

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 3, 2020

Об оптимизации начальной конфигурации границы раздела в экспериментах <i>in situ</i> по нейтронной рефлектометрии <i>В. И. Петренко, Е. Н. Косячкин, Л. А. Булавин, М. В. Авдеев</i>	3
Влияние эффекта увеличения плотности потока ионов на выход реакции DD при каналировании ионов D ⁺ в дейтерированном палладии <i>О. Д. Далькаров, М. А. Негодаев, А. С. Русецкий, А. П. Чубенко, Ю. Л. Пивоваров, Т. А. Тухфатулин</i>	9
Прохождение быстрых нейтронов через кристаллическую структуру текстурированного CVD-алмаза <i>О. Д. Далькаров, Н. А. Глушков, М. А. Негодаев, А. С. Русецкий, А. В. Огинов, М. А. Кирсанов, А. Ф. Попович</i>	15
Формирование гофрированной поверхности на углеродном волокне при высокодозном облучении ионами азота <i>Н. Н. Андрианова, А. М. Борисов, В. А. Казаков, А. В. Макунин, Е. С. Машкова, М. А. Овчинников</i>	20
Изменение потерь энергии тяжелых ионов при торможении в углероде <i>Ю. А. Белкова, Я. А. Теплова</i>	27
Описание статистического разброса энергии ионов после прохождения тонкой мишени <i>Н. В. Новиков, Я. А. Теплова</i>	32
Оценка характеристик возбуждения рентгеновского излучения под воздействием электронного зонда при 2D- и 3D-моделировании методом Монте-Карло <i>В. В. Татарин, А. С. Кузаков</i>	37
Оптические свойства и радиационная стойкость микро-, наночастиц и микросфер Al ₂ O ₃ <i>В. Ю. Юрина, В. В. Нецименко, Ли Чундун</i>	46
Зарядовые явления в диэлектрических пленках МДП-структур при одновременном воздействии радиационных излучений и сильнополевой инжекции электронов <i>Д. В. Андреев, Г. Г. Бондаренко, В. В. Андреев, В. М. Масловский, А. А. Столяров</i>	53
Рентгеновское черенковское излучение в поглощающей среде конечных размеров <i>М. В. Булгакова, В. С. Малышевский, Г. В. Фомин</i>	58
Исследование влияния плазменного тонкопленочного покрытия системы Si–O–C–N на поверхностное упрочнение быстрорежущей стали <i>В. А. Коротков, И. А. Растегаев, Д. Л. Мерсон, М. А. Афанасьев</i>	62
Воздействие потока кислородной плазмы на полиимидные наноккомпозиты <i>О. А. Серенко, У. С. Андропова, Д. А. Сапожников, М. И. Бузин, Н. А. Тебенева, В. Н. Черник, Л. С. Новиков, Е. Н. Воронина, А. В. Кононенко</i>	71
Угловое распределение пучка заряженных частиц при многократном рассеянии в веществе <i>Н. Н. Михеев</i>	77
Влияние глубины потенциальной ямы на отражение атомов дейтерия от поверхности вольфрама <i>Д. С. Мелузова, П. Ю. Бабенко, А. П. Шергин, А. Н. Зиновьев</i>	84
Молекулярно-динамическое моделирование взаимодействия аргоновых кластерных ионов с поверхностью титана <i>В. В. Сироткин</i>	89
Математическое исследование паропроницаемости поверхностного слоя вещества с однородной пористой структурой <i>Э. Г. Никонов, М. Поповичова</i>	95
Структура областей регулярного движения в фазовом пространстве каналированных электронов <i>В. В. Сыщенко, А. И. Тарновский, А. Ю. Исупов, И. И. Соловьев</i>	103
Конверсия энергии релятивистского электрона в один фотон при взаимодействии с периодическими неоднородностями в кристалле <i>В. А. Загайнов, Н. П. Калашников, А. С. Ольчак</i>	109

Contents

No. 3, 2020

About Optimization of the Initial Interface Configuration for in situ Neutron Reflectometry Experiments <i>V. I. Petrenko, Ye. N. Kosiachkin, L. A. Bulavin, M. V. Avdeev</i>	3
Influence of Flux Peaking Effect on DD Reaction Yield at D ⁺ Ion Channelling in Deuterated Palladium <i>O. D. Dalkarov, M. A. Negodaev, A. S. Rusetskii, A. P. Chubenko, Yu. L. Pivovarov, T. A. Tukhfatullin</i>	9
The Passage of Fast Neutrons through the Crystal Structure of Textured CVD Diamond <i>O. D. Dalkarov, N. A. Glushkov, M. A. Negodaev, A. S. Rusetsky, A. V. Oginov, M. A. Kirsanov, A. F. Popovich</i>	15
Formation of Corrugated Surface on the Carbon Fiber under High-Fluence Nitrogen Ion Irradiation <i>N. N. Andrianova, A. M. Borisov, V. A. Kazakov, A. V. Makunin, E. S. Mashkova, M. A. Ovchinnikov</i>	20
Change in Energy Losses for Heavy Ions during Deceleration in Carbon <i>Yu. A. Belkova, Ya. A. Teplova</i>	27
Description of Ion Energy Loss Straggling after Passing through Thin Target <i>N. V. Novikov, Ya. A. Teplova</i>	32
Evaluation of the Characteristics of the Excitation of X-Ray Radiation under the Effects of an Electron Probe Using 2D- and 3D-Modeling by the Monte Carlo Method <i>V. V. Tatarinov, A. S. Kuzakov</i>	37
Optical Properties and Radition Stability of Al ₂ O ₃ Micro-, Nanoparticles and Microspheres <i>V. I. Iurina, V. V. Neshchimenko, Li Chundong</i>	46
Charge Effects in Dielectric Films of MIS Structures under Concurrent Influence of Radiation and High-Field Electron Injection <i>D. V. Andreev, G. G. Bondarenko, V. V. Andreev, V. M. Maslovsky, A. A. Stolyarov</i>	53
X-Ray Cherenkov Radiation in an Absorbing Medium of Finite Dimension <i>M. V. Bulgakova, V. S. Malyshevsky, G. V. Fomin</i>	58
Investigation of the Effect of the Plasma Thin-Film Coating System Si–O–C–N on the Surface Hardening of High-Speed Steel <i>V. A. Korotkov, I. A. Rastegaev, D. L. Merson, M. A. Afanasyev</i>	62
Influence of Oxygen Plasma Flow on Polyimide Nanocomposites <i>O. A. Serenko, U. S. Andropova, D. A. Sapozhnikov, M. I. Buzin, N. A. Tebeneva, V. N. Chernik, L. S. Novikov, E. N. Voronina, A. V. Kononenko</i>	71
The Angular Distribution of Charge Beam Particles under Multiple Scattering in Solids <i>N. N. Mikheev</i>	77
Influence of the Potential Well Depth on the Reflection of Deuterium Atoms from Tungsten Surface <i>D. S. Meluzova, P. Yu. Babenko, A. P. Shergin, A. N. Zinoviev</i>	84
Molecular Dynamics Simulation of Argon Cluster Ion Interaction with Titanium Surface <i>V. V. Sirotkin</i>	89
Mathematical Study of Surface Vapor Permeability for Homogeneous Porous Media <i>E. G. Nikonov, M. Popovičová</i>	95
The Structure of the Regular Motion Domains in the Phase Space of the Channelling Electrons <i>V. V. Syshchenko, A. I. Tarnovsky, A. Yu. Isupov, I. I. Solovyev</i>	103
Relativistic Electron Energy Conversion in one Photon in Result of Interacting with Periodical Heterogeneities in Crystals <i>V. A. Zagainov, N. P. Kalashnikov, A. S. Olchak</i>	109

УДК 53.08

ОБ ОПТИМИЗАЦИИ НАЧАЛЬНОЙ КОНФИГУРАЦИИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА В ЭКСПЕРИМЕНТАХ *in situ* ПО НЕЙТРОННОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

© 2020 г. В. И. Петренко^{a, b, *}, Е. Н. Косячкин^{a, b}, Л. А. Булавин^b, М. В. Авдеев^{a, c}

^aЛаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка,

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская область, 141980 Россия

^bКиевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, 01033 Украина

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

*e-mail: vip@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 21.05.2019 г.

После доработки 11.06.2019 г.

Принята к публикации 11.06.2019 г.

Рассмотрены возможности оптимизации начальной структуры границы раздела твердое тело—жидкость в экспериментах *in situ* по нейтронной рефлектометрии с целью максимизации слабых изменений кривых зеркального отражения при небольших изменениях границы раздела. Граница смоделирована в виде несущего слоя на подложке, который находится в контакте с раствором. С течением времени на него из раствора осаждается адсорбционный слой (толщиной до 2000 Å). Предложенная процедура оптимизации отработана для начальной конфигурации электрохимической границы раздела: при замыкании электрической цепи из жидкого электролита с ионами лития на металлический электрод с кремниевой подложкой осаждается адсорбционный переходной слой твердого электролита. Изучение конкретной системы позволяет ввести ограничения на варьируемые параметры границы раздела, что существенно упрощает решение оптимизационной задачи.

Ключевые слова: нейтронная рефлектометрия, адсорбционные слои, эксперименты *in situ*, электрохимические границы раздела, переходный слой твердого электролита.

DOI: 10.31857/S1028096020030152

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большой интерес вызывают эксперименты по нейтронной рефлектометрии на планарных границах раздела твердое тело—жидкая среда с изменением структуры границы раздела в режиме реального времени (эксперименты *in situ*) [1–6]. Во многих случаях соответствующие изменения на кривых зеркального отражения выражены слабо, поэтому встает вопрос об оптимизации начальной конфигурации границы раздела для максимального изменения кривых зеркального отражения при небольших отклонениях структуры границы от ее начального состояния. В эксперименте плоский нейтронный пучок (преимущественно в горизонтальной геометрии) проходит через монокристаллическую подложку с низким коэффициентом поглощения (толщина порядка 1 см) с нанесенным на нее слоем вещества, который находится в контакте с жидким раствором. Далее будем называть этот слой несущим. В результате взаимодействия с раствором при определенных условиях на нем образуется и растет дополнительный адсорбцион-

ный слой. Кривая зеркального отражения (квадрат модуля коэффициента зеркального отражения) от плоской границы раздела представляет собой функцию проекции вектора рассеяния на ось Z , перпендикулярную границе раздела сред, и используется для восстановления профиля плотности длины рассеяния (ПДР) вдоль оси Z . Задача эксперимента заключается в обнаружении и анализе временных изменений профиля ПДР, которые соответствуют появлению и росту адсорбционного слоя. Примером может служить электрохимическая граница раздела металлический электрод—жидкий электролит: в случае литийсодержащего электролита при приложении напряжения на металлической поверхности образуется так называемый переходный слой твердого электролита толщиной ~ 10 нм [7, 8]. Структура этого слоя влияет и на последующее осаждение [9]. Ранее [10] при оптимизации структуры подложка/электрод/электролит посредством прямого моделирования и сравнения кривых отражения были определены характерные соотношения между ПДР компонентов границы раздела, для

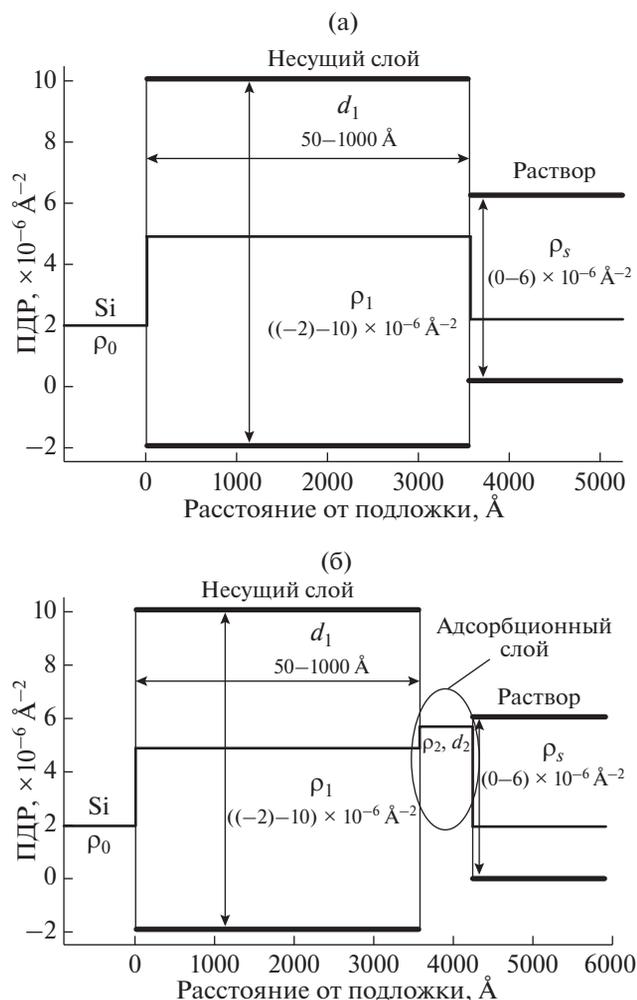


Рис. 1. Профили ПДР в эксперименте по зеркальному отражению тепловых нейтронов на границе раздела твердое тело–жидкость в виде системы несущий слой–раствор: а – начальная конфигурация, подложка с плотностью ρ_0 с несущим слоем толщиной d_1 и плотностью ρ_1 в контакте с раствором плотностью ρ_s ; б – после появления дополнительного адсорбционного слоя (выделен кружком) с искомыми толщиной d_2 и плотностью ρ_2 .

которых кривые отражения наиболее полно передают информацию о структуре переходного слоя.

В настоящей работе рассмотрена более общая задача оптимизации параметров границы раздела для максимизации изменений кривых зеркально-

го отражения в экспериментах по нейтронной рефлектометрии. В общем случае оптимизация всех параметров представляет собой довольно сложную задачу, поэтому в первом приближении разумно ввести практические ограничения, которые существенно бы упростили ее решение. Так, в подавляющем большинстве случаев в экспериментах в качестве подложки используется монокристаллический кремний, обладающий сравнительно низким коэффициентом поглощения тепловых нейтронов. В эксперименте, как правило, заранее известно приближенное значение ПДР адсорбционного слоя. Поэтому с практической точки зрения задача оптимизации может быть сведена к поиску оптимальных конфигураций с варьированием только параметров несущего слоя и ПДР жидкой фазы. Для отработки процедуры оптимизации рассмотрен случай электрохимической границы раздела с металлическим электродом, на который осаждается слой переходного слоя твердого электролита. Технологические возможности напыления слоя электрода, а также возможности вариации ПДР жидкого электролита определяют дополнительные ограничения интервалов варьирования оптимизируемых параметров.

ПРОЦЕДУРА ОПТИМИЗАЦИИ

Принципиальная схема рассматриваемой границы раздела и ее изменения при образовании адсорбционного слоя изображена на рис. 1. Несущий и адсорбционные слои (каждый слой) задаются двумя параметрами: ПДР и толщиной. В первом приближении возможные шероховатости слоев границы раздела, так же как и потенциальные паразитные оксидные слои на подложке и на несущем слое, не включены в рассмотрение. На практике соответствующие эффекты относительно малы, поэтому принципиально не влияют на оптимизацию.

Чувствительность кривой зеркального отражения нейтронов к появлению адсорбционного слоя описывали в рамках обратного критерия χ^2 : максимум данного функционала при изменении профиля ПДР отвечает наиболее сильным изменениям кривой отражения относительно начального профиля [10]. С учетом всех параметров χ^2 представляет собой функцию:

$$\chi^2 = \frac{\int dq_z [R_2(q_z, \rho_0, \rho_1, \rho_2, \rho_s, d_1, d_2) - R_1(q_z, \rho_0, \rho_1, \rho_s, d_1)]^2}{\int dq_z [R_1(q_z, \rho_0, \rho_1, \rho_s, d_1) + B]^2}, \quad (1)$$

где R_1 , R_2 – отражательные способности $R(q_z)$ в случае одного (только несущего) и двух (несущего и адсорбционного) слоев на подложке соответ-

ственно; B – фоновая константа (минимальное R , регистрируемое в эксперименте при больших q_z); ρ_0 , ρ_1 , ρ_2 , ρ_s – ПДР подложки, несущего слоя, ад-

сорбционного слоя и раствора соответственно; d_1 , d_2 – толщины несущего и адсорбционного слоев соответственно. Функция χ^2 в выражении (1) фактически означает относительное интегральное (по некоторому экспериментальному интервалу $q_{z\min} - q_{z\max}$) изменение кривой отражения при появлении дополнительного слоя с параметрами ρ_2 и d_2 , которые требуется определить из экспериментальной кривой $R(q_z) = R_2(q_z)$. В числителе (1) фоновый вклад отсутствует из-за разности функций отражений. При уменьшении и приближении функции $R_1(q_z)$ к нулю отношение (1) представляет собой квадратичное относительное превышение сигнала от адсорбционного слоя над фоновым значением B .

Максимизацию функции χ^2 проводили по следующей схеме. Интервал интегрирования по q_z в (1) составлял $0.005 - 0.2 \text{ \AA}^{-1}$, что типично для современных нейтронных рефлектометров. Шаг интегрирования $\Delta q_z = 4 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$, что соответствует разрешению менее 8%. Фоновое значение функции отражения принимали равным $B = 10^{-5}$. На всех этапах фиксировали ПДР подложки ρ_0 ($\rho_0 = 2.074 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, кристаллический кремний) и адсорбционного слоя ρ_2 . Далее имитировали рост адсорбционного слоя плотностью ρ_2 посредством изменения его толщины d_2 , которая менялась в диапазоне $d_2 = 0 - 2000 \text{ \AA}$ с шагом 50 \AA . На каждом шаге фиксировали толщину d_2 и варьировали свободные параметры: ρ_1 , d_1 , ρ_s . Диапазоны варьирования параметров выбирали из практических соображений. Плотность ρ_1 изменялась в пределах $((-2) - 10) \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, покрывающих все возможные ПДР металлов (от минимального для титана до максимального для никеля). Интервал варьирования толщины несущего слоя составлял $d_1 = 50 - 1000 \text{ \AA}$. Ограничения на минимальное значение определялись возможностями надежного напыления однородных слоев с малыми толщинами; ограничение на максимальное значение связано с разрешением метода нейтронной рефлектометрии. Варьирование ПДР раствора ρ_s также ограничено диапазоном $(0 - 6) \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, типичным для растворителей с изотопным замещением Н на D при переходе от Н-растворителей к D-растворителям. Для максимизации χ^2 использовали алгоритм имитации отжига [11].

После нахождения оптимальных параметров ρ_1 , d_1 , ρ_s для каждой толщины d_2 проводили сравнение и выбирали конфигурации с χ^2 , близким к максимальному, т.е. отвечающие случаям наибольшей чувствительности относительно начальной конфигурации границы раздела. На данном этапе параметры ρ_1 , d_1 , ρ_s фиксировали, имитируя выбранные границы для эксперимента, и строили функции $\chi^2(d_2)$, отслеживая чувствительность

выбранной границы раздела к росту адсорбционного слоя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ПДР адсорбционного слоя была зафиксирована при значении $\rho_2 = 2 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, типичном для электрохимического переходного адсорбционного слоя. Оно взято из предыдущих экспериментальных результатов исследования зеркального отражения [7–9]. Особенностью соответствующего профиля ПДР в данном случае является то, что ПДР адсорбционного слоя близка к ПДР подложки (Si). Это означает, что одновременная компенсация отражения на подложке, электроде и растворителе, которая ранее [9] обсуждалась как способ наиболее существенного усиления эффекта образования адсорбционного слоя в рефлектометрии, при рассматриваемом значении ρ_2 будет приводить к нулевому отражению. Отсутствие фона делало бы функционал (1) неустойчивым при $R(q_z) \rightarrow 0$. Наличие конечного фонового сигнала в (1) подавляет неустойчивости при $R(q_z) \rightarrow 0$, но естественным образом смещает конфигурацию, отвечающую максимуму χ^2 , по сравнению со случаем полной компенсации. Поиск такой конфигурации для определенного фонового значения в зависимости от d_2 и представлял задачу настоящей работы.

В ходе максимизации функции χ^2 методом имитации отжига были найдены оптимальные параметры ρ_1 , ρ_s , d_1 для разных толщин адсорбционного слоя (рис. 2) при фиксировании других параметров. Видно, что после достижения толщины $d_2 \sim 200 \text{ \AA}$ поведение оптимальных параметров резко меняется. Из сравнения различных конфигураций начальной границы раздела, при которых достигается максимум χ^2 , и зависимости от толщины d_2 (табл. 1) следует, что резкие скачки на зависимостях (рис. 2) связаны с наличием/отсутствием на рефлектометрических кривых участков полного внешнего отражения $R(q_z) = 1$. Когда критическое значение q_z попадает в интервал интегрирования (1), в знаменателе дополнительно появляется вклад от “полки” полного отражения, что резко понижает значения χ^2 . Таким образом, с точки зрения оптимальной диагностики адсорбционного слоя можно говорить о двух режимах – “тонком” (до 200 \AA) и “толстом” (свыше 200 \AA) адсорбционных слоях. Наибольшая абсолютная чувствительность ожидается для толщины адсорбционного слоя $d_2 \sim 700 \text{ \AA}$ при толщине и ПДР несущего слоя $d_1 \sim 420 \text{ \AA}$, $\rho_1 \sim 1.17 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ соответственно и ПДР жидкой среды $\rho_s \sim 0.07 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, т.е. в отсутствие полного отражения. Данная конфигурация существенно отличается от случая $d_2 \sim 50 \text{ \AA}$, т.е. когда ад-

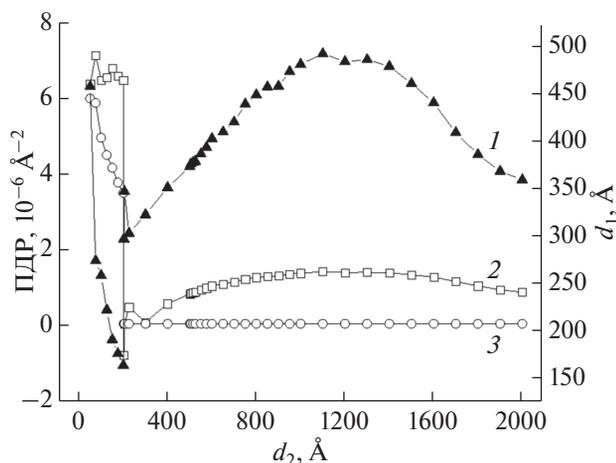


Рис. 2. Зависимость оптимальной толщины несущего слоя d_1 (1), ПДР несущего слоя ρ_1 (2), раствора ρ_s (3) от толщины адсорбционного слоя d_2 при фиксировании других параметров (табл. 1).

сорбционный слой начинает только появляться. Из табл. 1 следует, что в этом случае при несколько большей толщине несущего слоя ($d_1 \sim 450$ Å) его плотность, так же как и плотность растворителя, должна быть на уровне 6×10^{-6} Å $^{-2}$. Близкую ситуацию проверяли экспериментальным путем [12] с использованием на электрохимической границе раздела в качестве несущего электродного слоя меди ($d_1 = 500$ Å, $\rho_1 = 6.591 \times 10^{-6}$ Å $^{-2}$). При использовании полностью дейтерированного электролита ($\rho_s \sim 5 \times 10^{-6}$ Å $^{-2}$) достигается бо́льшая

Таблица 1. Параметры оптимальных конфигураций границ раздела для разных толщин адсорбционного слоя

№	d_2 , Å	Несущий слой		Раствор	$\chi^2, \times 10^{-3}$
		d_1 , Å	$\rho_1, 10^{-6}$ Å $^{-2}$	$\rho_s, 10^{-6}$ Å $^{-2}$	
1	50	457.73	6.388	6.003	6.3
2	100	258.66	6.486	4.966	10.9
3	175	176.14	6.591	3.784	12.4
4	250	297.23	-0.768	0.065	11.8
5	400	351.12	0.595	0.067	26.4
6	700	420.22	1.169	0.066	32.6
7	1200	483.98	1.417	0.066	26.3
8	1700	409.01	1.177	0.066	20.0
9	2000	359.26	0.897	0.066	19.1

Примечание. d_1, d_2 – толщины несущего и адсорбционного слоев, соответственно, ρ_1, ρ_s – ПДР несущего слоя и раствора соответственно, ПДР нейтронов для кремниевой подложки $\rho_0 = 2.07 \times 10^{-6}$ Å $^{-2}$, для адсорбционного слоя $\rho_2 = 2 \times 10^{-6}$ Å $^{-2}$.

чувствительность в сравнении с обычным Н-электролитом ($\rho_s \sim 0$).

Немонотонное поведение зависимости оптимальной конфигурации от d_2 для рассмотренного интервала ПДР несущего слоя следует также и из анализа зависимостей $\chi^2(d_2)$ (рис. 3). Здесь для примера рассмотрены зависимости для конфигураций из табл. 1 с минимальным, максимальным и промежуточными значениями χ^2 . Видно, что в районе $d_2 \sim 200$ Å зависимости $\chi^2(d_2)$ меняют свое поведение. Также характер зависимости свыше $d_2 \sim 200$ Å меняется при переходе от малых ПДР несущего слоя ρ_1 к бо́льшим значениям. В первом случае зависимость имеет плавный характер, при $d_2 > 200$ Å значение χ^2 меняется слабо. В случае бо́льших ρ_1 при $d_2 > 200$ Å функция $\chi^2(d_2)$ носит осциллирующий характер, а ее значение уменьшается на два–три порядка по сравнению с конфигурациями с малыми значениями ρ_1 из-за наличия интервала полного отражения. Отметим, что зависимость поведения $\chi^2(d_2)$ от плотности ρ_1 непрямая. При переходе от одной конфигурации к другой меняются также и оптимальные значения d_1, ρ_s , т.е. сравнение проводится вдоль траектории, отвечающей максимуму χ^2 как функции ρ_1, d_1, ρ_s . На рис. 4 представлены расчетные кривые отражения для начальной конфигурации и оптимальных конфигураций при разных толщинах адсорбционного слоя. Абсолютная величина сигнала существенно меньше в оптимальном случае (рис. 4а) при отсутствии полного отражения.

Приведенный выше анализ позволяет сформулировать положения для выбора оптимальной начальной границы раздела в целях лучшего детектирования переходного адсорбционного слоя с помощью нейтронной рефлектометрии. В случае малых толщин слоя ($d_2 < 200$ Å) необходимо использовать несущий слой с ПДР, близкой к $\rho_1 \sim 6.5 \times 10^{-6}$ Å $^{-2}$ (например, медь). Этот параметр довольно стабилен для максимизации χ^2 (рис. 2). Для детектирования переходного слоя необходимо использовать толщину электрода $d_1 \sim 450$ Å вместе с растворителем с $\rho_s \sim 6 \times 10^{-6}$ Å $^{-2}$ (D-растворители). С ростом d_2 оптимальные параметры d_1, ρ_s сильно варьируются в достаточно широком доступном диапазоне. Однако исходя из общего поведения $\chi^2(d_2)$ (рис. 3) интегральное отклонение $R_2(q_z)$ от начальной кривой $R_1(q_z)$ будет плавно расти с возрастанием d_2 при любой начальной конфигурации. Другими словами, если чувствительность рефлектометра позволяет зарегистрировать переходный слой при толщине 50 Å и оптимальной конфигурации, то его дальнейший рост можно отслеживать по изменениям рефлектометрической кривой с той же конфигурацией

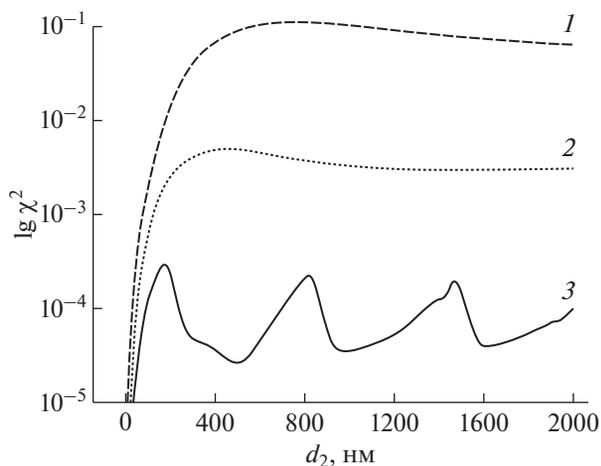


Рис. 3. Зависимость χ^2 от толщины адсорбционного слоя d_2 при разных фиксированных значениях ПДР несущего слоя ρ_1 : $1.169 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ (1); $-0.768 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ (2) (литий); $6.591 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ (3) (медь). ПДР адсорбционного слоя $\rho_2 = 2 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$.

границы раздела, хотя и не самым оптимальным образом.

Для толстых адсорбционных слоев ($d_2 > 200 \text{ \AA}$) наибольшая чувствительность достигается при близком к нулю значениях ПДР растворителя ρ_s , что соответствует жидкостям с легким водородным компонентом (Н-растворы), и значениях ПДР несущего слоя ρ_1 несколько меньших плотности подложки (кремния). Подобрать металл для несущего слоя с такой ПДР не представляется возможным. Наиболее близки к данному условию щелочные металлы, такие как натрий ($\rho_1 = 0.92 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) и литий ($\rho_1 = -0.88 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$), при работе с которыми возникают существенные технические трудности. В случае электрохимических границ раздела в качестве материала несущего слоя можно рассматривать и кремний, который для повышения проводимости следует напылять поверх тонкого металлического электрода. В данном случае речь идет о более сложном, чем на рис. 1, профиле ПДР. Еще один потенциальный способ достичь требуемой ПДР – использование в качестве несущего слоя многослойной структуры Ti/Ni с квазиоднородным профилем [10], средняя ПДР которого может меняться в пределах $\rho_1 = ((-1.92) - 9.4) \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, т.е. в пределах между ПДР титана и никеля. Возможности практической реализации такого подхода на данный момент обсуждаются.

Пределы q_{min} , q_{max} и фоновое значение B в разных экспериментальных условиях и на разных рефлектометрах различаются, поэтому оптимальные конфигурации будут несколько смещаться.

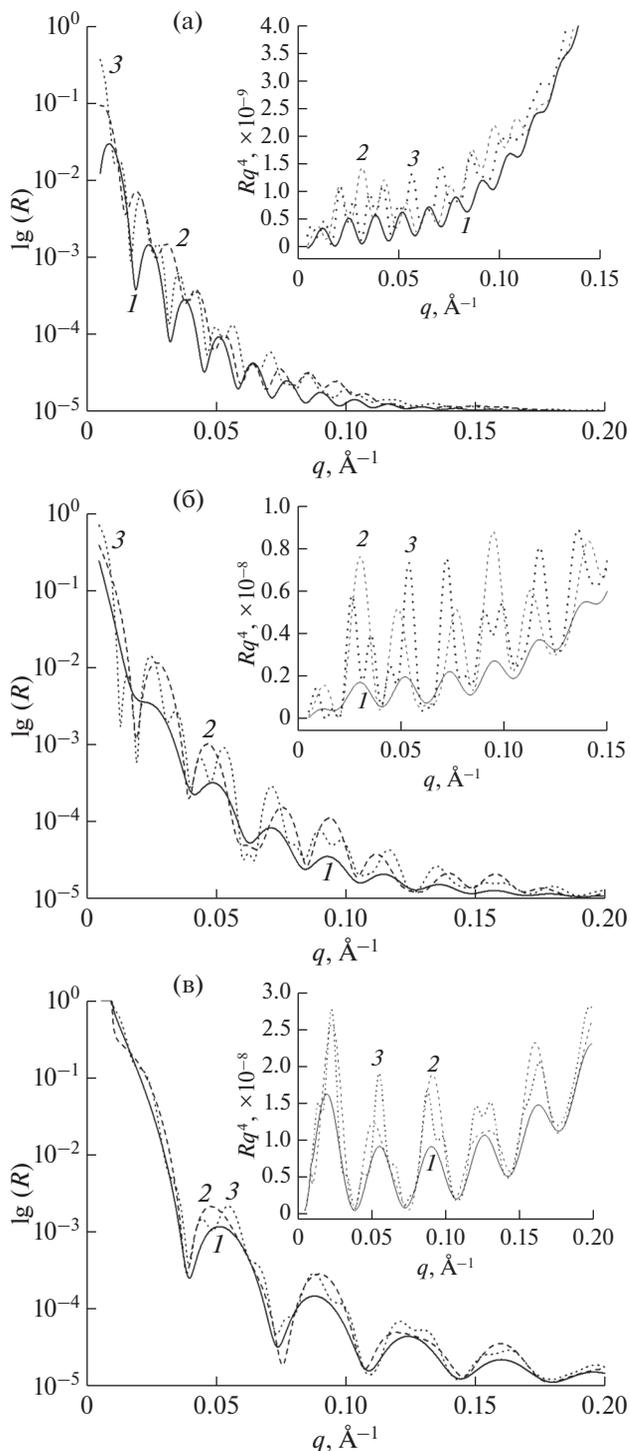


Рис. 4. Сравнение кривых отражения для начальной конфигурации и конфигураций, соответствующих разным зависимостям (рис. 3): а – 1; б – 2; в – 3. Прослеживается эволюция кривых отражения с увеличением толщины адсорбционного слоя: 0 (1) (начальная конфигурация); 100 \AA (2); 400 \AA (3). На вставках кривые отражения дополнительно представлены в координатах $Rq^4 - q$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод оптимизации начальной структуры границы раздела твердое тело—жидкость в экспериментах *in situ* по нейтронной рефлектометрии, позволяющий максимизировать слабые изменения кривых зеркального отражения при небольших изменениях границы раздела. Оптимизация продемонстрирована на примере электрохимической границы раздела с тонкопленочным металлическим электродом на кремниевой подложке, находящимся в контакте с жидким электролитом на основе раствора соли лития. Проанализирована чувствительность метода нейтронной рефлектометрии к образованию и росту переходного слоя твердого электролита на поверхности электрода при замыкании цепи. Сформулированы положения для выбора оптимальных параметров начальной границы раздела (плотность и толщина электродной пленки плюс плотность электролита) в целях более эффективного детектирования данного слоя.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансировании Российским научным фондом (проект № 17-12-01540).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Penfold J., Thomas R.K., Shen H.-H.* // *Soft Matter*. 2012. V. 8. P. 578.
2. *Penfold J., Thomas R.K.* // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci*. 2014. V. 19. P. 198.
3. *Thomas R.K., Penfold J.* // *Langmuir*. 2015. V. 31. P. 7440.
4. *Penfold J., Thomas R.K.* // *Ann. Rep. Prog. Chem. C*. 2010. V. 106. P. 14.
5. *Fragneto G.* // *Eur. Phys. J. Special Topics*. 2012. V. 213. P. 327.
6. *Junghans A., Watkins E.B., Barker R.D. et al.* // *Biointerphases*. 2015. V. 10. P. 019014.
7. *Lauw Y., Rodopoulos T., Gross M. et al.* // *Rev. Sci. Instrum.* 2010. V. 81. P. 074101.
8. *Owejan J.E., Owejan J.P., De Caluwe S.C., Dura J.A.* // *Chem. Mater.* 2012. V. 24. P. 2133.
9. *Avdeev M.V., Rulev A.A., Bodnarchuk V.I. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 424. P. 378.
10. *Петренко В.И., Косьякин Е.Н., Булавин Л.А., Авдеев М.В.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2018. № 7. С. 20.
11. *Лопатин А.С.* // *Стохастическая оптимизация в информатике*. 2005. Т. 1. № 1. С. 133.
12. *Petrenko V.I., Gapon I.V., Rulev A.A. et al.* // *J. Phys. Conf. Ser.* 2018. V. 994. P. 012006.

About Optimization of the Initial Interface Configuration for *in situ* Neutron Reflectometry Experiments

V. I. Petrenko^{1,2,*}, Ye. N. Kosiachkin^{1,2}, L. A. Bulavin², M. V. Avdeev^{1,3}

¹*Frank Laboratory of neutron physics. I. M. Frank, joint Institute for nuclear research, Dubna, Moscow region, 141980 Russia*

²*Taras Shevchenko national University of Kyiv, Kyiv, 01033 Ukraine*

³*Dubna State University, Dubna, Moscow region, 141982 Russia*

**e-mail: vip@nf.jinr.ru*

The possibilities for optimizing of the initial structure of a solid-liquid interface for *in situ* neutron reflectometry experiments to maximize weak changes in reflectivity curves with small changes in the interface were considered. The interface was modeled as a base layer on a substrate in contact with a solution. An adsorption layer (thickness up to 2000 Å) was deposited on this layer from the solution. The proposed optimization procedure was tested for the initial configuration of the electrochemical interface: when an electrical circuit was closed, a solid electrolyte interphase was deposited on a metal electrode on a silicon substrate from a liquid electrolyte with lithium ions. The study of this specific system allowed introducing restrictions for the variation of the interface parameters, which significantly simplified the solution of the optimization problem.

Keywords: neutron reflectometry, adsorption layers, *in situ* experiments, electrochemical interfaces, solid electrolyte interphase.

УДК 539.1

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА УВЕЛИЧЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ПОТОКА ИОНОВ НА ВЫХОД РЕАКЦИИ DD ПРИ КАНАЛИРОВАНИИ ИОНОВ D⁺ В ДЕЙТЕРИРОВАННОМ ПАЛЛАДИИ

© 2020 г. О. Д. Далькаров^а, М. А. Негодаев^а, А. С. Русецкий^а,
А. П. Чубенко^а, Ю. Л. Пивоваров^б, Т. А. Тухфатулин^б. *

^аФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991 Россия

^бНациональный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия

*e-mail: tta@tpu.ru

Поступила в редакцию 16.07.2019 г.

После доработки 27.08.2019 г.

Принята к публикации 27.08.2019 г.

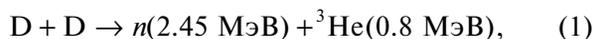
Исследовано взаимодействие пучка ионов дейтерия (D⁺) с дейтерированными мишенями Pd и Ti с использованием ускорителя ионов ГЕЛИС (ФИАН). Выход нейтронов определен по реакции DD в дейтерированной мишени Pd при облучении ее поверхности пучком ионов D⁺ с энергией 20 кэВ. Измерения потока нейтронов в направлении пучка ионов D⁺ проводили в зависимости от угла поворота мишени β относительно оси пучка с использованием многоканального детектора на основе счетчиков ³He. Наблюдалась значительная анизотропия (эффект ориентации) выхода нейтронов. Он был в два раза выше при β = 0° по сравнению с выходом при β = ± 30°. Эффект ориентации может быть связан с каналированием и так называемым эффектом увеличения плотности потока ионов. Он был исследован с помощью компьютерного моделирования с использованием кода ВСМ-2.0. Повышенная плотность потока ионов D⁺ между плоскостями (200) кристалла Pd (где расположен имплантированный D) при нулевом угле падения относительно этих плоскостей позволила качественно объяснить наблюдаемый эффект ориентации. В гомогенной мишени дейтерированного титана такой эффект не наблюдался.

Ключевые слова: выход DD-реакции, взаимодействие нейтронов с веществом, ускоритель ионов, детектор нейтронов, плоскостное каналирование, каналирование ионов в кристаллах.

DOI: 10.31857/S1028096020030073

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие пучка ионов дейтерия (D⁺) с обогащенными D неподвижными мишенями исследовано в [1–5] с использованием ускорительной установки ГЕЛИС (ФИАН). В [5] авторы исследовали выход нейтронов в реакции:



с использованием текстурированной мишени из синтетического алмаза, полученного методом химического осаждения из газовой фазы [6], и пучка D⁺ с энергией 20 кэВ от ускорителя ГЕЛИС, который обеспечивает пучок с небольшой угловой и энергетической расходимостью. Авторы [5] предположили, что наблюдаемое увеличение выхода нейтронов связано как с эффектами экранирования, так и с каналированием.

Ориентационный эффект увеличения коэффициента усиления DD-реакции в синтетическом алмазе был исследован методом компьютерного моделирования [7]. Было получено, что

вследствие эффекта увеличения плотности потока ионов, обусловленного каналированием, в 2.2 раза возрастает относительный коэффициент усиления для параллельного пучка и до 1.2 раза для пучка D⁺ с угловой расходимостью, равной трем критическим углам каналирования. Получено качественное согласие с экспериментом [5]. Результаты [5] были подтверждены в дальнейших экспериментах на ускорительной установке ГЕЛИС. При меньшем шаге изменения угла β относительный выход нейтронов при угле падения пучка на мишень β = 0° в 5.5 раз больше, чем при β = 30° (рис. 1). В продолжение этих исследований мишень из синтетического алмаза была заменена мишенью из дейтерированного Pd, что позволило обеспечить другие условия экранирования и каналирования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Схемы расположения детектора и мишени на установке ГЕЛИС показаны на рис. 2. Нейтроны регистрировали с помощью детектора на основе

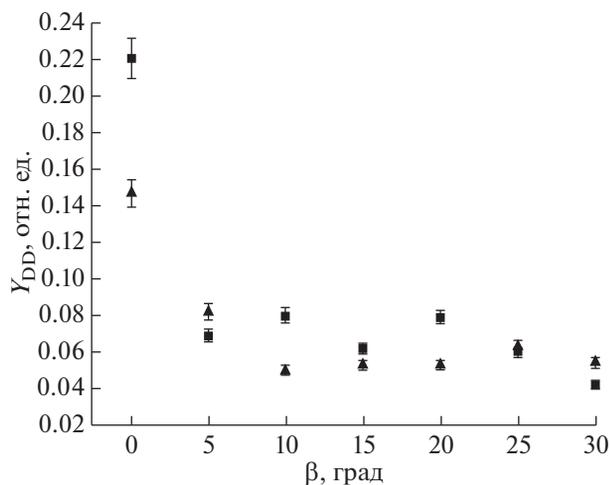


Рис. 1. Выход нейтронов, полученный с помощью образца синтетического алмаза, в зависимости от угла β между пучком ионов D^+ и нормалью к плоскости мишени, измеренный в продольном (▲) и поперечном (■) направлениях относительно пучка ионов. Энергия пучка составляет $E_D = 21.4$ кэВ, сила тока 200 мкА.

счетчиков ^3He . Эффективность детектирования нейтронов для первой и второй групп счетчиков (каждая группа содержала 12 счетчиков) была определена с использованием источника нейтронов ^{252}Cf , помещенного на место мишени. Относительный выход DD-реакции (1) определяли, как $Y_{DD} = n_n / (SI_D)$, где n_n — продольный или поперечный поток нейтронов, S — облучаемая площадь мишени и I_D — ток пучка ионов D^+ .

Для изучения влияния ориентации на выход нейтронов была использована мишень из дейтерированной палладиевой фольги, для сравнения — мишень из дейтерированного титана. Процедура приготовления образца дейтерированного палладия приведена в [8]. Образцы $\text{Pd}/\text{PdO}:D_x$ размером 2.5×1 см были получены термическим окислением холоднокатаной фольги Pd (чистота 99.95%, толщина 50 мкм). В результате на поверх-

ности фольги образуется оксидная пленка PdO толщиной ~ 50 нм. Затем образцы насыщали дейтерием с помощью электролиза в растворе LiOD концентрацией 0.3 М в D_2O с анодом из Pt при плотности тока $20 \text{ мА}/\text{см}^2$ и температуре ~ 290 К в ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. После двадцатиминутного насыщения дейтерием до $x = D/\text{Pd} \sim 0.73$ образцы промывали в тяжелой воде и охлаждали жидким азотом до 77 К (охлаждение образца до температуры жидкого азота необходимо для замедления выхода дейтерия). Затем мишень была установлена в держатель и помещена в экспериментальную вакуумную камеру установки ГЕЛИС для дальнейшего изучения.

Образцы $\text{Ti}/\text{TiO}_2:D_x$ размером 3×1 см были изготовлены из титановой фольги толщиной 300 мкм со слоем TiO_2 толщиной 100–150 нм путем электролитического насыщения дейтерием в растворе D_2SO_4 концентрацией 0.3 М в D_2O при плотности тока $30 \text{ мА}/\text{см}^2$ в ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Образцы использовали в качестве катода (анод был изготовлен из Pt). Последующее взвешивание показало, что в среднем 0.5 мг дейтерия было введено в каждый образец в течение времени электролиза 48 ч. Это обеспечивало среднюю степень насыщения $x = D/\text{Ti} \sim 0.1$ на глубине до 1 мкм. Образцы $\text{Ti}/\text{TiO}_2:D_x$ остаются практически стабильными при температуре 300 К, поэтому они могут быть насыщены дейтерием задолго до облучения.

После насыщения мишени помещали в держатель, охлаждаемый водой, и облучали пучком ионов D^+ . Часть дейтерия выходила из образца, и через некоторое время устанавливалась равновесная концентрация в поверхностном слое, что было видно по равномерному счёту нейтронного детектора. После этого снимали зависимость выхода нейтронов от угла поворота мишени. Измерения начинали с угла $\beta = 0^\circ$ и заканчивали этим же положением, чтобы проверить стабильность результата. Выход нейтронов при каждом

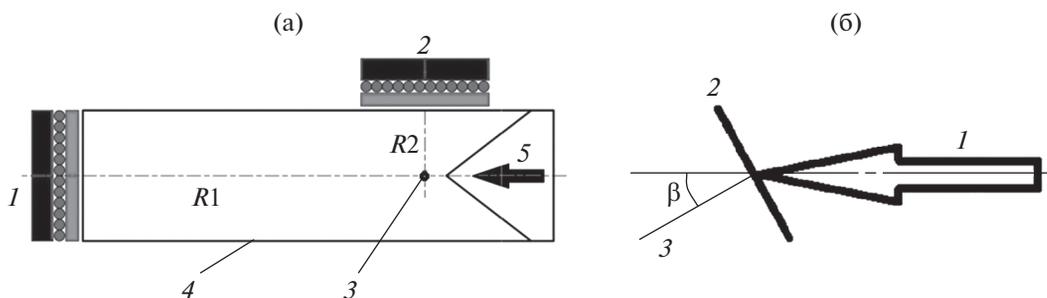


Рис. 2. Схема расположения: а — детектора (1, 2 — первая и вторая группы счетчиков ^3He , $R_1 = 85$, $R_2 = 38$ см, 3 — мишень, 4 — камера ГЕЛИС, 5 — направление ионного пучка); б — мишени (1 — направление пучка D^+ , 2 — мишень, 3 — нормаль к поверхности мишени, β — угол между направлением луча и нормалью к плоскости мишени).

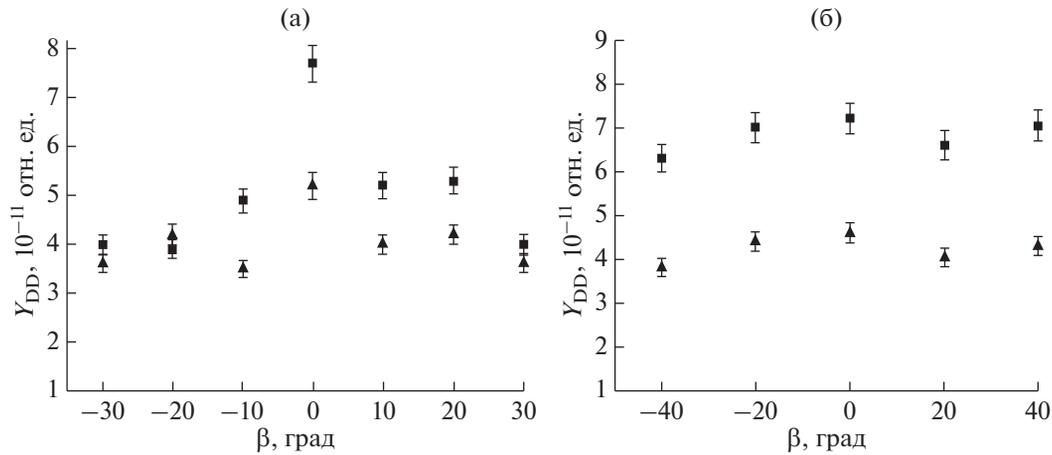


Рис. 3. Зависимость выхода нейтронов из образцов Pd/PdO:D_x (а) и Ti/TiO₂:D_x (б) от угла β между направлением пучка дейтронов и нормалью к плоскости мишени: ■ – вдоль пучка; ▲ – поперек пучка. Энергия пучка $E_{\text{D}} = 20$ кэВ, сила тока 40 мкА.

