где $\Gamma(x)$ – гамма-функция.

Из квазиклассической волновой функции (4) нетрудно выделить ее падающую и отраженную компоненты: $\psi_s^- = C_1 \exp(-\rho)$, $\psi_s^+ = C_2 \exp(\rho)$. Множитель перед растущей экспонентой в (4)

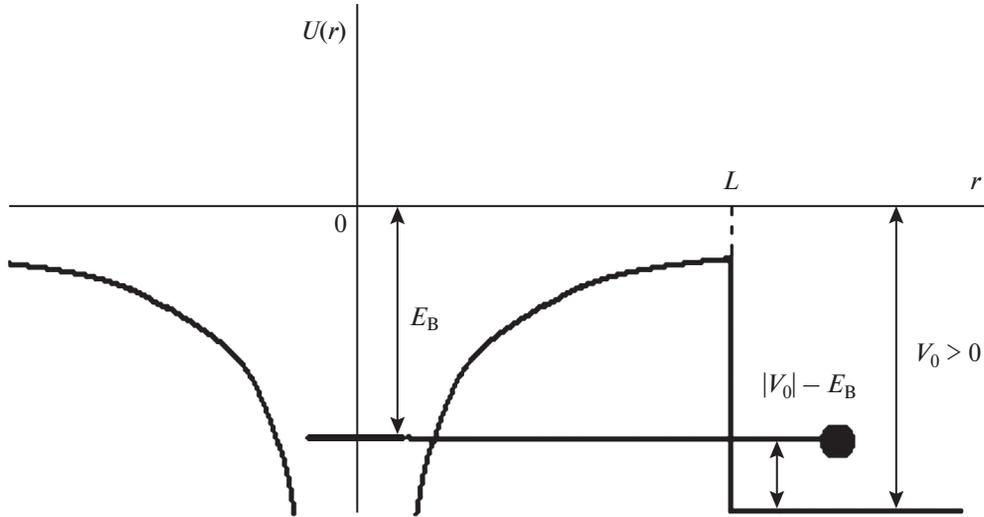


Рис. 2. Переход квазисвязанного электрона в состояние сплошного спектра за счет туннельного эффекта.

есть отношение амплитуд “падающей” и “отраженной” s -волн:

$$\frac{(2\rho)^{-2}}{\Gamma(-\Delta/2)} \approx -\frac{\Delta}{8\rho^2} = \frac{C_2}{C_1}, \quad |\Delta| \ll 1. \quad (5)$$

На основе (5) можно найти сдвиг примесного уровня Δ . Для этого надо сконструировать отраженную от плоскости $z = L$ волну и выделить из нее s -компоненту, т.е. практически определить отношение C_2/C_1 .

Рассмотрим квазиклассические траектории, расположенные под углом θ к оси z (рис. 3). Амплитуда отраженной волны в точке C на сфере $r = L$ отличается от амплитуды падающей волны в точке A фактором $G \exp\left(-\frac{r_{AB} + r_{BC}}{r_B}\right)$, где G – стандартный коэффициент, равный

$$G(V_0) = \frac{\sqrt{E_B} - \sqrt{V_0 + E_B}}{\sqrt{E_B} + \sqrt{V_0 + E_B}}. \quad (6)$$

Для суммы расстояний в экспоненте $r_{AB} + r_{BC} \approx 2r_{AB} = 2L(1 - \cos\theta)/\cos\theta$. В отличие от [5] косинус угла не заменяется на $1 - \theta^2/2$. Следовательно, уравнение отраженной на сфере радиуса $r = L$ волны имеет вид:

$$\psi_+(\theta, L) = \frac{1}{\sqrt{\pi r_B^3}} G(V_0) \exp\left(-\frac{2L}{r_B \cos\theta}\right) \exp\left(\frac{L}{r_B}\right). \quad (7)$$