положении мишени измеряли в течение 10 мин. Облучение мишеней проводилось при небольшой плотности тока (около 150 мкА см^{-2}) во избежание изменения концентрации дейтерия в мишени и искажения результатов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость выхода нейтронов из образцов Pd/PdO:D_x и Ti/TiO₂:D_x от угла β между пучком дейтронов и нормалью к плоскости мишени показана на рис. 3. Значительная анизотропия выхода нейтронов наблюдается для мишени Pd/PdO:D_x: выход нейтронов был выше в два раза при $\beta = 0^\circ$ по сравнению с выходом при $\beta = \pm 30^\circ$. В случае образцов дейтерированного титана этот эффект не наблюдается. На поверхности образцов дейтерированного палладия были обнаружены поры размером 100–1000 нм, а на поверхности дейтерированного титана пористая структура отсутствует [8]. Наличие пор на поверхности дейтерированного палладия может привести к увеличению эффективного пробега ионов дейтерия, нормально падающих на мишень, и, следовательно, к увеличению выхода нейтронов.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАЕКТОРИЙ ИОНОВ D⁺ ПРИ КАНАЛИРОВАНИИ

Для объяснения анизотропии выхода нейтронов было проведено моделирование траекторий ионов D⁺ при плоскостном каналировании в кристалле Pd. Кинетическая энергия ионов равна 20 кэВ. Параметр $\frac{v}{c} = 0.0046 \ll 1$ (v – скорость иона, c – скорость света). Уравнение движения ионов будет нерелятивистским. Движение опре-

деляется периодическим плоскостным потенциалом кристаллической решетки $U(x)$, поэтому

$$M \frac{d^2x}{dt^2} = F_x = -\frac{\partial U(x)}{\partial x}, \quad (2)$$

$$M \frac{d^2y}{dt^2} = M \frac{d^2z}{dt^2} = 0 \Rightarrow v_y = \text{const}, \quad v_z = \text{const}.$$

Здесь M – масса иона, F_x – сила, действующая на ион в периодическом поле кристалла.

Пусть ось OZ параллельна плоскостям каналирования, а вектор скорости иона при влете в кристалл лежит в плоскости XOZ , тогда $v_y(t=0) = 0$. В этом случае ион D⁺ движется с постоянной скоростью $v_z = \text{const}$ вдоль плоскостей каналирования (параллельно оси OZ) и колеблется в направлении оси OX . Начальными условиями для системы уравнений (2) являются точка влета $x(t=0) = x_0$ и начальная скорость $v_x(t=0) = v \sin \theta$ (θ – угол падения, т.е. угол между вектором начальной скорости и осью OZ).

Численное решение уравнений движения (2) было выполнено с использованием компьютерного кода ВСМ–2.0 [9, 10], разработанного авторами. При моделировании траекторий учитывали угловую расходимость пучка ионов. Для каждой точки влета x_0 было выбрано несколько углов падения θ . Углы выбирали с помощью датчика случайных чисел, имеющего нормальное распределение, с заданной дисперсией $\Delta\theta$. Начальные точки влета равномерно распределялись в пределах одного периода изменения потенциала $U(x)$. Если угол падения иона на кристалл меньше критического угла каналирования θ_c , то ион совершает периодическое (финитное) движение между плоскостями каналирования. В этом случае плотность потока ионов внутри кристалла периодиче-

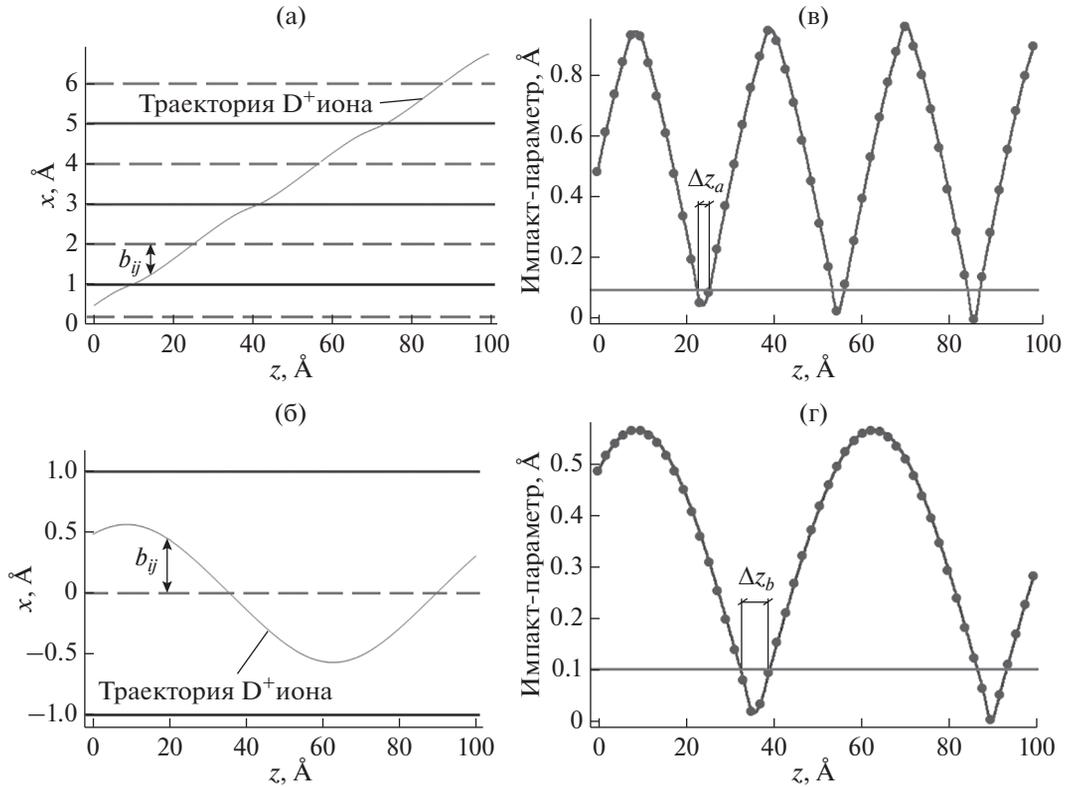


Рис. 4. Типичные траектории ионов D^+ с энергией 20 кэВ при каналировании вдоль плоскостей (200) в кристалле Pd (а, б), импакт-параметр взаимодействия каналированных ионов с плоскостью, сформированной имплантированными в кристалл атомами дейтерия (в, г): а, в – надбарьерное движение $\theta > \theta_c$, $\theta = 4^\circ$; б, г – подбарьерное движение $\theta < \theta_c$, $\theta = 1^\circ$. Сплошными линиями обозначены плоскости (200) кристалла Pd, пунктирными линиями – плоскости, сформированные имплантированными в кристалл атомами дейтерия. Точками показано положение ионов D^+ напротив имплантированных атомов.

ски достигает максимума – это так называемый эффект увеличения плотности потока ионов [11]. Если $\theta > \theta_c$, то движение иона становится непериодическим (инфинитным). Критический угол каналирования ионов определяется формулой для ионов:

$$\theta_c = \sqrt{\frac{2U_0 Z_i}{Mv^2}}, \quad (3)$$

где Z_i – зарядовое число иона, U_0 – глубина потенциальной ямы.

Образцы Pd, используемые в эксперименте, были получены термическим окислением холоднокатаной фольги. При холодной прокатке металлов, имеющих объемно-центрированную кубическую решетку, большинство зерен ориентируется так, что в плоскости листа устанавливается грань куба (100) [12], а для металлов с гранецентрированной решеткой – диагональная плоскость (110). Критический угол в случае каналирования вдоль плоскостей (200) равен $\theta_c = 3.58^\circ$, при каналировании вдоль плоскостей (110) $\theta_c = 4.48^\circ$

за счет увеличения глубины потенциальной ямы U_0 . Таким образом, существенных различий результатов моделирования, связанных с выбором плоскости каналирования, быть не должно.

Было проведено моделирование траекторий ионов D^+ с энергией 20 кэВ при каналировании вдоль плоскостей (200) в кристалле палладия. Для учета факта, что не все зерна поликристаллической фольги ориентированы одинаково, была использована процедура моделирования угловой расходимости падающего пучка дейтронов. Результаты расчета представлены на рис. 4. На рис. 4а, 4б показаны участки траектории движения ионов при каналировании для углов падения 4° ($\theta > \theta_c$) и 1° ($\theta < \theta_c$). Сплошными линиями обозначены плоскости (200) кристалла Pd, пунктирными линиями – плоскости, сформированные имплантированными в кристалл атомами дейтерия (предполагаем, что все имплантированные атомы дейтерия расположены идеально между плоскостями кристаллической решетки Pd). На рис. 4в, 4г показаны импакт-параметры взаимодействия каналированных ионов с плоско-

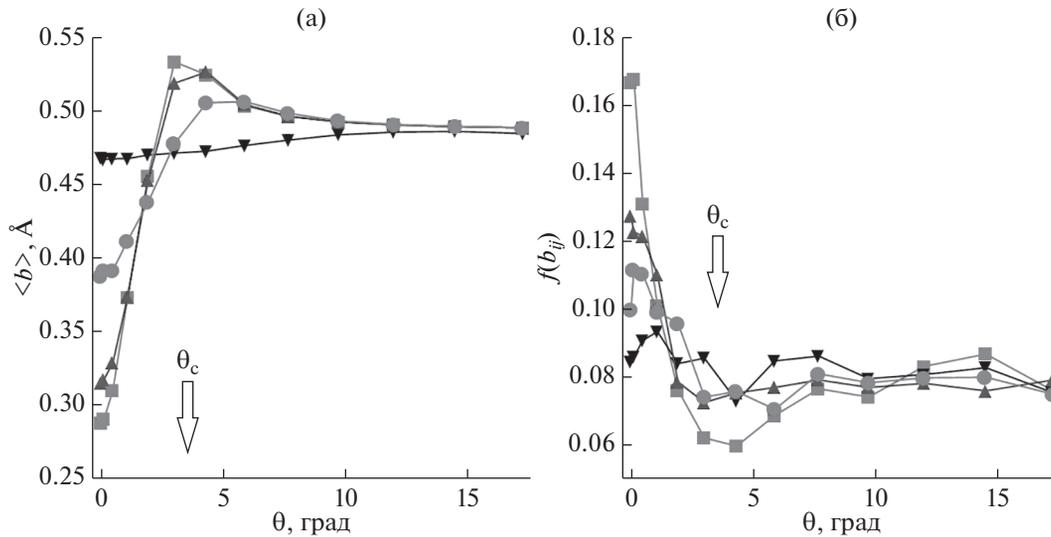


Рис. 5. Результаты моделирования каналирования ионов D^+ с энергией 20 кэВ вдоль плоскостей (200) в кристалле Pd – зависимость от угла падения θ : а – усредненного по всем траекториям импакт-параметра $\langle b \rangle$; б – доли ионов D^+ $f(b_{ij})$, которые проходят на расстоянии меньше $2R_D$ вблизи имплантированных в кристалл атомов дейтерия, при различной угловой расходимости падающего ионного пучка $\Delta\theta$: \blacksquare – $\theta_c/10$, \blacktriangle – $\theta_c/5$, \bullet – $\theta_c/2$, \blacktriangledown – $2\theta_c$. Критический угол каналирования $\theta_c = 3.58^\circ$ указан стрелкой.

стью, сформированной имплантированными в кристалл атомами дейтерия. Рассмотрим эти траектории более подробно. Траектория иона при надбарьерном движении (рис. 4а) пересекает плоскости, содержащие атомы дейтерия три раза, в то время как подбарьерная траектория пересекает плоскость атомов дейтерия только два раза. Казалось бы, в первом случае выход реакции должен быть выше. Однако выход реакции зависит также от пути Δz , который проходит ион D^+ внутри области с малым импакт-параметром. На рис. 4в, 4г выделены области для импакт-параметра $b < 0.1 \text{ \AA}$. Легко оценить, что суммарный путь для траектории (рис. 4а) внутри этой области $3\Delta z_a = 3 \times 3 \text{ \AA} = 9 \text{ \AA}$, а для траектории (рис. 4б) $2\Delta z_b = 2 \times 7.5 \text{ \AA} = 15 \text{ \AA}$. Это означает, что в случае подбарьерной траектории выход реакции должен быть выше.

Для оценки влияния каналирования, а именно эффекта увеличения плотности потока ионов на выход реакции было проведено моделирование 5000 траекторий ионов, по которым рассчитан усредненный по всем траекториям импакт-параметр:

$$\langle b \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N_{tr}} \sum_{j=1}^{N_D} b_{ij}}{N_{tr} N_D}. \quad (4)$$

В формуле (4) N_{tr} – число траекторий ионов D^+ , N_D – число имплантированных атомов дейтерия, мимо которых проходит траектория иона. Резуль-

таты расчета $\langle b \rangle$ показаны на рис. 5а. Средний импакт-фактор увеличивается с ростом угла падения ионов θ , так как уменьшается доля ионов, совершающих периодическое движение в режиме каналирования. В частности, значение $\langle b \rangle$ увеличивается в 1.7 раза при увеличении угла падения от нуля до 17° для пучка ионов с угловой расходимостью $\Delta\theta = 0.1\theta_c = 0.358^\circ$. Это должно приводить к уменьшению выхода DD-реакции с увеличением угла падения θ .

По рассчитанным траекториям можно оценить долю траекторий, для которых импакт-параметры взаимодействия ионов D^+ с имплантированными в кристалл атомами меньше двух радиусов дейтерия $2R_D = 3.3 \times 10^{-5} \text{ \AA}$:

$$f(b_{ij} < 2R_D) = \frac{N_{tr}(b_{ij} < 2R_D)}{N_{tr}}. \quad (5)$$

Расчеты показывают, что эта величина уменьшается в два раза с увеличением угла падения θ (рис. 5б). Это также подтверждает влияние каналирования на увеличение выхода реакции DD. На рис. 5 также показана чувствительность ориентационного эффекта к угловой расходимости падающего пучка ионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован ориентационный эффект увеличения выхода DD-реакции при облучении дейтерированной мишени Pd ионами D^+ с энергией

20 кэВ. Наблюдалась значительная анизотропия (эффект ориентации) выхода нейтронов. Выход нейтронов был выше в два раза при $\beta = 0^\circ$ по сравнению с выходом при $\beta = \pm 30^\circ$. Ранее подобный эффект наблюдался при облучении ионами D^+ текстурированной мишени из алмаза, полученного методом химического осаждения из газовой фазы. Для объяснения эффекта было проведено компьютерное моделирование траекторий ионов D^+ при каналировании вдоль плоскостей (200) кристалла Pd с учетом угловой расходимости пучка ионов. Было показано, что вероятность реакции может увеличиваться с уменьшением угла падения ионов на кристалл, что согласуется с результатами эксперимента.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багуля А.В., Далькаров О.Д., Негодаев М.А. и др. // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2013. № 11. С. 3. (Bull. Lebedev Physics Institute. 2013. V. 40. № 11. P. 305.) <https://doi.org/10.3103/S1068335613110018>
2. Багуля А.В., Далькаров О.Д., Негодаев М.А., Русецкий А.С., Чубенко А.П. // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2012. № 12. С. 3. (Bull. Lebedev Physics Institute. 2012. V. 39. № 12. P. 325.) <https://doi.org/10.3103/S1068335612120019>
3. Багуля А.В., Далькаров О.Д., Негодаев М.А. и др. // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2013. № 10. С. 15. (Bull. Lebedev Physics Institute. 2013. V. 40. № 10. P. 282.) <https://doi.org/10.3103/S1068335613100023>
4. Багуля А.В., Далькаров О.Д., Негодаев М.А., Русецкий А.С., Чубенко А.П. // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2012. № 9. С. 3. (Bull. Lebedev Physics Institute. 2012. V. 39. № 9. P. 247.) <https://doi.org/10.3103/S1068335612090011>
5. Bagulya A.V., Dalkarov O. D., Negodaev M. A. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2015. V. 355. P. 340. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.01.021>
6. Raichenko V.G., Pleuler E., Lu F.X. et al. // Diam. Relat. Mater. 2012. V. 23. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.12.031>
7. Bagulya A.V., Dalkarov O.D., Negodaev M.A. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2017. V. 402. P. 243. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.02.059>
8. Чернов И.П., Русецкий А.С., Краснов Д.Н. и др. // ЖЭТФ. 2011. Т. 139. С. 1088. <https://doi.org/10.1134/S1063776111050104>
9. Takabayashi Y., Bagrov V.G., Bogdanov O.V. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2015. V. 355. P. 188. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.02.007>
10. Abdrashitov S.V., Bogdanov O.V., Koroichenko K.B. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2017. V. 402. P. 106. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.03.132>
11. Korotchenko K.B., Tukhfatullin T.A., Pivovarov Y.L., Eikhorn Yu.L. // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 732. P. 012031. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/732/1/012031>
12. Штейнберг С.С. Металловедение. Свердловск: Гос. науч.-техн. изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1961. 156 с.

Influence of Flux Peaking Effect on DD Reaction Yield at D^+ Ion Channelling in Deuterated Palladium

O. D. Dalkarov¹, M. A. Negodaev¹, A. S. Rusetskii¹, A. P. Chubenko¹,
Yu. L. Pivovarov², T. A. Tukhfatullin^{2,*}

¹Lebedev Physical Institute RAS (LPI), Moscow, 119991 Russia

²National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: tta@tpu.ru

The interaction between the deuterium ion (D^+) beam and deuterium enriched Pd and Ti targets are studied using the HELIS ion accelerator (LPI). The neutron yield is determined by the DD reaction in the deuterated Pd target upon irradiation of its surface with a beam of 20 keV D^+ ions. The neutron flux in the D^+ ion beam direction has been measured as a function of the β angle of the target rotation relative to the beam axis using a multichannel detector based on ^3He counters. Significant anisotropy (orientation effect) of the neutron yield is observed, it is two times higher at $\beta = 0^\circ$ compared with the yield at $\beta = \pm 30^\circ$. The orientation effect can be associated with the channelling and so-called flux-peaking effect. It has been studied by computer simulations using the BCM-2.0 code. The enhanced density of the D^+ flux between (200) planes of the Pd crystal (where the implanted D is located) at zero angle of incidence with respect to these planes makes it possible to qualitatively explain the observed orientation effect. No effect has been observed in a homogeneous target of deuterated titanium.

Keywords: DD reaction yield, interaction of neutrons with matter, ion accelerator, neutron detector, planar channelling, channelling of ions in crystals.

УДК 539.1

ПРОХОЖДЕНИЕ БЫСТРЫХ НЕЙТРОНОВ ЧЕРЕЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ТЕКСТУРИРОВАННОГО CVD-АЛМАЗА

© 2020 г. О. Д. Далькаров^a, Н. А. Глушков^a, М. А. Негодаев^a, А. С. Русецкий^{a, *},
А. В. Огинов^a, М. А. Кирсанов^b, А. Ф. Попович^c

^aФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991 Россия

^bНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

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

*e-mail: ruseckijas@lebedev.ru

Поступила в редакцию 16.08.2019 г.

После доработки 02.09.2019 г.

Принята к публикации 30.09.2019 г.

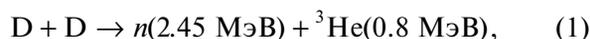
Исследовано прохождение быстрых нейтронов через кристаллическую структуру текстурированного алмаза, полученного методом химического осаждения из газовой фазы (CVD-алмаз). В качестве источников использовали нейтроны с энергией 2.45 МэВ из DD-реакции и изотопа ²⁵²Cf со средней энергией около 2 МэВ. Детектирование нейтронов осуществляли двумя независимыми методами: с помощью пропорциональных счетчиков с наполнением ³He и сцинтилляционного детектора на основе кристалла паратерфенила. Измерения показали зависимость попавшего на детектор потока нейтронов от ориентации мишени. В случае изотропных образцов, содержащих алмаз и углерод, подобные эффекты не наблюдались. Возможное объяснение эффекта — это каналирование ионов дейтерия и нейтронов в каналах текстурированного синтетического алмаза.

Ключевые слова: выход DD-реакции, взаимодействие нейтронов с веществом, ускоритель ионов, детектор нейтронов, синтетический алмаз.

DOI: 10.31857/S1028096020030085

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] был исследован выход нейтронов в реакции:



с использованием текстурированной мишени из алмаза, полученного методом химического осаждения из газовой фазы (CVD-алмаз, CVD — Chemical Vapor Deposition) [2], и пучка D⁺ с энергией около 20 кэВ из ускорителя ГЕЛИС [3], который обеспечивает пучок с небольшими угловыми и энергетическими разбросами. В [1] была обнаружена зависимость выхода нейтронов (продуктов DD-реакций) от ориентации мишени относительно пучка ионов дейтерия. Авторы предположили, что наблюдаемое увеличение выхода нейтронов связано как с эффектами экранирования, так и с каналированием.

Ориентационный эффект увеличения коэффициента усиления DD-реакции в синтетическом алмазе был исследован методом компьютерного моделирования [4]. Было получено, что в результате эффекта обострения потока, обусловленного каналированием, в 2.2 раза увеличивает-

ся относительный коэффициент усиления в случае параллельного пучка и до 1.2 раза в случае пучка D⁺ с угловой расходимостью, равной трем критическим углам каналирования. Получено качественное согласие с экспериментом [1]. Было показано, что величина потока нейтронов зависит не только от ориентации мишени в пучке, но и от направления вылета нейтронов из мишени. Поток нейтронов вдоль направления пучка ионов значительно превосходит поток поперек пучка. Одно из возможных объяснений — это каналирование и фокусировка нейтронов в структуре текстурированного синтетического алмаза. В настоящей работе были проведены измерения с использованием нейтронного источника ²⁵²Cf и мишени из текстурированного синтетического алмаза, аналогичной [1].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Схемы расположения источника ²⁵²Cf, детектора и мишени показаны на рис. 1. Нейтроны регистрировали как с использованием детектора на основе счетчиков ³He, так и сцинтилляционного детектора с органическим кристаллом. Источник

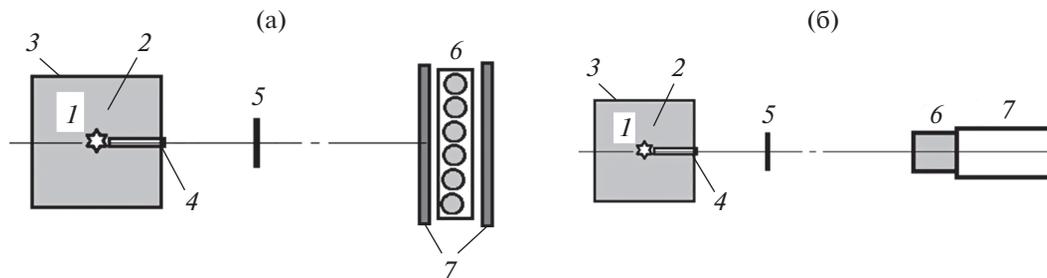


Рис. 1. Расположение источника ^{252}Cf , детектора и мишени в схемах измерения: а — детектором на основе счетчиков ^3He : 1 — источник ^{252}Cf , 2 — полиэтиленовый контейнер, 3 — кадмий, 4 — канал коллиматора нейтронов, 5 — алмазная мишень, 6 — детектор, 7 — оргстекло; б — сцинтилляционным детектором: 1 — источник ^{252}Cf , 2 — полиэтиленовый контейнер, 3 — кадмий, 4 — канал коллиматора нейтронов, 5 — алмазная мишень, 6 — сцинтиллятор (паратерфенил), 7 — фотоэлектронный умножитель.

нейтронов ^{252}Cf (активность 10^4 с^{-1}) располагался в центре контейнера из полиэтилена с размерами $10 \times 10 \times 10 \text{ см}$, который был окружен слоем кадмия толщиной 0.5 мм. На лицевой части контейнера имелся канал диаметром 4 мм и длиной 5 см. Детектор на основе счетчиков ^3He располагался на расстоянии 1 м от источника ^{252}Cf (рис. 16). Он состоял из шести газоразрядных счетчиков СНМ-18 и был снабжен замедлителем нейтронов из органического стекла (3 см перед детектором и 3 см за детектором). Сцинтилляционный детектор, состоящий из кристалла паратерфенила (диаметром 2.5 и высотой 2.5 см), фотоэлектронного умножителя (Hamamatsu R6094) и аналого-цифрового преобразователя CAENDT5730, позволял разделять сигналы от нейтронов и гамма-квантов по форме импульса [5]. Сцинтилляционный детектор находился на расстоянии 13 см от мишени (рис. 16). Мишень располагалась на поворотном устройстве на расстоянии 10 см от источника ^{252}Cf .

Методика изготовления мишени из синтетического алмаза подробно описана в [2]. Ее толщи-



Рис. 2. Изображение поликристаллической алмазной пленки в поперечном сечении, полученное в растровом электронном микроскопе.

на составляла 400 мкм. Структура алмаза неоднородна и анизотропна, что видно из изображения, полученного в растровом электронном микроскопе JEOL (рис. 2). Кристаллиты растут в виде колонн, ориентированных перпендикулярно поверхности, причем с увеличением толщины пленки “диаметр” колонн увеличивается. Размеры кристаллитов возрастают от $\sim 1 \text{ мкм}$ в сильно дефектном слое вблизи подложки до десятков и даже сотен микрометров на противоположной ростовой стороне. Кристаллы алмаза имеют текстуру [100]. После облучения мишени пучком ионов дейтерия происходит частичное разрушение кристаллитов и графитизация поверхности на ростовой стороне (рис. 3) на глубине пробега ионов (около 1 мкм).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость счета нейтронного детектора на основе счетчиков ^3He от угла β поворота мишени алмаза показана на рис. 4а. Видно, что когда мишень повернута ростовой стороной к источнику, то при $\beta = 0^\circ$ поток нейтронов, зарегистрированный детектором, максимален а при $\beta = 20^\circ$ он падает почти на 22%. Если мишень повернута подложкой к источнику нейтронов, то максимальный счет детектора зафиксирован при $\beta = 10^\circ$. В этом случае поток нейтронов, попавших на детектор, при $\beta = 20^\circ$ также почти на 22% меньше. Зависимость счета сцинтилляционного нейтронного детектора на основе кристалла паратерфенила от угла β поворота алмазной мишени показана на рис. 4б. В сцинтилляционном детекторе для полного разделения сигналов от нейтронов и гамма-квантов нужно установить энергетический порог. Калибровка детектора проводится с использованием гамма-источников, поэтому в таких детекторах в качестве единицы энергии используется килоэлектронвольт в электронном эк-

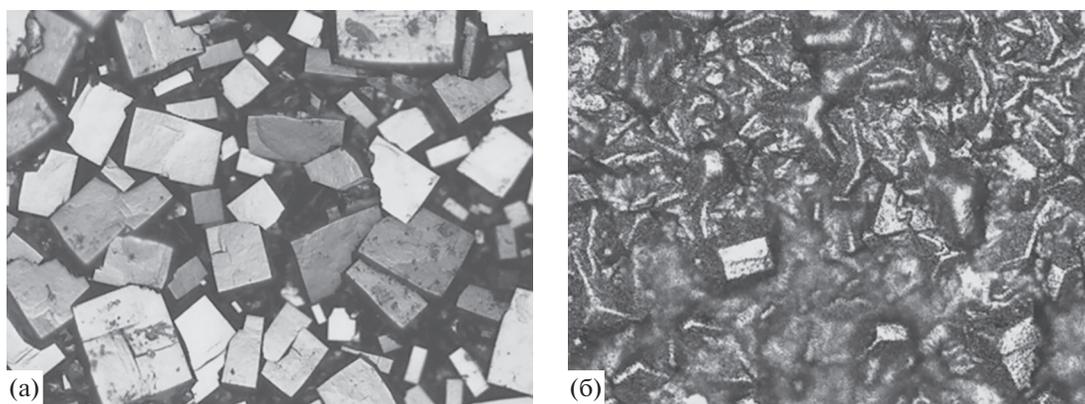


Рис. 3. Оптические микрофотографии поверхности поликристаллической алмазной пленки до (а) и после (б) облучения мишени пучком ионов дейтерия. Размер изображения 500×370 мкм.

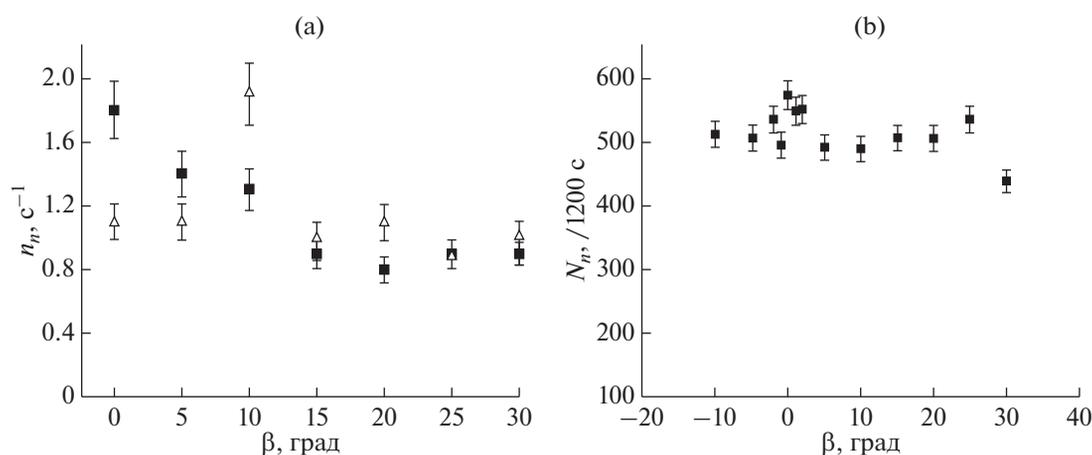


Рис. 4. Зависимость от угла поворота алмазной мишени β счета нейтронного детектора: а – на основе счетчиков ^3He (мишень повернута к источнику нейтронов ростовой стороной (■) и стороной подложки (Δ)); б – сцинтилляционного детектора за время 1200 с (мишень повернута ростовой стороной к источнику нейтронов, порог регистрации протонов отдачи 150 кэВ в электронном эквиваленте).

виваленте. В эксперименте порог составлял 150 кэВ в электронном эквиваленте. Из рис. 4б видно, что если мишень повернута ростовой стороной к источнику, то при $\beta = 0^\circ$ поток нейтронов, зарегистрированный детектором, максимален, а при $\beta = 30^\circ$ он падает почти на 24%. При погрешности измерений 4% это дает статистически достоверный результат, т.е. поворот алмазной мишени влияет на проходящий через нее поток нейтронов.

Влияние поворота мишени на показания сцинтилляционного детектора нейтронов выражено менее ярко, чем в случае детектора на основе гелиевых счетчиков. Это, возможно, объясняется тем, что сцинтилляционный детектор чувствителен только к быстрым нейтронам (порог регистрации протонов отдачи в нем составлял 150 кэВ в электронном эквиваленте), а детектор на основе гелиевых счетчиков более чувствителен к медленным нейтронам, которые могут быть в

большей степени подвержены каналированию и фокусировке в алмазной мишени.

Для уменьшения влияния рассеянных в полиэтилене нейтронов на результаты эксперимента была проведена вторая серия измерений, когда источник ^{252}Cf располагался перед мишенью без полиэтиленового контейнера (рис. 5). В качестве мишени был использован текстурированный синтетический алмаз, ранее не подвергавшийся облучению ионами дейтерия. Источник ^{252}Cf , мишень и детекторы были расположены на одной линии на воздухе. Расстояние от источника до мишени равно 10 см, расстояние от мишени до кристалла сцинтилляционного детектора составляло 20 см, расстояние от источника до детектора ^3He равно 128 см.

Зависимость счета нейтронного детектора на основе гелиевых счетчиков от угла β поворота мишени для второй серии измерений показана на

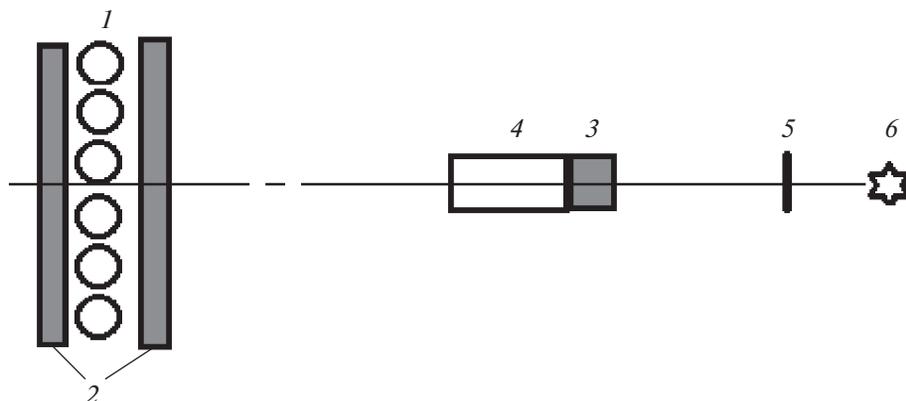


Рис. 5. Схема расположения источника ^{252}Cf , детекторов и мишени во второй серии измерений: 1 – детектор на основе счетчиков ^3He ; 2 – оргстекло; 3 – сцинтиллятор (паратерфенил); 4 – фотоэлектронный умножитель; 5 – алмазная мишень; 6 – источник ^{252}Cf .

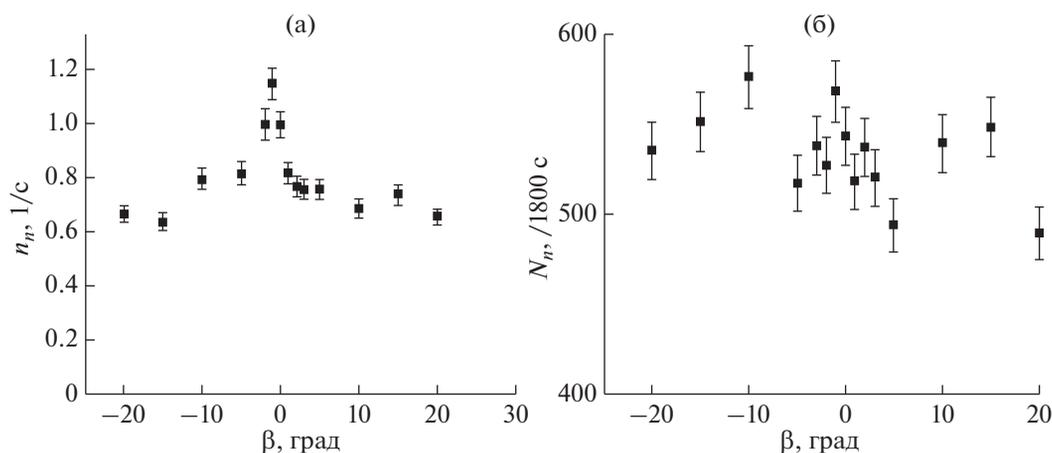


Рис. 6. Зависимость от угла поворота алмазной мишени β счета нейтронного детектора: а – на основе счетчиков ^3He (мишень повернута ростовой стороной к источнику нейтронов); б – сцинтилляционного детектора за время 1800 с (мишень повернута ростовой стороной к источнику нейтронов, порог регистрации протонов отдачи 150 кэВ в электронном эквиваленте).

рис. 6а. Видно, что когда мишень повернута ростовой стороной к источнику, поток нейтронов, зарегистрированный детектором, максимален при $\beta = 0^\circ$, а при $\beta = 20^\circ$ он падает почти в два раза. Влияние поворота мишени на показания сцинтилляционного детектора нейтронов выражено менее ярко, чем в случае детектора на основе счетчиков ^3He (рис. 6б). Однако в области $\beta = 0^\circ$ также заметен максимум счета, который затем спадает при повороте мишени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, двумя независимыми методами регистрации нейтронов (использование детектора на основе счетчиков ^3He и сцинтилляционного детектора) установлено, что ориентация мишени из синтетического алмаза в потоке ней-

тронов оказывает влияние на величину потока, прошедшего через нее в направлении детектора. Это, возможно, объясняется особенностями прохождения нейтронов через текстурированную структуру синтетического алмаза (их каналированием и фокусировкой). Постановка опыта по прохождению нейтронов через алмазную мишень не является идеальной, поскольку высока доля нейтронов, падающих на мишень не параллельно, и это влияет на показания детекторов. В дальнейших экспериментах предусматривается обеспечить более высокий уровень параллельности потока нейтронов, падающих на мишень, и избежать выхода рассеянных нейтронов из полиэтиленового контейнера.

Полученное в работе подтверждение каналирования быстрых нейтронов позволяет объяснить

анизотропию выхода нейтронов из мишеней, которая наблюдалась ранее в [1, 6–10].

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую благодарность В.Г. Ральченко за помощь в изготовлении мишеней из синтетического алмаза, Д.Н. Совеку и Р.А. Хмельницкому за анализ состояния поверхности мишеней.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bagulya A.V., Dalkarov O.D., Negodaev M.A. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2015. V. 355. P. 340. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.01.021>*
2. *Ralchenko V.G., Pleuler E., Lu F.X. et al. // Diam. Relat. Mater. 2012. V. 23. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.12.031>*
3. *Багуля А.В., Негодаев М.А. Электрофизическая установка “Гелис”. Препринт ФИАН. 1996. № 11. 44 с.*
4. *Bagulya A.V., Dalkarov O.D., Negodaev M.A. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2017. V. 402. P. 243. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.02.059>*
5. *Chepurnov A.S., Kirsanov M.A., Klenin A.A. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 934. P. 012057. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/934/1/012057>*
6. *Багуля А.В., Далькаров О.Д., Негодаев М.А., Русецкий А.С., Чубенко А.П. // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2012. № 9. С. 3. (Bull. Lebedev Physics Institute. 2012. V. 39. № 9. P. 247.) <https://doi.org/10.3103/S1068335612090011>*
7. *Багуля А.В., Далькаров О.Д., Негодаев, Русецкий А.С., Чубенко А.П. // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2012. № 12. С. 3. (Bull. Lebedev Physics Institute. 2012. V. 39. № 12. P. 325.) <https://doi.org/10.3103/S1068335612120019>*
8. *Bagulya A.V., Dalkarov O.D., Negodaev M.A., Rusetskii A.S., Chubenko A.P. // Physica Scripta. 2015. V. 90. № 7. P. 074051. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/90/7/074051>*
9. *Dalkarov O.D., Negodaev M.A., Rusetskii A.S. et al. // Phys. Rev. Accelerators Beams. 2019. V. 22. № 3. P. 034201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevAccelBeams.22.034201>*
10. *Bagulya A.V., Dalkarov O.D., Negodaev M.A., Rusetskii A.S. et al. // Phys. Particles Nucl. 2017. V. 48. № 5. P. 691. <https://doi.org/10.1134/S1063779617050045>*

The Passage of Fast Neutrons through the Crystal Structure of Textured CVD Diamond

O. D. Dalkarov¹, N. A. Glushkov¹, M. A. Negodaev¹, A. S. Rusetsky^{1,*}, A. V. Oginov¹,
M. A. Kirsanov², A. F. Popovich³

¹*Lebedev Physical Institute RAS, Moscow, 119991 Russia*

²*National Research Nuclear University (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia*

³*Prokhorov Institute of General Physics RAS, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: rusetskijas@lebedev.ru*

The passage of fast neutrons through the crystal structure of a textured diamond obtained by chemical vapor deposition (CVD) was studied. Neutrons with energy of 2.45 MeV from the DD reaction and with average energy of about 2 MeV from the ²⁵²Cf isotope were used as sources. Neutrons were detected by two independent methods: using proportional counters filled with ³He and a paraterphenyl scintillation detector. The measurement showed the dependence of the neutron flux incident on the detector on the orientation of the target. In the case of isotropic samples containing diamond and carbon, no such effects were observed. A possible explanation of the effect is the channeling of deuterium and neutron ions in the channels of a textured CVD diamond.

Keywords: DD reaction yield, neutron interaction with matter, ion accelerator, neutron detector, CVD diamond.

УДК 537.534

ФОРМИРОВАНИЕ ГОФРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНЕ ПРИ ВЫСОКОДОЗНОМ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ АЗОТА

© 2020 г. Н. Н. Андрианова^a, А. М. Борисов^a, В. А. Казаков^b,
А. В. Макунин^c, Е. С. Машкова^{c, *}, М. А. Овчинников^{a, c}

^aМосковский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),
Москва, 125993 Россия

^bИсследовательский центр имени М.В. Келдыша, Москва, 125438 Россия

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

*e-mail: es_mashkova@mail.ru

Поступила в редакцию 14.08.2019 г.

После доработки 02.09.2019 г.

Принята к публикации 03.09.2019 г.

Приводятся и обсуждаются закономерности гофрирования поверхности углеродных волокон на основе полиакрилонитрила, армирующих композит КУП-ВМ, при высокодозном облучении ионами N_2^+ с энергией 15 и 30 кэВ и температуре облучаемого композита от 100 до 600°C. Найдено, что в отличие от облучения ионами инертных газов основные параметры гофрированной структуры, такие как углы наклона гофров и их доля на поверхности волокна, практически не зависят от температуры композита. Пространственный период гофрирования, как и в случае облучения ионами неона и аргона, составляет сотни нанометров. Углы наклона равны 30° и 40° при энергии ионов 15 и 30 кэВ соответственно. Отличие температурных зависимостей углов наклона гофров и их доли на поверхности волокна от аналогичных зависимостей в случае облучения ионами инертных газов связана с особенностями динамического отжига радиационных нарушений в оболочке волокна из-за химической активности азота, с созданием связей C–N и большей долей аморфной составляющей.

Ключевые слова: высокодозное облучение ионами, углеродное волокно, ионы азота, ионы инертных газов, гофрирование углеродного волокна, спектры комбинационного рассеяния света.

DOI: 10.31857/S1028096020030036

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованиям углерод-углеродных композиционных материалов, армированных углеродными волокнами на основе полиакрилонитрильного (ПАН) волокна, обусловлен их использованием в качестве конструкционных материалов для ядерных реакторов, плазменных устройств и аэрокосмической техники [1, 2]. Углеродные волокна на основе ПАН-волокна состоят из ядра с турбостратной структурой и совершенной текстурированной оболочки, образованной слоями графита, ориентированными вдоль поверхности волокна таким образом, что ось c направлена по радиусу волокна. Степень кристалличности, а также физические и механические свойства волокна определяются как исходным сырьем, так и технологией термообработки. В частности, с ростом температуры обработки волокно превращается из низко модульного в высоко-

модульное [3]. Известно, что радиационное воздействие на углеграфитовые материалы приводит к сильным температурным зависимостям различных физических и механических свойств (например, [1, 4, 5]). Так, высокодозное ионное облучение композиционных материалов, армированных углеродными волокнами на основе ПАН-волокна, может приводить как к структурным изменениям, так и к значительным изменениям морфологии оболочки волокна [6–8]. В зависимости от температуры облучения T и уровня радиационных нарушений, определяемого числом смещений на атом (сна), могут происходить процессы аморфизации, рекристаллизации, а также развития специфической морфологии поверхности, в частности, гофрирование волокна [6]. Аморфизация поверхности волокна, так же, как и других углеграфитовых материалов, наблюдается при температурах облучения, близких к комнатной, практически вплоть до температуры T_a дина-

мического отжига радиационных нарушений [9]. При температурах облучения $T > T_a$ происходит процесс рекристаллизации облучаемой поверхности, приводящий в случае облучения углеродных волокон к образованию системы регулярных призматических элементов (гофров). Детальному исследованию влияния температуры облучения при $T > T_a$ на процесс гофрирования углеродного волокна марки ВМН-4 однонаправленного композита КУП-ВМ под действием ионов инертных газов (Ne^+ и Ar^+) с энергией 20–30 кэВ посвящены работы [8, 10]. Найдено, что при образовании гофрообразных субмикронных структур при температурах от $T > T_a$ до $600^\circ C$ проявляются особенности при $400–500^\circ C$. А именно, температурные зависимости углов наклона граней гофров и их доли на поверхности волокна имеют минимумы, более глубокие для ионов аргона, а диапазон углов наклона граней развивающихся гофров приходится на углы двойникования при пластической деформации кристаллитов графита оболочки углеродного волокна. Это позволило связать явление ионно-индуцированного гофрирования с анизотропными радиационно-индуцированными пластическими процессами формоизменения углеродных материалов с учетом распыления поверхности ионной бомбардировкой [8, 10, 11].

В [6, 12] были проведены исследования структуры и морфологии углеродных волокон композита КУП-ВМ после высокодозного облучения ионами N_2^+ с энергией 30 кэВ, которые показали значительный эффект гофрирования при температурах $T \geq T_a$. Из-за химической активности азота процесс гофрирования ионами азота может существенно отличаться от случая облучения ионами инертных газов. В этой связи в настоящей работе закономерности гофрирования ионами азота сравниваются с закономерностями гофрирования ионами инертных газов.

ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемые мишени представляли собой прямоугольные пластинки однонаправленного композита КУП-ВМ, армированного углеродными волокнами ВМН-4 на основе ПАН-волокна, размерами $5 \times 40 \times 2$ мм. Армирующие углеродные волокна были параллельны длинной стороне пластинок. Ионное облучение проводили по нормали к поверхности образцов на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ [13]. Температуру мишени варьировали от 100 до $600^\circ C$, контроль температуры осуществляли с помощью хромель-алюмелевой термопары, спай которой укрепляли на обучаемой стороне мишени вне зоны облучения. Методика эксперимента была аналогичной [8, 10]. Плотность ионного тока составляла $0.2–$

0.4 мА/см² при поперечном сечении пучка 0.3 см², флуенсы облучения 6×10^{18} см⁻². Мониторинг ионного облучения осуществляли путем регистрации тока ионов и электронов для определения флуенса облучения и коэффициента ионно-электронной эмиссии образцов. Исследования образцов композита до и после облучения проводили с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа Luga 3 Tescan, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Quanter SXI, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с длиной волны 514.5 нм на спектрометре Horiba Yvon T64000, а также лазерной гониофотометрии (например, [6]). На образец, установленный на гониометре стенда, направляли луч лазерного модуля S10 с длиной волны 532 нм (рис. 3 в [10]). Обратно отраженный микрогранями шероховатой поверхности свет относительно направления первичного луча регистрировали полупроводниковым фотодиодом ФД 24К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При нормальном падении ионов азота, как и ионов инертных газов, относительно оси волокна, армирующих композит КУП-ВМ, гофрированная поверхность углеродных волокон марки ВМН-4 представляет собой квазипериодическую последовательность гофров с ребрами, перпендикулярными оси волокна. В качестве примера на рис. 1 приведены РЭМ-изображения волокон композита КУП-ВМ после облучения ионами N_2^+ с энергией 30 кэВ при различных температурах. Сравнение с данными, полученными при облучении ионами инертных газов [6, 8, 10], показывает, что тип иона и температура облучаемого композита оказывают значительное влияние на морфологию оболочки гофрированного волокна. Это следует из сравнения как РЭМ-изображений, так и температурных зависимостей параметров гофрированной структуры, схема которой для вершинной части волокна приведена на рис. 2а. Углы наклона гофров β_1 и β_2 и долю гофрированной структуры L_r/L вершинной части волокон измеряли при помощи лазерной гониофотометрии, пространственный период следования гофров L определяли по РЭМ-изображениям, так же как и углы наклона гофров в периферийной части волокон. Пример распределения углов наклона гофров $f(\beta)$ вершинной части волокна приведен на рис. 2б. Периодическая гофрированная структура проявляется в максимумах распределений $f(\beta)$ при $\beta_1 \approx \beta_2$. Наличие пика при $\beta = 0$ соответствует отражению лазерного луча от ровной поверхности $L-L_r$ в упрощенной геометрии волокна. Долю гофрированной поверхности волокна

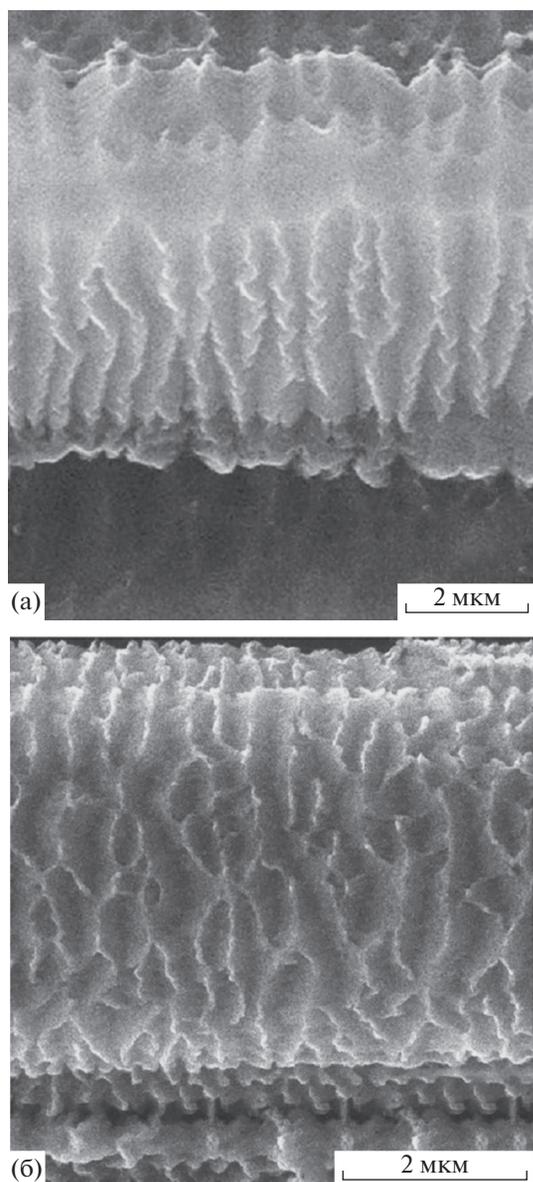


Рис. 1. РЭМ-изображения волокон композита КУП-ВМ после облучения ионами N_2^+ с энергией 30 кэВ при температуре 230 (а) и 275°C (б).

L_r/L определяли как $f^*/[f(0) + f^*]$, где $f^* = [f(\beta_1) + f(\beta_2)]/2$.

Температурные зависимости углов наклона и доли гофрированной структуры приведены на рис. 3 и 4. В отличие от данных, полученных при облучении ионами инертных газов, при облучении ионами азота углы наклона субмикронной гофрированной структуры, как и ее доля, начиная с $T \sim 275^\circ\text{C}$ от температуры облучаемого композита практически не зависят. Величина углов наклона составляет $30^\circ\text{--}35^\circ$ и $40^\circ\text{--}45^\circ$ при энергии ионов азота 15 и 30 кэВ соответственно (рис. 3). Найденные углы наклона близки к максималь-

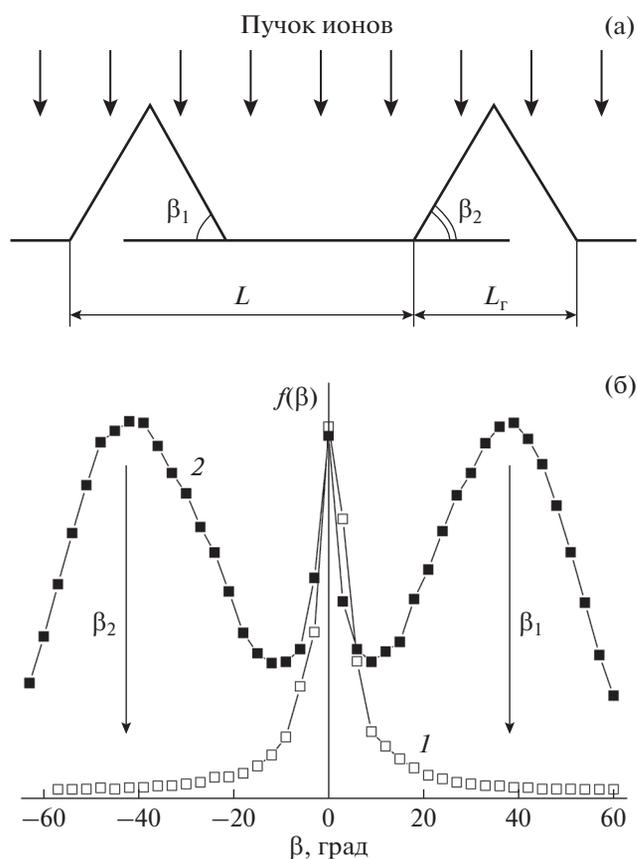


Рис. 2. Упрощенная модель гофрированной структуры (а) и пример полученных методом лазерной гонофотометрии распределений углов наклона гофров $f(\beta)$ вершинной части волокна композита КУП-ВМ до (1) и после (2) облучения ионами N_2^+ с энергией 30 кэВ при 275°C (б).

ным углам наклона гофров, образующихся при ионном облучении ионами аргона. Однако, в отличие от облучения ионами азота, на зависимости $\beta(T)$ для ионов аргона, как и ионов неона [8], наблюдается минимум при $400\text{--}450^\circ\text{C}$, более глубокий для ионов аргона с энергией 20 кэВ. При облучении ионами азота температурные зависимости углов наклона гофрированной структуры, как в вершинной части волокна, так и на периферии, близки. Доля гофрированной структуры при облучении ионами азота в интервале температур $270\text{--}600^\circ\text{C}$ от температуры облучаемого композита практически не зависит, в отличие от случая облучения ионами инертных газов, когда доля гофрированной поверхности минимальна при $400\text{--}450^\circ\text{C}$. Минимум на температурной зависимости более глубокий для ионов аргона с энергией 20 кэВ (рис. 4). Пространственный период чередования гофров слабо уменьшается с температурой, составляя сотни нанометров как для ионов азота, так и ионов инертных газов.

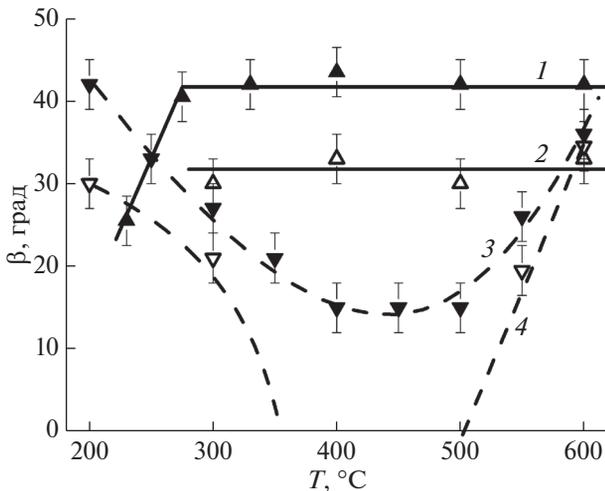


Рис. 3. Температурные зависимости углов наклона β гофрированной структуры при облучении ионами N_2^+ с энергией 30 (1) и 15 кэВ (2) углеродного волокна композита КУП-ВМ. Данные при облучении ионами Ag^+ с энергией 30 (3) и 20 кэВ (4) приведены из [10] для сравнения.

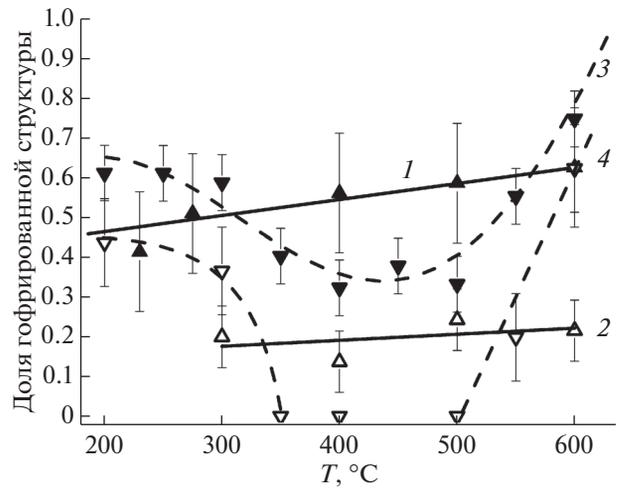


Рис. 4. Температурные зависимости доли гофрированной структуры при облучении ионами N_2^+ с энергией 30 (1) и 15 кэВ (2) углеродного волокна композита КУП-ВМ. Данные при облучении ионами Ag^+ с энергией 30 (3) и 20 кэВ (4) приведены из [10] для сравнения.

Высокодозное ионное облучение приводит не только к изменениям морфологии, но и к значительным структурным изменениям оболочки углеродного волокна. На рис. 5 приведен пик N1s в РФЭ-спектре для композита КУП-ВМ после облучения при температуре 230°C, приходящейся на переходный интервал температур 150–275°C, в котором наблюдается появление и рост доли гофрированной структуры. РФЭ-спектр показывает трехпиковую структуру, характерную для многих процессов синтеза нитрида углерода [14]. Пики выше 400 эВ объясняют в таких спектрах связью атомов азота с sp^2 -гибридизированным углеродом, а ниже 399 эВ – с sp^3 -углеродом. Исследования в [15] парамагнитных дефектов в поликристаллическом графите, облученном ионами азота с такой же энергией при переходной температуре (130°C), показали аналогичную картину связей. При повышенных температурах наблюдались только графитоподобные парамагнитные дефекты.

Для анализа структурных изменений использовали также спектроскопию комбинационного рассеяния (КР) лазерного излучения. КР-спектр композита КУП-ВМ до облучения приведен на рис. 6. Как и в случае других углеграфитовых материалов, КР-спектр содержит два основных пика: G-пик (пик графита) при смещении частоты $\Delta k \approx 1580 \text{ см}^{-1}$ и D-пик при $\Delta k \approx 1350 \text{ см}^{-1}$, обусловленный дефектностью кристаллической структуры [16, 17]. Доминирование G-пика в КР-спектре свидетельствует о практически совершенной структуре оболочки волокна ВМН-4 композита КУП-ВМ. Ионное облучение может

значительно, вплоть до аморфизации, разупорядочивать структуру углеграфитовых материалов. Аморфизация поверхности оболочки углеродных волокон наблюдается при температурах меньше температуры динамического отжига радиационных нарушений: $T < T_a$ [6]. Это приводит к качественному изменению КР-спектра: D- и G-пики не разделяются, образуя широкий купол [8]. Увеличение температуры приводит к постепенному разделению G- и D-полос КР-спектра, что свидетельствует о процессах рекристаллизации при

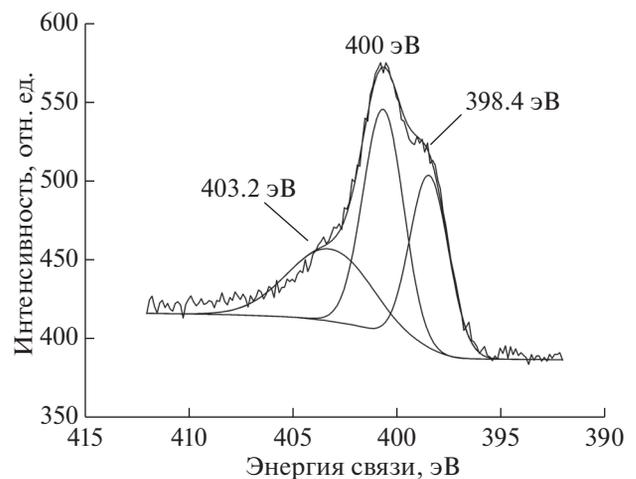


Рис. 5. Спектр фотоэлектронов линии N1s после облучения углеродного волокна композита КУП-ВМ ионами N_2^+ с энергией 30 кэВ при 230°C.

гофрировании оболочки углеродного волокна. Разложение КР-спектров облученных образцов требует введения кроме *G*- и *D*-пиков также аморфного пика (*A*) при $\Delta k = 1500 \text{ см}^{-1}$, учитывающего радиационные нарушения структуры ближнего порядка [16, 17].

Сравнение КР-спектров гофрированных волокон показывает разницу в степени упорядоченности структуры в результате облучения ионами азота и инертных газов в исследованном диапазоне температур облучения. В случае ионов инертных газов с ростом температуры облучения в КР-спектрах прослеживается уменьшение доли аморфной составляющей со все более четким разделением *G*- и *D*-полос [8]. При облучении ионами азота КР-спектры практически не изменяются с увеличением температуры облучения, разделение *G*- и *D*-полос менее выраженное из-за значительного уширения полос, а относительная доля аморфной составляющей значительно больше, чем в случае облучения ионами инертных газов (рис. 6). Полученные закономерности позволяют связать явление гофрирования углеродных волокон при облучении ионами азота не только с анизотропными радиационно-индуцированными пластическими процессами формоизменения углеродных материалов с учетом распыления поверхности ионной бомбардировкой [8, 10]. Они также определяются особенностями динамического отжига радиационных нарушений, обусловленными образованием в модифицированном слое связей C–N различных фаз нитрида углерода [14, 15, 18–20] о чем свидетельствуют данные РФЭС, а также с увеличением доли аморфной составляющей в модифицированном слое согласно данным КРС.

Основным фактором, вызывающим ионно-индуцированную пластическую деформацию поверхности в виде гофрированной структуры, является, наряду с температурой облучаемой мишени, уровень первичных радиационных нарушений, который для ионов Ar^+ и N_2^+ при энергии 30 кэВ составляет около 200 сна [21]. Сравнивая температурные зависимости углов и доли гофрирования ионами аргона и азота можно видеть, как сходство, так и их различие в исследованном интервале температур $T_a < T < 600^\circ\text{C}$. На границах интервала углы и доли гофрирования близки. При уменьшении уровня первичных радиационных нарушений при соответствующем уменьшении энергии ионов (как аргона, так и азота) доля гофрирования на границах этого интервала значительно уменьшается. Аналогичная тенденция наблюдается также для углов наклона гофрированной структуры. Происходящий при повышенных температурах динамический отжиг радиационных нарушений может (как это следует из данных для ионов неона и аргона при температуре

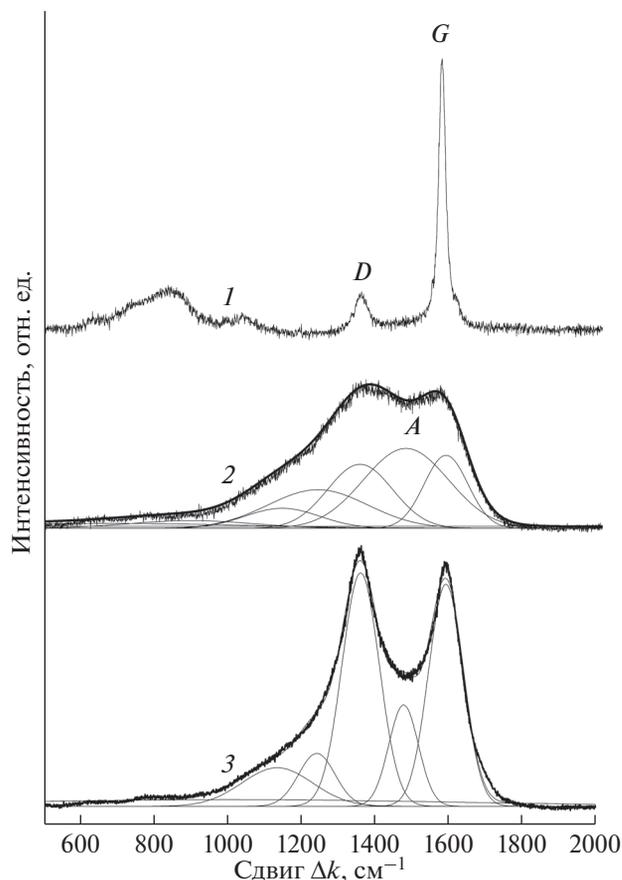


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния до (1) и после облучения композита КУП-ВМ при 600°C ионами N_2^+ (2) и Ar^+ (3) [8] с энергией 30 кэВ.

облучения $400\text{--}450^\circ\text{C}$) существенно уменьшить эффект ионно-индуцированной деформации, а при достаточно низком уровне первичных радиационных нарушений (как это происходит при облучении ионами аргона с энергией 20 кэВ) практически его устранить. Именно на этот интервал температур приходится минимум всех радиационных дефектов при нейтронном облучении графита [22]. Это приводит к экспериментально наблюдаемому минимуму размерных изменений при нейтронном облучении при температуре $400\text{--}500^\circ\text{C}$ [23]. Динамический отжиг при высокотемпературном ионном облучении происходит в измененном поверхностном слое с динамически устанавливающимися элементарным составом и структурой. Тот факт, что минимум параметров гофрированной структуры при облучении ионами инертных газов приходится на тот же интервал температур облучения $400\text{--}450^\circ\text{C}$, что и при нейтронном облучении, говорит о том, что динамический отжиг при облучении ионами инертных газов не сильно отличается от динамического отжига при нейтронном облучении. Отсутствие ха-

ракторной для графитов особенности при 400–500°C в случае облучения ионами азота может быть связано с формированием графитоподобной фазы нитрида углерода с иной, чем в графите, кинетикой динамического отжига радиационных дефектов. Эта же причина может приводить к наблюдаемому по данным КРС увеличению доли аморфной составляющей, значительно влияющей, в частности, на прочность волокна на растяжение [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены закономерности ионно-индуцированного гофрирования оболочки углеродных волокон, армирующих композит КУП-ВМ, при высокодозном облучении ионами N₂⁺ с энергией 15 и 30 кэВ в интервале температур облучения от 100 до 600°C с использованием растровой электронной микроскопии, лазерной гониофотометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Гофрирование при облучении ионами азота существенно отличается от облучения ионами инертных газов. При облучении ионами азота углы наклона и доля гофрированной структуры от температуры облучаемого волокна практически не зависят. Уменьшение энергии ионов от 30 до 15 кэВ приводит к уменьшению угла наклона гофрированной структуры и доли гофрированной поверхности. Период следования гофрированной структуры, как и в случае облучения ионами неона и аргона, составляет сотни нанометров и в исследованном интервале температур облучения слегка уменьшается с ростом температуры.

Отличие температурных зависимостей углов наклона гофров и их доли на поверхности волокна от аналогичных зависимостей, полученных при облучении ионами инертных газов, связано с особенностями динамического отжига радиационных нарушений в оболочке волокна из-за химической активности азота, с созданием связей C–N и большей долей аморфной составляющей.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (уникальный идентификатор Соглашения RFMEFI57717X0275).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Virgil'ev Yu.S., Kalyagina I.P.* // Inorg. Mater. 2004. V. 40. P. S33. <https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000036327.90241.5a>
2. *Wu S., Liu Y., Ge Y. et al.* // Composites. A. 2016. V. 90. P. 480.

3. *Yang F., Hu G., He H. et al.* // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. P. 8800.
4. *Burchell T.D.* // MRS Bull. 1997. V. 22. № 4. P. 29. <https://doi.org/10.1557/S0883769400033005>
5. *Blackstone R.* // J. Nucl. Mater. 1977. V. 65. P. 72. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(77\)90043-5](https://doi.org/10.1016/0022-3115(77)90043-5)
6. *Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S. et al.* // Horizons in World Physics. New York: Nova Science Publishers, 2013. V. 280. P. 171.
7. *Андреанова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 6. С. 6. (*Andrianova N.N., Borisov A.M., Virgiliev Y.S. et al.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2014. V. 8. P. 513.) <https://doi.org/10.1134/S1027451014030215>
8. *Андреанова Н.Н., Аникин В.А. Борисов А.М. и др.* // Изв. РАН. Сер. Физ. 2018. Т. 82. № 2. С. 140.
9. *Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2008. № 1. С. 58. (*Borisov A.M., Virgil'ev Y.S., Mashkova E.S.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2008. V. 2. P. 52.) <https://doi.org/10.1007/s11700-008-1009-x>
10. *Аникин В.А., Борисов А.М., Макунин А.В. и др.* // Ядерная физика и инжиниринг. 2018. Т. 9. № 2. С. 122.
11. *Sarkar A., Eapen J., Raj A. et al.* // J. Nucl. Mater. 2016. V. 473. P. 197. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.01.036>
12. *Андреанова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С. и др.* // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2008. № 5. С. 59.
13. *Mashkova E.S., Molchanov V.A.* Medium-Energy Ion Reflection from Solids. Amsterdam: North-Holland, 1985. 444 p.
14. *Muhl S., Mendes J.M.* // Diam. Relat. Mater. 1999. V. 8. P. 1809.
15. *Бозомолова Л.Д., Борисов А.М., Куликаускас В.С. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2005. № 3. С. 66.
16. *Ferrari A.C., Robertson J.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 14095.
17. *Niwase K.* // Intern. J. Spectr. 2012. V. 197609. P. 1.
18. *Gouzman I., Brener R., Hoffman A.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1999. V. 17. P. 411. <https://doi.org/10.1116/1.581601>
19. *Dos Santos M.C., Alvarez F.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 13918. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.13918>
20. *Gouzman I., Brener R., Cytermann C. et al.* // Surf. Interface Anal. 1994. V. 22. P. 524. <https://doi.org/10.1002/sia.7402201111>
21. *Борисов А.М., Казаков В.А., Машкова Е.С. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 4. С. 44. <https://doi.org/10.1134/S020735281904005X>
22. *Платонов П.А., Штрэмбах Я.И., Карпунин В.И., Виргильев Ю.С., Чугунов О.К., Трофимчук Е.И.* Действие излучения на графит высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов. // Атомноводородная энергетика и технология: Сб статей. Вып. 6. М.: Энергоатомиздат, 1984. С. 77.
23. *Виргильев Ю.С., Чугунова Т.К., Макаренко В.Г. и др.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1984. Т. 20. № 8. С. 1378.

Formation of Corrugated Surface on the Carbon Fiber under High-Fluence Nitrogen Ion Irradiation

N. N. Andrianova¹, A. M. Borisov¹, V. A. Kazakov², A. V. Makunin³,
E. S. Mashkova^{3, *}, M. A. Ovchinnikov^{1, 3}

¹*Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125993 Russia*

²*Keldysh Research Center, Moscow, 125438 Russia*

³*Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia*

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

The regularities of surface corrugation of polyacrylonitrile based carbon fibers reinforcing composite KUP-VM have been studied experimentally after high-fluence irradiation with 15 and 30 keV N_2^+ ions at target temperatures from 100 to 600°C. In contrast to irradiation with noble gas ions, main corrugated structure parameters, such as the angles of inclination of the corrugations and their fraction on the fiber surface, are found to be practically independent on the composite temperature. The periodicity of corrugations, as in the case of irradiation with noble gas ions, is hundreds of nanometers. The angles of inclination are 30° and 40° at 15 and 30 keV ion energies, respectively. The difference in the temperature dependences of the angles of inclination of corrugations and their fraction on the fiber surface from similar dependences in the case of irradiation with noble gas ions is associated with the peculiarities of the dynamic annealing of radiation damage in the fiber shell due to the chemical activity of nitrogen, with the creation of C–N bonds and a larger proportion of amorphous fraction.

Keywords: high-fluence ion irradiation, carbon fiber, nitrogen ions, noble gas ions, carbon fiber corrugation, Raman spectra.

УДК 539.186

ИЗМЕНЕНИЕ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ ПРИ ТОРМОЖЕНИИ В УГЛЕРОДЕ

© 2020 г. Ю. А. Белкова^{а,*}, Я. А. Теплова^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына, Москва, 119991 Россия

*e-mail: belkova-fiz@mail.ru

Поступила в редакцию 21.06.2019 г.

После доработки 15.07.2019 г.

Принята к публикации 20.07.2019 г.

При рассмотрении торможения быстрых тяжелых ионов в веществе до полной остановки принято во внимание, что уменьшение энергии по мере увеличения пройденного пути приводит к изменению потерь энергии ионов. На основе предложенной ранее степенной аппроксимации зависимости неупругих потерь энергии ионов от скорости рассмотрен процесс уменьшения энергии при прохождении ионов через вещество. Получена зависимость потерь энергии от пройденного пути для различной начальной энергии и зарядов ядер ионов при прохождении через углерод. Определена толщина слоя вещества, в котором потери энергии достигают максимальной величины, а также расстояние от поверхности углеродной мишени до области максимальных потерь энергии.

Ключевые слова: торможение ионов, потери энергии ионов, выделение энергии, пробеги ионов.

DOI: 10.31857/S102809602003005X

ВВЕДЕНИЕ

Прохождение быстрых заряженных частиц (ионов) через вещество сопровождается потерями их энергии за счет взаимодействия с атомами среды. Изучение потерь энергии ионов различных элементов в разных средах является важным для определения изменения свойств как движущейся частицы, так и вещества, в котором происходит выделение энергии в результате замедления иона [1]. Интерес к этим явлениям связан с ускорением многозарядных ионов в современных ускорительных устройствах, а также с возможностью их практического применения для модификации материалов. Перспективным является использование быстрых тяжелых ионов для медицинской диагностики и лечения онкологических заболеваний.

При рассмотрении торможения быстрых тяжелых ионов в веществе до полной остановки необходимо учитывать, что уменьшение энергии ионов по мере увеличения пройденного пути приводит к изменению потерь их энергии. Программа SRIM [2] позволяет получить сведения о потерях энергии для конкретной пары ион–мишень при заданной энергии иона. Тогда торможение иона в веществе следует рассматривать поэтапно, пересчитывая потери энергии по мере уменьшения энергии иона. Поэтому актуальным является аналитическое описание зависимости потерь энергии от заряда ядра иона Z , его массы M и энергии E .

В настоящей работе на основе предложенной ранее степенной аппроксимации неупругих потерь энергии ионов [3, 4] представлено аналитическое выражение для зависимости потерь энергии ионов от энергии и, следовательно, от пути, пройденного ионами в веществе. Это позволило вычислить толщину слоя вещества (углерода), в котором потери энергии различных ионов достигают максимальной величины. Были определены также значения начальной энергии ионов ($Z = 2–10$), при которых потери энергии оказываются максимальными в поверхностных слоях углерода или увеличиваются по мере прохождения ионов через вещество.

МЕТОД РАСЧЕТОВ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для ионов с зарядами ядер $Z = 2–10$ в области скоростей ионов $V > V_0$ ($V_0 = e^2/\hbar$) основную роль играют потери энергии, обусловленные взаимодействием ионов с электронами мишени: $S_e = (-dE/dx)_e$. Аналитическое, удобное при использовании выражение для потерь энергии получено в [3]:

$$-\frac{dE}{dx} = S_{e\max} a E^b, \quad (1)$$

где $S_{e\max}$ – максимальная величина потерь энергии, a и b – постоянные коэффициенты, полученные на основе расчетов по программе SRIM для

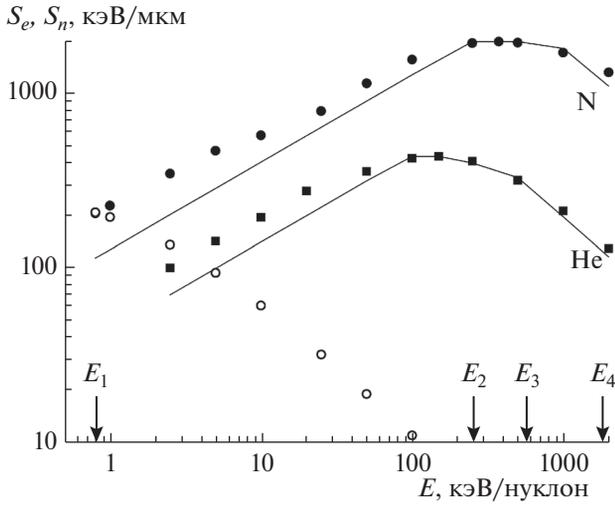


Рис. 1. Зависимость упругих (S_n) и неупругих (S_e) потерь энергии ионов He и N в углероде от их энергии. Символы – данные SRIM: \circ – S_n и \bullet – S_e для ионов N; \blacksquare – S_e для ионов He. Сплошные кривые – результаты расчетов с помощью аппроксимации [3]. Значения энергии, разграничивающие области различной аппроксимации для ионов N, указаны стрелками.

различных областей, границы которых определены в [3]. На рис. 1 представлены результаты расчетов SRIM для потерь энергии ионов He и N в углероде ($\rho = 2.253 \text{ г/см}^3$) и предложенные аппроксимации. В области малых скоростей ионов ($E \sim E_1$) упругие и неупругие потери энергии сравнимы по величине. При увеличении энергии ионов ($E_1 < E < E_2$) преобладают неупругие потери энергии, которые считают пропорциональными скорости ионов [5, 6]. Их можно выразить в виде:

$S_e = S_{e \max} \sqrt{\frac{E}{E_2}}$. При некоторой энергии ионов ($E_2 < E < E_3$) потери энергии достигают максимума и равны $S_e = \text{const}$. При дальнейшем возрастании энергии потери убывают с увеличением энергии ионов: $S_e = S_{e \max} \left(\frac{E_3}{E}\right)^{1/6}$ при $E_3 < E < E_4$, а затем $S_e = S_{e \max} \frac{E_3^{1/6} E_4^{7/12}}{E^{3/4}}$ при $E > E_4$. Полученные

выражения согласуются с приближением Бете–Блоха [7, 8], если учесть отличие среднего заряда ионов от зарядов ядер [9]. Значения $S_{e \max}$, V_1 , V_2 , V_3 , V_4 приведены в [3]. Соответствующие значения энергии и скорости связаны между собой соотношением $E_i [\text{кэВ/нуклон}] = 25 [\text{кэВ/нуклон}] \times \frac{V_i^2}{V_0^2}$.

Так, для ионов He (рис. 1) $S_{e \max} = 434 \text{ кэВ/мкм}$, $E_2 = 95 \text{ кэВ/нуклон}$ ($V_2 = 1.95V_0$), $E_3 = 210 \text{ кэВ/нуклон}$ ($V_3 = 2.9V_0$), $E_4 = 400 \text{ кэВ/нуклон}$ ($V_4 = 4.0V_0$). Для ионов N $S_{e \max} = 1975 \text{ кэВ/мкм}$,

$E_2 = 234 \text{ кэВ/нуклон}$ ($V_2 = 3.1V_0$), $E_3 = 570 \text{ кэВ/нуклон}$ ($V_3 = 4.8V_0$), $E_4 = 1600 \text{ кэВ/нуклон}$ ($V_3 = 8.0V_0$). Значения энергии, разграничивающие области различной аппроксимации для ионов N, на рис. 1 указаны стрелками. Из рисунка видно, что при увеличении зарядов ядер ионов Z не только максимум потерь энергии, но и области увеличения и уменьшения потерь энергии смещаются в сторону возрастания энергии ионов.

Решая уравнение (1) методом разделения переменных

$$\int_{E_0}^E \frac{dE}{E^b} = -aS_{e \max} x, \quad (2)$$

где E_0 – начальная энергия иона, E – энергия иона после прохождения слоя вещества толщиной x , в рассмотренных энергетических областях получим:

$$\text{I: } E_0 < E_2, \quad a = 1/\sqrt{E_2}, \quad b = 1/2,$$

$$\sqrt{E} = \sqrt{E_0} - \frac{S_{e \max}}{2\sqrt{E_2}} x,$$

$$\text{II: } E_2 < E_0 < E_3, \quad a = 1, \quad b = 0, \quad E = E_0 - S_{e \max} x,$$

$$\text{III: } E_3 < E_0 < E_4, \quad a = E_3^{1/6}, \quad b = -1/6, \quad (3)$$

$$E^{7/6} = E_0^{7/6} - \frac{7}{6} S_{e \max} E_3^{1/6} x,$$

$$\text{IV: } E_4 < E_0, \quad a = E_3^{1/6} E_4^{7/12}, \quad b = -3/4,$$

$$E^{7/4} = E_0^{7/4} - \frac{7}{4} S_{e \max} E_3^{1/6} E_4^{7/12} x.$$

Полученные выражения (3) определяют убывание энергии $E(x)$ по мере прохождения ионов через вещество.

На рис. 2 представлены результаты расчетов зависимости $E(x)$ для ионов He и N в углероде для различных значений начальной энергии ионов E_0 . При $E_0 = 80 \text{ кэВ/нуклон}$ потери энергии ионов уменьшаются с увеличением пройденного пути (с уменьшением энергии) в случае обоих ионов. Энергия ионов убывает как

$$E(x) = E_0 - \sqrt{\frac{E_0}{E_2}} S_{e \max} x + \frac{(S_{e \max} x)^2}{4E_2}, \quad (4)$$

$$x < \frac{2\sqrt{E_2 E_0}}{S_{e \max}}$$

и становится примерно равной нулю при $x_k = \frac{2\sqrt{E_2 E_0}}{S_{e \max}}$. Как видно из рис. 2, при такой E_0 энергия ионов N больше, чем ионов He, на всем пройденном пути. Толщина слоя вещества x_k превышает величину пробега, рассчитанных по программе SRIM. Это превышение связано с тем, что в настоящей работе мы не рассматриваем

упругие потери энергии, которые увеличивают суммарные потери энергии при малых энергиях ионов ($E < E_0$), что приводит к соответствующему уменьшению пройденного пути.

При начальной энергии ионов $E_0 = 210$ кэВ/нуклон потери энергии ионов N описываются выражением (4), так как $E_0 < E_2$ для N. Для ионов He ($E_3 = 210$ кэВ/нуклон) потери энергии сначала остаются постоянными при уменьшении энергии (увеличении пройденного пути), и только после замедления ионов до $E \leq E_2$ (при $x \geq x_2$) они убывают при дальнейшем уменьшении энергии ионов. Зависимость $E(x)$ для ионов He отражает два последовательных этапа торможения:

$$1. E_2 < E \leq E_0, \quad 0 \leq x < x_2 = \frac{E_0 - E_2}{S_{e \max}},$$

$$E(x) = E_0 - S_{e \max} x,$$

$$2. E \leq E_2, \quad x_2 \leq x < x_2 + \frac{2E_2}{S_{e \max}}, \quad (5)$$

$$E(x) = E_2 - S_{e \max}(x - x_2) + \frac{S_{e \max}^2(x - x_2)^2}{4E_2}.$$

Энергия иона стремится к нулю при $x_k = x_2 + \frac{2E_2}{S_{e \max}} = \frac{E_0 - E_2}{S_{e \max}} + \frac{2E_2}{S_{e \max}} = \frac{E_0 + E_2}{S_{e \max}}$.

При начальной энергии $E_0 = 400$ кэВ/нуклон $E(x)$ для ионов N определяется выражениями (5), а для ионов He ($E_4 = 400$ кэВ/нуклон) зависимость потерь энергии от пройденного пути становится более сложной: сначала потери энергии возрастают по мере замедления иона, затем становятся постоянными, и только после замедления ионов до $E \leq E_2$ они начинают убывать. Торможение ионов He при такой начальной энергии происходит в три этапа:

$$1. E_3 < E \leq E_0, \quad 0 \leq x < x_3 = \frac{6}{7} \frac{E_0^{7/6}}{S_{e \max} E_3^{1/3}},$$

$$E^{7/6}(x) = E_0^{7/6} - \frac{7}{6} S_{e \max} E_3^{1/6} x,$$

$$2. E_2 < E \leq E_3, \quad x_3 \leq x < x_2 = x_3 + \frac{E_0 - E_2}{S_{e \max}},$$

$$E(x) = E_3 - S_{e \max}(x - x_3), \quad (6)$$

$$3. E \leq E_2, \quad x_2 \leq x < x_k,$$

$$E(x) = E_2 - S_{e \max}(x - x_2) + \frac{S_{e \max}^2(x - x_2)^2}{4E_2},$$

$$x_k = x_2 + \frac{2E_2}{S_{e \max}} = x_3 + \frac{E_0 + E_2}{S_{e \max}}.$$

При малых x потери энергии ионов He меньше максимальных и постепенно возрастают по мере

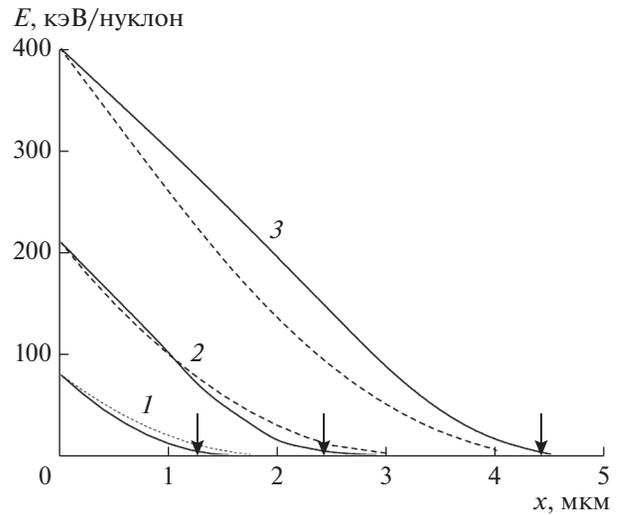


Рис. 2. Зависимость энергии E ионов He (сплошные линии) и N (пунктирные линии) от толщины пройденного слоя углерода x при их начальной энергии E_0 : 1 – 80; 2 – 210; 3 – 400 кэВ/нуклон. Стрелками указаны величины пробегов ионов N в углероде (SRIM).

торможения иона. Энергия ионов He убывает медленнее, чем энергия ионов N, для которых замедление начинается с максимальной величины $S_{e \max}$.

Таким образом, по мере прохождения ионов через вещество убывание их энергии приводит к изменению потерь энергии в зависимости от величины пройденного слоя вещества x . Характер зависимости $S_e(E(x))$ определяется начальной энергией ионов. На рис. 3 представлены потери энергии ионов He для различных E_0 . При $E_0 = 210$ кэВ/нуклон ($E_0 = E_3$) потери энергии максимальны в начале прохождения через вещество ($x < 1$ мкм), а затем уменьшаются по мере замедления ионов. При $E_0 = 400$ кэВ/нуклон ($E_0 = E_4$) потери энергии сначала возрастают и достигают максимальной величины при $x = 2.5$ мкм и только после этого начинают убывать.

При одинаковом значении E_0 характер зависимости $S_e(x)$ определяется зарядами ядер ионов. На рис. 4 представлены потери энергии ионов He и N при $E_0 = 2000$ кэВ/нуклон. Для обоих ионов $E_0 > E_4$, и, соответственно, потери энергии сначала возрастают при увеличении x , затем достигают максимума, а потом убывают по мере замедления ионов. Максимальные потери энергии ионов N существенно (примерно в четыре раза) превосходят максимальные потери ионов He. Потери энергии обоих ионов возрастают до величины $S_{e \max}$ в конце пробега. Область максимальных потерь энергии ионов N расположена на расстоянии $x \sim 14.5$ мкм, а ионов He – на расстоянии $x \sim 37$ мкм от поверхности мишени. Отметим, что

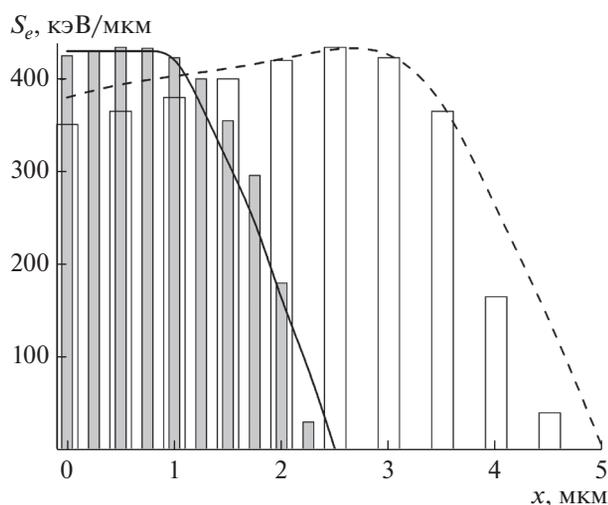


Рис. 3. Неупругие потери энергии ионов He в зависимости от толщины пройденного слоя углерода: сплошные линии – результаты расчетов настоящей работы для начальной энергии ионов $E_0 = 210$ кэВ/нуклон; пунктирные линии – для $E_0 = 400$ кэВ/нуклон; прямоугольники – данные SRIM.

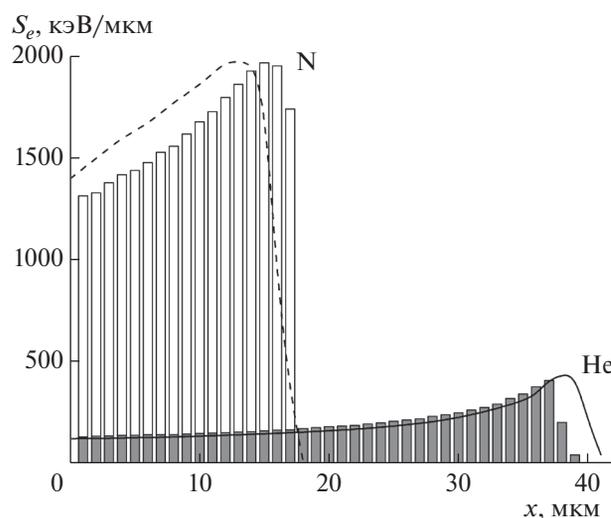


Рис. 4. Неупругие потери энергии ионов He и N с начальной энергией $E_0 = 2000$ кэВ/нуклон в зависимости от толщины пройденного слоя углерода: сплошные линии – расчеты настоящей работы для ионов He; пунктирные линии – для ионов N; прямоугольники – данные SRIM.

потери энергии ионов N в начале торможения S_{e0} меньше $S_{e \max}$ примерно в 1.4 раза, а ионов He – в 3.7 раза.

Таким образом, область максимальных потерь энергии зависит от начальной энергии иона и смещается в сторону увеличения толщины x по мере возрастания E_0 . При одинаковой начальной энергии увеличение зарядов ядер ионов приводит к возрастанию $S_{e \max}$, причем максимум потерь энергии достигается при меньших толщинах пройденного слоя вещества x . Интервал значений $x_3 < x < x_2$, в котором $S_e \approx S_{e \max}$, может быть определен с помощью выражений (4)–(6). В таблице 1 приведены значения x_3 и x_2 , рассчитанные для

Таблица 1. Толщины пройденного слоя вещества, ограничивающие область максимальных потерь энергии при начальной энергии ионов $E_0 = 2000$ кэВ/нуклон, отношение максимальных потерь энергии и начальных потерь энергии при данной E_0

Z	2	5	6	7	8	10
x_3 , мкм	37.0	16.5	13.30	12.0	11.0	8.0
x_2 , мкм	38.0	18.5	15.20	14.2	13.2	11.2
$S_{e \max}/S_{e0}$	3.7	1.7	1.55	1.4	1.2	1.1

ионов с $Z = 2–10$ при начальной энергии $E_0 = 2000$ кэВ/нуклон. Для характеристики изменения потерь энергии по мере торможения ионов приведены также отношения величин S_{e0} и $S_{e \max}$.

ВЫВОДЫ

Представлен полуэмпирический метод расчета неупругих потерь энергии ионов с учетом убывания их энергии при торможении в веществе. Получены аналитические выражения для зависимости энергии ионов от толщины пройденного слоя вещества x . Проанализирована зависимость потерь энергии ионов от x при различной начальной энергии ионов. Показано, что если E_0 не превышает определенного значения, то потери энергии максимальны при малых x . Увеличение E_0 приводит к смещению области максимальных потерь энергии вглубь вещества.

С помощью полученных выражений рассчитаны зависимости $E(x)$ для ионов с $Z = 2–10$ в углероде при различной начальной энергии E_0 . На основе проведенных расчетов представлена зависимость потерь энергии ионов He и N от пройденного слоя вещества $S_e(x)$ в углеродной мишени при различных E_0 . Для ионов с $Z = 2–10$ определена область изменения x , в которой потери их энергии достигают максимальной величины.

Полученные результаты могут быть использованы для расчетов энергии, выделенной при торможении ионов в веществе. Эта информация позволяет определить тип используемого иона и его начальную энергию в зависимости от желаемого

результата (максимальное выделение энергии в поверхностном слое или в глубине мишени).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бор Н. Прохождение атомных частиц через вещество. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. 158 с.
2. Ziegler J.F. SRIM: the Stopping and Range of Ions in Matter (www.srim.org).
3. Белкова Ю.А., Теплова Я.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 8. С. 43.
4. Belkova Yu.A., Teplova Ya.A. // Rad. Effects. 2018. V. 173. № 3–4. P. 175. <https://doi.org/10.1080/10420150.2018.1462365>
5. Lindhard J., Sharff M., Schiott H.E. // Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 1963. V. 33. P. 14.
6. Фурсов О.Б. // ЖЭТФ. 1959. Т. 36. С. 1517.
7. Bethe H.A. // Ann. D. Phys. 1930. V. 5. P. 325.
8. Bloch F. // Z. Phys. 1933. B. 81. S. 363.
9. Shima K., Ishihara T., Mikumo T. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1984. V. 2. P. 222.

Change in Energy Losses for Heavy Ions during Deceleration in Carbon

Yu. A. Belkova^{1, *}, Ya. A. Teplova¹

¹Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: belkova-fiz@mail.ru

When considering the deceleration of fast heavy ions in matter to a full stopping, it is taken into account that a decrease in energy with an increase in the ion path results in a change in the energy losses for ions. Based on the previously proposed power-law approximation of the dependence of inelastic ion energy losses on velocity, the process of energy decreasing during the passage of ions through a matter is considered. The dependence of the energy losses on the ion path is obtained for various initial energies and nuclear charges of ions passing through carbon. The thickness of the layer of matter, in which the energy loss reaches its maximum value, is determined, as well as the distance from the surface of the carbon target to the region of maximum energy loss.

Keywords: ion deceleration, ion energy loss, energy release, ion range.

УДК 539.186

ОПИСАНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОГО РАЗБРОСА ЭНЕРГИИ ИОНОВ ПОСЛЕ ПРОХОЖДЕНИЯ ТОНКОЙ МИШЕНИ

© 2020 г. Н. В. Новиков^{а, *}, Я. А. Теплова^{а, **}

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына, Москва, 119991 Россия

*e-mail: nvnovikov65@mail.ru

**e-mail: sonatina1929@mail.ru

Поступила в редакцию 16.07.2019 г.

После доработки 18.08.2019 г.

Принята к публикации 20.08.2019 г.

Статистический разброс потери энергии быстрых ионов моделируется методом Монте-Карло в случае больших и малых переданных импульсов. Область применимости приближения Бора определена для часто используемых твердых мишеней. Асимметрия в распределении потери энергии ионов связана с влиянием больших переданных импульсов и наблюдается в широком диапазоне значений энергии ионов и толщины мишени.

Ключевые слова: потери энергии, средняя энергия ионов, статистический разброс потери энергии, распределение Ландау–Вавилова, метод Монте-Карло.

DOI: 10.31857/S1028096020030140

ВВЕДЕНИЕ

Потери энергии ионов при прохождении через вещество и отражении от поверхности изучают теоретически и экспериментально в широком диапазоне значений энергии ионов E_0 [1]. Распределение по энергии ионов после прохождения мишени толщиной x можно описать функцией Гаусса с параметрами: средняя энергия E и стандартное отклонение Ω . Разброс в значениях энергии иона $E \pm \Omega$ объясняется статистическим характером столкновения для разных прицельных параметров, оболочечной структурой атомов среды, изменением эффективного заряда иона и неоднородностью плотности материала твердой мишени. Значение Ω важно при исследовании распределений ионов по глубине мишени, в методе резерфордовского обратного рассеяния и при оценке воздействия иона на материал мишени.

Первую теоретическую модель для описания статистического разброса потери энергии предложил Бор [2] на основе сечения рассеяния Резерфорда. Статистический разброс потери энергии ионов в этой модели обусловлен большим количеством столкновений иона со свободными электронами. При больших прицельных параметрах в каждом из столкновений ион теряет малую часть своей энергии. В этом случае распределение по энергии $f(E')$ ионов, прошедших через мишень, нормировано:

$$\int_0^{E_0} dE' f(E') = 1 \quad (1)$$

и описывается функцией Гаусса $f_G(E')$ со средней величиной потери энергии

$$E = \int_0^{E_0} dE' E' f_G(E') \quad (2)$$

и квадратом стандартного отклонения:

$$\Omega_B^2 = 4\pi Z^2 Z_I \rho x, \quad (3)$$

где Z – заряд ядра иона, Z_I – заряд ядра атома мишени, ρ – плотность мишени.

Модель Бора использует несколько приближений: до взаимодействия с мишенью разброса в распределении по энергии иона нет ($\Omega \rightarrow 0$ при $x \rightarrow 0$); разброс потери энергии иона в одном столкновении со свободным электроном связан с небольшой величиной переданного импульса (малые углы рассеяния) и описывается нормальным распределением; при прохождении через тонкий слой мишени толщиной $x \ll R(E_0)$, где $R(E_0)$ – пробег иона с энергией E_0 , ионы теряют небольшую часть своей энергии – $E \ll E_0$; скорость иона V значительно превышает скорости электронов в газе свободных электронов $V \gg V_0 Z^{2/3}$, и параметр Ω_B^2 не зависит от E_0 ; при прохождении че-

рез мишень толщиной x заряд ионов $q \leq Z$ не меняется, а параметр Ω_B^2 не зависит от q ; мишень бесструктурная (аморфная или поликристаллическая) и однородная.