Для того чтобы выделить из $\psi_+(\theta, L)$ ее s -компоненту, следует усреднить (7) по полному телесному углу первого октанта:

$$\begin{aligned} \langle \psi_+(\theta, L) \rangle_\Omega &= \int_0^{\pi/2} \psi_+(\theta, L) \sin\theta d\theta \Big/ \int_0^{\pi/2} \sin\theta d\theta = \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi r_B^3}} G(V_0) \exp\left(\frac{L}{r_B}\right) \int_0^{\pi/2} \exp\left(-\frac{2L}{r_B \cos\theta}\right) \sin\theta d\theta = \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi r_B^3}} G(V_0) \exp\left(-\frac{L}{r_B}\right) \times \\ &\quad \times \left\{ 1 - \frac{2L}{r_B} \exp\left(\frac{2L}{r_B}\right) \left[-Ei\left(-\frac{2L}{r_B}\right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $-Ei(-x)$ – интегральная показательная функция. Так как $L/r_B \gg 1$,

$$\langle \psi_+(\theta, L) \rangle_\Omega = \frac{G(V_0)}{2L\sqrt{\pi r_B}} \exp\left(-\frac{L}{r_B}\right). \quad (9)$$

Как видно из (9), результирующее значение получилось вдвое больше, чем то, что следует из [5]. Компонента (8) примечательна еще и тем, что при $2L/r_B \geq 5$ соответствует минимальному расстоянию от центра, за которым допускается квазиклассическое рассмотрение [8–11]. Параксиальное приближение, используемое в [5], не дает возможности указать критерий перехода от волновой функции (2) к квазиклассической волновой функции (4). Согласно (8) переход начинается примерно с расстояния $L = 2.5r_B$. На таких расстояниях ($L > 2.5r_B$) отраженная волна (8) почти отсутствует. Подстановка (9) в (5) с учетом $C_1 = 1/\sqrt{\pi r_B^3}$ дает для энергетического сдвига формулу:

$$\delta E_B = E_B \Delta = 4 \left(\frac{L}{r_B} \right) \frac{\sqrt{E_B + V_0} - \sqrt{E_B}}{\sqrt{E_B + V_0} + \sqrt{E_B}} \exp\left(-\frac{2L}{r_B}\right) E_B. \quad (10)$$

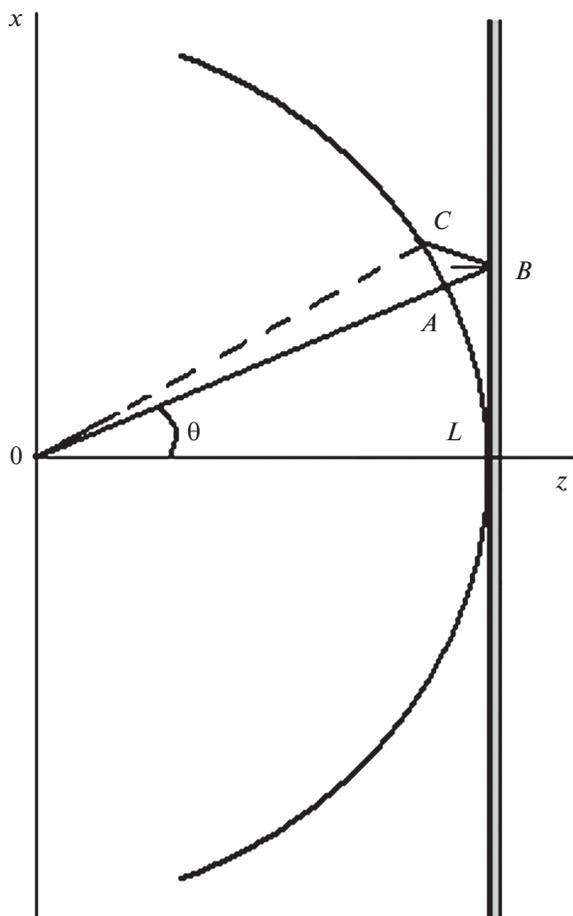


Рис. 3. Отражение волновой функции связанного на центре электрона от потенциального барьера. На отрезках *AB* и *BC* используется квазиклассическое описание падающей и отраженной от барьера волн. На сфере $r = L$ квазиклассическое решение сшивается с s -компонентой волновой функции примесного центра. Угол падения θ равен углу отражения в точке *B*.