Уточнение модели проведено на основе принципов квантовой механики рядом авторов. Линдхард и Шарф [3], используя формализм функции диэлектрической проницаемости, расширили диапазон использования модели Бора на область промежуточных и медленных столкновений и ввели параметр приведенного разброса потерь энергии Ω^2/Ω_B^2 , величина которого зависит от E_0 . Эта поправка важна для ионов в диапазоне значений энергии, в котором неупругие потери энергии достигают максимума. Далее были учтены вклады разных оболочек атома мишени в распределение электронной плотности [4, 5] и использовано приближение эффективного заряда иона [6] для описания потери энергии ионов с зарядами $q < Z$ [7]. Результаты расчетов в такой модели согласуются с экспериментальными данными с точностью до $\sim 5\%$ [8], а в пределе быстрых столкновений совпадают с оценкой для газа свободных электронов ($\Omega^2/\Omega_B^2 \rightarrow 1$). Уточнение электронной плотности и заряда иона в области промежуточных и медленных столкновений позволило получить эмпирическое соотношение, которое описывает изменение Ω^2/Ω_B^2 при уменьшении энергии иона [8]. Так как мишень однородная, а сечение ионизации и эффективный заряд иона не зависят от x , стандартное отклонение в разбросе потери энергии Ω^2 , как и в модели Бора, линейно возрастает с увеличением толщины мишени ($\Omega^2 \sim x$).

Из-за статистической природы потери энергии в одном столкновении могут возникать флуктуации, когда при малых прицельных параметрах один из электронов атома (δ -электрон) получает большой переданный импульс. Это приводит к тому, что распределение по потерям энергии в тонкой мишени ($x \leq 1$ мкм) представляется в виде нескольких максимумов разной амплитуды [9], которые для мишени толщиной $x \geq 1$ мкм объединяются в один несимметричный максимум. Распределение по энергии ионов с учетом больших переданных импульсов в одном столкновении $f_{LV}(E')$ получило название распределения Ландау–Вавилова [10, 11]. Эта модель качественно описывает экспериментальные распределения потери энергии быстрых ионов после прохождения мишени толщиной $x \geq 10$ мкм. Погрешность аппроксимации асимметричного распределения $f_{LV}(E')$ функцией Гаусса $f_G(E')$ зависит от заряда ядра иона Z , энергии E_0 и толщины мишени x .

Цель работы – выяснить границы применимости приближения Бора для описания статистиче-

ского разброса потери энергии быстрых ионов в часто используемых твердых мишенях (графит, кремний, медь и серебро) и исследовать соотношение между результатами аппроксимации распределения по энергии быстрых ионов с помощью функций Гаусса и Ландау–Вавилова.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Расчеты распределения ионов, прошедших через твердую мишень, были выполнены методом Монте-Карло с помощью нескольких программ. Моделирование статистического разброса потери энергии в программе SRIM [12] основано на уточненной модели Бора, в которой распределение по энергии ионов описывается функцией Гаусса $f_G(E')$ в широком диапазоне толщины мишени $1 \text{ нм} \leq x \leq R(E_0)$ и значений энергии иона $1 \text{ кэВ} \leq E_0 \leq 10 \text{ ГэВ}$.

В соответствии с моделью Бора (3) статистический разброс потери энергии быстрых ионов ($E_0 \geq 0.5 \text{ МэВ/нуклон}$) в тонкой мишени ($x \leq 1 \text{ мкм}$) не зависит от E_0 и возрастает с увеличением тол-

щины мишени как $\Omega \sim \sqrt{x}$ (рис. 1а). В случае толщины мишени, близкой к пробегу иона, статистический разброс потери энергии уменьшается с увеличением x (рис. 1б), а модель Бора требует уточнения. Эта особенность связана с нарушением приближения тонкой мишени и уменьшением средней потери энергии иона при $x \sim R(E_0)$. Диапазон толщины мишени $x \leq x_{\max}(E_0)$, когда выполняется соотношение (3), зависит от энергии иона E_0 . В углеродной мишени $x_{\max} = 2.5 \text{ мкм}$ для $E_0 = 0.5 \text{ МэВ/нуклон}$, $x_{\max} = 5 \text{ мкм}$ для $E_0 = 1 \text{ МэВ/нуклон}$, $x_{\max} = 1 \text{ мкм}$ для $E_0 = 2 \text{ МэВ/нуклон}$. В области значений энергии $E_0 < 0.5 \text{ МэВ/нуклон}$ для оценки статистического разброса потери энергии ионов можно использовать приведенный параметр Ω^2/Ω_B^2 [8].

Линейная аппроксимация зависимости статистического разброса потери энергии от Z для ионов в диапазоне $E_0 \geq 0.5 \text{ МэВ/нуклон}$ (рис. 2) позволяет вычислить параметр $A(Z_i)$:

$$\Omega_B = A(Z_i)Z\sqrt{x}, \quad (4)$$

который равен статистическому разбросу потери энергии быстрых ионов после прохождения мишени толщиной $x \leq 1 \text{ мкм}$. Результаты расчетов этого параметра для часто используемых твердых мишеней приводятся в табл. 1. В соответствии с приближением Бора $A(Z_i)$ возрастает с увеличением Z_i .

Распределение Ландау–Вавилова, которое используется при моделировании потери энергии быстрых ионов с помощью программ GEANT4 [13] и FLUKA [14], качественно описывает экспе-

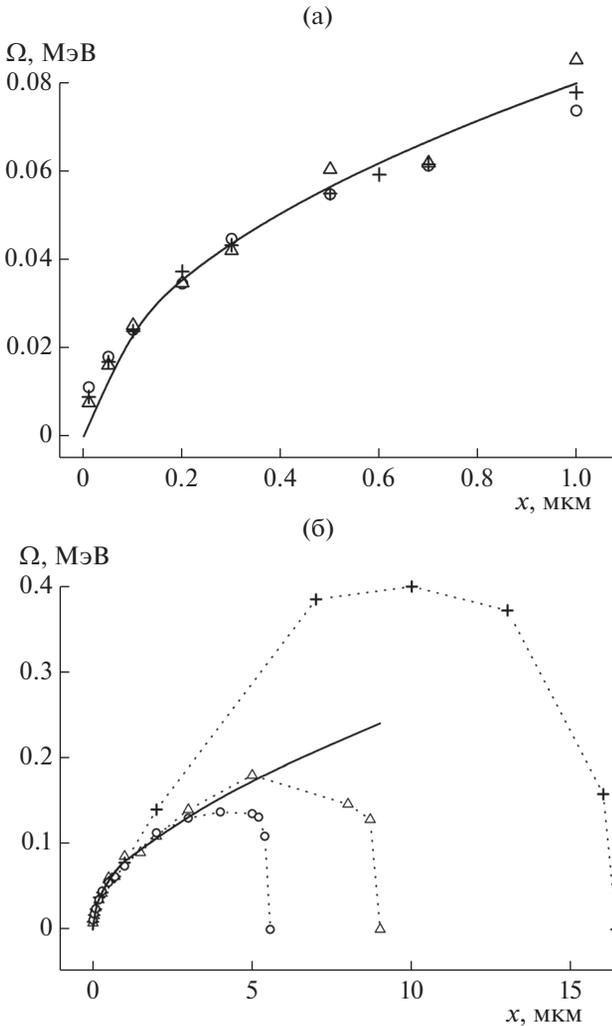


Рис. 1. Зависимость статистического разброса потери энергии ионов аргона в углероде от толщины мишени при энергии ионов: 0.5 (o); 1 (Δ); 2 МэВ/нуклон (+). Сплошной линией обозначена зависимость статистического разброса в виде $\Omega \sim \sqrt{x}$.

риментальные данные для быстрых протонов (рис. 3). Экспериментальное и вычисленное распределения имеют асимметрию. Медленное уменьшение количества ионов при увеличении потери энергии в результатах моделирования связано с вкладом больших переданных импульсов и образованием δ -электронов. Для количественной характеристики отличия распределения $f(E')$ от функции Гаусса $f_G(E')$ можно использовать интеграл

$$F = \int_{E_1}^{E_2} dE' [f(E') - f_G(E')] \quad (5)$$

по области энергии $E_1 \leq E \leq E_2$, в которой $f(E') \geq f_G(E')$. Из экспериментального распределения

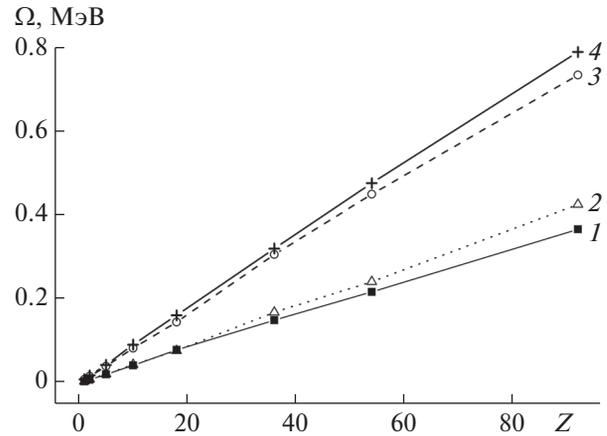


Рис. 2. Зависимость статистического разброса потери энергии ионов с энергией $E \geq 0.5$ МэВ/нуклон после прохождения мишени толщиной $x = 1$ мкм при заряде ядра атома мишени: 6 (1); 14 (2); 29 (3); 47 (4).

(рис. 3) получаем, что $E_1 = 8.7$ кэВ, $E_2 = 13$ кэВ и $F_{\text{ex}} \approx 0.163$. Параметр (5) можно применить также к распределению Ландау–Вавилова $f_{LV}(E')$. Результаты расчетов распределения быстрых ионов по программе GEANT4 показали, что в диапазоне значений энергии протона $5 \text{ МэВ} \leq E_0 \leq 5 \text{ ГэВ}$ и толщины мишени из кремния $x > 1$ мкм распределение $f_{LV}(E')$ отличается от $f_G(E')$ более чем на 12% ($F_{LV} > 0.12$). Из-за асимметрии функции $f_{LV}(E')$ энергия иона E_{max} , при которой потери энергии в распределении Ландау–Вавилова достигают максимальной величины $f_{LV}^{\text{max}} = f_{LV}(E_{\text{max}})$, отличается от среднего значения E (2). По сравнению с распределением Гаусса максимум в распределении Ландау–Вавилова возрастает до $f_{LV}^{\text{max}} > f_G(E)$, а ширина на половине высоты уменьшается (рис. 3). Такое перераспределение ионов по энергии приводит к тому, что в области энергии $E' \approx E$ функция Гаусса дает завышенную оценку количества ионов $f_G(E') > f_{LV}(E')$, а в областях $E' \leq E_{\text{max}}$ и $E' \gg E$ соотношение для функций распределения меняется на противоположное: $f_G(E') < f_{LV}(E')$. Отношение $f_{LV}(E_{\text{max}})/f_G(E_{\text{max}})$, как и параметр F (5),

Таблица 1. Значения коэффициента A (4) для часто используемых аморфных мишеней при аппроксимации статистического разброса потери энергии ионов с произвольным зарядом ядра Z и энергией $E \geq 0.5$ МэВ/нуклон

Z_i	A , кэВ/мкм ^{1/2}
6	3.98 ± 0.04
14	4.62 ± 0.04
29	8.06 ± 0.10
47	8.61 ± 0.07

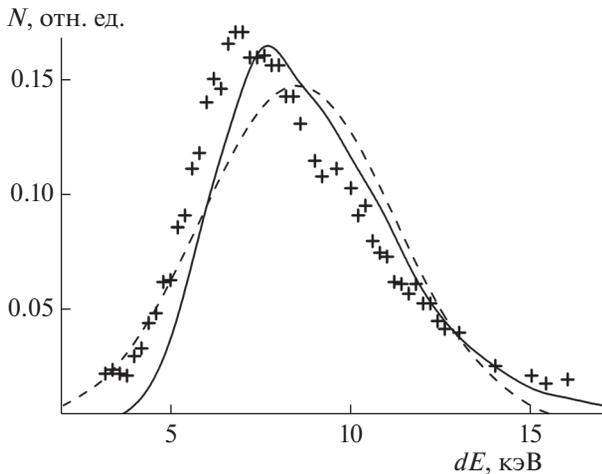


Рис. 3. Распределение по энергии протонов с энергией $E_0 = 2$ ГэВ после прохождения мишени из кремния толщиной $x = 32$ мкм: точки – экспериментальные данные [15]; сплошная линия – результаты расчетов по программе GEANT4 [13]; штриховая линия – результат аппроксимации экспериментальных данных функцией Гаусса с параметрами $dE = 8.7$ МэВ, $\Omega = 3.5$ МэВ.

характеризует погрешность аппроксимации распределения Ландау–Вавилова $f_{LV}(E')$, выполненного с помощью функции Гаусса $f_G(E')$. Результаты расчетов по программам GEANT4 и FLUKA показали, что отношение $f_{LV}(E_{max})/f_G(E)$ при изменении толщины мишени меняется мало и медленно возрастает с увеличением E_0 .

Трудно однозначно ответить на вопрос о том, какую модель лучше использовать для описания экспериментальных распределений быстрых ионов – распределение Ландау–Вавилова и результаты моделирования с использованием программ GEANT4 и FLUKA или распределение Гаусса и моделирование с помощью программы SRIM. С одной стороны, распределение Ландау–Вавилова качественно описывает медленное уменьшение количества ионов при больших потерях энергии, которое получается в эксперименте. С другой стороны, аппроксимация экспериментального распределения функцией Гаусса приводит к лучшему согласию с экспериментальными данными в области малых потерь энергии (рис. 3). Для описания распределения по энергии быстрых ионов лучше использовать обе модели, а отличия в теоретических оценках по ним интерпретировать как теоретическую погрешность выбора модели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для описания распределения ионов по энергии после их прохождения через мишень имеются две модели, в которых это распределение описы-

вается либо функцией Гаусса [12], либо функцией Ландау–Вавилова [13, 14]. Отличие этих подходов связано с учетом в распределении больших переданных импульсов.

При использовании распределения Гаусса предполагается, что столкновение иона с атомом мишени происходит при больших прицельных параметрах и ион в каждом столкновении теряет небольшой импульс. Для описания распределения ионов в этой модели используются либо теоретические оценки параметра Ω^2/Ω_B^2 для тонкой мишени $x \leq x_{max}(E_0)$, либо моделирование методом Монте-Карло с помощью программы SRIM для мишени произвольной толщины. Моделирование по программе SRIM позволило определить границы применимости приближения Бора. Параметр Ω_B^2 можно использовать для описания распределения по энергии быстрых ионов с энергией $E_0 \geq 0.5$ МэВ/нуклон и мишеней толщиной $x \ll R(E_0)$. Для статистического разброса потери энергии быстрых ионов в углероде ($Z_t = 6$), кремнии ($Z_t = 14$), меди ($Z_t = 29$) и серебре ($Z_t = 47$) получены эмпирические соотношения.

Экспериментальные распределения по энергии быстрых ионов характеризуются асимметрией, которая описывается распределением Ландау–Вавилова и учитывается при моделировании с использованием программ GEANT4 и FLUKA. Результаты расчетов показали, что в широком диапазоне значений E_0 и толщины мишени асимметрия в распределении по энергии ионов сохраняется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sigmund P.* Particle Penetration and Radiation Effects. Volume 2: Penetration of Atomic and Molecular Ions. Cham–Heidelberg–New York–Dordrecht–London: Springer, 2014. 602 p.
2. *Бор Н.* Прохождение атомных частиц через вещество М.: ИЛ, 1950. 158 с.
3. *Lindhard J., Scharff M.* // K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd. 1953. V. 27. № 15.
4. *Bonderup E., Hvelplund P.* // Phys. Rev. A. 1971. V. 4. P. 562.
5. *Chu W.K.* // Phys. Rev. A. 1976. V. 13. P. 2057.
6. *Brandt W., Kitagawa M.* // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. P. 5631.
7. *Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U.* The Stopping and Range of Ions in Solids. New York: Pergamon, 1985.
8. *Yang Q., O'Connor D.J., Wang Z.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1991. V. 61. P. 149.
9. *Bishel H.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1990. V. 52. P. 136.
10. *Landau L.* // J. Phys. USSR. 1944. V. 8. P. 201.
11. *Вавилов П.В.* // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. С. 920.

12. Ziegler J., Biersack J.P. SRIM: the Stopping and Range of Ions in Matter. www.srim.org.
13. Allison J., Amako K., Apostolakis J. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2016. V. 835. P. 186. geant4.web.cern.ch.
14. Böhlen T.T., Cerutti F., Chin M.P.W. et al. // Nuclear Data Sheets. 2014. V. 120. P. 211. www.fluka.org/fluka.php.
15. Bak J.F., Burenkov A., Petersen J.B.B. et al. // Nucl. Phys. B. 1987. V. 288. P. 681.

Description of Ion Energy Loss Straggling after Passing through Thin Target

N. V. Novikov^{1, *}, Ya. A. Teplova^{1, **}

¹Moscow State University, Skobel'tsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: nvnovikov65@mail.ru

**e-mail: sonatina1929@mail.ru

The energy loss straggling for fast ions is simulated by Monte Carlo method for large and small transferred momenta. The range of applicability of the Bohr approximation is determined for frequently used solid targets. The asymmetry in the distribution of ion energy losses is associated with the effect of large transferred momenta and is observed in a wide range of ion energies and target thicknesses.

Keywords: energy losses, ion energy mean, energy loss straggling, Landau–Vavilov distribution, Monte Carlo method.

УДК 543.427.34

ОЦЕНКА ХАРАКТЕРИСТИК ВОЗБУЖДЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ЗОНДА ПРИ 2D- И 3D-МОДЕЛИРОВАНИИ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

© 2020 г. В. В. Татаринов^а, *, А. С. Кузаков^б

^аИнститут геохимии им. А.П. Виноградова

Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, 664033 Россия

^бИркутский филиал Института лазерной физики

Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: tatarinov@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 06.05.2019 г.

После доработки 08.07.2019 г.

Принята к публикации 14.07.2019 г.

Проведено сопоставление результатов двумерного и трехмерного моделирования процесса возбуждения рентгеновского излучения при электронно-зондовом микроанализе методом Монте-Карло. Сопоставление выполнено на примере описания распределения рентгеновского излучения в мишенях из чистых элементов Cu, Ag и Au, представляющих интерес при исследовании минералов золоторудных месторождений. Сопоставлены поправки на поглощение, рассчитанные с помощью моделей Монте-Карло для двумерной и трехмерной картины распределения рентгеновского излучения по глубине образца. Для электронов с энергией около 3 кэВ и более результаты расчета фактора поглощения при двумерном моделировании удовлетворительно согласуются с результатами расчетов при трехмерном моделировании. Построены функции радиального и латерального распределения рентгеновского излучения в образце, характеризующие пространственное разрешение электронно-зондового микроанализа. Получены аппроксимации, позволяющие оценить разрешение для элементов, которые, как правило, определяются по аналитическим линиям K-серии, и некоторых элементов, которые определяются по линиям L-серии.

Ключевые слова: рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ, растровая электронная микроскопия, моделирование, Монте-Карло, возбуждение рентгеновского излучения, распределение по глубине образца, латеральное распределение, радиальное распределение, пространственное разрешение, локальность.

DOI: 10.31857/S102809602003019X

ВВЕДЕНИЕ

Для оценки зависимости интенсивности рентгеновского излучения, возбужденного сфокусированным пучком электронов, начиная с 1960-х годов получил распространение метод Монте-Карло, который позволяет моделировать траектории электронов в веществе и выполнять оценку влияния матрицы на результаты определения состава микровключений при рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализе (РСМА) [1, 2] и растровой электронной микроскопии (РЭМ) [3–5]. Обзор некоторых моделей Монте-Карло для РСМА и РЭМ приведен, например, в работах [6], [1], [7]. Среди ранних работ, на наш взгляд, следует отметить публикацию Лава, Кокса и Скотта [8] со ссылкой на отчет Кердженвена и Данкамба (1971) [9]. В основу модели [8] положено приближение непрерывного замедления электронов

вдоль траектории, учитывающее неупругие взаимодействия электронов, при этом изменение направления траекторий электронов происходит в результате упругих столкновений. За последние два десятилетия появились более совершенные версии моделей Монте-Карло, которые положены в основу программного обеспечения для моделирования процессов взаимодействия электронов с веществом при РСМА и РЭМ (PENEPMA [10, 11], CASINO [12–14], DTSA-II [15, 16]). Современные модели включают в себя более детальное описание упругих и неупругих взаимодействий электронов, а геометрические условия возбуждения рентгеновского излучения и измерения аналитического сигнала в новых моделях представлены в более совершенной форме, чем в модели [8]. Тем не менее, простая полуэмпирическая модель [8] не потеряла свою актуальность и позволяет удовлетворительно описать функцию

распределения рентгеновского излучения по глубине образца $\varphi(\rho z)$, которая определяет влияние матрицы на аналитический сигнал, причем в этом случае расчеты могут быть выполнены без использования специализированного программного обеспечения в широкодоступном решении MS Excel [17].

Модель [8] является квазиодномерной, то есть учитывает только одну пространственную координату z в глубину образца. В работе [17] эта модель была дополнена: были учтены две пространственные координаты. Несмотря на то, что двумерная модель является приближенной, она позволила качественно описать зависимость интенсивности аналитического сигнала от размера включений самородного золота в гомогенной сульфидной матрице. Позже сопоставимые результаты были получены и при трехмерном моделировании [18], в основу которого была также положена модель [8]. Геометрия возбуждения рентгеновского излучения при РСМА и РЭМ имеет аксиальную (цилиндрическую) симметрию. С этой точки зрения достаточно двух координат для описания картины взаимодействия электронов с веществом: радиальной координаты (т.е. расстояния от центра падающего пучка) и координаты глубины в образце.

В данной работе проведено сопоставление двумерной и трехмерной модели на примере описания распределения рентгеновского излучения в образце с начальной энергией электронов 20 кэВ при определении золота, серебра, меди и некоторых других элементов, энергии излучения которых лежат в области более 3 кэВ. Эти элементы представляют интерес при исследовании включений в сульфидных минералах золоторудных месторождений [19].

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАЕКТОРИЙ ЭЛЕКТРОНОВ В ВЕЩЕСТВЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Модель [8] основана на приближении непрерывного торможения, в котором потери энергии электронов описываются формулой Бете:

$$\frac{dE}{ds} = -7.85\rho \frac{Z}{A} \frac{1}{E} \ln\left(\frac{1166E}{J}\right), \text{ кэВ/мкм}, \quad (1)$$

где E – энергия электрона (кэВ), s – длина пробега вдоль траектории в мкм; ρ – плотность вещества мишени (г/см^3), Z и A – атомный номер и атомная масса элемента вещества, J – средний потенциал ионизации атома, который в приближении Вильсона равен $J = 11.5Z$ (эВ) [20].

Траектория электрона разбивается на N равных интервалов $\Delta s = s_{\text{max}}/N$, где s_{max} – максимальный траекторный пробег, рассчитанный по формуле (1). В узлах траекторий на границах интервалов происходит изменение направления

движения в результате упругого рассеяния. Энергия электрона в i -той точке траектории, соответствующей границе интервала, определяется с помощью процедуры численного решения уравнения (1). Такая простая модель в приближении непрерывного замедления позволяет удовлетворительно описать возбуждение рентгеновского излучения электронами с энергией больше 1 кэВ [21, 22].

Упругое рассеяние электронов описывается формулой Резерфорда [8], [23, 24]:

$$\text{ctg}(\beta/2) = 2p/b, \quad (2)$$

где β – угол рассеяния, p – прицельный параметр (минимальное расстояние между прямой, совпадающей с направлением движения электрона до акта рассеяния, и рассеивающим ядром). Значение b в Å рассчитывается из величин фундаментальных постоянных и численно равно $b = 1.44 \times 10^{-2} \times Z/E$ [8, 9], где энергия E выражена в кэВ.

Одним из преимуществ модели [8] является тот факт, что она является полуэмпирической: пространственное распределение излучения в образце определяется только параметром p_0 , который может быть откалиброван путем сравнения результатов расчетов фактора обратного рассеяния методом Монте-Карло с экспериментальными данными Данкамба и Рида [25–27]. Параметр p_0 подбирается таким образом, чтобы обеспечить минимальное отклонение фактора обратного рассеяния, рассчитанного методом Монте-Карло по числу электронов, покинувших образец, с формулами Данкамба–Рида, которые используются в программном обеспечении микроанализаторов.

2D-Моделирование

Ранее в работе [17] мы использовали двумерный аналог трехмерной модели [8] для построения зависимости интенсивности рентгеновского излучения от размера микровключения в гомогенной матрице. В этом случае прицельный параметр p разыгрывается в интервале $(-p_0, +p_0)$:

$$p = -p_0 + 2p_0\xi, \quad (3)$$

где ξ – случайное число, равномерно распределенное в интервале $(0, 1)$, p_0 – максимальный прицельный параметр.

Координаты точек, соответствующих границам интервалов, на которых происходит измене-

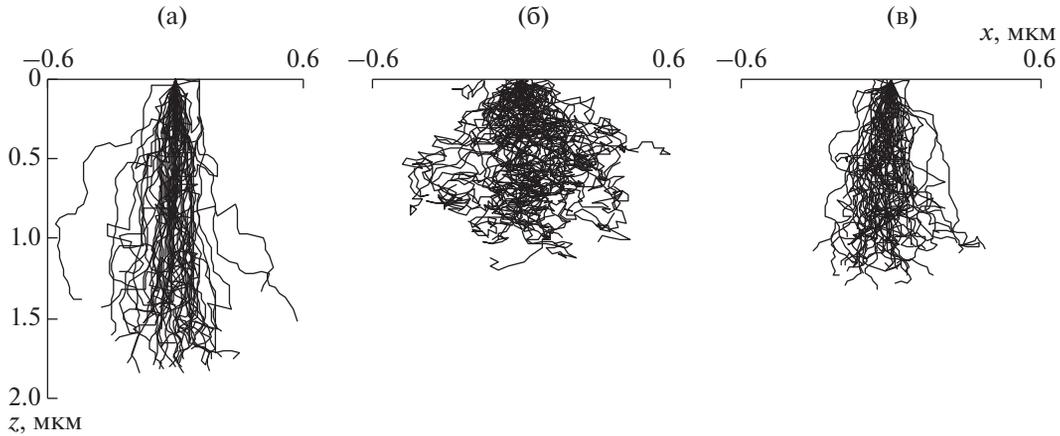


Рис 1. Расчетные траектории электронов при точечном зонде: (а) для меди; (б) для серебра; (в) для золота.

ние направления движения электрона, определяются в соответствии с выражениями:

$$z_0 = 0, \quad y_0 = 0, \quad z_i = z_{i-1} + \Delta s \cos \sum_{k=0}^{i-1} \beta_k, \quad (4)$$

$$y_i = y_{i-1} + \Delta s \sin \sum_{k=0}^{i-1} \beta_k, \quad i \geq 1.$$

В начале траектории угол между нормалью и направлением движения электрона $\beta_N = 0$. Рассеяние начинается на границе поверхности образца при энергии падающих электронов E_0 , соответствующей ускоряющему напряжению электронного зонда. Угол β_i для $i \geq 0$ рассчитывается при использовании выражения (2). Для второго и последующих интервалов траектории угол между нормалью и направлением движения электрона представляет собой сумму углов β_i для всех предыдущих узлов. Энергия электрона E_i в i -й точке траектории определяется численным решением уравнения:

$$E_i - E_{i-1} = 7.85\rho \frac{Z}{A} \frac{1}{E_i} \ln \left(\frac{1166 E_i}{J} \frac{E_i}{2} \right) (\Delta s), \quad (5)$$

которое представляет собой конечноразностную аппроксимацию выражения (1). Так как целью моделирования является оценка области генерации рентгеновского излучения в образце, расчет траектории электрона прекращается, если он покидает образец (при $z_i < 0$) или если энергия электрона становится меньше энергии E_q ионизации q -уровня выбранного элемента. Пример расчетных траекторий электронов для точечного зонда при $E_0 = 20$ кэВ приведен на рис. 1.

3D-Моделирование

На рис. 2 приведена общая схема части траектории электрона в образце при проведении 3D-моделирования.

Направляющие косинусы первого рассеяния на границе среды определяются из выражений [28]:

$$u = \sin \beta \cos \phi, \quad v = \sin \beta \sin \phi, \quad \omega = \cos \beta, \quad (6)$$

где угол β вычисляется по формуле Резерфорда, а угол ϕ равномерно распределен в интервале $(0, 2\pi)$, $\phi = 2\pi\xi$, $\xi \in (0, 1)$ – случайное число.

Направляющие косинусы для второго и последующих интервалов траектории определяются из выражений:

$$u' = u \cos \beta + \frac{\sin \beta}{(1 - \omega^2)^{0.5}} [u\omega \cos \phi - v \sin \phi],$$

$$v' = v \cos \beta + \frac{\sin \beta}{(1 - \omega^2)^{0.5}} [v\omega \cos \phi + u \sin \phi], \quad (7)$$

$$\omega' = \omega \cos \beta - (1 - \omega^2)^{0.5} \sin \beta \cos \phi.$$

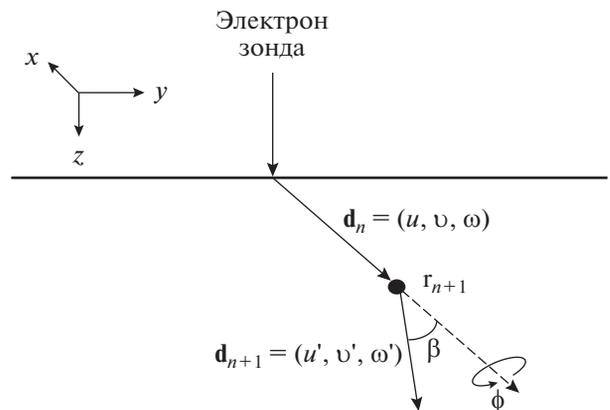


Рис. 2. Схема движения электрона при проведении РСМА и РЭМ.

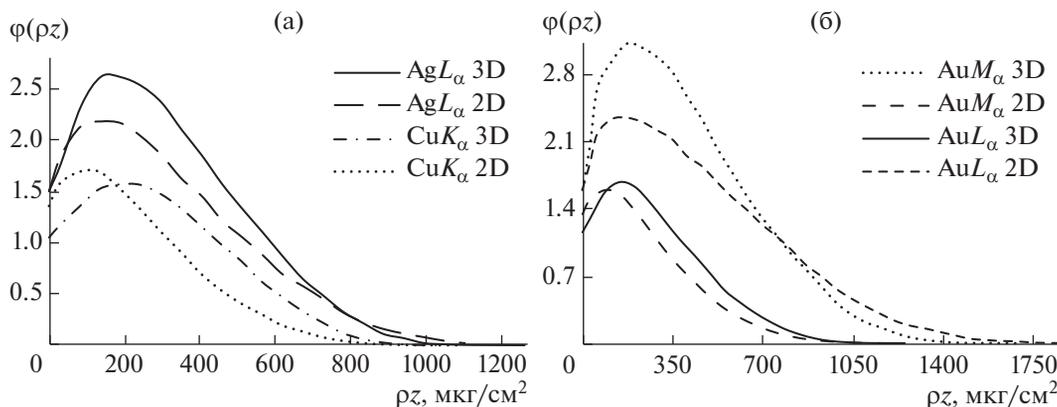


Рис. 3. Сопоставление функций $\phi(\rho z)$, построенных с помощью 3D- и 2D-моделей Монте-Карло: (а) для CuK_α , AgL_α ; (б) для AuM_α , AgM_α .

На рис. 2 $\mathbf{d}_n = (u, v, \omega)$ и $\mathbf{d}_{n+1} = (u', v', \omega')$ приведены направляющие косинусов до и после рассеяния соответственно. Координата точки $r = (x_n, y_n, z_n)$, соответствующей границе между интервалами рассеяния, определяется из выражения:

$$r_{n+1} = r_n + \Delta s \mathbf{d}_n. \quad (8)$$

Прицельный параметр разыгрывается в соответствии с выражением:

$$p = p_0 \xi. \quad (9)$$

Угол рассеяния определяется из выражения (2) и азимутальный угол предполагается равновероятным в интервале $(0, 2\pi)$.

Описанный алгоритм вычислений был реализован на языке C# в авторской Программе для моделирования процессов взаимодействия электронов с веществом “Герон” [29] для операционной системы Windows. Программа предполагает использование операторов вращения для ортов друг относительно друга последовательно без преобразования основного базиса. Данный принцип позволяет существенно упростить расчет траекторий электронов в образце и является полным аналогом последовательных расчетов рассеяния и азимутального вращения вектора перемещения электрона в рамках модели Монте-Карло. Траектории электронов были поделены на 200 интервалов, расчеты проводились по 5 тыс. траекторий. Точность решения уравнения Бете и поиска p_0 задавалась равной 0.001, что обеспечило погрешность счета для оценки фактора обратного рассеяния на уровне 0.03% и менее.

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 2D- И 3D-МОДЕЛИРОВАНИЯ

Были построены функции распределения рентгеновского излучения по глубине образца $\phi(\rho z)$ с помощью 2D- и 3D-моделей. Функция

$\phi(\rho z)$ представляет собой зависимость числа ионизаций q -уровня элемента от глубины в образце. В выбранном i -м слое Δz_i число ионизаций $(\Delta N)_i$ будет равно:

$$(\Delta N)_i = n_i Q(U_i) \Delta s, \quad (10)$$

где $n_i = \rho N_A / A$ – число атомов в единице объема вещества; N_A – число Авогадро, A – атомная масса, Δs – пробег электрона в слое толщиной Δz .

В каждом интервале по глубине в образце рассчитывается поглощение рентгеновского излучения: $\exp(-\chi \rho z)$, где $\chi = (\mu/\rho) \cos \theta$, (μ/ρ) – массовый коэффициент поглощения излучения аналитической линии выбранного элемента, θ – угол отбора излучения ($\theta = 40^\circ$ для большинства микроанализаторов), z – глубина. Фактор поглощения может быть выражен через функцию $\phi(\rho z)$ [1]:

$$f(\chi) = \frac{\int_0^{\rho s_{\max}} \phi(\rho z) \exp(-\chi \rho z) d(\rho z)}{\int_0^{\rho s_{\max}} \phi(\rho z) d(\rho z)}. \quad (11)$$

Фактор $f(\chi)$, рассчитанный методом Монте-Карло, сравнивался со значением, полученным по формуле Филибера с параметрами Гейнриха [20]:

$$f(\chi)_{\text{Phil}} = \frac{1 + h}{(1 + \chi/\sigma)(1 + h(1 + \chi/\sigma))}, \quad (12)$$

$$h = 1.2A/Z^2, \quad \sigma = \frac{4.5 \times 10^5}{E_0^{1.65} - E_q^{1.65}}.$$

На рис. 3 приведены функции $\phi(\rho z)$, построенные по 2D- и 3D-моделям для Cu, Ag и Au при $E_0 = 20$ кэВ, а в табл. 1 соответствующие им поправки на поглощение.

Из табл. 1 и рис. 3б видно, что для относительно низкой энергии AuM_α -линии расчеты по 2D-модели приводят к существенному заниже-

Таблица 1. Сопоставление поправок на поглощение для 2D- и 3D-моделей

Линия	Энергия, кэВ	$f(\chi)_{\text{Phil}}$	Расчет $f(\chi)$ методом Монте-Карло		$\Delta f(\chi)$ 2D–3D
			2D	3D	
$\text{Cu}K_{\alpha}$	8.048	0.987	0.987	0.985	0.002
$\text{Ag}L_{\alpha}$	2.984	0.859	0.823	0.845	0.022
$\text{Au}L_{\alpha}$	9.713	0.977	0.963	0.966	0.003
$\text{Au}M_{\alpha}$	2.125	0.758	0.627	0.731	0.104

нию фактора поглощения. Несмотря на то, что на рис. 3 все кривые $\varphi(\rho z)$ для 2D-модели систематически занижены и имеют смещение пиков по сравнению с кривыми для 3D-модели, интегрирование функций $\varphi(\rho z)$ для 2D- и 3D-моделей согласно данным в табл. 1 приводит к близким значениям $f(\chi)$. Таким образом, для энергий около 3 кэВ и более не наблюдается существенного отличия при моделировании распределения рентгеновского излучения по глубине образца в 2D и в 3D.

Расчеты, проведенные с помощью описанной 3D-модели, были сопоставлены с литературными данными Вернера [7], Паквуда и Брауна [30, 31]. Из рис. 4 видно, что функции $\varphi(\rho z)$, построенные методом Монте-Карло, имеют незначительное смещение по сравнению с эмпирическими данными, но площадь под графиком и характер поведения $\varphi(\rho z)$ находятся в согласии с ранее опубликованными данными.

ОЦЕНКА ЛАТЕРАЛЬНОГО И РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

При проведении анализа тонкодисперсных включений микронных и субмикронных размеров часть электронов зонда может попадать не только на анализируемую частицу, но и на окружающую ее матрицу, что существенно искажает результаты определения состава включений.

В этом случае для описания распределения рентгеновского излучения в образце построения функции $\varphi(\rho z)$ недостаточно, поскольку размер таких включений часто сопоставим с областью генерации рентгеновского излучения в образце. Для оценки локальности анализа мы строили функции латерального и радиального распределения рентгеновского излучения в образце, которые характеризуют разрешение количественного анализа. Латеральное распределение по оси x в двумерном случае должно отличаться от радиального распределения в трехмерном случае, поскольку для трехмерного случая распределение на плоскости $x-z$ является лишь проекцией радиального распределения на эту плоскость.

На рис. 5 приведены зависимости относительной интенсивности рентгеновского излучения I от расстояния l до точки измерения относительно центра падающего пучка электронного зонда для $\text{Au}L_{\alpha}$ -линии, полученные при моделировании методом Монте-Карло.

Из рис. 5 видно, что латеральное и радиальное распределение сходятся к нулевому значению интенсивности при близких значениях l , следовательно, оба распределения должны приводить к сопоставимым оценкам разрешения электронного зонда.

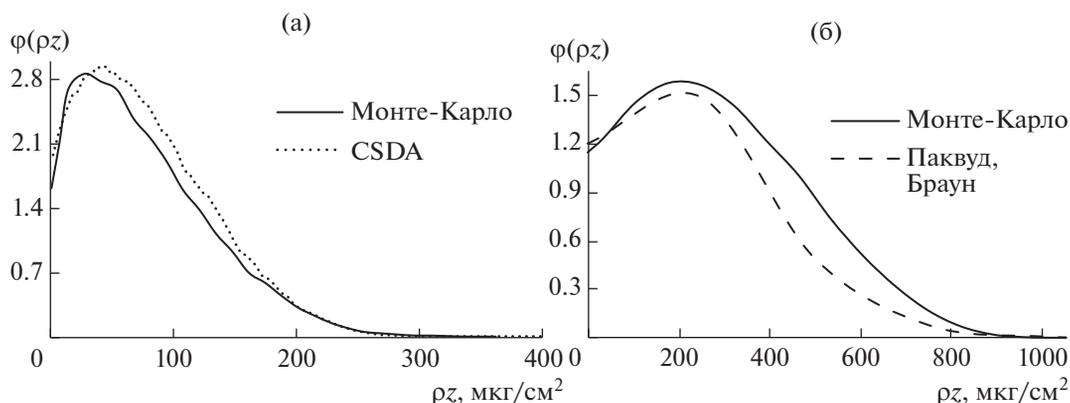


Рис. 4. Сопоставление функций $\varphi(\rho z)$, построенных методом Монте-Карло, с литературными данными: (а) в приближении непрерывного замедления (CSDA) для $\text{Si} K_{\alpha}$ при $E_0 = 10$ кэВ [7]; (б) для $\text{Cu} K_{\alpha}$ при $E_0 = 20$ кэВ [30, 31].

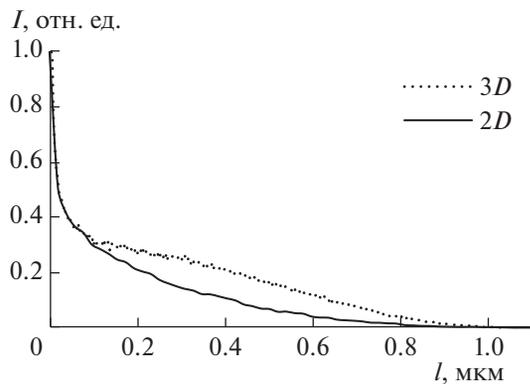


Рис. 5. Сопоставление латерального распределения в 2D и радиального распределения в 3D для AuL_{α} при $E_0 = 20$ кэВ для точечного зонда.

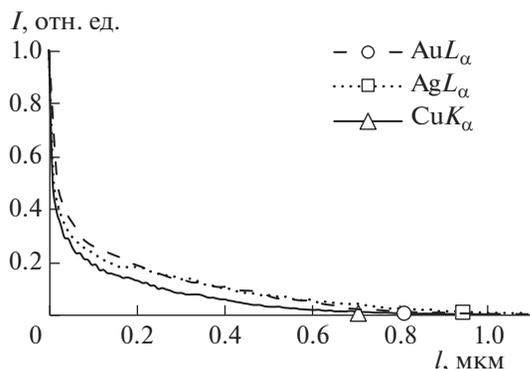


Рис. 6. Сопоставление латеральных распределений для AuL_{α} , AgL_{α} , и CuK_{α} при $E_0 = 20$ кэВ для точечного зонда.

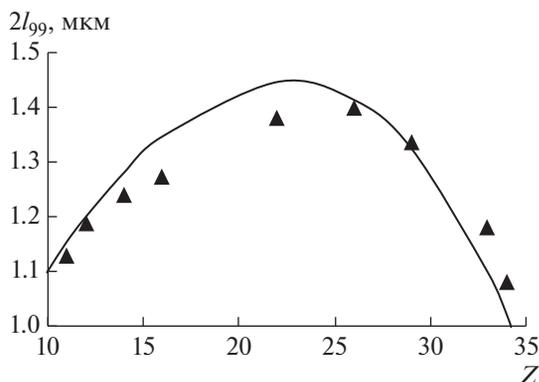


Рис. 7. Зависимость пространственного разрешения РСМА от атомного номера элемента для аналитических линий K-серии.

В книге Рида [20] приведена формула для оценки разрешения электронного зонда для меди:

$$d = 0.077(E_0^{1.5} - E_q^{1.5})/\rho, \text{ мкм.} \quad (13)$$

Экспериментально установлено, что пространственное разрешение количественного анализа может быть определено путем оценки размера области, содержащей 99% генерируемого излучения, и эта область должна быть примерно в три раза больше, чем оценка по выражению (13) [20]. На рис. 6 приведены латеральные распределения для AuL_{α} -, AgL_{α} -, и CuK_{α} -линий. Выделенные точки на графиках соответствуют границе области латерального распределения l_{99} , на которую приходится 99% интенсивности рентгеновского излучения.

Поскольку латеральные распределения на рис. 6, были построены от центра падающего пучка электронов, а в отрицательной области значений l график имеет симметричный вид, разрешение количественного анализа может быть определено как удвоенное расстояние l_{99} . Используя данные латеральных распределений для элементов с Z от 11 до 34, полученных при моделировании методом Монте-Карло при $E_0 = 20$ кэВ для точечного зонда, мы получили аппроксимацию, позволяющую оценить разрешение количественного РСМА в зависимости от атомного номера Z для элементов, которые, как правило, определяются при проведении РСМА по аналитическим линиям K-серии:

$$(2l_{99})_K = 0.00394Z^{0.5}(E_0^{1.5} - E_q^{1.5}), \text{ мкм.} \quad (14)$$

На рис. 7 приведен график зависимости $2l_{99}$ от Z для элементов, которые определяются по линиям K-серии при $E_0 = 20$ кэВ. Кривая соответствует аппроксимации по формуле (14) с коэффициентом корреляции 0.998, а точки на графике соответствуют расчетам методом Монте-Карло.

Для аналитических линий L-серии расчеты латеральных распределений методом Монте-Карло проводились в диапазонах Z от 44 до 50 и от 74 до 82, в которых расположены элементы, представляющие интерес при исследовании минералов золоторудных месторождений. Была получена аппроксимация с коэффициентом корреляции 0.998, которая позволяет определить пространственное разрешение РСМА для данных элементов:

$$(2l_{99})_L = 0.00159Z^{0.7}(E_0^{1.5} - E_q^{1.5}), \text{ мкм.} \quad (15)$$

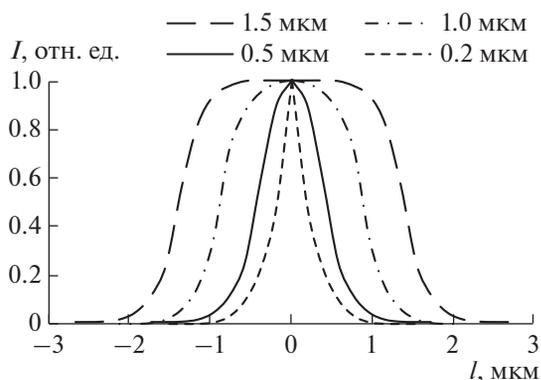
В табл. 2 приведены значения пространственного разрешения, рассчитанные методом Монте-Карло по границе l_{99} и по формулам (14) и (15), для некоторых элементов, представляющих интерес при исследовании тонкодисперсных включений самородного золота, серебра и элементов платиновой группы в минералах золоторудных месторождений. Из табл. 2 видно, что отклонение расчетов методом Монте-Карло от аппроксимаций (14) и (15) не превышает 0.2 мкм.

Таблица 2. Расчет пространственного разрешения РСМА при $E_0 = 20$ кэВ для точечного зонда

Z	ρ , г/см ³	Линия	E_q , кэВ	s_{\max} , мкм	$2l_{99}$, мкм	$(2l_{99})_{K,L}$, мкм	$\Delta(2l_{99})$, мкм
29	8.92	$\text{Cu}K_\alpha$	8.979	1.76	1.34	1.33	0.01
34	4.79	$\text{Se}K_\alpha$	12.658	3.64	1.08	1.02	0.06
44	12.41	$\text{Ru}L_\alpha$	2.838	1.50	1.96	1.91	0.05
45	12.41	$\text{Rh}L_\alpha$	3.004	1.51	1.94	1.93	0.01
46	12.02	$\text{Pd}L_\alpha$	3.173	1.58	1.92	1.95	0.03
47	10.50	$\text{Ag}L_\alpha$	3.351	1.81	1.89	1.95	0.06
76	22.59	$\text{Os}L_\alpha$	10.871	1.09	1.81	1.77	0.04
77	22.65	$\text{Ir}L_\alpha$	11.215	1.09	1.72	1.73	0.01
78	21.45	$\text{Pt}L_\alpha$	11.564	1.16	1.80	1.69	0.11
79	19.32	$\text{Au}L_\alpha$	11.919	1.29	1.74	1.64	0.10
80	13.55	$\text{Hg}L_\alpha$	12.284	1.86	1.41	1.55	0.14
82	11.34	$\text{Pb}L_\alpha$	13.035	2.26	1.52	1.48	0.04

Пространственное разрешение для объемного зонда по сравнению с точечным зондом увеличивается на величину диаметра зонда, что подтверждается результатами построения латеральных распределений для зондов с различным диаметром падающего пучка на рис. 8. Для каждого типа зонда усреднение интенсивности проводилось по 9 тыс. траекториям электронов с одинаковым пространственным интервалом между точками расчета интенсивности.

Таким образом, для оценки локальности количественного РСМА к величине $2l_{99}$ необходимо прибавить диаметр зонда. Полученное значение позволяет оценить минимальный размер тонкодисперсных включений, при котором они могут быть проанализированы без захвата элементов матрицы при условии, что электроны зонда будут сфокусированы в пятно, расположенное по центру анализируемого включения.

**Рис. 8.** Латеральные распределения рентгеновского излучения для объемных электронных зондов различных диаметров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты моделирования процессов возбуждения рентгеновского излучения в образце при проведении РСМА с использованием специализированного программного обеспечения свидетельствуют о том, что для расчета поправок на поглощение для линий элементов с энергией около 3 кэВ и более можно использовать двумерную модель Монте-Карло. Двумерная модель значительно проще в реализации и может быть запрограммирована в широкодоступном MS Excel. Несмотря на то, что при построении функции распределения рентгеновского излучения по глубине образца наблюдается смещение максимумов $\phi(\rho z)$ при проведении расчетов по 2D-модели, результаты интегрирования функции $\phi(\rho z)$ существенно не отличаются при 2D- и 3D-расчетах.

Функции латерального и радиального распределения рентгеновского излучения, построенные в ходе моделирования методом Монте-Карло, позволяют оценить пространственное разрешение количественного анализа. Построены аппроксимации, позволяющие оценить разрешение РСМА в зависимости от атомного номера для элементов, определяемых по аналитическим линиями K-серии, и некоторых элементов, определяемых по линиям L-серии, которые представляют интерес при изучении тонкодисперсных включений самородного золота, серебра и элементов платиновой группы в минералах золоторудных месторождений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ. Создание программного обеспечения и моделирование проводились в рамках научного про-

екта № 18-33-00369, обработка результатов моделирования проводилась в рамках научных проектов № 18-33-00369, 17-05-00095, 18-33-20104 и при поддержке Гранта Президента РФ МК-2645.2019.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Афонин В.П., Лебедь В.И.* Метод Монте-Карло в рентгеноспектральном микроанализе. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. 110 с.
2. *Павлова Л.А., Белозерова О.Ю., Парадина Л.Ф., Суворова Л.Ф.* Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов. Новосибирск: Наука, 2000. 224 с.
3. *Новиков Ю.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 8. С. 73.
<https://doi.org/10.7868/S020735281708011X>
4. *Новиков Ю.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 2. С. 96.
<https://doi.org/10.7868/S0207352818020166>
5. *Новиков Ю.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 5. С. 56.
<https://doi.org/10.7868/S0207352818050062>
6. Use of Monte Carlo Calculations in Electron Probe Microanalysis, NBS Special Publication 460. Washington, D.C.: U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1976. 164 pp.
7. *Werner W.S.M.* // Surf. Interface Anal. 2001. V. 31. № 3. P. 141.
<https://doi.org/10.1002/sia.973>
8. *Love G., Cox M.G.C., Scott V.D.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1977. V. 10. № 1. P. 7.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/10/1/002>
9. *Curgenvan L., Duncumb P.* Simulation of Electron Trajectories in a Solid Target by a Simple Monte Carlo Technique. T. I. Report № 303. Hinxton: Tube Investments Research Laboratories, 1971.
10. *Llovet X., Salvat F.* // Microsc. Microanal. 2017. V. 23. № 3. P. 634.
<https://doi.org/10.1017/S1431927617000526>
11. *Salvat F., Llovet X., Fernández-Varea J.M., Sempau J.* // Microchim. Acta. 2006. V. 155. № 1–2. P. 67.
<https://doi.org/10.1007/s00604-006-0508-y>
12. *Hovington P., Drouin D., Gauvin R.* // Scanning. 1997. V. 19. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/sca.4950190101>
13. *Drouin D., Couture R.A., Joly D. et al.* // Scanning. 2007. V. 29. № 3. P. 92.
<https://doi.org/10.1002/sca.20000>
14. *Demers H., Poirier-Demers N., Couture A.R. et al.* // Scanning. 2011. V. 33. № 3. P. 135.
<https://doi.org/10.1002/sca.20262>
15. *Ritchie N.W.M.* // Surf. Interface Anal. 2005. V. 37. № 11. P. 1006.
<https://doi.org/10.1002/sia.2093>
16. *Ritchie N.W.M.* NIST DTSA-II [Электронный ре-сурс] // Material Measurement Laboratory, National Institute of Standards and Technology.
<https://www.cstl.nist.gov/div837/837.02/epq/dtsa2/index.html>
17. *Татаринов В.В., Финкельштейн А.Л., Кравцова П.Г., Павлова Л.А.* // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 3. С. 208.
<https://doi.org/10.15826/analitika.2017.21.3.006>
18. *Finkelshtein A.L., Tatarinov V.V., Finkelstein E. et al.* // X-Ray Spectrom. 2018. 47. № 6. P. 423.
<https://doi.org/10.1002/xrs.2967>
19. *Кравцова П.Г., Таусон В.Л., Никитенко Е.М.* // Геохимия. 2015. № 11. С. 991.
<https://doi.org/10.7868/S0016752515090034>
20. *Рид С.Дж.Б.* Электронно-зондовый микроанализ: Пер. с англ. Москва: Мир, 1979. 423 с.
21. *Statham P.J.* // X-Ray Spectrom. 1976. V. 5. № 3. P. 154.
<https://doi.org/10.1002/xrs.1300050310>
22. *Ding Z.J., Shimizu R., Obori K.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. № 11. P. 7180.
<https://doi.org/10.1063/1.357998>
23. *Малви Т., Скотт В.Д., Рид С.Дж.Б.* и др. Количественный электронно-зондовый микроанализ / Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 352 с.
24. Физические основы рентгеноспектрального локального анализа / Пер. с англ. под ред. Боровского И.Б. М.: Главная редакция физико-математической литературы изд-ва “Наука”, 1973. 311 с.
25. *Duncumb P., Reed S.J.B.* / NBS Special Publication 298. Washington, D.C.: U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1968. P. 133.
26. *Joy D.C.* Monte Carlo Modeling for Electron Microscopy and Microanalysis. New York: Oxford University Press, 1995. 216 p.
[https://doi.org/10.1002/1097-0029\(19961201\)35:5%3C413::AID-JEMT1070350502%3E3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1097-0029(19961201)35:5%3C413::AID-JEMT1070350502%3E3.0.CO;2-6)
27. *Goldstein J.I., Newbury D.E., Michael J.R. et al.* Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. New York: Springer, 2017. 550 p.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>
28. *Salvat F.* PENELOPE-2014: A Code System for Monte Carlo Simulation of Electron and Photon Transport. OECD Nuclear Energy Agency, 2015. 406 p. URL: <https://www.oecd-neo.org/science/docs/2015/nsc-doc2015-3.pdf>
29. Свидетельство о гос. регистрации прЭВМ № 2019614428. Программа для моделирования процессов взаимодействия электронов с веществом “Герон” / Татаринов В.В., Кузаков А.С., Финкельштейн А.Л.; заявитель и правообладатель ИГХ СО РАН (RU). № 2019612941; заявл. 22.03.2019; опубл. 04.04.2019 / Бюл. № 4. 1 с.
30. *Packwood R.H., Brown J.D.* // X-Ray Spectrom. 1981. V. 10. № 3. P. 138.
<https://doi.org/10.1002/xrs.1300100311>
31. *Brown J.D., Packwood R.H.* Quantitative Electron Probe Microanalysis Using Gaussian $\phi(\rho z)$ Curves // X-Ray Spectrom. 1982. V. 11. № 4. P. 187.
<https://doi.org/10.1002/xrs.1300110411>

Evaluation of the Characteristics of the Excitation of X-Ray Radiation under the Effects of an Electron Probe Using 2D- and 3D-Modeling by the Monte Carlo Method

V. V. Tatarinov^{1, *}, A. S. Kuzakov²

¹*Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Irkutsk, 664033 Russia*

²*Irkutsk Branch of Institute of Laser Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia*

*e-mail: tatarinov@igc.irk.ru

The article compares the results of two-dimensional and three-dimensional modeling of the process of X-ray excitation during electron probe microanalysis by Monte Carlo method. The study was carried out using the example of describing the distribution of X-ray radiation in pure elements Cu, Ag and Au, which are of interest in the study of minerals in gold ore deposits. The absorption corrections calculated using Monte Carlo models for two-dimensional and three-dimensional X-ray distribution over the depth of the sample are compared. For electrons with an energy of about 3 keV and more, the results of calculating the absorption factor in two-dimensional modeling are in satisfactory agreement with the results of calculations in three-dimensional modeling. The functions of radial and lateral distribution of X-ray radiation in the sample characterizing the spatial resolution of electron probe microanalysis are constructed. Approximations are obtained that allow one to estimate the resolution for the elements, which, as a rule, are determined by the analytical lines of the *K*-series, and some elements, which are determined by the lines of the *L*-series.

Keywords: X-ray electron probe microanalysis, scanning electron microscopy, simulation, Monte Carlo, X-ray excitation, sample depth distribution, lateral distribution, radial distribution, spatial resolution.

УКД 546.02

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МИКРО-, НАНОЧАСТИЦ И МИКРОСФЕР Al_2O_3

© 2020 г. В. Ю. Юрина^{a, *}, В. В. Нешименко^{a, **}, Ли Чундун^b

^aАмурский государственный университет, Благовещенск, 675000 Россия

^bХарбинский политехнический университет, Харбин, 150000 КНР

*e-mail: viktoriy-09@mail.ru

**e-mail: vItaIy@mail.ru

Поступила в редакцию 26.06.2019 г.

После доработки 17.07.2019 г.

Принята к публикации 17.07.2019 г.

Проведен сравнительный анализ спектров диффузного отражения в области от 200 до 2500 нм и их изменений после облучения протонами и электронами с энергией 100 кэВ микросфер и микро-, наночастиц оксида алюминия. Установлено, что концентрация собственных центров поглощения в микросферах больше, по сравнению с микро- и наночастицами, а концентрация центров наведенного поглощения – меньше.

Ключевые слова: оксид алюминия, микросферы, спектры диффузного отражения, облучение, протоны, электроны.

DOI: 10.31857/S1028096020030218

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время микросферы или, как их ещё называют, полые частицы, находят широкий интерес во многих областях науки, растет их применение в различных областях промышленности. Большие перспективы их применения возможны в медицине, катализе и добывающих отраслях за счет их высокой удельной поверхности, малой плотности и низкой теплопроводности. Нами исследуется возможность применения полых частиц для создания терморегулирующих покрытий класса “солнечные отражатели” с высокой радиационной стойкостью [1–5], поскольку такие частицы имеют меньшие ионизационные потери по сравнению с объемными частицами.

Среди пигментов покрытий этого класса ZnO , TiO_2 , ZrO_2 , Zn_2TiO_4 порошки оксида алюминия могут найти свой диапазон применения, поскольку обладают запрещенной зоной большой ширины (от 5.13 [6] до 7 эВ [7]) и хорошей прозрачностью в диапазоне длин волн от 0.2 до 6 мкм [8]. Однако, для порошков оксида алюминия характерна низкая радиационная стойкость, по сравнению с оксидом цинка и диоксидом титана. В работах [9–15] было установлено, что под действием ионизирующих излучений в оксиде алюминия возникают радиационные дефекты, приводящие к поглощению квантов света в видимом диапазоне спектра от 3 до 1.5 эВ. Это может при-

вести к увеличению поглощательной способности покрытий на основе данного оксида, что будет отрицательно сказываться на рабочих характеристиках терморегулирующих покрытий. Центры окраски в оксиде алюминия связаны с дефектами ($\text{Al}_i^{\bullet\bullet}$, Al_i^{\bullet} , Al_i^{\cdot} , Al_i^X , $\text{V}_{\text{Al}}^{\bullet\bullet}$, $\text{V}_{\text{Al}}^{\bullet}$, $\text{V}_{\text{Al}}^{\cdot}$, V_{Al}^X) катионной и (O_i^0 , O_i^{\cdot} , O_i^{\bullet} , O_{sp}^{\cdot} , V_O^X , V_O^{\cdot} , V_O^{\bullet}) анионной подрешеток, которые обуславливают образование центров поглощения, эВ: 7.4 – O_{sp}^0 , 6.99 – $\text{Al}_i^{\bullet\bullet}$, 6.91 – $\text{V}_{\text{Al}}^{\bullet\bullet}$, 6.87 – O_i^{\bullet} , 6.1 – F-центр, 5.4, 4.8 – F^+ -центр, 5.13 – Al_i^{\cdot} , 4.44 – O_i^{\cdot} , 4.1, 3.98 – Al_i^{\bullet} , 3.74 – $\text{V}_{\text{Al}}^{\bullet}$, 3.5, 3.2 – F_2^+ -центр или 2.7 – F_2^{2+} -центр, 1.71 – O_{sp}^{\cdot} [16–30].

Замена пигментов, представляющих собой объемные частицы, на полые частицы может стать методом увеличения стойкости оптических свойств к воздействию ионизирующего излучения.

В настоящее время разработаны некоторые подходы для приготовления полых частиц, в числе микросфер Al_2O_3 : гидротермальный метод [31], метод плазменной дуги [32] и осаждения наночастиц на шаблоны [33]. Использование шаблонного метода для синтеза полых частиц рассматривается как простой, универсаль-

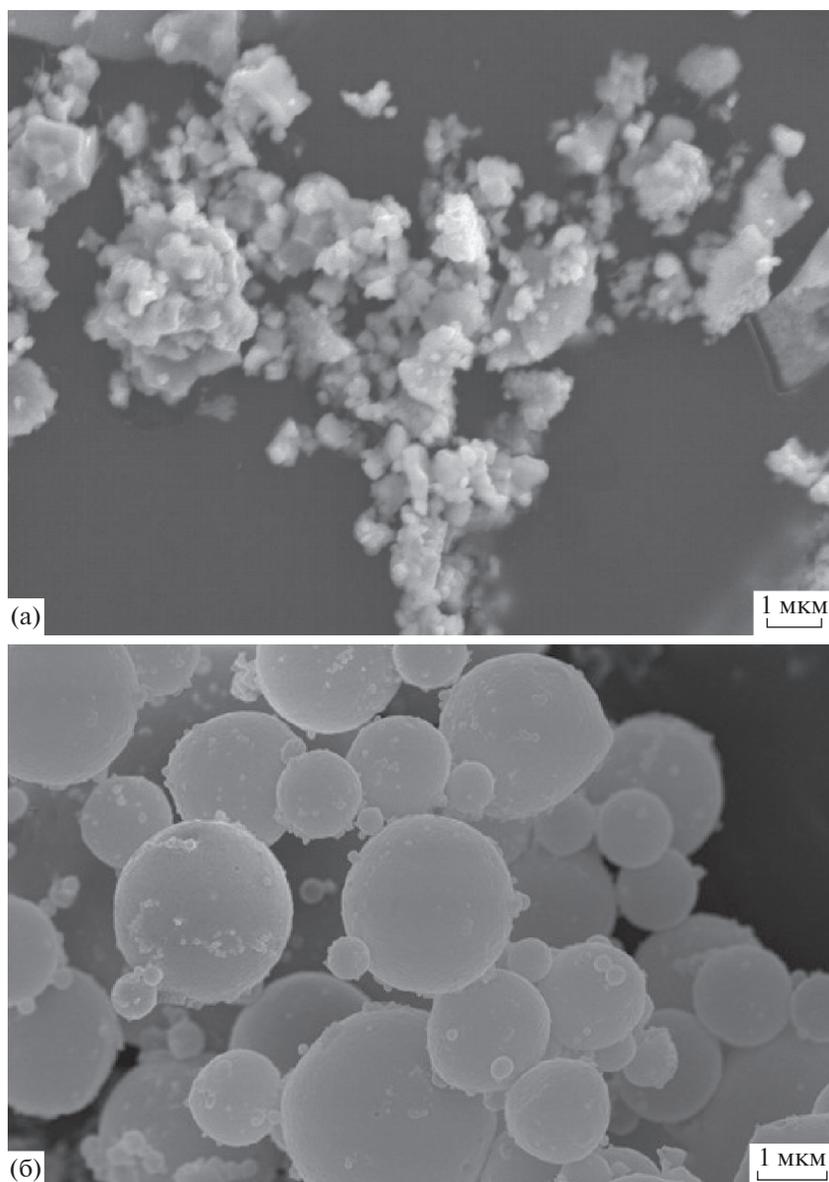


Рис. 1. РЭМ-изображения частиц оксида алюминия: а – микрочастицы Al_2O_3 , б – полые частицы Al_2O_3 .

ный и эффективный метод для получения полых частиц.

Целью данной работы является исследование влияния облучения протонами и электронами на изменение спектров диффузного отражения микросфер оксида алюминия, сравнение полученных результатов с результатами облучения при тех же условиях микро- и наночастиц оксида алюминия также входило в цель работы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования служили микро-, нанопорошки Al_2O_3 высокой чистоты 99.99%, предоставленные компанией Aladdin Chemistry.

Средний размер микрочастиц составлял 2–4 мкм (рис. 1а), наночастиц – 10–20 нм. Синтез полых частиц осуществлялся с использованием шаблонного метода, в качестве шаблонов использовались полистирольные шарики, имеющие средний размер 1 мкм.

Для получения микрочастиц полистирола с формой шара в 500-мл круглодонную колбу с тремя горлами заливали 300 мл спирта, добавляли 30 мл стирола и 0.12 г поливинилпирролидона. Полученный раствор смешивали со скоростью 300 об./мин при температуре 80°C в течение 30 минут. Затем добавляли водный раствор аммония персульфата в соотношении 36 мл деионизированной воды и 2 г аммония персульфата. Да-

лее смешивание происходило при температуре 75°C в течение трех часов до образования белого раствора. После чего раствор два раза промывали в 500 мл спирта, центрифугировали при 2000 об./мин также два раза, после каждого этапа раствор был подвергнут ультразвуковому воздействию.

Для получения полых частиц оксида алюминия поверхность полистирольных шаблонов покрывали раствором хитозана (хитозан : уксусная кислота : вода (2 : 1 : 40)), далее осаждали наночастицами оксида алюминия, перемешивали с большой скоростью, чтобы шаблоны полистирола и наночастицы Al_2O_3 сформировали более компактную структуру Al_2O_3 –PS. Полученный раствор прогревали при температуре 60°C до полного высыхания, затем проводили ступенчатую термообработку при температуре 300, 900 и 1300°C в течение 2 часов для каждого режима в вакууме.

Для изучения фазового состава полых, микро- и наночастиц Al_2O_3 применяли рентгенофазовый анализ, использовали прибор Philips X'Pert PRO MRD. Морфологию частиц исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), при этом использовался сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения Helios NanoLab 600i. Образцы для регистрации спектров диффузного отражения (ρ_λ) получали прессованием порошков при давлении 1 МПа в течение двух минут в подложки П-образной формы. Спектры ρ_λ регистрировали в области 200–2500 нм с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950, диаметр интегрирующей сферы составлял 150 мм с шагом 5 нм/с. Удельная площадь поверхности измерялась на анализаторе поверхности (установка ASAP2020MP) по методу Брюнера–Эммета–Теллера (БЭТ). Облучение образцов осуществляли на комплексном имитаторе факторов космического пространства “КИФК” (ХПУ) протонами и электронами с энергией 100 кэВ, флуенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ при плотности потока $4 \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, первоначальный вакуум составлял $5 \times 10^{-5} \text{ Па}$, температура образцов при облучении составляла 25°C [34].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом РЭМ было показано, что синтезированные полые сферы оксида алюминия имеют сферическую форму со средним размером от 500 до 3000 нм (рис. 1б), микрочастицы – до 4000 нм (рис. 1а). Площадь удельной поверхности полых частиц, измеренная БЭТ-методом, составила $20.4 \pm 0.8 \text{ м}^2/\text{г}$, микрочастиц – $4.6 \pm 1.3 \text{ м}^2/\text{г}$, наночастиц – $65.4 \pm 5.2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Рентгенофазовым анализом было установлено (рис. 2), что полые, микро- и наночастицы Al_2O_3 имеют симметрию кристаллической решетки ко-

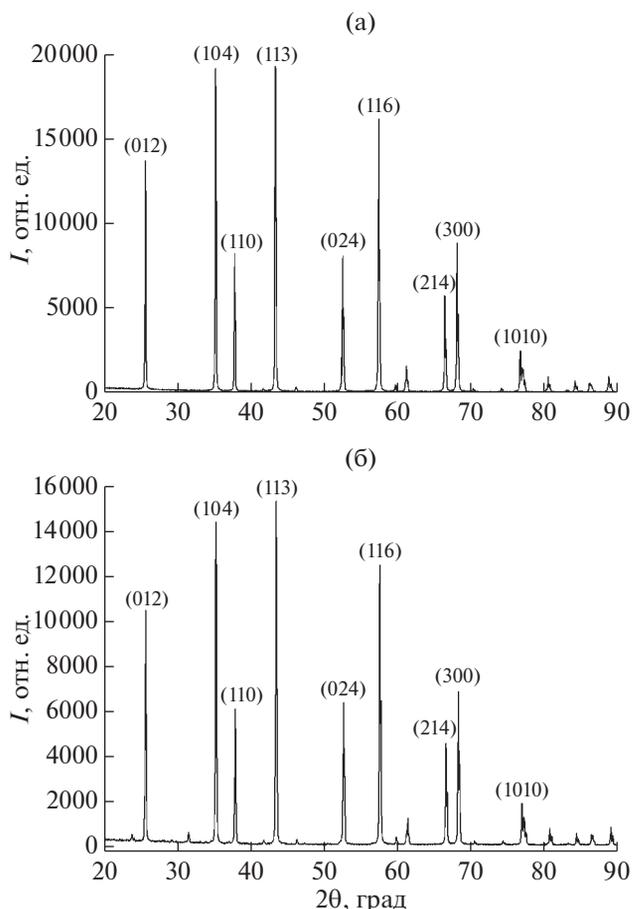


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы микрочастиц (а), полых частиц оксида алюминия (б).

рунда ($R\bar{3}c$) с параметрами решетки: $a = b = 4.75 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $c = 12.982 \pm 0.02 \text{ \AA}$, для наночастиц $a = b = 4.78 \text{ \AA}$, $c = 13.01 \text{ \AA}$, для микросфер $a = b = 4.76 \text{ \AA}$, $c = 12.99 \text{ \AA}$.

Из спектров диффузного отражения (рис. 3а) видно, что для всех видов частиц при 250–350 нм наблюдается характерный “провал”, соответствующий уменьшению коэффициента отражения (ρ) до 65–75%. В этой области проявляются отдельные полосы поглощения, которые могут быть связаны с различными типами собственных дефектов. В диапазоне от 500 до 1200 нм коэффициент отражения для микросфер Al_2O_3 достигает 80%, для наночастиц – 90%, для микрочастиц практически достигает 100%. В ближней инфракрасной области коэффициент отражения на 20–30% меньше для микросфер и наночастиц, по сравнению с микрочастицами. Разница может быть связана с более высокой концентрацией хемосорбированных газов (группы CO , CO_2 , O_2 и OH) на поверхности наноструктурированных частиц, а также высокой интенсивностью полос по-

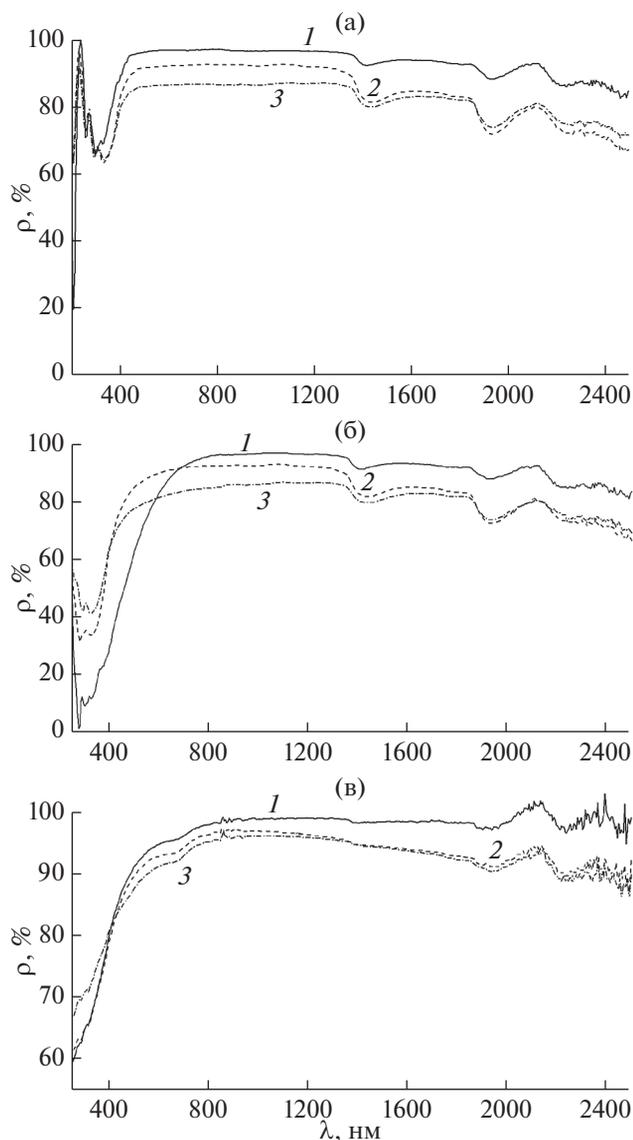


Рис. 3. Спектры диффузного отражения: 1 – микро-частиц Al_2O_3 , 2 – наночастиц Al_2O_3 , 3 – полых частиц Al_2O_3 до облучения (а), после облучения протонами (б), после облучения электронами (в).

глошения этих газов, расположенных в данной области спектра.

Таким образом, отражательная способность микро-частиц Al_2O_3 выше, по сравнению с полыми и наночастицами, во всем спектральном диапазоне. Разница в поглощении в ультрафиолетовой и видимой областях спектра полых, микро-, наночастиц обусловлена различной концентрацией собственных центров поглощения оксида алюминия: F-центров и междоузельных ионов Al в различном зарядовом состоянии.

Из спектров диффузного отражения Al_2O_3 после облучения протонами (рис. 3б) видно, что в

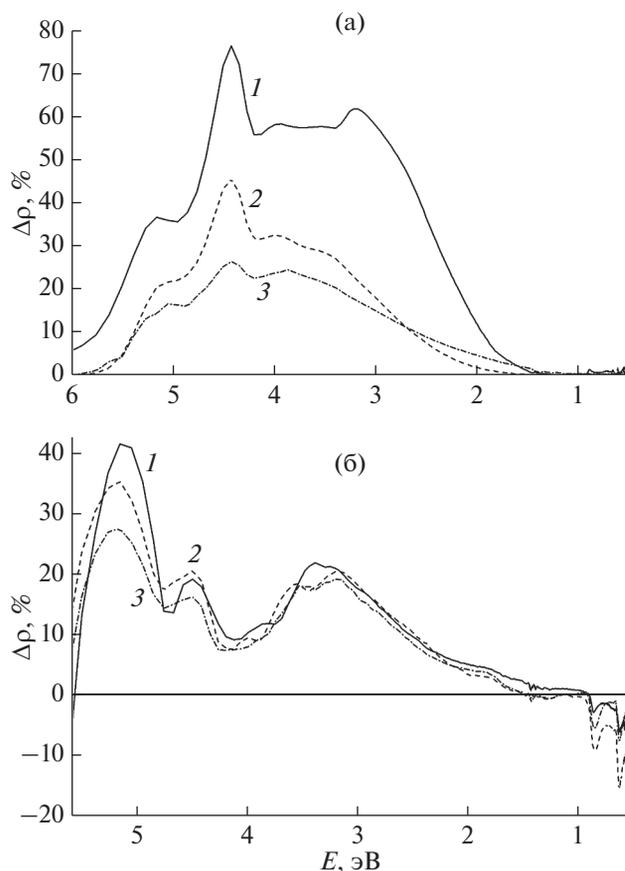


Рис. 4. Спектры наведенного поглощения: 1 – микро-частиц Al_2O_3 , 2 – наночастиц Al_2O_3 , 3 – полых частиц Al_2O_3 после облучения протонами с энергией 100 кэВ, флуенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (а); после облучения электронами с энергией 100 кэВ, флуенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (б).

области от 600 до 2500 нм значения коэффициента отражения почти совпадают со значениями до облучения. В области от 250 до 600 нм коэффициент отражения снизился на 40–45%. Однако после облучения электронами (рис. 3в), значения отражения в этой области остались прежними. Для полых и наночастиц Al_2O_3 увеличение коэффициента отражения на 10% произошло только в ближней ИК-области спектра.

Облучение протонами (рис. 4а) и электронами (рис. 4б) приводят к образованию спектров наведенного поглощения, наиболее интенсивная часть которых находится в области энергий от 2.5 до 5.5 эВ, обусловленных образованием центров окраски.

Интенсивность полос поглощения полых частиц практически в 3 раза меньше, чем у микро-частиц, что свидетельствует о малой концентрации радиационных дефектов в полых частицах Al_2O_3 .

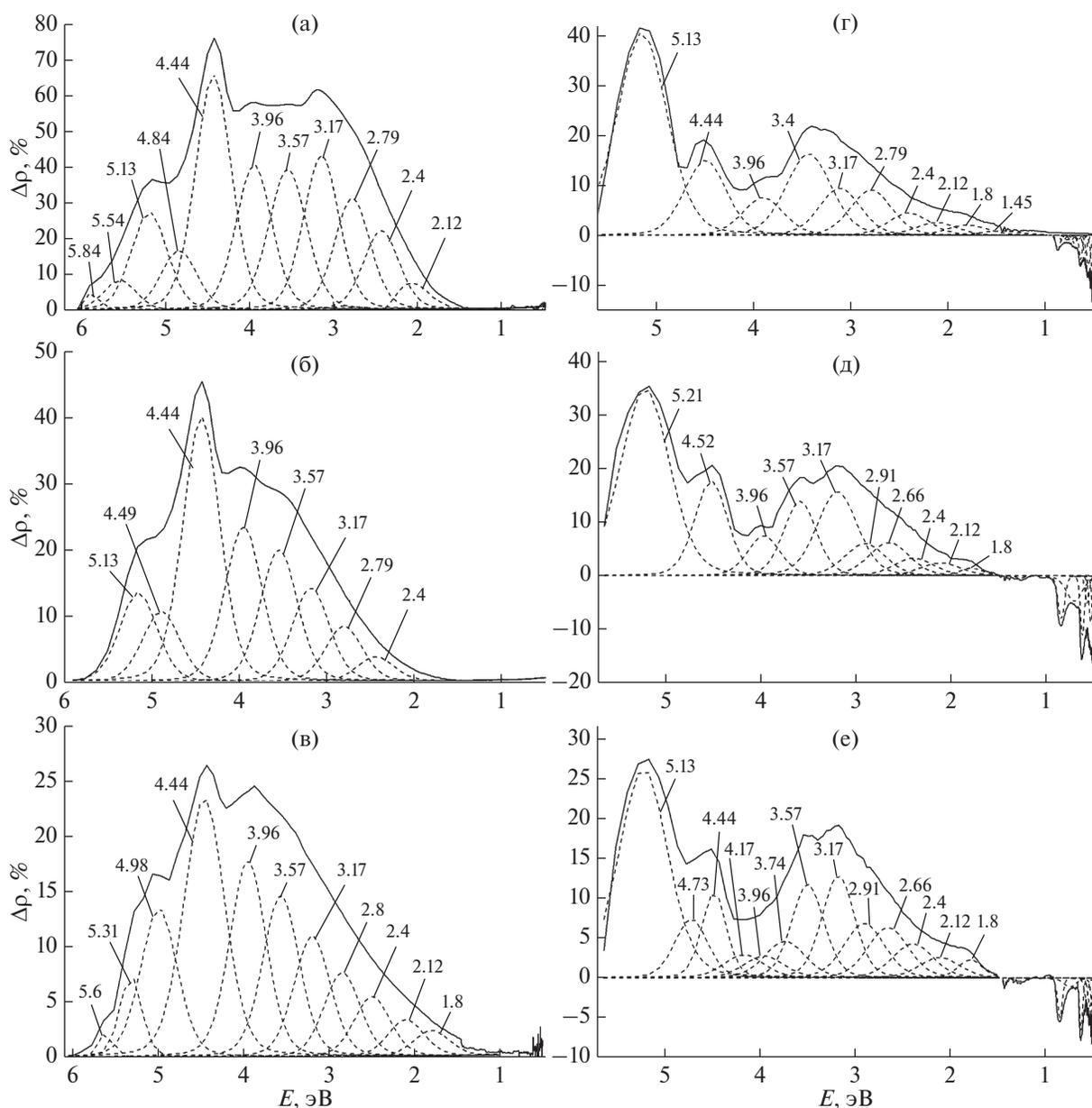


Рис. 5. Спектры наведенного поглощения: микрочастиц Al_2O_3 (а), наночастиц Al_2O_3 (б), полых частиц Al_2O_3 (в) после облучения протонами; микрочастиц Al_2O_3 (г), наночастиц Al_2O_3 (д), полых частиц Al_2O_3 (е) после облучения электронами, разложенные на индивидуальные полосы.

Из спектров наведенного поглощения полых, микро- и наночастиц, которые были разложены на элементарные полосы (рис. 5), регистрируется поглощение вблизи 5.13 эВ, интенсивность которого в спектре микропорошков после облучения протонами (рис. 5а) меньше по сравнению со значениями после облучения электронами (рис. 5г) на 15%. Однако для полос вблизи 4.44 и 3.96 эВ, интенсивность больше на 60 и 44% соответственно.

Спектры поглощения после облучения полых, микро- и наночастиц Al_2O_3 могут быть разложены на элементарные полосы вблизи значений энер-

гии фотонов, эВ: 5.54, 5.13, 4.84, 4.44, 4.17, 3.96, 3.74, 3.57, 3.17, 2.8, 2.4, 2.12, 1.8. Эти полосы могут быть обусловлены 5.13 – Al_i^{**} , 4.84 – F^+ -центр, 4.44 – O_i' , 4.17 и 3.96 – Al_i^* , 3.74 – V_{Al}'' , 3.57 и 3.17 – F_2^+ -центр, 2.8 – F_2^{2+} -центр, 1.8 – O_{sp}^* [16–30], природа остальных полос не установлена, либо может быть обусловлена переходами между дефектами с глубокими акцепторными и донорными уровнями. Тем не менее, принимая во внимание полуширину предыдущих пиков, были установлены положения других полос поглощения. По-

лоса поглощения 3.4 эВ проявляется только для микрочастиц после облучения электронами, полосы 2.91 эВ – только у нано- и полых частиц после облучения электронами (рис. 5д, 5е). Полоса вблизи 1.45 эВ регистрируется у микрочастиц Al_2O_3 в положительной и для полых частиц в отрицательной области спектра после облучения электронами. Увеличение радиационной стойкости полых частиц Al_2O_3 преимущественно обусловлено уменьшением концентрации центров поглощения, связанных с междоузельным кислородом и вакансиями по кислороду по сравнению с микрочастицами. Так, площадь полосы для O_i' полых частиц меньше на 35 и на 60% после облучения протонами и после воздействия электронами на 55 и 57% по сравнению с наночастицами и микрочастицами соответственно. Площадь полос Al_i^* после облучения протонами для микрочастиц больше на 39 и 56% по сравнению с нано- и полыми частицами, после облучения электронами на 21 и 64%.

Полосы с энергиями 5.8 и 5.54 эВ проявляются только после облучения протонами, после облучения электронами полос с этими энергиями ни для одного типа частиц не выявлено. При облучении электронами отличие в концентрации F_2^+ -центров (3.17 эВ) и F_2^{2+} -центров (2.8 эВ) составляет примерно 10%, что характерно как для микрочастиц, так и для полых частиц. Тогда как при воздействии протонами можно наблюдать увеличение концентрации F_2^+ -центров (3.17 эВ) относительно F_2^{2+} -центров (2.8 эВ) на 28% для микрочастиц, а для полых частиц такое увеличение составляет – 30%.

Различные моды ОН-групп и хемосорбированных газов определяют поглощение в ближней ИК-области спектров. В спектрах после воздействия ионизирующим излучением эти полосы имеют отрицательную интенсивность. Возникновение этого эффекта может быть связано с радиационным отбеливанием порошков и процессом десорбции молекул газов.

Таким образом, отражательная способность полых частиц практически во всей спектральной области, начиная с края основного поглощения и до 3 эВ, меньше, чем для микропорошков. Причиной этого является большая удельная поверхность полых частиц [31], что приводит к большой концентрации ненасыщенных связей и поверхностных дефектов, являющихся центрами поглощения квантов света в ближней инфракрасной области.

Высокая радиационная стойкость полых частиц определяется отсутствием среды для образования точечных дефектов внутри микросфер, в результате радиационные дефекты образуются на

поверхности, а не внутри самой частицы. Это приводит к небольшим ионизационным потерям и к малым концентрациям радиационных дефектов по сравнению с микро- и наночастицами. А также к способности восстановлению дефектов в тонком слое материала сразу после облучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что отражательная способность полых частиц Al_2O_3 меньше отражательной способности микро- и наночастиц во всем спектральном диапазоне. Однако из полученных спектров наведенного поглощения следует, что при воздействии как протонами, так и электронами с энергией 100 кэВ флуенсом $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ в полых частицах Al_2O_3 образуется меньше радиационных дефектов, чем в микро- и наночастицах. Оценка радиационной стойкости полых частиц Al_2O_3 по концентрации наведенных центров поглощения показала их высокую радиационную стойкость по сравнению с микро- и нанопорошками, что обусловлено отсутствием материала в их объеме, в результате чего радиационные дефекты образуются на поверхности, а не внутри самой частицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Neshchimenko V.V., Chundong Li, Mikhailov M.M., Jinpeng Lv // Nanoscale. 2018. V. 47. № 10. P. 22335. <https://doi.org/10.1039/C8NR04455D>*
2. *Neshchimenko V.V., Chundong Li, Mikhailov M.M. // Dyes and Pigments. 2017. V. 145. P. 354. <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1566-4>*
3. *Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V., Sokolovskiy A.N., Yurina V.Yu. // Prog. Org. Coat. 2019. V. 131. P. 340. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.03.001>*
4. *Iurina V.I., Neshchimenko V.V., Mikhailov M.M., Chundong Li // AIP Conference Proceedings. 2018. V. 2051. P. 020108. <https://doi.org/10.1063/1.5083351>*
5. *Anikin K.A., Borisov A.M., Zheltukhin A.V., Zhukov A.A., Savushkina S.V., Fedichkin I.D., Chernik V.N., Apelfeld A.V. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2018. V. 12. № 3. P. 531. <https://doi.org/10.1134/S1027451018030229>*
6. *Batra I.P. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1982. V. 15. P. 5399.*
7. *Mo S.D., Xu Y.N., Ching W.Y. // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. P. 1193.*
8. *Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichois M.C. // Handbook of Mineralogy. 1997. V. III. P. 628.*
9. *Surdo A.I., Pustovarov V.A., Kortov V.S., Kishka A.S., Zinin E.I. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A. 2005. V. 543. P. 234. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.01.189>*
10. *Pujats A.V., Springis M.J., Valbis J.A. // Phys. Stat. Sol.(a). 1980. V. 62. № 1. P. 85. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210620162>*

11. *Zirour H., Izerrouken M., Sari A.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 2015. V. 365. P. 269. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.07.067>
12. *Tale I., Piters T.M., Barbosa-Flores M., Perez-Salas R., Springis M.* // Radiat. Prot. Dosim. 1996. V. 65. P. 235.
13. *Kristianpoller N., Rehavi A., Shmilevich A., Weiss D., Chen R.* // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 1998. V. 141. P. 343.
14. *Kostyukov A.I., Zhuzhgov A.V., Kaichev V.V., Rastorguev A.A., Snytnikov V.N., Snytnikov V.N.* // Optical Materials. 2018. V. 75. P. 757. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.11.04027>
15. *Popov A.I., Lushchik A., Shablonin E., Vasil'chenko E., Kotomin E.A., Moskina A.M., Kuzovkov V.N.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2018. V. 433 P. 93. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.07.036>
16. *Levy P.* // Phys. Rev. 1961. V. 123. № 4. P. 1226.
17. *Arnold G.W., Compton, W.D.* // Phys. Rev. Lett. 1960. V. 4. P. 66.
18. *Kotomin E.A., Popov, A.I.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1998. V. 141. P. 1.
19. *Kristianpoller N., Rehavi A., Shmilevich A., Weiss D., Chen R.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1998. V. 141. P. 343.
20. *Lee K.H., Crawford J.H.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1979. V. 19. P. 3217.
21. *Aluker E.D., Gavrilov V.V., Chernov S. A.* // Phys. Status Solidi B. 1992. V. 171. № 1. P. 283.
22. *Evans B.D., Pogatshnik G.J., Chen Y.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1994. V. 91. P. 258.
23. *Gangwar J., Gupta B.K., Tripathi S.K., Srivastava A.K.* // Nanoscale. 2015. V. 7. № 32. P. 13313. <https://doi.org/10.1039/c5nr02369f>
24. *Pustovarov V.A., Perevalov T.V., Gritsenko V.A., Smirnova T.P., Yelisseyev A.P.* // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 6319. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.04.014>
25. *Wang L., Zhang L.D., Wang J.H., Feng Y.J., Feng K.M., Yang J.J., Liu N.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2017. V. 406. P. 600. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.02.073>
26. *Watcharatharapong T., T-Thienprasert J., Limpijum-nong S.* // Integrated Ferroelectrics. 2014. V. 156 № 1. P. 79. <https://doi.org/10.1080/10584587.2014.906290>
27. *Caulfield K.J., Cooper R., Boas J.F.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 55.
28. *Perevalov T.V., Tereshenko O.E., Gritsenko V.A., Pustovarov V.A., Yelisseyev A. P., Park C., Lee C.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. № 1. P. 1350. <https://doi.org/10.1063/1.3455843>
29. *Pustovarov V.A., Aliev V.S., Perevalov T.V., Gritsenko V.A., Eliseev A. P.* // Journal of Experimental and Theoretical Physics (JETP). 2010. V. 111. № 6. P. 989. <https://doi.org/10.1134/s1063776110120113>
30. *Stashans A., Kotomin E., Calais J.-L.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1994. V. 49. № 21. P. 14854. <https://doi.org/10.1103/physrevb.49.14854>
31. *Arnal P.M., Comotti, M., Schüth, F.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. P. 8224.
32. *Wang Y.W., Tseng, W.J.* // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 92. P. 32.
33. *Serebryakova M.A., Zaikovskii A.V., Sakhapov S.Z., Smovzh D.V., Sukhinin G.I., Novopashin S.A.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 2016. V. 108. P. 1314. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.12.098>
34. *Абраимов В.В., Негода А.А., Завалишин А.П., Колыбаев Л.К.* // Косм. наука технол. 1995. Т. 1 № 2. С. 76.

Optical Properties and Radition Stability of Al₂O₃ Micro-, Nanoparticles and Microspheres

V. I. Iurina^{1,*}, V. V. Neshchimenko^{1,**}, Li Chundong²

¹*Amur State University, Blagoveshchensk, 675000 Russia*

²*Harbin Institute of Technology, Harbin, 150000 China*

*e-mail: viktoriy-09@mail.ru

**e-mail: vItaIy@mail.ru

A comparative analysis of the diffuse reflection spectra in the region from 200 to 2500 nm and their changes after irradiation with protons and electrons with an energy of 100 keV of aluminum oxide microspheres and micro-, nanoparticles has been carried out. It has been established that the concentration of intrinsic absorption centers in the microspheres is higher compared to micro- and nanoparticles, while the concentration of induced absorption centers is lower.

Keywords: aluminum oxide, microspheres, diffuse reflectance spectra, irradiation, protons, electrons.

УДК 621.382

ЗАРЯДОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ МДП-СТРУКТУР ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ РАДИАЦИОННЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ И СИЛЬНОПОЛЕВОЙ ИНЖЕКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ

© 2020 г. Д. В. Андреев^a, Г. Г. Бондаренко^b, В. В. Андреев^{a, *},
В. М. Масловский^c, А. А. Столяров^a

^aМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
Калужский филиал, Калуга, 248000 Россия

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

^cМосковский физико-технический институт (государственный университет),
Долгопрудный, Московская область, 141701 Россия

*e-mail: vladimir_andreev@bmstu.ru

Поступила в редакцию 17.08.2019 г.

После доработки 02.09.2019 г.

Принята к публикации 05.09.2019 г.

На основе полученных экспериментальных данных разработана модель процессов изменения зарядового состояния МДП-структур при одновременном воздействии сильнополевой туннельной инжекции электронов и радиационных излучений. Модель учитывает взаимодействие инжектированных электронов с зарядами, возникающими в диэлектрической пленке вследствие радиационной и сильнополевой ионизации. Показано, что при взаимодействии инжектируемых электронов с дырками, захваченными в пленке SiO₂, часть дырок может аннигилировать, приводя к образованию поверхностных состояний на границе раздела с кремнием. Изучено влияние напряженности электрического поля и плотности инжекционного тока в условиях воздействия радиационного излучения на процессы генерации и аннигиляции положительного заряда и создание поверхностных состояний. Исследовано влияние зарядовых процессов, протекающих в диэлектрической пленке МДП-структуры при одновременном воздействии радиационных излучений и сильнополевой инжекции электронов, на изменение порогового напряжения МДП-приборов и сенсоров радиационных излучений на их основе.

Ключевые слова: МДП-структура, радиационное излучение, сильнополевая инжекция, диэлектрическая пленка, интегральная поглощенная доза, сенсор, дефекты.

DOI: 10.31857/S1028096020030024

ВВЕДЕНИЕ

Диэлектрические пленки являются ключевыми компонентами во многих электронных приборах — начиная от полевых МДП-транзисторов (МДП — металл–диэлектрик–полупроводник) и заканчивая биполярными интегральными микросхемами. Воздействие ионизирующего излучения может приводить к значительному накоплению заряда в диэлектриках, что часто становится причиной деградации прибора и последующего его выхода из строя [1–11]. В условиях космического пространства (и других экстремальных условиях, например, в ускорителях высокоэнергетических частиц) облучение сильным потоком электронов и протонов может значительно уменьшать срок службы изделий вследствие эф-

фекта полной дозы ионизирующего облучения [1–5]. За последние 30 лет было детально исследовано влияние полной дозы ионизирующего облучения на накопление заряда в диэлектрике [1–9]. Однако эти исследования в основном проводились либо в отсутствие электрических полей, либо в электрических полях слабее инжекционных. С уменьшением линейных размеров элементов современных микросхем все большее количество приборов может эксплуатироваться в сильных электрических полях, обеспечивающих инжекцию носителей заряда в диэлектрическую пленку. Следовательно, исследование процессов радиационной ионизации в МДП-структурах, находящихся в режиме сильнополевой инжекции электронов, вызывает большой научный и практический интерес. Особый интерес представляет

контроль изменения зарядовых характеристик МДП-структур непосредственно в процессе воздействия ионизирующего излучения и сильнополевой инжекции электронов в диэлектрик, поскольку в этих режимах структуру можно использовать как сенсор радиационных излучений и контролировать с его помощью как интенсивность излучения, так и интегральную поглощенную дозу [12–16], существенно расширив его возможности по сравнению с сенсорами RadFET (Radiation sensing Field Effect Transistor).

В настоящей работе исследованы изменения зарядового состояния МДП-структур при одновременном воздействии сильнополевой туннельной инжекции электронов и радиационных излучений с учетом взаимодействия инжектированных электронов с дырками, захватываемыми в диэлектрической пленке вследствие протекания процессов радиационной и сильнополевой ионизации.

МОДЕЛЬ ИЗМЕНЕНИЯ ЗАРЯДОВОГО СОСТОЯНИЯ МДП-СТРУКТУР

Моделирование изменения зарядового состояния МДП-структур с термической пленкой SiO₂ при сильнополевой туннельной инжекции электронов в режиме поддержания постоянного тока, описываемой законом Фаулера–Нордгейма, и воздействия ионизирующих излучений проводили на основе системы уравнений [12, 17, 18], включающей: уравнение сдвига порогового напряжения в результате изменения зарядового состояния подзатворного диэлектрика

$$\Delta V_{th} = \frac{q}{\epsilon\epsilon_0} [p(d_{ox} - x_p) + n_{it}d_{ox}], \quad (1)$$

уравнение для плотности дырок, накапливаемых в пленке подзатворного диэлектрика при сильнополевой инжекции и радиационном облучении

$$q \frac{dp}{dt} = (J_{inj}\alpha + J_{rad})\sigma_p(N_p - p) - J_{inj}\sigma_{ep}p, \quad (2)$$

уравнение для плотности тока Фаулера–Нордгейма [12, 17]

$$J_{inj} = AE^2 \exp\left(-\frac{B}{E}\right), \quad (3)$$

уравнение для плотности тока, создаваемого ионизирующим излучением [1–5]

$$J_{rad} = qY(E)K_g d_{ox} I_{rad}, \quad (4)$$

уравнение для количества поверхностных состояний, генерируемых при аннигиляции захваченных дырок инжектированными электронами [17]

$$\frac{dn_{it}^{e-h}}{dt} = \gamma_{e-h} \frac{J_{inj}}{q} \sigma_{ep} p(E, t), \quad (5)$$

где V_{th} – напряжение, определяемое из характеристик $C-V$ и соответствующее образованию ин-

версного канала; q – заряд электрона; $\epsilon\epsilon_0$ – диэлектрическая проницаемость диэлектрика; x_p – положение центроида (относительно границы Si–SiO₂) положительного заряда в SiO₂; n_{it} – количество поверхностных состояний; α – коэффициент ионизации в пленке SiO₂ при сильнополевой инжекции; σ_p – сечение захвата дырочных ловушек; N_p – плотность дырочных ловушек; σ_{ep} – сечение захвата заполненными дырочными ловушками инжектированных электронов (при аннигиляции части положительного заряда), имеющее полевую зависимость $\sigma_{ep} = b_0 E^{-3}$, где b_0 – параметр модели; $Y(E)$ – выход заряда при облучении (доля дырок, избежавших рекомбинации); K_g – количество электронно-дырочных пар на единицу дозы и объема SiO₂ ($8 \times 10^{12} \text{ см}^{-3} \cdot \text{рад}^{-1}$); d_{ox} – толщина слоя оксида; I_{rad} – интенсивность облучения; γ_{e-h} – вероятность создания поверхностного состояния в результате электронно-дырочной рекомбинации. Ионизационный ток при воздействии радиационных излучений моделировали с помощью генератора тока. Систему уравнений (1)–(5) решали при следующих начальных условиях: $p(0) = 0$; $n_{it}^{e-h}(0) = 0$.