Энергетический сдвиг оказался в два раза больше сдвига, полученного в [5]. При очень низких температурах (~ 4 К), может реализоваться ситуация, указанная на рис. 2, и δE_B становится комплексным. Используя (10), нетрудно найти время жизни частицы на квазистационарном уровне:

$$\begin{aligned} \tau_B &= \frac{\hbar}{2 \operatorname{Im}(\delta E)} = \\ &= \frac{\hbar}{16 E_B \sqrt{E_B(|V_0| - E_B)}} \left(\frac{r_B}{L} \right) \exp\left(\frac{2L}{r_B} \right). \end{aligned} \quad (11)$$

Оценки на основе (11) для параметров мелких примесей (Ge, Si) дают времена жизни порядка $10^{-11} - 10^{-10}$ с, что находится в разумном согласии с экспериментальными данными [2, 6].

В отличие от мелких примесных уровней, потенциал центра с большой энергией ионизации (глубокие центры) нельзя рассматривать как медленно меняющийся [12, 13]. По этой причине его можно смоделировать δ -функцией: $U(r) = -U_0 \delta(r)$ [6]. Качественно понятно, что частота изменения потенциала глубокого центра гораздо больше частоты перехода частицы в состояние сплошного спектра, т.е. гетерограница не успевает “следить” за электроном, и его время жизни на глубоком центре существенно возрастает по сравнению со временем жизни на мелком центре (11). Расчеты, аналогичные проведенным выше, дают отличие примерно в $2(L/r_0)^2$, где r_0 – радиус связанного состояния мелкого центра ($r_0 \sim 10^{-6}$ см). Оценки показывают, что $\tau_0 \sim 10^{-9} - 10^{-8}$ с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основное содержание работы можно резюмировать формулами (9), (10) и (11), уточняющими соответствующие формулы, полученные в [5]. Анализ (8) указывает на наличие определенной границы ($L \leq 2.5r_B$), в пределах которой энергетический спектр мелкого центра еще не возмущен. В случае глубоких примесей влияние гетерограницы примерно на два порядка меньше, чем в случае мелких примесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алферов Ж.И. // ФТП. 1998. Т. 32. С. 3.
2. Бреслер М.С., Гусев О.Б., Михайлова М.П. и др. // ФТП. 1991. Т. 25. С. 298.
3. Пахомов А.А. // ФТТ. 1992. Т. 34. С. 3417.
4. Гейлер В.А., Маргулис В.А., Чучаев И.И. // ФТТ. 1995. Т. 37. С. 837.
5. Иванов М.Г., Меркулов И.А., Эфрос А.Л. // ФТП. 1988. Т. 22. С. 628.
6. Абакумов В.Н., Перель В.И., Ясиевич И.Н. Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках. С.-Пб.: ПИЯФ РАН, 1997. 376 с.
7. Никифоров А.Ф., Уваров В.Б. Специальные функции математической физики. М.: Наука, 1978. 320 с.
8. Арфкен Г. Математические методы в физике. М.: Атомиздат, 1970. 712 с.
9. Федоров М.В. // ЖЭТФ. 2016. Т. 149. С. 522.
10. Михайлова М.П., Иванов Э.В., Данилов Л.В. и др. // ФТП. 2020. Т. 54. С. 1267.
11. Торхов Н.А. // ФТП. 2021. Т. 55. С. 16.
12. Татохин Е.А., Буданов А.В., Бутусов И.Ю. и др. // Вестн. ВГУ. Сер. Физика. Математика. 2008. № 2. С. 60.
13. Миронов А.Г., Серов А.С. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. 2011. № 3. С. 65.

Energy and Donor Level Width Near the Heterointerface

T. T. Muratov*

Tashkent State Pedagogical University, Tashkent, 100185 Uzbekistan

**e-mail: temur-muratov@yandex.ru*

The influence of the heterointerface on the energy spectrum of shallow and deep centers is considered. Formulae are obtained for the broadening of the impurity center energy and the electron lifetime in a quasistationary state. The corresponding analytical formulae obtained in other works are refined. It is shown that in this case the effective radius of a shallow center is not its Bohr radius r_B , but $2.5r_B$.

Keywords: shallow and deep centers, heterointerface, quasi-stationary level width, tunneling effect.