Коэффициент ионизации в пленке SiO₂ при сильнополевой инжекции (α) для исследуемых МДП-структур рассчитывали с использованием выражений, предложенных в [17, 18]. Моделирование проводили с учетом ранее полученных экспериментальных данных [12, 16] для МДП-структур, изготовленных на кремнии n -типа с термическими пленками SiO₂ толщиной 100 нм и алюминиевым затвором [12, 15, 16]. Такие МДП-структуры были изготовлены промышленным способом и были совместимы с технологией изготовления интегральных микросхем серии CD4000. Данная технология используется для изготовления сенсоров RadFET [13, 14]. Сильнополевые воздействия в основном рассматривали в режиме инжекции электронов из кремниевой подложки (положительное напряжение на затворе) при постоянном токе [19, 20]. Параметры модели, входящие в выражения (1)–(5), полагали равными: $N_p = 10^{13} \text{ см}^{-2}$; $\sigma_p = 5 \times 10^{-14} \text{ см}^2$; $b_0 = 3 \times 10^{-13} \text{ МВ}^3/\text{см}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для большинства практических приложений, касающихся эксплуатации МДП-приборов или сенсоров RadFET, наибольший интерес представляет влияние протекающих зарядовых явлений на сдвиг порогового напряжения, описываемый формулой (1). Формула (1) учитывает два основных зарядовых процесса, которые наблюдаются при совместном воздействии радиационного излучения и сильнополевой туннельной инжекции электронов, описываемой законом Фаулера–Нордгейма, в диэлектрик из кремниевой

подложки. Именно этот режим инжекции представляет наибольший интерес, поскольку положительное смещение на затворе стимулирует перемещение дырок к границе раздела с кремнием и увеличивает часть дырок, которую захватывают ловушки в диэлектрической пленке у границы раздела с кремнием [1, 12]. Второе слагаемое в уравнении (1) описывает накапливающийся заряд поверхностных состояний, который обычно учитывают при рассмотрении низкоинтенсивных радиационных излучений [6–8]. При радиационных излучениях большой и средней интенсивности заряд поверхностных состояний небольшой по величине, и его часто не принимают во внимание [1, 13, 14]. Однако в режиме сильнополевой инжекции электронов согласно результатам [12, 17, 18, 21, 22] необходимо учитывать процесс генерации поверхностных состояний в результате аннигиляции части захваченных дырок при взаимодействии с инжектированными электронами (уравнение (5)). Уравнение (2) описывает накопление дырок, генерируемых в пленке SiO₂ как в результате радиационной, так и сильнополевой ионизации. В качестве сильнополевой ионизации в основном рассматривают межзонную ударную ионизацию в пленке SiO₂ и инжекцию дырок из анода [11, 17, 18, 21]. Второе слагаемое в формуле (2) описывает процесс аннигиляции части захваченных в диэлектрике дырок в результате взаимодействия с инжектированными электронами. При дальнейших исследованиях в работе рассматривали радиационное излучение относительно большой интенсивности 10 рад/с, и поэтому количество поверхностных состояний в формуле (1) определялось только процессом аннигиляции захваченных дырок с инжектированными электронами и описывалось уравнением (5).

На рис. 1 показана рассчитанная с использованием предложенной модели временная зависимость плотности дырок, накапливающихся в подзатворном диэлектрике МДП-структуры при радиационном облучении и сильнополевой инжекции электронов при различной плотности тока. Как видно из рис. 1, при плотности инжекционного тока 10⁻⁸ А/см² и в отсутствие радиационного излучения (кривая 2) практически не наблюдаются генерация и накопление дырочного заряда, что хорошо согласуется с литературными данными и результатами ранних исследований [11, 12, 18]. При совместном воздействии радиационного излучения и сильнополевой инжекции электронов при плотности тока 10⁻⁸ А/см² плотность накапливаемых дырок описывается кривой 2' и определяется в основном процессом радиационной ионизации. Для сравнения на рис. 1 приведена кривая 1, рассчитанная для случая, когда инжекционный ток равен нулю, а электрическое поле соответствует плотности инжекционного тока 10⁻⁸ А/см². Кривая 1 не учитывает процесс аннигиляции части накопленного дырочного за-

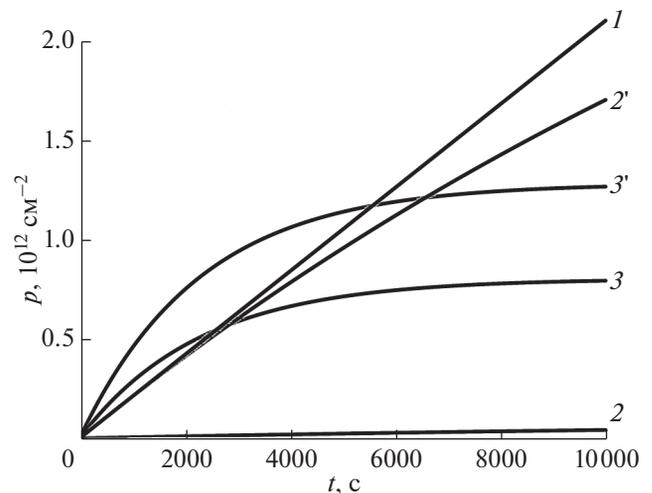


Рис. 1. Плотность дырок, накапливающихся в подзатворном диэлектрике МДП-структуры, в зависимости от времени воздействия при радиационном облучении с интенсивностью 10 рад/с (1, 2', 3') и сильнополевой инжекции электронов (2, 2', 3, 3') при плотности тока: 1 – 0; 2, 2' – 10⁻⁸; 3, 3' – 10⁻⁷ А/см².

ряда в результате взаимодействия с инжектированными электронами. При напряженности электрического поля ниже инжекционной наклон кривой 1 будет меньше [12–14], следовательно, для повышения чувствительности сенсоров RadFET можно использовать инжекционные режимы. Дозовый сдвиг порогового напряжения необходимо калибровать с использованием предложенной модели. При более высокой плотности инжекционного тока (рис. 1, кривые 3 и 3') существенным становится процесс генерации и накопления дырочного заряда в результате сильнополевой ионизации, а также усиливается процесс аннигиляции положительного заряда инжектированными электронами. В результате при больших временах воздействия радиационного излучения и сильнополевой инжекции в диэлектрике накапливается меньший заряд дырок по сравнению с плотностью тока 10⁻⁸ А/см². Следовательно, режим инжекции заряда при плотности тока 10⁻⁷ А/см² нежелательно использовать для сенсоров RadFET.

На рис. 2 показана временная зависимость количества поверхностных состояний, генерируемых в процессе аннигиляции захваченных дырок инжектированными электронами при радиационном облучении и сильнополевой инжекции электронов. Как видно из рисунка, аннигиляция части накопленного в пленке SiO₂ положительного заряда может приводить к генерации большого количества поверхностных состояний. Этот процесс надо учитывать даже в невысоких инжекционных электрических полях (кривая 1'), когда в основном аннигилирует положительный заряд, обусловленный воздействием ионизирующего

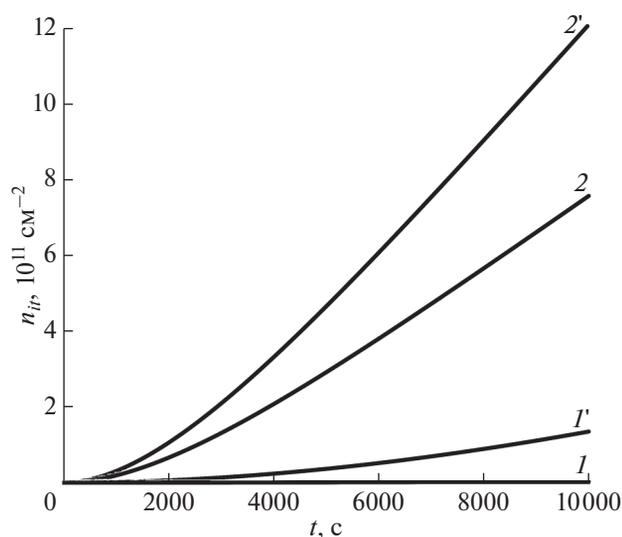


Рис. 2. Количество поверхностных состояний, генерируемых при аннигиляции захваченных дырок инжектированными электронами, в зависимости от времени воздействия при радиационном облучении с интенсивностью 10 рад/с ($1'$, $2'$) и сильнополевой инжекции электронов (1 , 2) при плотности тока: 1 , $1' - 10^{-8}$; 2 , $2' - 10^{-7}$ А/см².

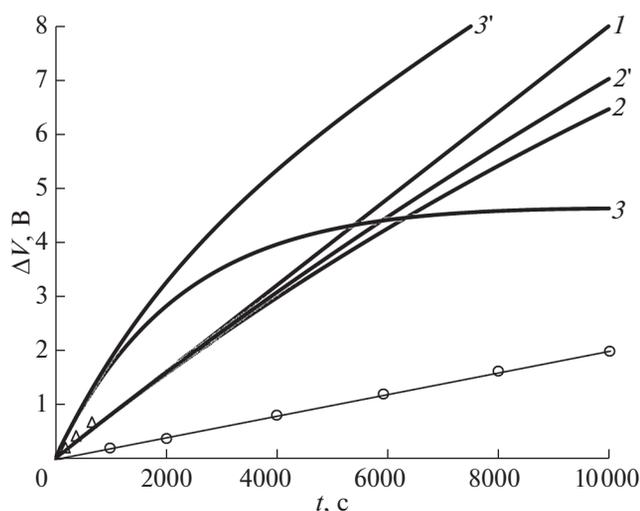


Рис. 3. Сдвиг порогового напряжения в результате изменения зарядового состояния МДП-структуры в зависимости от времени воздействия: 1 – расчет для электрического поля, соответствующего плотности тока 10^{-8} А/см²; 2 , 3 – без учета; $2'$, $3'$ – с учетом образования поверхностных состояний при радиационном облучении с интенсивностью 10 рад/с (1 , 2 , $2'$, 3 , $3'$) и сильнополевой инжекции электронов (2 , $2'$, 3 , $3'$) при плотности тока: 2 , $2' - 10^{-8}$; 3 , $3' - 10^{-7}$ А/см². Символами обозначены экспериментальные значения, полученные: при воздействии гамма-излучения в отсутствие смещающего напряжения на затворе (кружки); при одновременном облучении протонами с энергией 500 кэВ и сильнополевой инжекции при плотности тока 10^{-8} А/см² (треугольники).

излучения. В более сильных электрических полях (кривая $2'$) процесс генерации поверхностных состояний усиливается как за счет возрастания плотности накопленных дырок, так и за счет возрастания потока инжектированных электронов.

На рис. 3 показан сдвиг порогового напряжения в результате изменения зарядового состояния МДП-структуры от времени воздействия без учета (кривые 2 , 3) и с учетом (кривые $2'$, $3'$) образования поверхностных состояний при совместном действии радиационного излучения и сильнополевой инжекции электронов при различной плотности тока. На рис. 3 также приведена теоретическая кривая 1 , полученная для электрического поля, соответствующего плотности тока 10^{-8} А/см². В отсутствие инжекции электронов (J_{inj} полагаем равным нулю) не учитывали ни процессы аннигиляции части захваченного положительного заряда, ни возникающие в результате процессы генерации поверхностных состояний. Символами на рисунке обозначены экспериментальные данные, взятые из литературы и полученные в предыдущих исследованиях. Как видно из рис. 3, сильные электрические поля существенно повышают дозовую чувствительность сенсора RadFET [12], однако при контроле интегральной поглощенной дозы желательно обеспечивать режимы, когда процесс радиационной ионизации существенно интенсивнее процесса сильнополевой ионизации.

ВЫВОДЫ

Разработана модель процессов изменения зарядового состояния МДП-структур при одновременном воздействии сильнополевой туннельной инжекции электронов и радиационных излучений. В данной модели учитывается взаимодействие инжектированных электронов с положительным зарядом, накапливающимся в диэлектрической пленке вследствие протекания процессов радиационной и сильнополевой ионизации. Модель также позволяет определить количество поверхностных состояний, генерируемых в результате аннигиляции дырок, захваченных инжектированными электронами. Показано, что в сенсорах радиационных излучений на основе МДП-структур при контроле интегральной поглощенной дозы желательно обеспечивать режимы, когда процесс радиационной ионизации существенно интенсивнее процесса сильнополевой ионизации. Установлено, что процесс генерации поверхностных состояний при аннигиляции захваченных дырок с инжектированными электронами может вносить существенный вклад в изменение зарядового состояния МДП-структур.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания МГТУ им. Н.Э. Баумана министерства образования и науки РФ (проект № 8.6779.2017/8.9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schwank J.R., Shaneyfelt M.R., Fleetwood D.M. et al. // IEEE Transac. Nucl. Sci. 2008. V. 55. P. 1833. <https://doi.org/10.1109/TNS.2008.2001040>
2. Fleetwood D.M. // IEEE Transac. Nucl. Sci. 2018. V. 65. P. 1465. <https://doi.org/10.1109/TNS.2017.2786140>
3. Ravotti F. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2018. V. 65. P. 1440. <https://doi.org/10.1109/TNS.2018.2829864>
4. Chatzikyriakou E., Morgan K., Kees de Groot C.H. // IEEE Transac. Electron Devices. 2018. V. 65. № 3. P. 808. <https://doi.org/10.1109/TED.2018.2792305>
5. Oldham T.R., McLean F.B. // IEEE Transac. Nucl. Sci. 2003. V. 50. № 3. P. 483. <https://doi.org/10.1109/TNS.2003.812927>
6. Pershenkov V.S. // Facta Universitatis. Ser. Electronics and Energetics. 2015. V. 28. № 4. P. 557. <https://doi.org/10.2298/FUEE1504557P>
7. Zebrev G.I., Orlov V.V., Gorbunov M.S., Drosdetsky M.G. // Microelectronics Reliability. 2018. V. 84. P. 181. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2018.03.014>
8. Куликов Н.А., Попов В.Д. // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53. Вып. 1. С. 115. <https://doi.org/10.21883/FTP.2019.01.46998.8900>
9. Александров О.В. // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49. Вып. 6. С. 793.
10. Andreev D.V., Bondarenko G.G., Andreev V.V. et al. // Acta Phys. Pol. A. 2017. V. 132. P. 245. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.245>
11. Strong A.W., Wu E.Y., Vollertsen R. et al. Reliability Wearout Mechanisms in Advanced CMOS Technologies. Wiley-IEEE Press, 2009. 624 p.
12. Andreev V.V., Maslovsky V.M., Andreev D.V., Stolyarov A.A. // Proc. SPIE. Int. Conf. on Micro- and Nano-Electronics 2018. 2019. V. 11022. P. 1102207. <https://doi.org/10.1117/12.2521985>
13. Siebel O.F., Pereira J.G., Souza R.S. et al. // Rad. Measurements. 2015. V. 75. P. 53. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2015.03.004>
14. Pejović M.M. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2015. V. 62. P. 1905. <https://doi.org/10.1109/TNS.2015.2456211>
15. Andreev V.V., Bondarenko G.G., Andreev D.V., Akhmelkin D.M. Sensors Based on MIS Structures for Study of Ionization Radiations. // IEEE Proc. 2018 Moscow Workshop on Electronic and Networking Technologies (MWENT). Moscow, 2018. P. 1. <https://doi.org/10.1109/MWENT.2018.8337203>
16. Андреев В.В., Бондаренко Г.Г., Романов А.В., Лоскутов С.А. // Перспективные материалы. 2015. № 12. С. 25.
17. Arnold D., Cartier E., DiMaria D.J. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 10278.
18. DiMaria D.J., Cartier E., Buchanan D.A. // J. Appl. Phys. 1996. V. 80. P. 304.
19. Андреев Д.В., Бондаренко Г.Г., Столяров А.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 4. С. 94. <https://doi.org/10.7868/S020735281604003X>
20. Andreev V.V., Maslovsky V.M., Andreev D.V., Stolyarov A.A. // Proc. SPIE. Int. Conf. on Micro- and Nano-Electronics 2016. 2016. V. 10224. P. 1022429. <https://doi.org/10.1117/12.2267173>
21. Palumbo F., Wen C., Lombardo S. et al. // Adv. Funct. Mater. 2019. V. 1900657. P. 1. <https://doi.org/10.1002/adfm.201900657>
22. Fleetwood D.M. // Microelectronics Reliability. 2018. V. 80. P. 266. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2017.11.007>

Charge Effects in Dielectric Films of MIS Structures under Concurrent Influence of Radiation and High-Field Electron Injection

D. V. Andreev¹, G. G. Bondarenko², V. V. Andreev^{1,*}, V. M. Maslovsky³, A. A. Stolyarov¹

¹Bauman Moscow State Technical University, The Kaluga Branch, Kaluga, 248000 Russia

²National Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000 Russia

³Moscow Institute of Physics and Technology (State University), Dolgoprudnyi, Moscow Region, 141700 Russia

*e-mail: vladimir_andreev@bmstu.ru

Based on the obtained experimental data, a model of processes of changing the charge state of MIS structures under concurrent action of high-field tunnel injection of electrons and radiation is developed. The model takes into account an interaction of injected electrons with charges arising in the dielectric film due to radiation and high-field ionization. It is shown that during the interaction between injected electrons and holes trapped in SiO₂ film, some holes can annihilate, resulting in the formation of surface states at the interface with silicon. The effect of the magnitude of electric field and the density of injection current under radiation influence on the processes of generation and annihilation of positive charge and on formation of surface states is studied. The effect of the charge processes taking place in dielectric film of an MIS structure under concurrent influence of radiation and high-field injection of electrons on the change in the threshold voltage of MIS devices and radiation sensors based on them is studied.

Keywords: MIS structure, radiation, high-field injection, dielectric film, integral absorbed dose, sensor, defects.

УДК 539.1.03

РЕНТГЕНОВСКОЕ ЧЕРЕНКОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ В ПОГЛОЩАЮЩЕЙ СРЕДЕ КОНЕЧНЫХ РАЗМЕРОВ

© 2020 г. М. В. Булгакова^а, В. С. Малышевский^{а, *}, Г. В. Фомин^а

^аЮжный Федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*e-mail: vsmalyshevsky@sfedu.ru

Поступила в редакцию 15.08.2019 г.

После доработки 05.09.2019 г.

Принята к публикации 09.09.2019 г.

На основе уравнений макроскопической электродинамики рассмотрены спектрально-угловые характеристики электромагнитного излучения, возникающего при прохождении быстрых заряженных частиц через поглощающую среду конечных размеров. Исследовано изменение его углового распределения после достижения пороговой энергии излучения Вавилова–Черенкова. Проанализированы выход переходного излучения, возникающего при высоких энергиях частиц, и спектральные характеристики излучения Вавилова–Черенкова в рентгеновском диапазоне частот.

Ключевые слова: переходное излучение, излучение Вавилова–Черенкова, рентгеновское излучение.

DOI: 10.31857/S1028096020030061

ВВЕДЕНИЕ

Открытые в [1, 2] излучение Вавилова–Черенкова и переходное излучение ускоренных зарядов при их прохождении через вещество в последнее время получили мощный импульс для дальнейших исследований. Появившиеся технические возможности ускорения многозарядных ионов поставили новые задачи в этой области, возникающие, в частности, при конструировании эффективных черенковских детекторов [3–6]. Для решения таких проблем необходим учет многих особенностей взаимодействия заряженных частиц и электромагнитного излучения с веществом, таких как торможение, поглощение или конечные размеры среды. В литературе эти вопросы неоднократно обсуждались в качестве различных предельных случаев, в частности, при сверхвысоких энергиях частиц или в жесткой спектральной области (например, [7, 8]). В настоящей работе рассматривается влияние этих процессов на спектрально-угловые характеристики возникающего электромагнитного излучения на основе уравнений макроскопической электродинамики без использования каких-либо асимптотических приближений. Такая модель позволяет, в частности, проследить за изменением углового распределения излучения после достижения пороговой энергии излучения Вавилова–Черенкова, а также проанализировать выход возникающего при этом переходного излучения.

СПЕКТРАЛЬНО-УГЛОВАЯ ПЛОТНОСТЬ ИЗЛУЧЕНИЯ

Пусть скорость заряженной частицы направлена перпендикулярно границе раздела двух сред, а именно вакуума и среды. Направим ось z параллельно постоянной скорости частицы v . Обозначим заряд частицы до влета в среду через Z_1e . Полагая, что магнитная проницаемость среды $\mu = 1$, запишем уравнения Максвелла для потенциалов в вакууме:

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} &= -\frac{4\pi}{c} Z_1 e v \delta(\mathbf{r} - \mathbf{v}t), \\ \Delta \varphi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} &= -4\pi Z_1 e \delta(\mathbf{r} - \mathbf{v}t). \end{aligned} \quad (1)$$

При записи уравнений Максвелла в среде будем полагать, что поля создаются, прежде всего, током заряда Z_1 , движущегося с такой же скоростью, что и в вакууме. Тогда в среде с комплексной диэлектрической проницаемостью ϵ можно записать:

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{A} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} &= -\frac{4\pi}{c} Z_1 e v \delta(\mathbf{r} - \mathbf{v}t), \\ \Delta \varphi - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} &= -\frac{4\pi}{\epsilon} Z_1 e \delta(\mathbf{r} - \mathbf{v}t). \end{aligned} \quad (2)$$

Решения уравнений Максвелла будем искать, разлагая все величины в интегралы Фурье. Тогда фурье-компоненты напряженностей электриче-

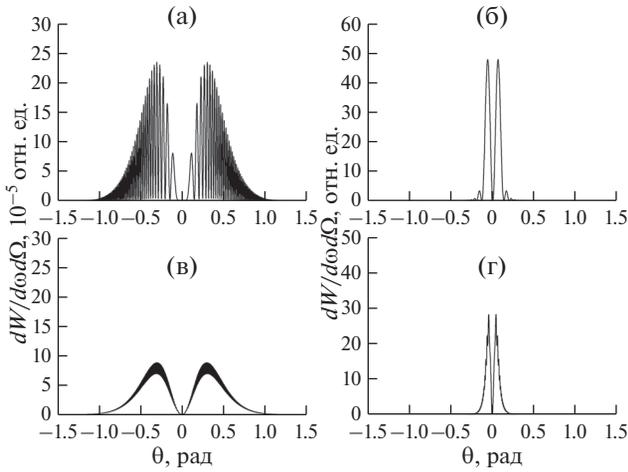


Рис. 1. Угловое распределение электромагнитного излучения в прямом направлении (“вперед”) в рентгеновском диапазоне частот ($\hbar\omega = 120$ эВ) в бериллиевой пластинке толщиной $L = 100\lambda$ (а, б) и $L = 1000\lambda$ (в, г) при энергии частиц до (а, в) и после (б, г) порога возникновения излучения Вавилова–Черенкова при $\gamma = 2$ (а, в), и при $\gamma = 10$ (б, г).

ских полей в вакууме и среде запишем в следующем виде:

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{k}, \omega) = \frac{iZ_1 e}{2\pi^2} \left[\frac{\omega \mathbf{v}}{c^2} - \mathbf{k} \right] \frac{\delta(\omega - \mathbf{k}\mathbf{v})}{\mathbf{k}^2 - \omega^2/c^2} + \mathbf{E}'_1(\mathbf{k}, \omega) \delta(\mathbf{k}^2 - \omega^2/c^2), \quad (3)$$

$$\mathbf{E}_2(\mathbf{k}, \omega) = \frac{iZ_1 e}{2\pi^2} \left[\frac{\omega \mathbf{v}}{c^2} - \frac{\mathbf{k}}{\varepsilon} \right] \frac{\delta(\omega - \mathbf{k}\mathbf{v})}{\mathbf{k}^2 - \varepsilon\omega^2/c^2} + \mathbf{E}'_2(\mathbf{k}, \omega) \delta(\mathbf{k}^2 - \varepsilon\omega^2/c^2), \quad (4)$$

где $\mathbf{E}'_1(\mathbf{k}, \omega)$ и $\mathbf{E}'_2(\mathbf{k}, \omega)$ – фурье-компоненты амплитуд свободных полей в вакууме перед средой $\mathbf{E}'_1(\mathbf{r}, t)$ и в среде $\mathbf{E}'_2(\mathbf{r}, t)$.

При анализе электромагнитного излучения заряженных частиц в пластинке конечных размеров будем полагать, что толщина пластинки L такова, что можно пренебречь торможением частиц внутри нее. Рассматривая случай нормального падения пучка частиц на границу раздела, запишем напряженность поля в области за пластинкой:

$$\mathbf{E}_3(\mathbf{k}, \omega) = \frac{iZ_1 e}{2\pi^2} \left[\frac{\omega \mathbf{v}}{c^2} - \mathbf{k} \right] \frac{\delta(\omega - \mathbf{k}\mathbf{v})}{\mathbf{k}^2 - \omega^2/c^2} + \mathbf{E}'_3(\mathbf{k}, \omega) \delta(\mathbf{k}^2 - \omega^2/c^2), \quad (5)$$

где $\mathbf{E}'_3(\mathbf{k}, \omega)$ – фурье-компоненты амплитуд свободных полей в вакууме после вылета частицы из мишени (за второй границей раздела сред) $\mathbf{E}'_3(\mathbf{r}, t)$. Амплитуды свободных полей в уравнениях (3)–(5) находятся из условия непрерывности тангенци-

альной и нормальной компонент напряженностей полей на границах раздела [7]. Наличие второй границы потребует учета внутри пластинки двух волн, одна из которых распространяется вдоль скорости частицы $\mathbf{E}_2^{(+)}(\mathbf{r}, t)$, а вторая – $\mathbf{E}_2^{(-)}(\mathbf{r}, t)$ – в противоположном направлении. Таким образом, можно получить замкнутую систему из четырех уравнений для четырех нормальных компонент E'_{1n} , $E'_{2n^{(+)}}$, $E'_{2n^{(-)}}$, и E'_{3n} (подробнее описано, например, в [9]). Найденные поля E'_{1n} и E'_{3n} позволяют вычислить интенсивность излучения вдоль направления движения заряженной частицы и в противоположном направлении соответственно [7, 9]:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 W^{(f)}}{d\omega d\Omega} &= \frac{\pi^2 c}{\sin^2 \theta} \left| E'_{3n} \right|^2, \\ \frac{d^2 W^{(b)}}{d\omega d\Omega'} &= \frac{\pi^2 c}{\sin^2 \theta'} \left| E'_{1n} \right|^2, \end{aligned} \quad (6)$$

где θ – угол между векторами \mathbf{v} и \mathbf{k} , а θ' – угол между векторами \mathbf{v} и \mathbf{k} .

РЕНТГЕНОВСКОЕ ЧЕРЕНКОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Известно, что в некоторых веществах действительная часть диэлектрической проницаемости в рентгеновском диапазоне частот вблизи краев поглощения элементов может стать больше единицы. Тогда оказывается возможным достижение порога возникновения излучения Вавилова–Черенкова [10]. Современные данные о частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости различных веществ содержатся в базах данных Центра рентгеновской оптики Национальной лаборатории имени Лоуренса в Беркли [11].

Для исследования угловых характеристик переходного и черенковского излучения в рентгеновском диапазоне частот и в условиях поглощения излучения воспользуемся данными этой базы, например, для бериллия. В частности, при энергии излучения 120 эВ действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости, соответственно, равны $\text{Re}(\varepsilon) = 1.00696$ и $\text{Im}(\varepsilon) = 8.57 \times 10^{-4}$. Выберем толщину пластинки $L = 100\lambda$ и $L = 1000\lambda$. При энергии квантов 120 эВ это составит примерно 1 и 10 мкм соответственно, и торможением быстрых частиц можно пренебречь. Результаты расчетов при различной энергии частиц показаны на рис. 1. Как и следовало ожидать, наличие поглощения, которое описывается мнимой частью диэлектрической проницаемости, приводит к деструктивной интерференции и к уменьшению интенсивности

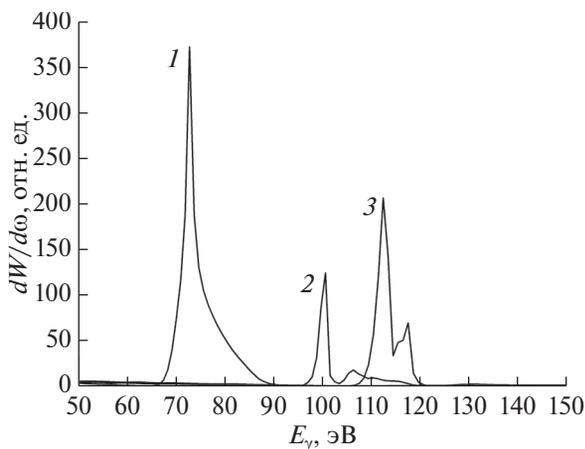


Рис. 2. Спектральное распределение электромагнитного излучения электронов в прямом направлении (“вперед”) в рентгеновском диапазоне частот в алюминиевой (1), кремниевой (2) и бериллиевой (3) пластинках толщиной 1 мкм при достижении порога возникновения излучения Вавилова–Черенкова при $\gamma = 10$.

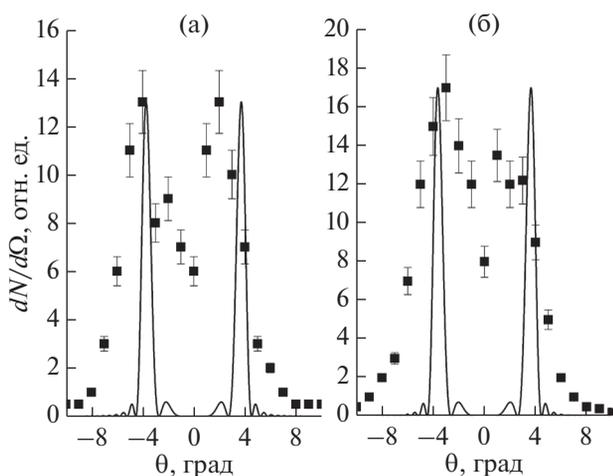


Рис. 3. Измеренные в [12] (точки) и рассчитанные в настоящей работе (сплошные линии) угловые распределения черенковского излучения электронов с энергией 10 МэВ в титановой мишени толщиной 10 мкм при энергии 454 эВ (а) и в ванадиевой мишени толщиной 10 мкм при энергии 512 эВ (б).

переходного излучения (рис. 1а, 1в) и излучения Вавилова–Черенкова (рис. 1б, 1д) при увеличении толщины пластинки.

На рис. 2 показано спектральное распределение черенковского излучения электронов (фактор Лоренца $\gamma = 10$) в рентгеновском диапазоне частот, проинтегрированное по углам вдоль направления движения частицы, в алюминиевой ($L_{2,3}$ -края поглощения 72.95 и 72.55 эВ соответственно), кремниевой ($L_{2,3}$ -края поглощения

99.82 и 99.42 эВ соответственно) и бериллиевой (K -край поглощения 111.5 эВ) пластинках толщиной 1 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В отличие от оптической области, в которой влияние дисперсии диэлектрической проницаемости несущественно и излучение Вавилова–Черенкова носит широкополосный характер, в рентгеновской области спектральная плотность излучения имеет ярко выраженный максимум в области частот вблизи краев поглощения. Некоторые экспериментальные результаты наблюдения рентгеновского черенковского излучения релятивистских электронов с энергией 10 МэВ приведены в [12]. Эксперимент проводился в мишенях титана и ванадия толщиной 10 мкм. Был зарегистрирован выход черенковского излучения в направлении “вперед” при энергии фотонов вблизи L -краев поглощения (454 эВ в титане и 512 эВ в ванадии соответственно). Результаты расчетов углового распределения излучения при указанных значениях энергии и экспериментальные данные для сравнения приведены на рис. 3. Нормировка расчетных кривых проводилась по максимуму в экспериментальном угловом распределении. Сильное уширение измеренного распределения по сравнению с расчетом связано, по-видимому, с влиянием многократного рассеяния электронов в мишени. Действительно, оценки показывают, что в условиях указанных экспериментов среднеквадратичный угол многократного рассеяния составляет величину, примерно равную 2° , что и приводит к дополнительному уширению черенковского конуса.

Таким образом, эффект рентгеновского черенковского излучения имеет серьезные перспективы стать важным инструментом в создании источников жесткого электромагнитного излучения. Отметим, что для надежного экспериментального наблюдения эффекта желательно использовать пучки многозарядных ионов, поскольку выход излучения пропорционален квадрату заряда частицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cherenkov P.A. // Phys. Rev. 1937. V. 52. P. 378.
2. Гунзбург В.Л., Франк И.М. // ЖЭТФ. 1946. Т. 16. С. 15.
3. Боданов О.В., Фикс Е.И., Пивоваров Ю.Л. // ЖЭТФ. 2012. Т. 142. С. 442.
4. Малышевский В.С., Фомин Г.В., Иванова И.А. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. С. 61.
5. Chiba J., Nishimura D., Fukuda M. et al. Development of Ring-Imaging Cherenkov Counter for Heavy Ions // Proceed. 26th Int. Nuclear Physics Conf. “New Facilities and Instrumentation”. Adelaide, Australia, 2016. PoS (INPC2016) 084.

6. *Kuzminchuk-Feuerstein N., Bogdanov O., Rozhkova E. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2019. V. 923. P. 34.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.01.023>
7. *Тер-Микаелян М.Л.* Влияние среды на электромагнитные процессы при высоких энергиях. Ереван: Изд-во АН Арм. ССР, 1969. 210 с.
8. *Базылев В.А., Жеваго Н.К.* Излучение быстрых частиц в веществе и во внешних полях. М: Наука, 1987. 269 с.
9. *Малышевский В.С., Фомин Г.В., Иванова И.А.* // ЖЭТФ. 2016. Т. 149. С. 243.
10. *Базылев В.А., Глебов В.И., Денисов Э.И., Жеваго Н.К., Хлебников А.С.* // Письма в ЖЭТФ. 1976. Т. 24. С. 406.
11. <http://henke.lbl.gov/optical-constants/index>
12. *Knulst W., J. van der Wiel M., Luiten O.J., Verhoeven J.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. № 19. P. 4050.

X-Ray Cherenkov Radiation in an Absorbing Medium of Finite Dimension

M. V. Bulgakova¹, V. S. Malyshevsky^{1,*}, G. V. Fomin¹

¹*Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344006 Russia*

**e-mail: vsmalyshevsky@sfnu.ru*

On the basis of the equations of macroscopic electrodynamics, the spectral-angular characteristics of the electromagnetic radiation arising when fast charged particles pass through an absorbing medium of finite dimensions are considered. The change in its angular distribution upon passing through the Vavilov–Cherenkov radiation threshold is studied. The yield of the transition radiation arising at high particle energies and the spectral characteristics of the Vavilov–Cherenkov radiation in the X-ray frequency range are analyzed.

Keywords: transition radiation, Vavilov–Cherenkov radiation, X-rays.

УДК 533.9:621.793:620.178.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАЗМЕННОГО ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ Si–O–C–N НА ПОВЕРХНОСТНОЕ УПРОЧНЕНИЕ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ

© 2020 г. В. А. Коротков^а, И. А. Растегаев^{б, *}, Д. Л. Мерсон^б, М. А. Афанасьев^б

^аНижнетагильский технологический институт (филиал)

Уральского федерального университета, Нижний Тагил, 622031 Россия

^бТольяттинский государственный университет, Тольятти, 445020 Россия

*e-mail: RastIgAev@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.05.2019 г.

После доработки 15.06.2019 г.

Принята к публикации 15.06.2019 г.

Представлены результаты исследования изменения прочностных свойств поверхности изделия из быстрорежущей инструментальной (HSS) стали типа P6M5 после ее упрочнения нанесением микронного покрытия системы Si–O–C–N. Исследование проведено путем сравнения свойств поверхности, оцененных одними и теми же способами до и после нанесения покрытия. При этом образец перед нанесением покрытия прошел полный цикл механической и термической обработки, предусмотренной для изделия. Приводятся результаты оценки адгезионной прочности покрытия с помощью предложенного способа пересчета, получено соответствие между индексом разрушения покрытия методики VDI 3198:1992-08 и коэффициентом отслоения. Само исследование проведено путем индентирования и царапания поверхности инденторами HV, HRC и HRB-типа в диапазоне изменения нагрузок 0.1–200 Н, что позволило сымитировать разный уровень контактного давления в приповерхностном слое основы и на границе раздела основа–покрытие. Показано, что нанесение тонкопленочного покрытия системы Si–O–C–N плазменным способом позволяет дополнительно к стандартной термообработке HSS-стали повысить стойкость поверхности к внедрению и царапанию их более твердыми телами. Проанализированы причины полученного положительного эффекта и описаны границы целесообразности применения плазменного упрочнения в зависимости от контактной задачи. Полученные результаты позволяют рассматривать способ дополнительного плазменного упрочнения HSS-стали, как перспективный для внедрения.

Ключевые слова: HSS-сталь, плазма, покрытие, адгезия, твердость, прочность, поверхность.

DOI: 10.31857/S1028096020030097

ВВЕДЕНИЕ

Использование плазменных технологий является интенсивно развивающимся направлением обработки металлов и сплавов [1–4]. Среди них сравнительно новый способ нанесения тонкопленочного плазменного покрытия занимает особое место, т.к. позволяет при нормальной температуре уже готовому изделию придать новые свойства рабочей поверхности без изменения его размеров [1]. Это расширяет эксплуатационные характеристики материалов сверх тех, которые удается достичь классической термической обработкой [5, 6]. Нанесение покрытия приводит к тому, что поверхность изделия начинает работать как композитный материал, свойства которого отличны как от свойств основы, так и материала покрытия, что затрудняет прогнозирование работоспособности изделия в целом. Целью настоя-

щей работы является исследование поверхности быстрорежущей стали с плазменным тонкопленочным покрытием (ПТП) при различных условиях контактного воздействия.

В работах [7–9] показано, что износостойкость и срок службы изделия с защитными покрытиями во многом определяется способностью рабочих поверхностей сопротивляться внедрению контртела без разрушения покрытия. Последнее, в свою очередь, определяется: толщиной покрытия, механическими характеристиками материала покрытия и основы и прочностью адгезионных связей между ними [1, 10–13 и др.]. Анализ показывает, что основной причиной разрушения поверхности с защитными покрытиями являются когезионные поперечные (радиальные) трещины в покрытии и боковые (латеральные) когезионные и адгезионные трещины, находящиеся соответственно в покрытии и на границе основа–по-

крытие, а также неупрочненный подповерхностный слой материала основы [9, 11, 12 и др.]. При этом исследования комплексных механических характеристик пары основа-покрытие применительно к контактным задачам механики разрушения приводятся к схемам вдавливания и царапания поверхности твердым индентором [7–13]. Известно [8, 9, 14 и др.], что инденторы сферической и конической формы (“тупые”) инициируют появление радиальных трещин, а пирамидальный и др. граненые инденторы (“острые”) – еще и боковых (латеральных) трещин. Таким образом, варьирование типом индентора в сочетании с изменением прилагаемой к нему нагрузки позволяет изменять условия нагружения на границе раздела основа–покрытие в широком диапазоне, что и используется в настоящей работе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследования была выбрана сталь HSS (C – 0.89, W – 5.06, Mo – 4.68, Si – 0.34, V – 1.74, Cr – 4.91, Fe – 80.95 мас. %), которая является импортным аналогом отечественной инструментальной стали P6M5. Образцы вырезались электроэрозионным способом из перьевого сверла в виде параллелепипеда с линейными размерами 69 × 19 мм и толщиной 14 мм. Благодаря такой процедуре подготовки, образцы проходили механическую и термическую обработку полностью идентичную всему изделию, что подтверждалось металлографическими исследованиями, выполненными в соответствии с работами [15–17] на металлографическом микроскопе ZEISS Axiovert 40 MAT с программой оценки качества структуры материалов Thixomet Pro. Микроструктура образца соответствовала закаленной стали и состояла из мартенсита, карбидов и остаточного аустенита (рис. 1). Размер игл мартенсита соответствовали 4–5 баллу, содержание карбидной фазы составило $2.0 \pm 0.3\%$, карбидная неоднородность – 1 балл. Далее на образцы материала с одной стороны в условиях воздушной атмосферы наносилось плазменным способом тонкопленочное покрытие [1, 18], причем в качестве источника энергии использовалась плазменная струя, истекающая из малогабаритного плазмотрона, дополненного плазмохимическим реактором. В ней происходит разложение паров кремнийорганического препарата, из которых на поверхности изделия формируется покрытие системы Si–O–C–N [1, 18]. Нанесение покрытия осуществлялось послойно перемещением плазменной струи по поверхности. Толщину каждого слоя варьировали в пределах 2–10 нм, ширину полосы нанесения слоя 8–10 мм. С целью минимального термического воздействия на материал основы плазменная струя перемещалась со скоростью 3–150 мм/с.

Оценка прочностных характеристик проводилась индентированием и царапанием образца материала основы и образца основы с покрытием. При индентировании использовались “острый” пирамидальный индентор Виккерса (тип HV) и два “тупых”: конический Роквелла С (тип HRC, радиус при вершине 200 мкм) и сферический Роквелла В (тип HRB, диаметр 1.588 мм). При испытании царапанием также использовались инденторы HRC и HRB-типа, а для исключения возможности поломки индентора и оборудования вместо индентора HV использовался “острый” нестандартный индентор конической формы с углом раскрытия 120° и радиусом при вершине R, равным 100 мкм. Индентирование и царапание проводилось при усилиях вдавливания от 0.1 до 200 Н на скретч-тестере Nanovea P-Macro. Кроме того, сверх этого диапазона нагрузок в соответствии с [19] проводилось внедрение индентора HRC с усилиями от 588.4 до 1471 Н на стационарном твердомере Time Group TH-300. Измерение всех повреждений проводилось на лазерном сканирующем конфокальном микроскопе (ЛСКМ) Olympus LEXT OLS4000 по 2D и 3D-сканам, полученным сшивкой трехсот сканов изображений по оси Z при увеличениях $\times 400$, $\times 1000$ и $\times 2000$ (в зависимости от размера повреждения), что является эффективным инструментом для измерения глубинных повреждений [20]. Соответствие покрытия системе Si–O–C–N обеспечивалось качеством органического препарата и технологией его нанесения [1, 18]. Контроль химического состава покрытия осуществляли методом рентгено-спектрального микроанализа (РСМА), микроструктуру основы и покрытия, а также толщину покрытия определяли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), при этом использовался сканирующий электронный микроскоп ZEISS Sigma, оснащенный EDS/EDX анализатором EDAX “Appolo X”.

Для оценки адгезионной прочности покрытий зачастую используют коэффициент отслоения K_O [21, 22 и др.] или индекс разрушения HF [19, 23, 24 и др.]. Параметры K_O и HF основаны на оценке площади повреждения покрытия, при этом K_O позволяет получать численный результат, а индексы HF отражают лишь ранг повреждения. Для обеспечения обоснованного пересчета результатов между значениями K_O и индексами HF в настоящей работе было установлено соответствие между ними (табл. 1), которое получено следующим образом. Известно [21, 22], что K_O определяется как:

$$K_O = \frac{S_0 - S_1}{S_1}, \quad (1)$$

где: S_0 – видимая площадь проекции отслоения/скола покрытия с отделением от основы (зона

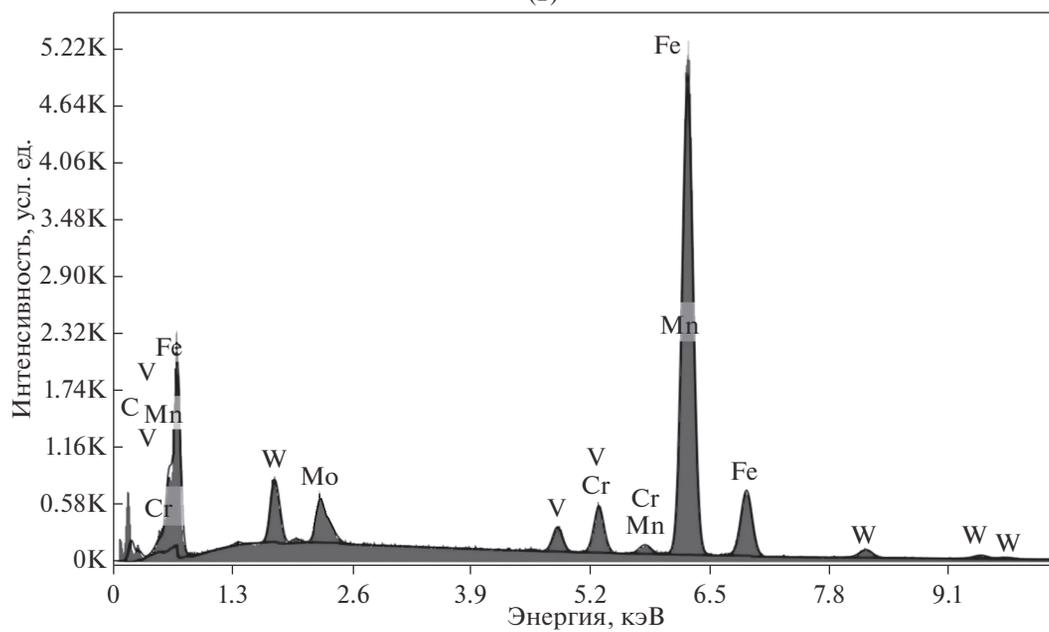
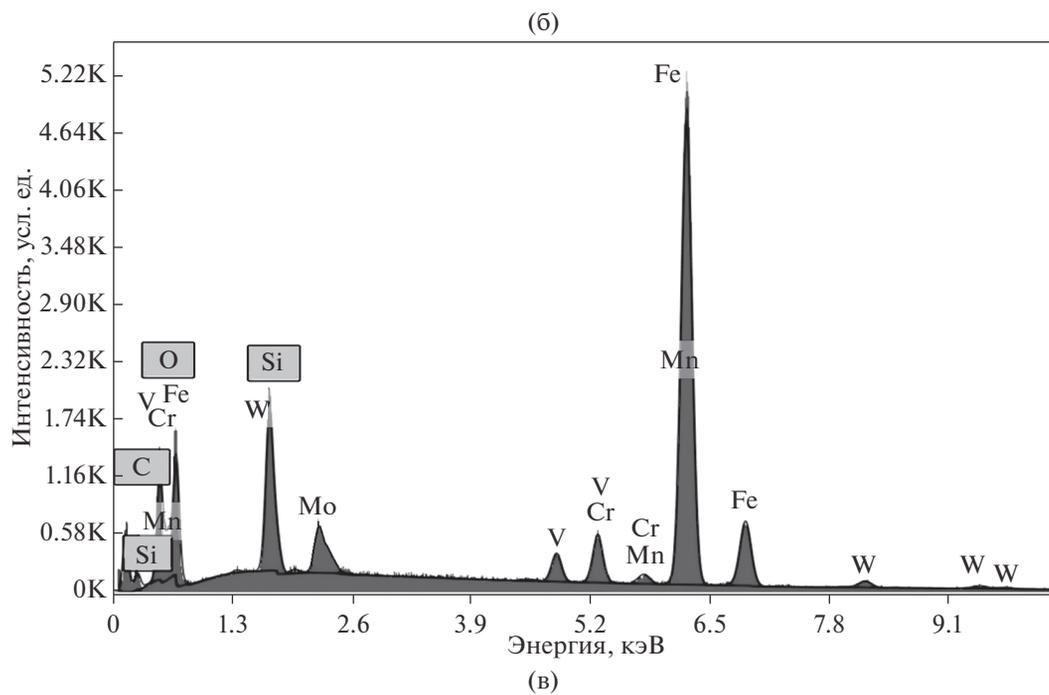
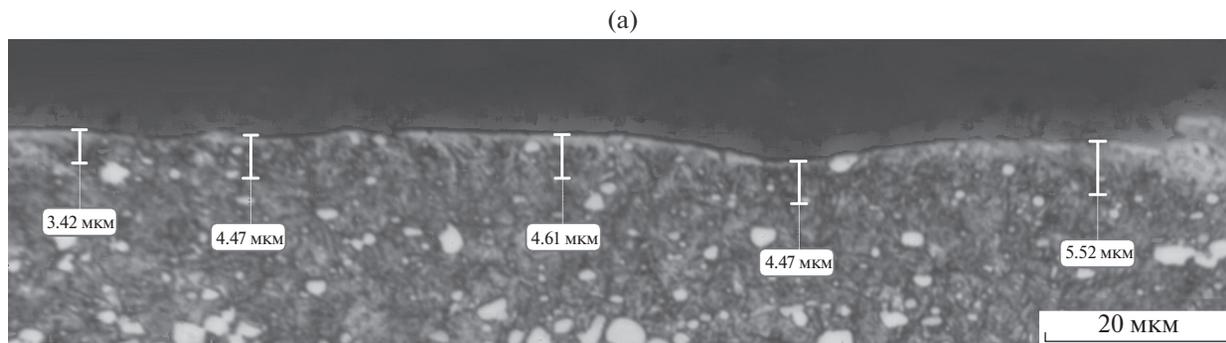
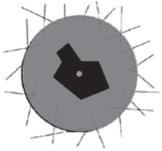
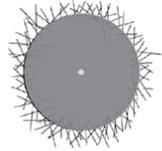
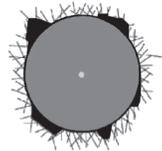
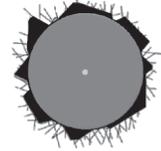
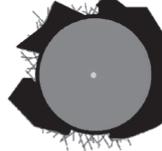


Рис. 1. Микроструктура (а) и РСМА-спектр участка поверхности образца со стороны нанесения покрытия (б) и с обратной стороны (в). Элементы с существенным отличием в спектре выделены закрашенной рамкой.

Таблица 1. Соответствие коэффициента отслоения K_O индексам повреждения HF [16]

Шкала [16]						
Индекс [16]	$HF1$	$HF2$	$HF3$	$HF4$	$HF5$	$HF6$
K_{OP}	<0	0	0.11	0.19	0.57	0.89
$[K_O]$	(-1)-0	0-0.1	0.11-0.18	0.19-0.56	0.57-0.88	>0.89

черного цвета в табл. 1), S_1 – площадь проекции повреждения/лунки оставленной индентором (зона серого цвета в табл. 1). С учетом этого были оцифрованы площади отслоения (S_O) и следа индентора (S_1) на регламентируемой визуальной шкале оценочных признаков повреждения методики [19] (табл. 1), и по соотношению (1) получены расчетные предельные значения K_{OP} . Тогда разброс значений K_O , соответствующих рангам шкалы HF , будет заключен в диапазонах $[K_O]$ ограниченных K_{OP} . В табл. 1 при установке $[K_O]$ также было принято, что индекс HF_1 соответствует ситуации $S_O < S_1$ ($K_O < 0$), HF_2 – ситуации $S_O \approx S_1$ ($K_O \approx 0$), а HF_3 – HF_6 ситуации – $S_O > S_1$ ($K_O > 0$).

Измерение твердости и модуля упругости проводилось на том же оборудовании, что и индентирование с царапанием, в соответствии с методиками, описанными в работах [25–27] и [28, 29]. Исследование царапанием проводилось в соответствии [30] (линейно нарастающее нагружение индентора и одновременное его смещение вдоль образца). Скорость нагружения составляла 19.9 Н/мм, путь царапания – 10 мм. Данный подход, в отличие от режима царапания при постоянной силе на индентор, позволяет имитировать несколько режимов нагружения и исследовать механизмы накопления повреждений в поверхностных и приповерхностных слоях в задаваемом диапазоне изменения нагрузки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Средняя твердость и приведенный модуль упругости материала основы (HSS-сталь) до нанесения покрытия составляли 735 ± 6 HV и $210 \pm \pm 22$ ГПа соответственно. В результате нанесения покрытия произошло изменение микроструктуры материала основы в подповерхностной зоне на глубине 4.5 ± 1.1 мкм. В ней установлен распад остаточного аустенита с формированием мартенситно-карбидной структуры без изменения размера и неоднородности зерен и карбидной фазы. Толщина покрытия составила 0.8 ± 0.4 мкм,

причем покрытие соответствовало системе Si–O–C–N, поскольку на РСМА-спектрах основы с покрытием обнаруживаются пики элементов Si (0.54 мас. % и 1.42 ат. %) и O (0.25 мас. % и 0.96 ат. %), отсутствующие на РСМА-спектре основы (рис. 1), а также наблюдается увеличение концентрации элемента C в среднем в 1.7 раза по весовому и в 2 раза по атомному проценту содержания. Результаты РСМА картирования химических элементов и анализ стехиометрических соотношений углерода, кислорода и кремния говорит в пользу того что их количества достаточно для образования соединений SiC и SiO₂. Однако учитывая диэлектрические свойства покрытия можно заключить, что поверхностный слой сформирован преимущественно оксидом кремния SiO₂. Тот факт, что он образовался в результате напыления, также подтверждается результатами рентгеноспектрального микроанализа по кислороду и кремнию вдоль зоны линейного сканирования, проходящей в плоскости шлифа перпендикулярно поверхности с покрытием (на рисунках не представлено). Известно, что мартенситно-карбидная структура и фаза SiO₂ обладает высокой твердостью, а сам процесс нанесения покрытия сопровождается заполнением микронеровностей поверхности, поэтому после нанесения ПТП ожидаемо уменьшение шероховатости и увеличение твердости.

Результаты оценки прочности поверхности индентированием в сопоставлении коэффициента отслоения (K_O) с индексом повреждения (HF) для всех типов инденторов и нагрузок приведены на рис. 2. При внедрении HV-индентора покрытие всегда скалывается за пределами контактной площади индентора и преимущественно по границе основа–покрытие, что отчетливо видно на рис. 3, на котором показано, что на материале основы в месте скола не остается следов химических элементов, принадлежащих покрытию.

Сколы от латеральных трещин привели к тому, что для индентора HV индексы повреждения HF_5 в диапазоне усилий 0.1–3 Н получились высокие (4–100 Н), соответствующие HF_6 . При внедрении

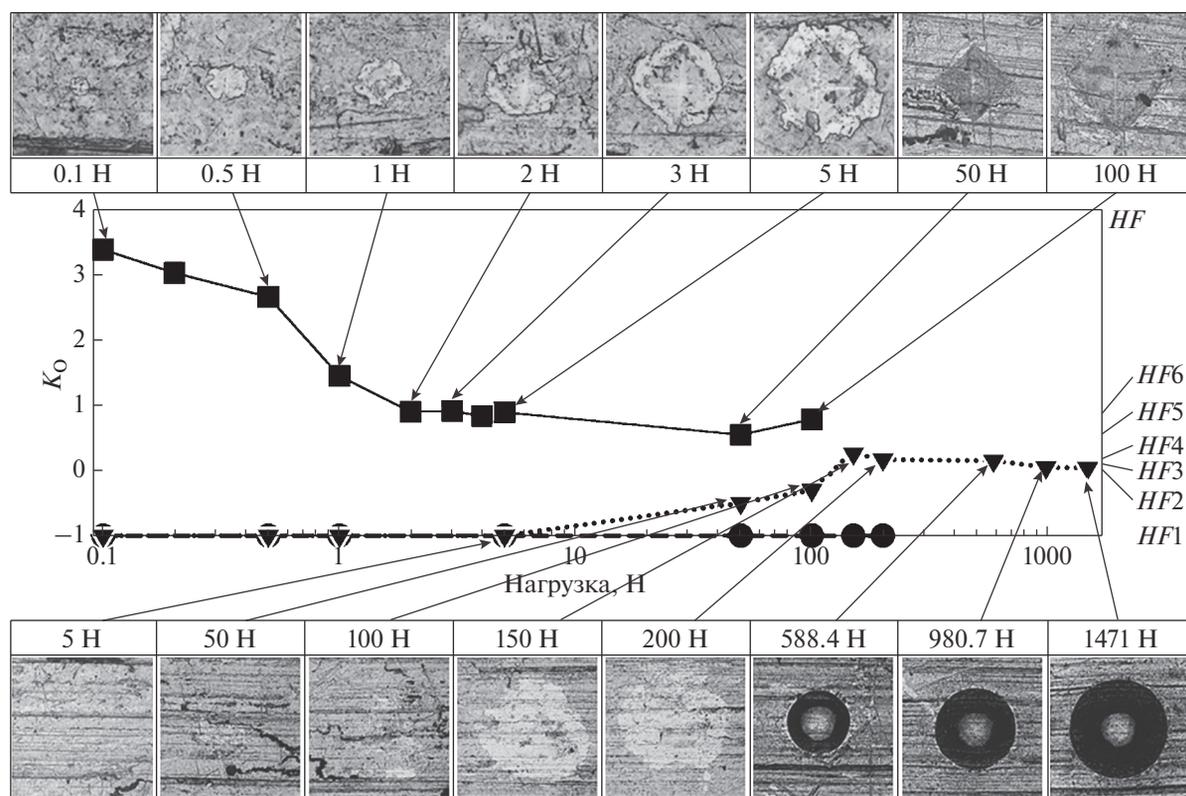


Рис. 2. Общий вид повреждений и результаты оценки адгезионной прочности покрытия инденторами: Виккерса (■), Роквелла С (▼), Роквелла В (●). Размер области, показанной в верхней части рисунка для индентора Виккерса, при нагрузках до 5 Н составляет 45×45 мкм, до 100 Н – 196×196 мкм, в нижней части для индентора Роквелла С при нагрузках до 200 Н – 258×258 мкм, до 1500 Н – 646×646 мкм.

индентора HRC с малыми нагрузками покрытие разрушается в пределах контактной площади путем образования радиальных трещин с частичным выкрашиванием по их сетке. При больших глубинах внедрения покрытие скалывается и по краям контактной площади. Поэтому для индентора HRC индексы повреждения меняются с HF1 (0.1–130 Н) до HF2 (200–1471 Н) с максимумом HF4 в диапазоне 130–200 Н. Последнее связано с изменением условий контактирования (переходом от сферической к конической части). При внедрении шарового индентора HRB сколов и видимых повреждений на покрытии не обнаружено даже при наличии остаточной деформации материала основы, поэтому индекс повреждения составляет HF1 во всем исследованном диапазоне нагружения. Таким образом, при внедрении индентора HV превалирует адгезионный механизм разрушения покрытия, а при внедрении HRC и HRB инденторов – когезионный.

Согласно [19] значения индексов до HF4 считаются приемлемыми для эксплуатации, а выше – нет. Следовательно, по адгезионной прочности покрытие не может быть признано работоспособным при контактировании с телами в условиях высоких контактных давлений (аналогичных

внедрению индентора HV-типа), а во всех остальных случаях (более приближенных к реальным условиям эксплуатации) адгезионную прочность можно признать достаточной для применения данного способа упрочнения. При этом, если площадь повреждения после внедрения индентора HV отнести к глубине повреждения, то получаем, что величина отношения при нагрузке индентирования ниже 0.2 Н и выше 2 Н выходит на постоянный уровень, т.е. незначительно изменяется с изменением нагрузки, что косвенно также отражает изменение параметра K_0 (рис. 2). Поэтому можно считать, что твердость, полученная на нагрузках ниже 0.2 Н, в большей мере отображает свойства покрытия, а твердость, полученная при нагрузках выше 2 Н, – комплексное свойство основы с покрытием. При нагрузке на индентор 0.1 Н среднее значение твердости покрытия составляет около 2576 HV (против 810 HV у основы). Комплексная твердость основного материала с покрытием (полученная при нагрузках выше 2 Н) в среднем увеличилась примерно в 1.27 раз (до 940 ± 98 HV), а приведенный модуль упругости в 2.45 раз (до 515 ± 66 ГПа). При этом максимальное упрочнение основы произошло на глубину до 6.7 ± 0.4 мкм, т.к. при измерении твердо-

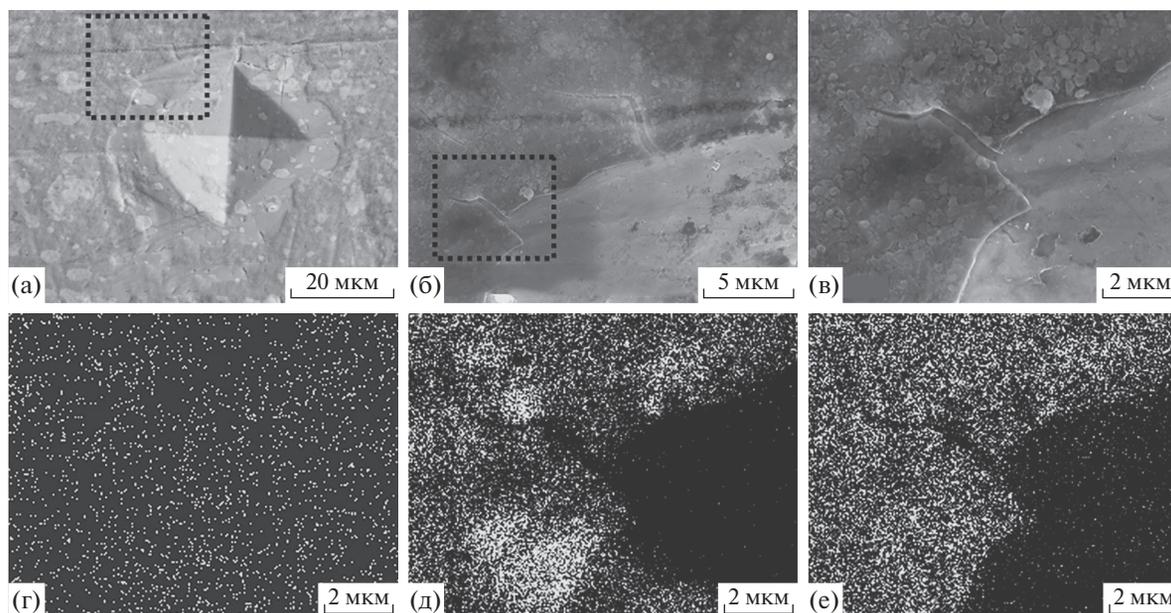


Рис. 3. Общий вид повреждения (а), увеличенные его фрагменты (б, в), карты распределения С (г), Si (д) и О (е) по площади сканирования при РСМА переходной зоны “покрытие/основа”, показанного на фрагменте (в).

сти с увеличением нагрузки именно, начиная с этой глубины внедрения индентора HV, значение твердости выходит на постоянный уровень. Полученный результат с вычетом толщины покрытия хорошо согласуется с толщиной выявленной мартенситно-карбидной зоны (рис. 1), твердость которой выше мартенситно-карбидно-аустенитной основы [5]. Из этого следует, что, несмотря на небольшую величину адгезионной прочности ПТП, оно увеличивает сопротивление внедрению в поверхность индентора любого типа по сравнению с исходной термообработкой материала образца изделия.

Результаты оценки сопротивления поверхности царапанию (рис. 4) показали, что при наличии покрытия начальный динамический коэффициент трения (f) в среднем меньше, чем без покрытия в 1.3, 1.5 и 1.1 раз соответственно для нестандартного конического индентора, инденторов HRC и HRV. Это объясняется изменением шероховатости поверхности, которая после нанесения ПТП уменьшилась в среднем в 1.16 раз. Максимальная глубина проникновения (повреждения) индентором (h) основы с покрытием и без него за испытание до максимальной нагрузки в 200 Н также уменьшилась в среднем в 1.23, 1.05 и 1.18 раз, соответственно, что связано с показанным выше эффектом упрочнения поверхностного слоя после нанесения ПТП. По этой же причине остаточная деформация на основе с покрытием наблюдается при нагрузках на индентор в среднем в 1.2, 1.5 и 1.3 раза соответственно выше, чем при царапании основы без покрытия. При

этом микроскопия царапин покрытия показала наличие двух основных критических точек: первая – точка начала разрушения покрытия, вторая – точка начала задира поверхности основного материала резанием (на рис. 4 обозначены \oplus и \circ). При пересчете данных с пути трения (длины царапины) на нагрузку критические точки соответствуют 95 ± 5 Н и 119 ± 8 Н для нестандартного конического индентора, 96 ± 4 Н и 135 ± 12 Н для индентора HRC, 156 ± 10 Н для индентора HRV (вторая точка для индентора HRV лежит выше 200 Н). Отсюда следует, что путь трения до критических точек различный для разных инденторов, что связано с отличающимся радиусом контактной области инденторов (величиной контактного давления). При этом наличие двух критических точек характерно для хрупкого механизма разрушения покрытия, где пластическое деформирование поверхности основного материала (задр) происходит после растрескивания и скалывания покрытия (что и наблюдается в нашем случае), и свидетельствует о невысоком сопротивлении покрытия зарождению и росту трещин. При этом следует выделить, что вторая критическая точка возникает на глубинах внедрения в поверхность с ПТП нестандартного конического индентора около 7.0 мкм и индентора HRC 5.3 мкм. Такая глубина внедрения соответствующих инденторов в поверхность без ПТП приходится в среднем на нагрузку 116.5 Н и 54 Н. Таким образом, получаем, что ПТП повышает стойкость по нагрузке внедрения в 1.02 и в 2.5 раза соответственно. Следовательно, применение ПТП обеспечивает не-

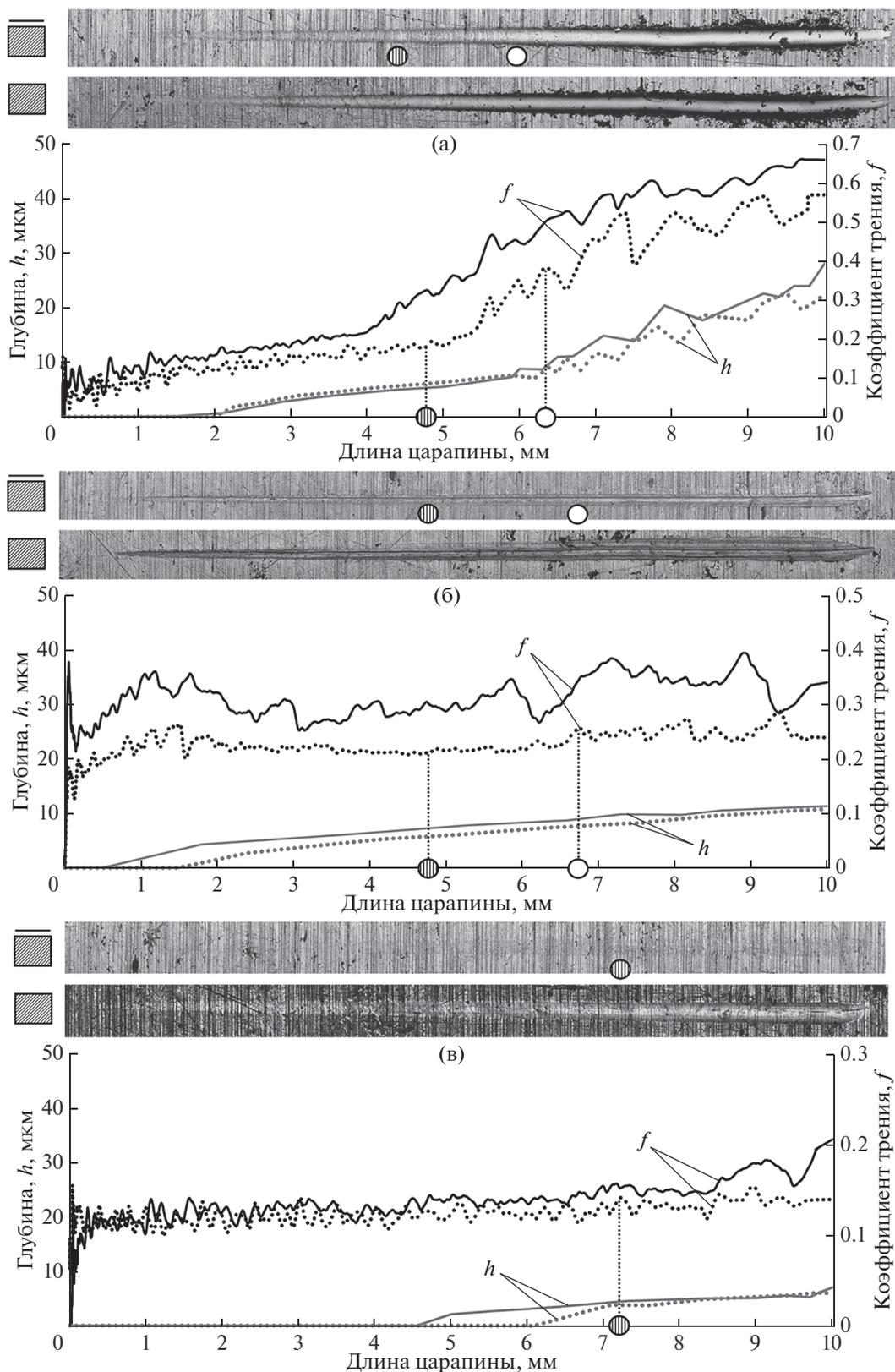


Рис. 4. Результаты испытания покрытия (пунктирная линия) и основы (сплошная линия) методом царапания нестандартным коническим индентором R100 (а), индентором HRC (б) и HRV (в). Размер области, показанной на фотографиях (сверху с покрытием, ниже – без), составляет 0.6×10.5 мм.

существенное повышение стойкости поверхности к повреждению “острыми” контактирующими телами, но с увеличением радиуса контртела (снижения контактного давления) стойкость поверхности увеличивается существенно (более чем в 2.5 раза).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительный анализ HSS-стали типа P6M5 с покрытием и без него показал, что нанесение плазменного покрытия системы Si–O–C–N толщиной около 1 мкм позволяет дополнительно к стандартной термообработке повысить ее стойкость к механическому повреждению. При этом само по себе покрытие является достаточно хрупким, поэтому при условии высоких контактных давлений положительный эффект в основном обеспечивается упрочненным при нанесении ПТП подповерхностным слоем материала основы, т.к. покрытие скалывается и выкрашивается в начальный момент контактирования. При средних и низких контактных давлениях положительный эффект комплексный и достигается как за счет прочности покрытия, так и за счет упрочнения поверхностного и подповерхностного слоя основы и снижения шероховатости поверхности. За счет ПТП на образце из HSS-стали поверхностная твердость увеличена в 3.18 раз (до 2576 HV), комплексная твердость поверхности с подповерхностным слоем увеличена в 1.27 раз (до 973 HV), шероховатость поверхности уменьшена в 1.16 раз. Стойкость поверхности с покрытием к повреждению царапанием индентором типа HV почти не изменяется, по сравнению с исходным состоянием материала, а к инденторам типа HRC и HRB увеличивается; более чем в 2.5 раза. При этом адгезионная прочность покрытия соответствует требованиям VDI 3198:1992-08 [19], т.к. повреждения при внедрении индентора HRC не превышают допустимых норм. Упрочнение покрытием системы Si–O–C–N целесообразно проводить для изделий, работающих при нормальных условиях контактных давлений (не экстремальных).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации проект № 11.8236.2017/9.10.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соснин Н.А., Ермаков С.А., Тополянский П.А.* Плазменные технологии. Руководство для инженеров. СПб: Изд-во политехн. ун-та, 2013. 406 с.
2. *Щеченко О.И.* Управление структурой, составом и свойствами покрытий при плазменной наплавке. Нижний Тагил: НТИ (ф) УГТУ-УПИ, 2006. 290 с.

3. *Кривобоков В.П., Сочугов Н.С., Соловьев А.А.* Плазменные покрытия (свойства и применение). Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 136 с.
4. *Калита В.И., Комлев Д.И.* Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой. М.: Лидер М, 2008. 388 с.
5. *Геллер Ю.А.* Инструментальные стали. М.: Металлургия, 1975. 584 с.
6. *Гуляев А.П.* Металловедение. М.: Металлургия, 1986. 544 с.
7. *Громаковский Д.Г., Кудряков Л.В., Серебряков Н.Н.* Исследование и расчет изнашивания деталей узлов трения машин. М.: Машиностроение, 2012. 219 с.
8. *Морозов Е.М., Зернин М.В.* Контактные задачи механики разрушения. М.: Книжный дом Либроком, 2010. 544 с.
9. *Головин Ю.В.* Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. 312 с.
10. *Voronin N.A.* // J. Frict. Wear. 2010. V. 31. № 4. P. 241.
11. *Панин С.В., Алхимов А.П., Клименов В.А. и др.* // Физическая мезомеханика. 2000. Т. 3. № 4. С. 97
12. Adhesion Measurement of Films and Coatings. V. 2 / Ed. Mittal K.L. VSP BV, 2001. 351 p.
13. *Antonyuk V.S., Soroka E.B., Kalinichenko V.I.* // J. Superhard Mater. 2008. V. 30. № 2. P. 133.
14. *Бульчев С.И., Алехин В.П.* Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора. М.: Машиностроение, 1990. 224 с.
15. ГОСТ 5639-82. Сталь и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна.
16. ГОСТ 8233-56. Сталь. Эталоны микроструктуры.
17. ГОСТ 19265-73. Прутки и полосы из быстрорежущей стали. Технические условия.
18. *Тополянский Г.Л., Соснин Н.А.* // Сварочное производство. 1989. № 5. С. 30.
19. VDI 3198:1992-08. Coating (CVD, PVD) of Cold Forging Tools.
20. *Растегаев И.А., Афанасьев М.А.* // Известия Самарского научного центра РАН. 2015. Т. 17. Специальный выпуск № 1. С. 187.
21. *Даньков А.В., Береговский В.В., Арутюнова И.Ф., Комаров Н.В.* // Известия ВУЗ. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2015. № 1. С. 62.
22. *Табачков В.П.* Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента. М.: Машиностроение, 2008. 311 с.
23. *Vidakis N., Antoniadis A., Bilalis N.* // J. Mater. Process. Tech. 2003. 143–144. P. 481.
24. *Bhaskar S. V., Kudal H.N.* // Arch. Mech. Tech. Mater. 2017. V. 37. P. 50.
25. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников.
26. ISO 6507-1: 2005. Metallic materials. Vickers hardness test. Part 1. Test method.
27. ISO 6508-1: 2016. Metallic materials. Rockwell hardness test. Part 1. Test method.
28. ISO 14577-1:2002 Metallic materials. Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 1. Test method.

29. ISO 14577-4:2007 Metallic materials. Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 4. Test method for metallic and non-metallic coatings.
30. ASTM D 7027-05. Standard Test Method for Evaluation of Scratch Resistance of Polymeric Coatings and Plastics Using an Instrumented Scratch Machine.

Investigation of the Effect of the Plasma Thin-Film Coating System Si–O–C–N on the Surface Hardening of High-Speed Steel

V. A. Korotkov¹, I. A. Rastegaev^{2, *}, D. L. Merson², M. A. Afanasyev²

¹*Nizhny Tagil Institute of Technology (branch) of Ural Federal University, Nizhny Tagil, 622031 Russia*

²*Togliatti state University, Togliatti, 445020, Russia*

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

Present results of the study of changes in the strength properties of the surface of a tool product from high-speed steel (HSS) of type R6M5 after its hardening by applying a micron plasma coating system Si–O–C–N. The study was conducted by comparing the properties of the surface, evaluated by the same methods before and after coating. In this case, the sample went through a complete cycle of mechanical and heat treatment provided for the product before coating. The results of the evaluation of the adhesive strength of the coating using the proposed method of recalculation are given, the correspondence between the index of the destruction of the coating of the VDI 3198: 1992-08 technique and the delamination coefficient is obtained. The study itself was carried out by indenting and scratching the surface with HV, HRC and HRB-type indenters in the load variation range of 0.1–200 N, which made it possible to simulate different levels of contact pressure in the surface layer of the substrate and at the base – coating interface. It is shown that the application of the thin-film coating of the Si–O–C–N system by the plasma method allows, in addition to the standard heat treatment, HSS steel to increase the surface resistance to penetration and scratching them with more solid bodies. The causes of the obtained positive effect are analyzed and the limits of the expediency of applying plasma hardening depending on the contact task are described. The results obtained allow us to consider the method of additional plasma hardening of HSS-steel, as promising for implementation.

Keywords: HSS-steel, plasma, coating, adhesion, hardness, strength, surface.

УДК 533.924+621.039.634;539.534.9:539.211:620.186

ВОЗДЕЙСТВИЕ ПОТОКА КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ НА ПОЛИИМИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

© 2020 г. О. А. Серенко^а, У. С. Андропова^а, Д. А. Сапожников^а, М. И. Бузин^а,
Н. А. Тебенева^б, В. Н. Черник^с, *, Л. С. Новиков^с, Е. Н. Воронина^с, А. В. Кононенко^с

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, 119334 Россия

^бИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, 117393 Россия

^сНИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова, Москва, 119992 Россия

*e-mail: vlachernik@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.06.2019 г.

После доработки 17.07.2019 г.

Принята к публикации 21.07.2019 г.

Исследованы свойства нанокompозитов на основе термостойкого органорастворимого сополиимида. Нанокompозиты получали по золь–гель технологии, формирование наночастиц происходило *in situ* в объеме полимерной матрицы. Металлоалкоксисилоксаны, а именно тетраakis-(метилдиэтоксисилокси)гафний и пентаakis-(метилдиэтоксисилокси)ниобий, использовали в качестве предшественников фазы наполнителя. Показано, что наполнение *in situ* сополиимида способствует повышению на порядок стойкости материала к воздействию потока атомарного кислорода, уменьшению деградации поверхности при облучении в сравнении с ненаполненной матрицей.

Ключевые слова: сополиимиды, металлоалкоксисилоксаны, нанокompозиты, атомарный кислород, облучение полимеров, эрозия нанокompозитов, морфология поверхности.

DOI: 10.31857/S1028096020030164

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы широко используются в конструкциях современных космических аппаратов в виде пленок терморегулирующих покрытий и слоев экранно-вакуумной теплоизоляции, в виде волокон в нитях и тканях чехлов и экранов, входят в состав композиционных материалов, красок и клеев.

Эксплуатация полимеров на околоземных орбитах показала низкую стойкость к ионосферным условиям, в особенности к атомарному кислороду и ультрафиолетовому излучению [1]. При воздействии атомарного кислорода происходит эрозия поверхности и унос массы материалов, что приводит к деградации их свойств. В условиях полета коэффициент эрозии в набегающем потоке атомарного кислорода большинства полимеров имеет величину порядка 10^{-24} г/атом О [1, 2]. Из-за низкой стойкости эти материалы оказались мало пригодными для применения в качестве покрытий наружных поверхностей космических аппаратов без специальной защиты при длительных полетах, когда флуенсы атомарного кислорода будут достигать 10^{22} – 10^{24} атом О/см².

Полиимиды как высокотермостойкие полимеры являются перспективными материалами для использования их в качестве защитных покрытий конструкций космических аппаратов. Исследо-

вания по защите полиимидов от атомарного кислорода проводится по нескольким направлениям: нанесение стойких тонкопленочных неорганических покрытий [1]; модификация верхнего слоя полимера путем ионной имплантации ионов кремния, алюминия, которые под воздействием атомов О переходят в оксиды, что способствует защите более глубоких слоев полимера [3]; синтез органо-неорганических полимеров [4] или введение наполнителей [5], которые под воздействием атомарного кислорода формируют защитный слой.

Наполнение полиимида неорганическими частицами не требует разработки новых синтетических схем и выглядит коммерчески более привлекательным для получения эрозионностойких полимеров и их внедрения в промышленное производство. Например, были получены композиты на основе полиимида и неорганических частиц, которые характеризуются большей стойкостью к воздействию атомов О, чем ненаполненный полимер: ПИ – 10 мас. % ZrO₂ (массовый коэффициент эрозии R_m равен 0.52×10^{-24} г/атом О при флуенсе 6.4×10^{20} атом О/см²) [5], ПИ – 20 мас. % SiO₂ ($R_m = 0.57 \times 10^{-25}$ г/атом О при флуенсе 4.3×10^{20} атом О/см²) [6], ПИ – 0 мас. % сверхразветвленный полиэтоксисилоксан ($R_m = 1.94 \times$

Таблица 1. Составы наполненных пленок на основе со-ПИ и их массовые коэффициенты эрозии (R_m) при флуенсе атомарного кислорода 5.7×10^{20} атом О/см²

Тип прекурсора	Содержание прекурсора, мас. %	Расчетное содержание дисперсной фазы, мас. %	Толщина пленки, мкм	$R_m \times 10^{-24}$, г/атом О
Исходный полимер	—	—	110	5.09
Hf-силоксан	3	1.7	110	0.90
	14	7.8	110	0.59
Nb-силоксан	3	1.8	110	0.77
	14	7.9	120	0.35

$\times 10^{-24}$ г/атом О при флуенсе 2.68×10^{20} атом О/см²) [7].

Одним из распространенных инструментов создания, наполненных полиимидных материалов и покрытий, является золь–гель метод, в частности, *in situ* наполнение полимера [8, 9]. Из-за плохой растворимости ароматических ПИ, которые используются для получения покрытий космических аппаратов, их наполнение неорганическими частицами осуществляют в две стадии [8]. Сначала получают смесь полиамидокислота/наполнитель, а затем проводят имидизацию полиамидокислоты при повышенных температурах. Применение органорастворимого полиимида значительно упрощает процедуру получения композитов на их основе [10]. В качестве прекурсоров неорганической составляющей полимера используются различные кремнийорганические соединения [11, 12]. Их гидролиз и конденсация требуют наличия влажной среды и катализаторов для повышения скорости данных реакций. Дальнейшая поликонденсация интермедиатов приводит к формированию неорганических блоков материала.

Металлоалкоксисилоксаны общей структурной формулы $M[O-Si(R')(OR'')_2]_n$, где R' и R'' – углеводородные заместители, являются новым классом прекурсоров фазы наполнителя полимерных композитов [13]. Ранее было показано, что применение металлоалкоксисилоксанов позволяет исключить введение воды и катализатора в реакционную среду для прохождения гидролиза и поликонденсации прекурсоров при *in situ* наполнении полимера [14].

Цель работы – определить возможность и эффективность использования металлоалкоксисилоксанов для получения наполненного полиимида, стойкого к воздействию атомарного кислорода.

ИССЛЕДУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Использовали сополиимид (со-ПИ) на основе анилинфлуорена и 3,3',4,4'-дифенилоксид тетракарбоновой кислоты, синтез которого проводили по известной методике [15]. Структурная формула полимера приведена на рис. 1а. В качестве прекурсоров дисперсной фазы композитов применяли металлоалкоксисилоксаны, которые различались

природой центрального атома, а именно, тетракис-(метилдиэтоксисилокси)гафний (Hf-силоксан) и пентакис-(метилдиэтоксисилокси)ниобий (Nb-силоксан). Синтез проводили по методике работы [13]. Структурные формулы соединений приведены на рис. 1б, 1в.

Получение наполненных пленок

К раствору 0.10 г со-ПИ в 4 мл хлороформа добавляли раствор прекурсора в хлороформе при перемешивании в токе аргона. Концентрация прекурсора составляла 3 и 14 мас. %. Полученный раствор выливали в тефлоновую форму и сушили при комнатной температуре в течение трех суток. Далее полимерную пленку термообработывали в сушильном шкафу при постепенном повышении температуры от 50 до 200°C в течение шести часов. Составы исследованных композиций приведены в табл. 1. Расчет содержания дисперсной фазы проведен в предположении 100%-конверсии этокси-групп. При анализе свойств наполненных пленок образцом сравнения служила пленка полимера, полученная в идентичных условиях.

Термогравиметрический анализ проводили с помощью дериватографа Derivatograph-C instrument (MOM, Венгрия) при скорости нагрева 10 град/мин на воздухе.

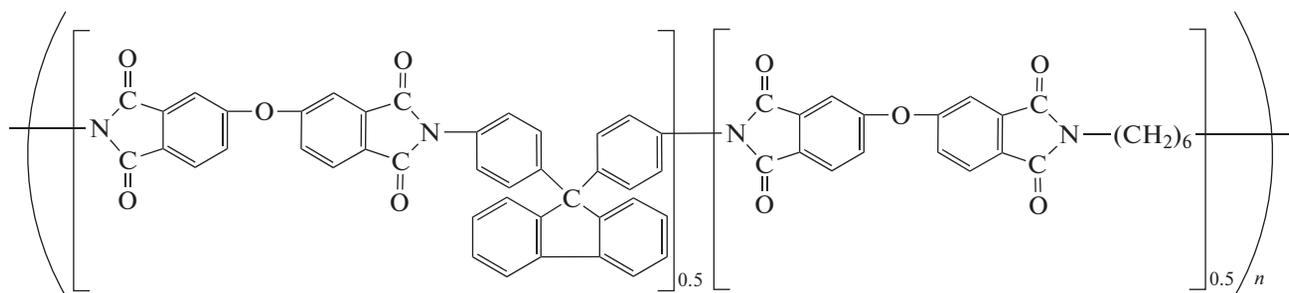
Морфологию поверхности исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). При этом использовался сканирующий электронный микроскоп JSM-7001F (JEOL, Japan) без предварительного напыления на поверхность электропроводящего покрытия.

Методика облучения атомарным кислородом

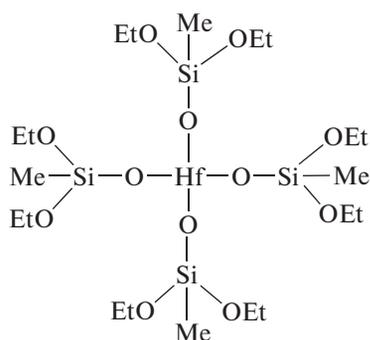
Использовали образцы пленок размером 20×20 мм. Предварительно проводили дегазацию образцов, выдерживая их в течение 24 часов при температуре 20°C в вакууме 10^{-4} Па.

Образцы облучались пучком кислородной плазмы, формируемым в плазменном ускорителе установки, имитирующей условия на низкой околоземной орбите. Для получения одинаковой экспозиции образцы крепились по окружности на вращающемся диске, размещенном нормально к потоку плазмы.

(a)



(б)



(в)

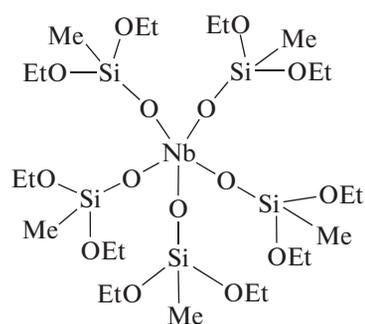


Рис. 1. Структурные формулы со-ПИ (а) и прекурсоров Hf-силоксана (б), Nb-силоксана (в).

Описание установки приведено в работах [2, 16]. Установка состоит из вакуумной камеры, в которой размещен плазменный ускоритель. Камера оснащена держателем образцов и аппаратурой диагностики пучка. С помощью вакуумной откачки криогенными насосами с быстротой действия $5 \text{ м}^3/\text{с}$ в камере поддерживается давление $(0.5\text{--}2) \times 10^{-2} \text{ Па}$ при расходе плазмообразующего газа – кислорода $0.5 \text{ л} \cdot \text{Па}/\text{с}$. Энергетическое распределение ионной компоненты измеряется трехсеточным анализатором тормозящего поля. Дифференциальный спектр ионного тока на анализатор при потенциале плазмы у поверхности анализатора, равном 20 показывает, что энергия 80% ионов в потоке заключена в диапазоне 8–28 эВ. При этом эффективная плотность потока атомарного кислорода по полиимидному эквиваленту составляет $(3\text{--}4) \times 10^{16} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-2}/\text{с}$.

Компонентами пучка являются атомы, молекулы и ионы кислорода с преобладанием атомарных ионов [16]. Плотность потока мощности, поглощаемой образцом, составляла $15 \text{ мВт}/\text{см}^2$, что примерно соответствует нагреву образца солнечным излучением в космосе. Образцы охлаждались под воздействием радиации, так же, как и в условиях орбитального полета.

В эксперименте для определения интенсивности воздействия использовался метод эффектив-

ного флуенса [17]. По этому методу реальный флуенс частиц приводится к некоторому флуенсу атомов O, вызывающему эквивалентные потери массы образца при энергии равной 5 эВ. Эффективный флуенс определяется по потерям массы образца-свидетеля из эталонного материала – полиимид (Karton H, DuPont) с известным коэффициентом эрозии, равным $4.3 \times 10^{-24} \text{ г}/\text{см}^2$ при 5 эВ.

Измерение массы образцов производилось вне вакуумной камеры на аналитических микровесах HR-202i с ценой деления 10 мкг до и после каждого цикла облучения потоком плазмы. По изменениям массы образцов с учетом экспонированной площади вычислялись удельные потери массы.

Количественная оценка степени разрушения полимера производилась по величине коэффициента эрозии (R_m), вычисляемому по отношению удельных потерь массы материала к эффективному флуенсу атомарного кислорода, который (в свою очередь) определяется по удельным потерям массы образца-свидетеля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены термограммы (ТГ) анализируемых образцов. Вне зависимости от типа, используемого прекурсора вид ТГ-кривых наполненных систем одинаков. Температура начала интенсивного термоокислительного разложения

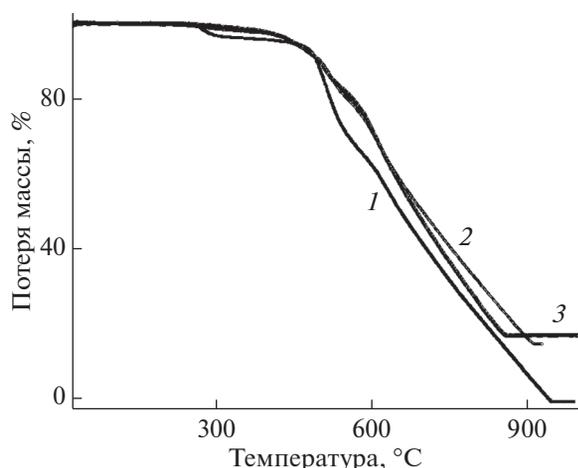


Рис. 2. Термогравиметры исходного со-ПИ (1) и композитов на его основе, полученных с использованием Hf-силосана (2) и Nb-силосана (3). Концентрация прекурсоров 14 мас. %.

полимера (T_d) существенно не изменяется в присутствии наполнителей. Как видно из рис. 2, разница между T_d исходного и наполненного со-ПИ не превышает 50 град, следовательно, *in situ* наполнение со-ПИ не ухудшает стойкость этого полимера к термоокислительной деструкции.

На рис. 3 приведены зависимости изменения удельной потери массы образцов ($\Delta m/S$) от флуенса атомарного кислорода (F) для исходного со-ПИ и композитов на его основе. Для со-ПИ полученные результаты описываются линейной зависимостью. Следовательно, скорость потери массы образца полимера не изменяется по мере повышения флуенса атомарного кислорода. *In situ* наполнение со-ПИ приводит к резкому уменьшению потери массы образцов. Для наблюдаемого эффекта достаточно 3 мас. % прекурсора (или 1.7 мас. % наполнителя). Увеличение содержания наполнителя приводит к дальнейшему понижению потерь массы наполненных пленок при воз-

действии атомарного кислорода (рис. 3). В отличие от ненаполненного полимера, значения потерь массы композитов в зависимости от флуенса атомарного кислорода изменяются монотонно, причем скорость их изменения уменьшается с ростом концентрации наполнителя. В табл. 1 приведены значения массового коэффициента R_m эрозии анализируемых образцов при флуенсе атомарного кислорода, равном 5.7×10^{20} атом O/cm².

Анализ полученных результатов показывает, что введение кремнийсодержащих наночастиц в полимер приводит к снижению коэффициента эрозии более чем на порядок по сравнению с чистым со-ПИ. Значения R_m тем меньше, чем больше концентрация наполнителя. Следовательно, устойчивость полимерного композита к воздействию атомов кислорода зависит от количества формирующихся в его объеме частиц.

На рис. 4 приведены РЭМ-изображения образцов до и после облучения атомарным кислородом. Видно, что *in situ* наполнение способствует формированию однородных пленок, которые менее подвержены деградации, чем ненаполненный со-ПИ. Поверхность композитных пленок после облучения атомарным кислородом менее “изъедена”, причем степень ее эрозии тем меньше, чем больше содержания кремнийсодержащих групп в прекурсор.

Вероятно, в результате взаимодействия наполненных пленок с атомарного кислорода на их поверхности образуется защитный слой, который замедляет или предотвращает дальнейшее проникновение атомарного кислорода в объем пленки. Образование защитного слоя как на поверхности, так и в объеме полимерной матрицы, содержащего фрагменты O-Si-O, препятствует окислению внутренних слоев со-ПИ. При деструкции верхнего органического слоя происходит его обогащение пассивными к атомарному кислороду фрагментами O-Si-O, содержащимися в структуре наполнителя.

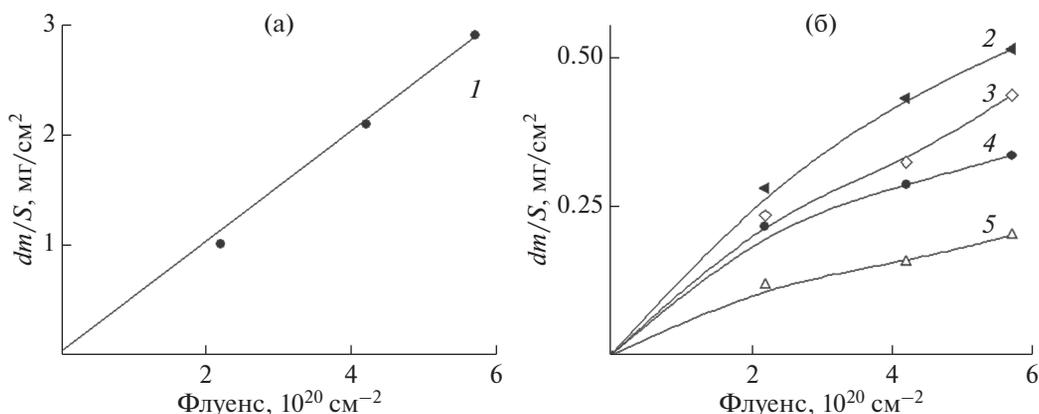


Рис. 3. Зависимости потери массы от флуенса атомарного кислорода со-ПИ (1) и нанокompозитов на его основе, полученных при использовании 3 мас. % Hf-силосана (2), 3 мас. % Nb-силосана (3), 14 мас. % Hf-силосана (4), 14 мас. % Nb-силосана (5).

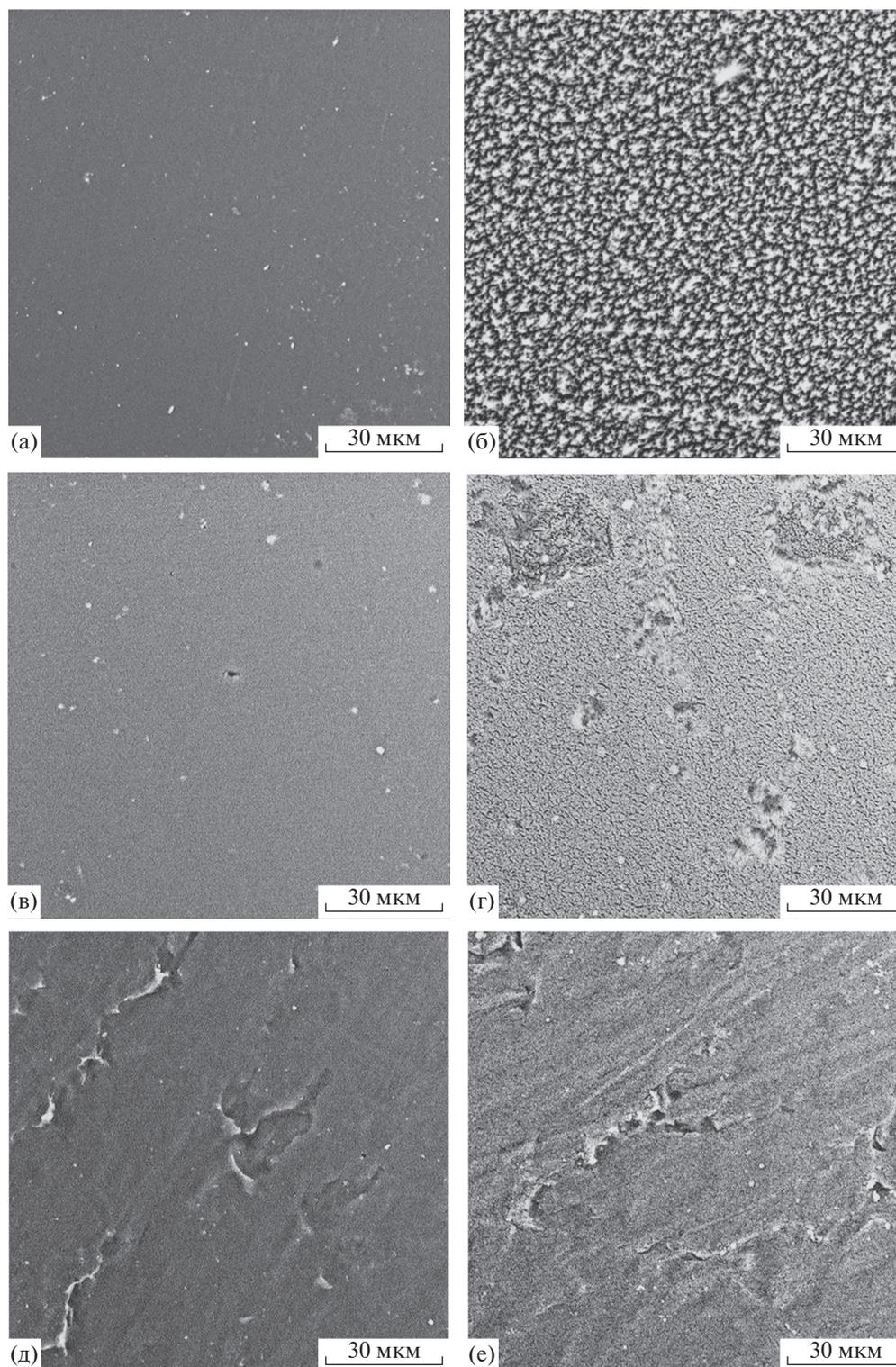


Рис. 4. Морфология поверхности необлученных (а, в, д) и облученных при флуенсе атомарного кислорода, равном 5.7×10^{20} атом O/cm^2 , образцов (б, г, е): со-ПИ (а, б), со-ПИ – 14 мас. % Hf-силоксана (в, г), со-ПИ – 14 мас. % Nb-силоксана (д, е).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые были получены композиционные материалы на основе органорастовримого сополимида и металлоалкоксисилоксанов, различающихся природой центрального атома. Показано, что полиимидные композиты обладают более высокой устойчивостью к атомарному кислороду, чем исходный полимер. При *in situ* наполнении сополимида массовый коэффициент эрозии композитов уменьшается более чем на порядок. Установлено, что на величину коэффициента эрозии оказывает влияние валентность центрального атома металлоалкоксисилоксана, предопределяющего количество кремнийсодержащих групп в формирующемся наполнителе. Чем выше валентность металла в прекурсор, тем выше эрозионная стойкость композита. Применение металлоалкоксисилоксанов в качестве прекурсора дисперсной фазы полимера позволяет получить наполненные системы, стойкие к воздействию атомарному кислороду.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00514) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reddy M.R., Srinivasamurthy N., Agrawal B.L. // Surf. Coat. Technol. 1993. V. 58. № 1. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(93\)90169-O](https://doi.org/10.1016/0257-8972(93)90169-O)
2. Панасюк М.И. Модель космоса: научно-информационное издание Т. 2. М.: КДУ, 2007. 1144 с.
3. Iskanderova Z., Kleiman J., Issouпов V. et al. // Protection of Materials and Structures from Space Environment, Astrophysics and Space Science Proceedings / Ed. Kleiman J., Tagawa M., Kimoto Y., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. V. 32. № XVIII. P. 115.

4. Qian M., Murray V.J., Wei W. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 49. P. 33982. <https://doi.org/10.1021/acsmi.6b10612>
5. Xiao F., Wang K., Zhan M. // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 256. № 24. P. 7384. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.05.077>
6. Duo S., Li M., Zhu M., Zhou Y. et al. // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. P. 6671. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.09.028>
7. Вернигоров К.Б., Алентьев А.Ю., Мешков И.Б., Музафаров А.М. и др. // Перспективные материалы. 2011. № 4. С. 10.
8. Ragosta G., Musto P. // eXPRESS Polymer Letters. 2009. V. 3. № 413. P. 428. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.51>
9. Bounor-Legare V., Angelloz C., Blanc P. et al. // Polymer. 2004. V. 45. P. 1485. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.12.027>
10. Wang L., Tian Y., Ding H. et al. // Eur. Polym. J. 2006. V. 42. P. 2921. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.08.004>
11. Pandey S., Mishra S.B. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2011. V. 59. P. 73. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2465-0>
12. Potogailo A.D. // Colloid. J. 2005. V. 67. № 6. P. 658. <https://doi.org/10.1007/s10595-005-0148-7>
13. Tebeneva N.A., Meshkov I.B., Tarasnikov A.N. et al. // J. Organomet. Chem. 2018. V. 868. P. 112. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.04.011>
14. Tebeneva N.A., Tarasnikov A.N., Buzin M.I. et al. // Russian Chemical Bulletin. 2016. V. 65. № 4. P. 1097. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1418-8>
15. Виноградова С.В., Васнев В.А., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 3. С. 266.
16. Chernik V.N. // Proceedings of the 7th International Symposium on Materials in the Space Environment. Toulouse, 1997. P. 237.
17. ASTM E. 2089-00 Standard Practices for Ground Laboratory Atomic Oxygen Interaction Evaluation of Materials for Space Applications // Annual Book of ASTM Standards, 2000.

Influence of Oxygen Plasma Flow on Polyimide Nanocomposites

O. A. Serenko¹, U. S. Andropova¹, D. A. Sapozhnikov¹, M. I. Buzin¹, N. A. Tebeneva², V. N. Chernik^{3,*}, L. S. Novikov³, E. N. Voronina³, A. V. Kononenko³

¹Institute of Organoelement Compounds Russian Academy of Science, Moscow, 119991 Russia

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

³Skobel'syn Institute of Nuclear Physics Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119234 Russia

*e-mail: vlachernik@yandex.ru

The properties of nanocomposites based on heat-resistant organosoluble copolyimide are studied. Nanocomposites were obtained by sol-gel technology, nanoparticle formation occurred *in situ* in the polymer matrix bulk. Metalloalkoxysiloxanes, namely tetrakis-(methyldiethoxysiloxy)hafnium and pentakis-(methyldiethoxysiloxy)niobium, were used as precursors of the filler phase. It is shown that *in situ* filling of copolyimide contributes to an increase in the order of material resistance to the effects of atomic oxygen flow, reducing surface degradation during irradiation in comparison with the unfilled matrix.

Keywords: copolyimides, metalloalkoxysiloxanes, nanocomposites, atomic oxygen, irradiation of polymers, erosion of nanocomposites, surface morphology.

УДК 537.533.35:53.072

УГЛОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПУЧКА ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ ПРИ МНОГОКРАТНОМ РАССЕЯНИИ В ВЕЩЕСТВЕ

© 2020 г. Н. Н. Михеев*

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова
ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 248640 Россия*

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

Поступила в редакцию 26.06.2019 г.

После доработки 17.07.2019 г.

Принята к публикации 17.07.2019 г.

На основе полученного ранее решения транспортного уравнения впервые проведено аналитическое описание спектральных распределений по углу для заряженных частиц моноэнергетического пучка после многократного рассеяния в веществе. Получена новая универсальная функция двумерного распределения по углу для заряженных частиц при нормальном падении пучка на поверхность образца, а также новые формулы для расчета наиболее вероятного угла отклонения для частиц, прошедших пленку вещества заданной толщины. Учтено влияние поверхности мишени на регистрируемые спектры выходящих из пленки частиц. Приведены результаты всесторонней проверки полученных соотношений на основе сопоставления модельных расчетов угловых распределений с экспериментальными спектрами электронов и протонов, взятыми из научных публикаций.

Ключевые слова: многократное рассеяние, протоны, электроны, решение транспортного уравнения, транспортное сечение и транспортная длина пучка частиц в веществе.

DOI: 10.31857/S1028096020030127

ВВЕДЕНИЕ

Для современных нано-технологий и большого числа количественных методов локальных исследований, которые используют электронные и ионные пучки, распределение заряженных частиц, прошедших пленку вещества, по углу является одной из важнейших характеристик, определяющих возможности проведения контролируемого технологического воздействия на материал и возможности изучения свойств материала с высоким пространственным разрешением. Задача по расчету таких спектральных распределений решалась и решается либо на основе выбора подходящей аппроксимирующей функции [1], либо с применением различных моделей кратного и многократного рассеяния [2–5], а также с использованием метода Монте-Карло [6]. Все эти подходы, в целом, как показано в работе [6], приводят к весьма близким друг другу результатам, рассчитываемым угловым распределением. В то же время истинные распределения угловых отклонений при многократном рассеянии заряженных частиц во всей области регистрации углов несколько отличаются от рассчитываемых. При угловых отклонениях, превышающих величину полной ширины углового распределения на половине максимума, истинное распределение идет выше рассчитываемых. Это отмечалось еще

Р. Штернхеймером [7], и сохраняется поныне. Другой недостаток связан с отсутствием единого системного подхода при нахождении и расчете базового параметра угловых распределений – угла наиболее вероятного отклонения θ_p частиц, прошедших пленку: формул много, но точность их не велика, и они не обеспечивают нужного соответствия результатам, получаемым непосредственно из измерений θ_p по экспериментальным спектрам.

В данной работе представлены результаты использования статистической модели многократного рассеяния работ [8–12] для описания двумерного распределения заряженных частиц моноэнергетического пучка по углу их отклонения θ от начального направления после прохождения пленки вещества заданной толщины и при нормальном падении на поверхность образца. Получена новая универсальная функция $F(\theta, \theta_p)$ для углового распределения прошедших частиц, а также новые формулы для расчета наиболее вероятного угла отклонения θ_p легких частиц (электронов) и тяжелых (протонов). Приводятся результаты всесторонней проверки полученных соотношений на основе сопоставления проведенных модельных расчетов угловых распределений с экспериментальными спектрами угловых откло-

нений электронов и протонов, взятых из научных публикаций.

ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ $F(\theta, \theta_p)$ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

В работе [10] при решении одномерного транспортно уравнения впервые была учтена зависимость дифференциального сечения неупругого рассеяния частиц от числа испытанных ими неупругих взаимодействий. Также было получено решение транспортного уравнения $F(\Delta E, \Delta E_p)$, в котором более полно учтена статистика дискретного процесса многократного рассеяния для пучка частиц. Соответствующее распределение электронов пучка с начальной энергией E_0 по потерь энергии: $\Delta E = E_0 - E$ и при наиболее вероятной потере энергии $\Delta E_p = E_0 - E_p$ имеет вид:

$$F(\Delta E_p, u) = A \exp \left\{ -\frac{b \Delta E_p}{0.125 E_0} \exp \left[-\int_{u_{\min}}^u \frac{dk}{0.5 \ln k + 1 - k} \right] \right\}, \quad (1)$$

где $u = \Delta E / \Delta E_p$, $u_{\min} = \Delta E_{\min} / \Delta E_p$, ΔE_{\min} – минимальная суммарная потеря энергии, равная произведению наиболее вероятной однократной потери энергии $\omega_p(1)$ на среднее число n неупругих взаимодействий; A – нормировочный множитель, b – коэффициент, учитывающий особенности распределения атомных электронов, равный 4 в тонких пленках, равный 1 в толстых мишенях.

В отличие от функции распределения потерь энергии Ландау [13] функция (1) имеет два первых приближенных решения, которые представимы через элементарные функции. После разложения $\ln k$ в ряд Грегори и последующего учета только первого члена разложения мы получаем функцию первого приближения решения (1) в виде:

$$F_1(\Delta E_p, \Delta E) = A_1 \exp \left\{ -\frac{b(\Delta E - \Delta E_p)^2}{0.125 E_0 \Delta E} \right\}. \quad (2)$$

Более полное, но и более громоздкое второе приближение лишь незначительно меняет рассчитываемые по (2) распределения в области их “хвостов”. Проведенная в работах [10–12] проверка показала широкие возможности и высокую эффективность применения функции распределения (2) при описании энергетических спектров потерь энергии заряженными частицами в процессе многократного неупругого рассеяния.

Если абстрагироваться от конкретной переменной ΔE и перейти к любой монотонно изменяющейся переменной, которую обозначим ε , то выражение (2) может быть записано как

$$F(\varepsilon, \varepsilon_p) = A \exp \left[-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_p)^2}{K \varepsilon} \right], \quad (3)$$

где ε_p – наиболее вероятное значение переменной ε , а K – некоторая константа.

Эта функция представляет распределение частиц по переменной ε и описывает результат многократно повторяющегося процесса через вероятность отклонения переменной ε от своего наиболее вероятного значения ε_p .

В случае многократного рассеяния заряженных частиц пучка при транспорте через пленочную мишень и при нормальном падении на поверхность образца распределение частиц $F(\theta, \varphi)$ в пространстве зависит только от полярного угла θ и не зависит от азимутального угла φ . Как следствие, экспериментально регистрируемое распределение частиц строго симметрично относительно первоначального направления движения частиц. Это позволяет применить функцию (3) для описания двумерного процесса многократного рассеяния. Пусть θ – угловое отклонение частицы от первоначального направления пучка после прохождения пленки известной толщины x . Тогда функция $F(\theta, \theta_p)$ может быть получена из (3) введением новой переменной $\theta = (\varepsilon - \varepsilon_p)$, а также введением в знаменатель показателя экспоненты величины $(\theta + \theta_p)$ вместо $(\varepsilon + \varepsilon_p)$:

$$F(\theta, \theta_p) = \frac{dN}{d\Omega} = \frac{dN}{2\pi \sin \theta d\theta} = A \exp \left[-\frac{\theta^2}{K(\theta + \theta_p)} \right]. \quad (4)$$

При малоугловых отклонениях, когда $\sin \theta / \theta \approx 1$, значение параметра K определяется из очевидного условия, что функция

$$\frac{dN}{d\theta} = A 2\pi \theta \exp \left[-\frac{\theta^2}{K(\theta + \theta_p)} \right]$$

при $\theta = \theta_p$ имеет экстремум (максимум), в результате получаем $K = 0.75\theta_p$ и имеем следующее выражение:

$$F(\theta, \theta_p) = \frac{dN}{d\Omega} = \frac{dN}{2\pi \theta d\theta} = A \exp \left[-\frac{\theta^2}{0.75\theta_p(\theta + \theta_p)} \right]. \quad (5)$$

Выражение (5) описывает распределение заряженных частиц по углу θ в материале мишени и характеризуется величиной параметра θ_p , который применительно к процессу многократного рассеяния представляет собой максимальный угол однократного рассеяния частиц [8]. При малоугловом рассеянии это еще и угол наиболее вероятного отклонения заряженных частиц, прошедших пленку вещества известной толщины. Другой фундаментальный параметр одномерных распределений типа (5) – полная ширина на половине максимума, который в дальнейшем бу-

дем обозначать как Γ . Какова взаимосвязь Γ и θ_p при рассеянии частиц пучка в образце? В работе [9] было установлено, что для функции (2) при $(\Delta E = \Delta E_p)$ квадратный корень из знаменателя показателя экспоненты, нормированный на \sqrt{b} , равен $\Gamma/(4 \ln 2)^{1/2}$. Поэтому для углового распределения частиц выражения (5):

$$\Gamma = (4 \ln 2 \times 1.5 \times \theta_p^2)^{1/2} = 2.039\theta_p \approx 2\theta_p. \quad (6)$$

Это соотношение важно для правильного понимания существующей для толстых пленок разницы между экспериментально измеренной величиной θ_p^{exp} спектрального распределения и величиной θ_p , которую необходимо использовать при решении прямой задачи аналитического описания этого же углового распределения, так как для более точного измерения θ_p^{exp} (как правило) используется положение максимума функции $f = 2\pi \sin \theta F(\theta, \theta_p)$ [14]. При расширении диапазона регистрируемых угловых отклонений заряженных частиц, когда условие $\sin \theta / \theta \approx 1$ не соблюдается, угловое положение максимума θ_p^{exp} не представляет величину параметра θ_p углового распределения частиц в выражении (5). Для частиц, прошедших пленку, толщина которой равна или превышает транспортную длину частиц, это приводит к тому, что θ_p^{exp} достигает своего максимального значения, равного $\approx 38^\circ$ [14], что заметно меньше ожидаемого. Поскольку очевидно, что максимальное значение угла однократного рассеяния θ_p в функции $F(\theta, \theta_p)$ должно быть равно углу в 45° . Именно тогда все направления рассеяния для частиц становятся равновероятными, величина Γ распределений перестает зависеть от толщины пленки, а изменяется лишь общее число регистрируемых первичных частиц.

Другой важный момент, который необходимо учитывать при расширении диапазона угловых отклонений заряженных частиц, это зависимость вероятности выхода частицы из пленки от величины суммарного углового отклонения θ , которое частица приобрела в процессе многократного рассеяния в мишени. Как показано в работе [8], это может быть достигнуто путем учета угловой зависимости коэффициента пропускания $\Phi(\xi)$ поверхности мишени для частиц, выходящих из пленки, и реализуется простым добавлением его множителем в выражение (5). Окончательно имеем:

$$F(\theta, \theta_p) = \frac{dN}{d\Omega} = \frac{dN}{2\pi \sin \theta d\theta} = A_N \exp \left[-\frac{\theta^2}{0.75\theta_p(\theta + \theta_p)} \right] \Phi(\xi), \quad (7)$$

где:

$$\xi = \frac{\pi - \theta}{\sqrt{2} \frac{\pi}{8}}, \quad \text{и} \quad \Phi(\xi) = \frac{2}{\pi_0} \int_0^\xi \exp(-t^2) dt.$$

Здесь важно иметь в виду следующее, что распределение $F(\theta, \theta_p)$ частиц по углу θ описывает угловое распределение потока частиц, вышедших из мишени. Важное свойство полученного результата – это распределение $F(\theta, \theta_p)$ без $\Phi(\xi)$, то есть выражение (5), представляет угловое распределение частиц внутри самой пленочной мишени. И оно будет заметно отличаться от (7) при $\theta > 30-35^\circ$. Поэтому внутри мишени число частиц, испытавших отклонение на большие углы, может быть существенно больше, чем это следует из регистрируемого углового распределения. А это важно учитывать при проведении технологических воздействий на мишень пучками заряженных частиц, например, при электронной или ионной литографии или при локальном ионном легировании.

ЗАВИСИМОСТЬ θ_p ОТ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНОЧНОЙ МИШЕНИ

Во многих физических приложениях теории столкновений в качестве величины, характеризующей рассеяние заряженных частиц, фигурирует интеграл:

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

который называется транспортным сечением. Данный интеграл представляет собой усредненное по всем возможным угловым отклонениям сечение взаимодействия первичных частиц с веществом. Для расчета транспортных сечений по упругому каналу рассеяния электронов в данной работе использовались результаты работы [15], а для протонов – результаты работы [16]. Для расчета транспортных сечений по неупругому каналу рассеяния электронов использовались результаты работы [17].

В случае малоуглового рассеяния частиц в материале с числом атомов в единице объема N_0 из-за независимости результата усреднения от азимута φ :

$$\sigma_{\text{tr}} = \int (1 - \cos \theta) d\sigma \approx \frac{1}{2} \int \theta^2 d\sigma = \frac{1}{2N_0} \overline{d\theta^2}.$$

Учитывая, что транспортная длина L_{tr} частиц определяет величину пробега частиц, после которого все направления их движения становятся равновероятными, и при этом L_{tr} по определению равняется $(N_0 \sigma_{\text{tr}})^{-1}$, то имеем:

$$\frac{\overline{d\theta^2}}{dx} = \frac{2}{L_{\text{tr}}}. \quad (8)$$

С учетом того, что $\overline{\theta^2} \sim \theta_p \theta_{\max}$, где θ_{\max} – максимальный угол однократного рассеяния [9], а также что при $x \geq L_{\text{тр}}$ величина $\theta_p = \theta_{\max} = \pi/4$ [8], то решением уравнения (8) будет:

$$\theta_p = \frac{\pi x}{4 L_{\text{тр}}}, \text{ при } x < L_{\text{тр}} \text{ и } \theta_p = \frac{\pi}{4} \text{ при } x \geq L_{\text{тр}}. \quad (9)$$

В работе [8] эта формула была предложена для электронов средних энергий, но без приведенного выше обоснования. Проверка соотношения (9) подтвердила линейную зависимость θ_p от толщины пленки x . Было также показано, что прошедшие через тонкие пленки ($x < 0.25L_{\text{тр}}$) электроны пучка представляют собой совокупность двух групп первичных электронов, каждая из которых характеризуется своим угловым распределением, описываемым аналитическим выражением (6). Поэтому для пучка электронов формула (8) является лишь базовой канвой. Все особенности ее использования для электронных пучков подробно изложены и обсуждены в работе [8]. Для протонов и ионов непосредственное применение формулы (8) затруднительно, так как транспорт-

ная длина по упругому каналу рассеяния $L_{\text{тр}}^{\text{el}}$ тяжелых частиц [16], как правило, существенно превосходит глубину их проникновения R в материал мишени. В тоже время, представляется очевидным, что в конце пробега, когда частицы уже практически полностью потеряли первоначальную кинетическую энергию направленного движения, их угловое распределение будет близко к изотропному распределению. Величина энергетического пробега R_p для пучка протонов с энергией E_0 (1 кэВ–10 МэВ) в мишени со средним атомным номером Z и средней энергией возбуждения J (по результатам работы [11]) может быть рассчитана по следующей формуле:

$$R_p = \frac{\frac{m_e}{M_p} E_0^2}{4\pi q^4 N_0 Z \frac{1}{(1-\beta^2)^2} \ln \left\{ \frac{2m_e V_0^2}{J(1-\beta^2)^4} \right\} F_M^N}, \quad (10)$$

где q – заряд электрона, m_e – масса электрона, M_p – масса протона, β – фактор Лоренца, V_0 – начальная скорость пучка протонов;

$$F_M^N = 2.314 \left\{ 1 - \exp \left[-0.1714 \left(\frac{2m_e V_0^2}{J} \right)^{1/2} \right] \right\} \text{ при } \frac{2m_e V_0^2}{J} < 11$$

$$\text{и } F_M^N = 1 \text{ при } \frac{2m_e V_0^2}{J} \geq 11.$$

Для протонов с энергией 10.3 МэВ в кремнии $L_{\text{тр}}^{\text{el}} = 1.54$ см [16], а $R_p = 0.074$ см; для протонов с энергией 350 кэВ в золоте $L_{\text{тр}}^{\text{el}} = 5.03$ мкм [16], а $R_p = 0.825$ мкм; для протонов с энергией 50 кэВ в никеле $L_{\text{тр}}^{\text{el}} = 1.33$ мкм [16], а $R_p = 0.306$ мкм. Поэтому естественно допущение, что именно параметр R_p для протонов (применительно к процессам многократного рассеяния) можно определить как то значение пробега пучка частиц в мишени, при котором θ_p достигает своего максимума в 45° (или $\pi/4$ радиан). В этой связи для них будет справедлива формула (8), но с заменой $L_{\text{тр}}$ на R_p :

$$\theta_p = \frac{\pi x}{4 R_p}. \quad (11)$$

Простая формула (11) допускает простую проверку на основе имеющихся многочисленных экспериментальных измерений параметра θ_p , определенного из спектров угловых распределений протонов, прошедших пленку вещества известной толщины x , например, в работе [18]. Полученные результаты представлены в табл. 1. Видно, что наблюдается соответствие рассчитанных по формулам (10) и (11) значений θ_p с экспе-

риментальными измерениями этого параметра. В табл. 1 приведены также и значения θ_p , рассчитанные по формулам работы [5]. Результаты такого сравнения свидетельствуют о правильности сделанного выше предположения о роли параметра R_p при описании транспорта протонов в веществе и об очевидных достоинствах предлагаемого метода расчета параметра θ_p для функции углового распределения (7).

ПРОВЕРКА СООТВЕТСТВИЯ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ СПЕКТРАМ

Всесторонняя проверка полученных аналитических соотношений проведена на основе сопоставления выполненных модельных расчетов угловых распределений $F(\theta, \theta_p)$ и $f(\theta, \theta_p) = 2\pi \sin\theta F(\theta, \theta_p)$ с экспериментальными спектрами угловых отклонений протонов и электронов, взятыми из известных научных публикаций [14, 19–21]. Представлен достаточно широкий набор материалов (от алюминия до золота) и диапазон энергий E_0 пучков протонов (от 30 кэВ до 10.3 МэВ). Результаты приведены на рис. 1–5. На рис. 1 представлены результаты использования полученного в

Таблица 1. Экспериментально определенные и рассчитанные значения параметра θ_p для угловых распределений пучка протонов с энергиями 200–500 кэВ после прохождения пленки золота толщиной 50 Å

№	E_0 , кэВ	θ_p , угл. град, эксперимент работы [18]	θ_p , угл. град, расчет по формулам данной работы	θ_p , угл. град, расчет по формулам работы [5]
1	200	0.56 ± 0.02	0.546	0.19
2	350	0.28 ± 0.02	0.273	0.11
3	500	0.20 ± 0.02	0.172	0.075

данной работе распределения (7) и формулы (11) при расчете углового распределения пучка протонов с $E_0 = 50$ кэВ, прошедших пленку никеля известной толщины. Видно, что обеспечивается адекватное соответствие расчетов и эксперимента во всем регистрируемом угловом диапазоне. Для сравнения возможностей различных подходов при описании одного и того же экспериментального спектра угловых отклонений протонов, прошедших мишень известной толщины, на рис. 2 приведены данные, полученные из работы [6], и представляющие рассчитанные угловые распределения для таких же протонов и такой же мишени, но по методикам многократного рассеяния и методу Монте-Карло. Видно, что наблюдается хорошее соответствие расчетов и моделирования друг другу, но заметное отличие их от экспери-

ментального спектра, в том числе и по углу θ_p . На рис. 3, 4 для сравнения с рассчитанными функциями $F(\theta, \theta_p)$ пунктирными линиями изображены угловые распределения, соответствующие функции Гаусса, с θ_p , аналогичным использованным при расчетах функции углового распределения (6). Наглядно видно, насколько хорошо используемое при выводе функции распределения (7) решение транспортного уравнения передает особенности физики дискретного процесса многократного рассеяния. А именно: с ростом числа

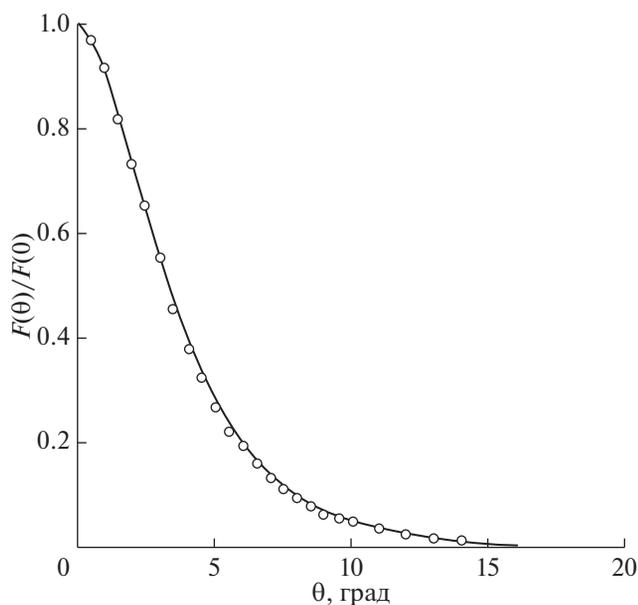


Рис. 1. Угловое распределение пучка протонов с $E_0 = 50$ кэВ, прошедших пленку никеля толщиной 0.0225 мкм ($L_{tr} = 1.334$ мкм, $R_p = 0.31$ мкм, $\theta_p^{calc} = 3.27^\circ$, $\theta_p^{exp} = 3.33^\circ$): сплошная линия – расчет по полученным формулам, \circ – эксперимент работы [21].

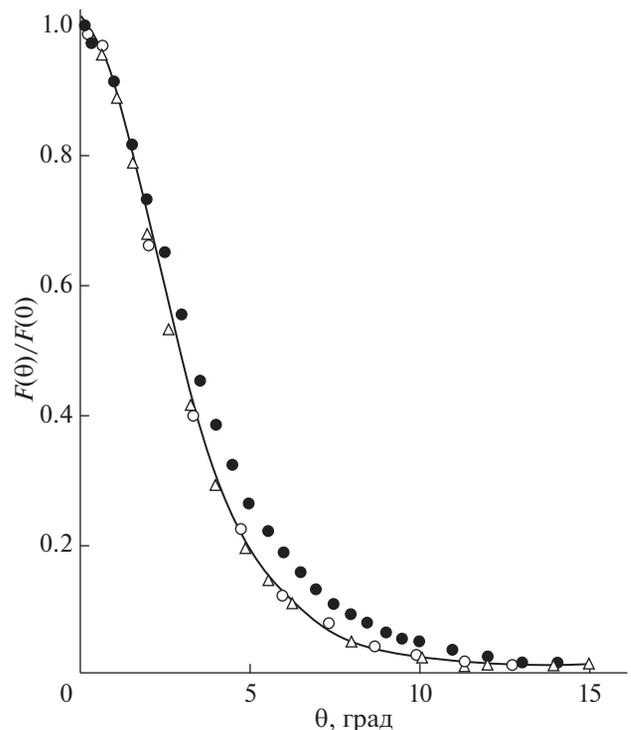


Рис. 2. Угловые распределения пучка протонов с $E_0 = 50$ кэВ, прошедших пленку никеля толщиной 0.0225 мкм. Взяты из работы [6] и представляют собой рассчитанные угловые распределения по методикам многократного рассеяния и методу Монте-Карло: сплошная линия – расчет по методике многократного рассеяния работы [5], \circ – расчет методом Монте-Карло работы [6], Δ – расчет по методике многократного рассеяния работы [4], \bullet – эксперимент работы [21].

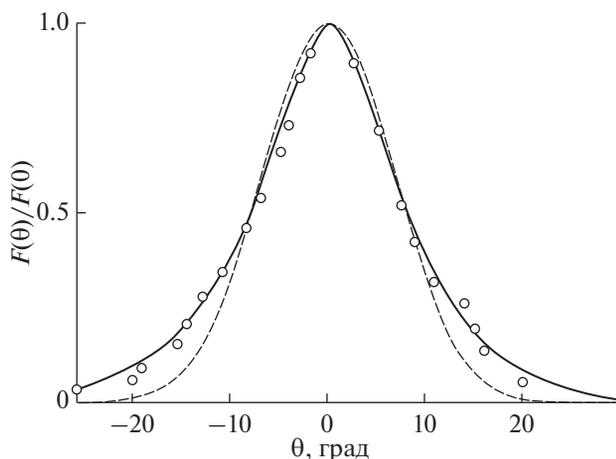


Рис. 3. Угловое распределение пучка протонов с $E_0 = 30$ кэВ, прошедших пленку золота толщиной 300 \AA ($R_p = 0.169$ мкм, $\theta_p \approx 8^\circ$): сплошная линия – расчет по полученным формулам; пунктир – функция Гаусса; ○ – эксперимент работы [20].

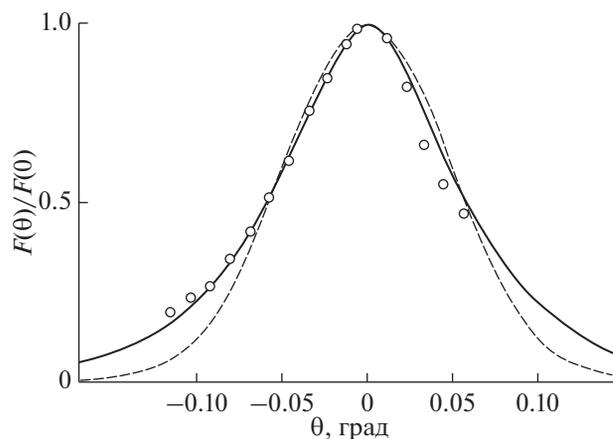


Рис. 4. Угловое распределение пучка протонов с $E_0 = 10.3$ МэВ, прошедших пленку кремния толщиной 0.91 мкм в режиме “Random” ($L_{tr} = 1.54$ см; $R_p = 0.0744$ см; $\theta_p^{calc} = 0.055^\circ$; $\theta_p^{exp} = 0.057^\circ$): сплошная линия – расчет по полученным формулам; пунктир – функция Гаусса; ○ – эксперимент работы [19].

испытанных частицами взаимодействий происходит монотонное возрастание статистической вероятности для них быть рассеянными на больший угол.

И наконец, рис. 5 приведен для того, чтобы проиллюстрировать выше сказанное о том, почему максимальное значение параметра θ_p^{exp} угловых распределений электронов, измеренное на толстых пленочных мишенях ($x > L_{tr}$) и равное $\approx 38^\circ$ [14], всегда меньше расчетного максимального значения $\theta_p = 45^\circ$, используемого в данной работе. На данном рисунке рассчитанные значения распределения $F(\theta)/F(0)$ в объеме пленки изображены пунктирной линией, а значения распределения $F(\theta)/F(0)$ электронов, вышедших из пленки, сплошной линией. Видно, что учет влияния угловой зависимости коэффициента пропускания $\Phi(\xi)$ на $F(\theta)/F(0)$ уменьшает θ_p углового распределения примерно на 1.5° . В то же время по определению и по способу измерения θ_p^{exp} является угловым отклонением, при котором функция $f = 2\pi \sin\theta F(\theta, \theta_p)$ достигает своего максимального значения. В виду того, что в данном случае процесс многократного рассеяния не является малоугловым и $\sin\theta < \theta$, то более быстрое уменьшение f с ростом угла θ приводит к смещению углового положения максимума функции в сторону меньших углов. На рис. 5 распределение f в объеме пленки изображено штрихпунктирной линией, а распределение f электронов, вышедших из пленки, сплошной линией. Итоговый результат выполненных расчетов: максимальное значение распределения f пучка электронов, вышедших из пленки, реализуется при $\theta = 37.5^\circ$. Открытыми кружками на рис. 5 представлены экспериментально измеренные значения функции f , взятые

из работы [14]. Очевидно, что наблюдается хорошее согласие расчетов, выполненных на основе полученных распределений и формул, с экспериментальными спектрами угловых отклонений электронов.

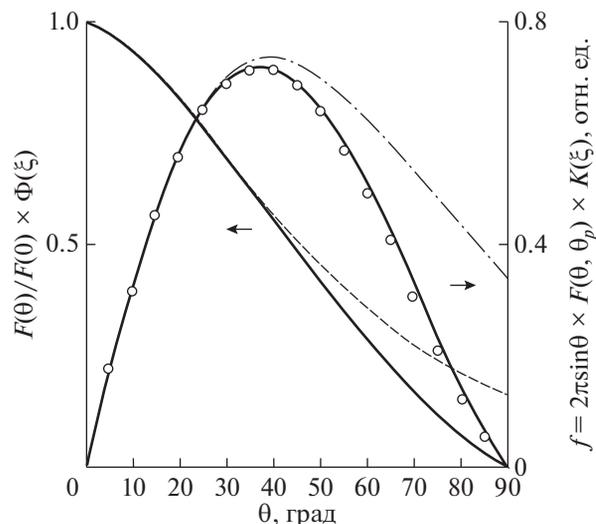


Рис. 5. Угловое распределение пучка электронов с энергией 20 кэВ, прошедших пленку алюминия толщиной $x = 1.79$ мкм ($L_{tr} = 1.69$ мкм; $\theta_p^{calc} = 45^\circ$): сплошные линии, пунктир и штрихпунктир – расчеты функций $F(\theta, \theta_p)$ и $f(\theta, \theta_p) = 2\pi \sin\theta F(\theta, \theta_p)$ по формулам данной работы; ○ – экспериментальные результаты из работы [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате использования статистической модели многократного рассеяния и решения транспортного уравнения получена новая функция, описывающая угловое распределение заряженных частиц после прохождения ими пленки вещества заданной толщины при нормальном падении моноэнергетического пучка на поверхность образца. Определены формулы для расчета базового параметра угловых распределений — наиболее вероятного угла отклонения легких (электроны) и тяжелых (протоны) частиц. Учтено влияние поверхности образца на распределение угловых отклонений, выходящих из образца заряженных частиц. Проведенная проверка полученных соотношений показала исключительно хорошее соответствие между выполненными модельными расчетами и экспериментальными результатами, полученными из научных публикаций, во всем регистрируемом диапазоне угловых отклонений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bothe W.* // Hand. Phys. 1933. В. 22. С. 1.
2. *Bethe H.A., Rose M.E., Smith L.P.* // Proc. Amer. Phil. Soc. 1938. V. 78. P. 573.
3. *Moliere G.* // Z. Naturf. 1947. В. 2а. С. 133.
4. *Gouldsmit S., Saunderson J.* // Phys. Rev. 1940. V. 57. P. 24.
5. *Meyer L.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1971. V. 44. P. 253.
6. *Möller W., Pospiech G., Schrieder G.* // Nuclear Instruments and Methods. 1975. V. 130. P. 265.
7. *Штернхеймер Р.* Принципы и методы регистрации элементарных частиц, / под ред. Арцимовича Л.А., М.: Издательство иностранной литературы, 1963. С. 9.
8. *Михеев Н.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 1998. № 10. С. 37.
9. *Михеев Н.Н.* // Известия РАН. Серия физическая. 2000. Т. 64. № 11. С. 2137.
10. *Михеев Н.Н., Степович М.А., Юдина С.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2009. № 3. С. 53.
11. *Михеев Н.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 4. С. 25.
12. *Михеев Н.Н., Колесник А.С.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 12. С. 88. <https://doi.org/10.7868/S0207352817120083>
13. *Ландау Л.Д.* Собрание трудов. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 482.
14. *Cosslett V.E., Thomas R.N.* // Brit. J. Appl. Phys. 1964. V. 15. P. 883.
15. *Тилинин И.С.* // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. С. 96.
16. *Тилинин И.С.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1991. № 9. С. 109.
17. *Михеев Н.Н., Степович М.А., Широкова Е.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 12. С. 84. <https://doi.org/10.7868/S0207352813120123>
18. *Бедняков А.А., Жукова Ю.Н., Иферов Г.А., Чернов В.Л.* // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. С. 427.
19. *Сапо Г.Л.* // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 4. P. 1504.
20. *Ведьманов Г.Д., Лазарев Ю.Г., Николайчук Л.И., Радченко В.И., Хижняк Н.А.* // Известия РАН. Серия физическая. 1995. Т. 59. № 10. С. 141.
21. *Schäffler H.G.* // Dissertation IPP 9/14. Institute für Plasmaphysik. Garching b. München. 1971.

The Angular Distribution of Charge Beam Particles under Multiple Scattering in Solids

N. N. Mikheev*

SMS IC RAS – Branch of the FSRC “Crystallography and Photonics” RAS, Kaluga, 248640 Russia

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

The task of the analytical description of the charge beam particles angular distribution under multiple scattering have been solved on the basis of the usage of the transport equation decision. The new universal function of the charge beam particles angular distribution in bulk material under normal incidence has been obtained. New formulas have been obtained for calculating the most probable deflection angle of light (electrons) and heavy (protons) particles that have passed a film of a substance of a given thickness. The effect of influence of the interface transmission coefficient on the recorded spectra of particles emerging from the film was taken into account. The obtained relationships were checked on the basis of a comparison of model calculations of the angular distributions with experimental spectra of electrons and protons taken from scientific publications. It is shown that the calculations are in good agreement with experimental results in the entire range of recorded angular deviations of particles.

Keywords: elastic and inelastic multiple scattering of charge particles, the angular distribution function, the transport equation decision, the most probable particles deflection angle, transport cross section and transport length of charge particles, protons depth run.

УДК 537.534.9

ВЛИЯНИЕ ГЛУБИНЫ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЯМЫ НА ОТРАЖЕНИЕ АТОМОВ ДЕЙТЕРИЯ ОТ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА

© 2020 г. Д. С. Мелузова^а, *, П. Ю. Бабенко^а, А. П. Шергин^а, А. Н. Зиновьев^а

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

*e-mail: dmeluzova@gmail.com

Поступила в редакцию 20.07.2019 г.

После доработки 15.08.2019 г.

Принята к публикации 18.08.2019 г.

Обнаружена зависимость коэффициента отражения от вида потенциала взаимодействия атом–поверхность для системы D–W. Рассмотрены потенциалы с различной глубиной потенциальной ямы. Расчеты проведены путем моделирования траекторий налетающих частиц и в приближении парных взаимодействий.

Ключевые слова: рассеяние, коэффициент отражения, приближение парных столкновений, численное моделирование, вольфрам, дейтерий.

DOI: 10.31857/S1028096020030115

ВВЕДЕНИЕ

Компьютерное моделирование широко применяется для исследования рассеяния атомных частиц на поверхности материалов [1, 2]. Наиболее часто используется известный код SRIM [3], основанный на приближении парных столкновений, которое было предложено в [4]. В этом приближении рассматривается рассеяние налетающей частицы на ближайшем атоме твердого тела, а траектория частицы аппроксимируется ее асимптотами при подлете и отлете частицы от рассеивающего центра. Более точным является метод расчета траекторий частиц, в котором эти упрощающие приближения отсутствуют, и можно учесть одновременное взаимодействие налетающей частицы с множеством атомов мишени. Данный метод требует существенно больших затрат компьютерного времени.

В качестве объекта исследований выбрана система D–W. Как известно, вольфрам используют в качестве материала дивертора в токамаке ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor). Исследуемый диапазон энергии налетающих частиц от 100 эВ до 10 кэВ был выбран исходя из типичных значений энергии частиц, отражающихся от первой стенки в токамаке.

Метод расчета траекторий применялся ранее [5] для моделирования радужного рассеяния и других ориентационных эффектов при поверхностном каналировании. В [6, 7] в приближении парных столкновений были рассчитаны коэффициенты и угловые распределения в случае рассея-

ния атомов дейтерия на различных гранях кристаллического вольфрама для потенциала отталкивания. Влияние ямы в потенциале, вызывающей притяжение частиц на больших межъядерных расстояниях, не рассматривалось.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В качестве основного метода расчета, наиболее точно описывающего рассеяние, был выбран метод расчета траекторий частиц. Векторы x_0 и v описывают положение в пространстве и скорость налетающей частицы, векторы x_j – координаты атомов в кристаллической решетке. Можно записать уравнения движения налетающего атома следующим образом:

$$\frac{dx_0}{dt} = v, \quad \frac{dv}{dt} = \frac{1}{m} \sum_j F(|x_0 - x_j|) \frac{(x_0 - x_j)}{(|x_0 - x_j|)}, \quad (1)$$

здесь m – масса налетающего атома. Проводится векторное суммирование сил, действующих на налетающую частицу со стороны всех атомов решетки. В вычислениях учитывали атомы, находящиеся на расстоянии $3d$ (d – постоянная решетки) от рассматриваемой точки траектории частицы (примерно учитывали до 80 атомов в зависимости от рассматриваемой грани кристалла). Силу считали зависящей от расстояния между атомами и вычисляли как градиент потенциала. Второй член в сумме позволяет разложить силу на компоненты по трем осям (x , y и z). Точки старта расчета и его окончания лежали на рассто-

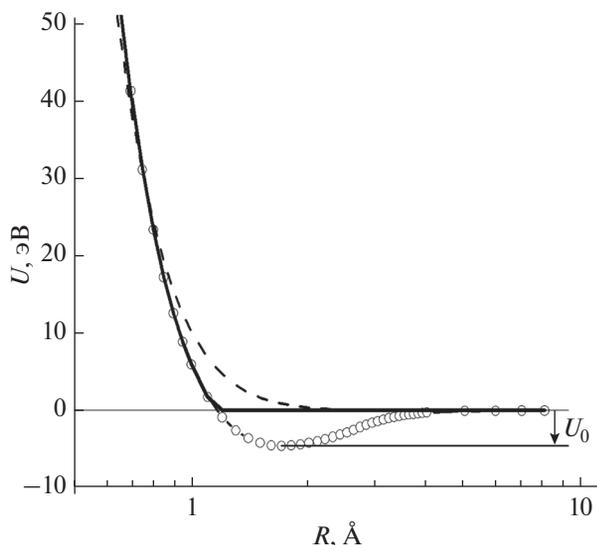


Рис. 1. Сравнение потенциалов, полученных по формуле Зиновьева [12] (штриховая кривая), и расчета [13] (точки) в рамках приближения функционала плотности и пакета для выбора базиса волновых функций DMol. Приведен также модельный потенциал с $U_0 = 0$ эВ (сплошная кривая), который использовался для оценки влияния различных форм потенциала отталкивания.

янии $3d$, если частица покидала твердое тело. Расчет прекращался, если частица теряла 98% энергии. Потери энергии учитывали с использованием базы данных SRIM. Шаг интегрирования и точку старта выбирали из условия, чтобы ошибка в расчете угла вылета частицы была менее 10^{-4} град.

Учитывали тепловые колебания атомов мишени. В связи с тем, что скорость налетающей частицы много больше тепловых скоростей, принимали во внимание только смещение атомов решетки. Колебания атомов считали независимыми, а сдвиг координат по трем направлениям разыгрывался случайно в предположении распределения Гаусса с амплитудой колебаний 0.05 \AA (корень из среднего квадрата амплитуды тепловых колебаний). При вычислениях проводили сканирование пучком вдоль осей x и y в интервале $\pm d$. Расходимость пучка не учитывали. Для проверки результатов в ряде случаев сканирование проводили в более широком интервале $\pm 2d$. Разницу в получаемых результатах не отмечали. Обычно рассчитывали до 40000 траекторий. Коэффициент отражения R_N определяли, как отношение числа вылетевших частиц к числу падающих на поверхность кристалла.

Рассматривали рассеяние на двух гранях кристалла вольфрама (100) и (110). Вольфрам имеет ОЦК-решетку с постоянной $d = 3.16 \text{ \AA}$. В расчетах пучок лежит в плоскости xz , ось x ориентирована вдоль атомной цепочки, а ось z перпендикулярна

поверхности. Угол скольжения α отсчитывается от оси x . В случае ориентации (100) первый слой состоит из атомов, лежащих в вершинах соприкасающихся квадратов с расстояниями между атомами, равными d вдоль осей x и y . Второй слой образуют атомы, лежащие в центре кубов. Расстояние между слоями $d/2$. В случае ориентации (110) элементарная ячейка состоит из пяти атомов, расположенных в вершинах и центре прямоугольника, расстояния между атомами вдоль оси x остаются прежними, а расстояния вдоль оси y и расстояние между слоями возрастают в $\sqrt{2}$ раз. Расчет методом траекторий прерывался при углах α более 20° из-за возрастания его длительности.

Для сопоставления проводили расчеты также с использованием приближения парных столкновений. Методика расчета в этом случае описана в [8].

ВЫБОР ПОТЕНЦИАЛА

В [9] проведено сопоставление потенциалов взаимодействия для 19 комбинаций атомов, полученных из экспериментов по рассеянию частиц в газах, с расчетами в рамках приближения функционала плотности с использованием пакета программ DMol для набора базиса молекулярных волновых функций. Было показано, что этот метод дает лучшее согласие с экспериментом, чем ранее использовавшиеся модели потенциалов [10–12].

Расчет указанным методом потенциала для системы D–W [13] показал наличие ямы в потенциале, что приводит к притяжению частиц на больших расстояниях (рис. 1). Данных об энергии разрыва связи в случае D–W в литературе не найдено. На основе сопоставления расчетных данных с энергией разрыва связи для других систем (D–Pt, D–C, D–Be) была оценена глубина потенциальной ямы для системы D–W: $U_0 = 3.5$ эВ. В ряде случаев для оценки влияния различных форм потенциала отталкивания использовали модельный потенциал с $U_0 = 0$ эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

На рис. 2 представлены расчеты коэффициентов отражения от поверхности при варьировании глубины потенциальной ямы. Часть потенциала, связанная с отталкиванием, и функциональная зависимость потенциала от межъядерного расстояния в области притяжения были взяты из [13], а глубина потенциальной ямы U_0 варьировалась в пределах 0–5 эВ.

Как видно из рис. 2, притяжение частицы к поверхности при больших межъядерных расстояниях качественно меняет коэффициенты отражения. Если при глубине ямы $U_0 < 2$ эВ на зависимости коэффициента отражения при малых углах

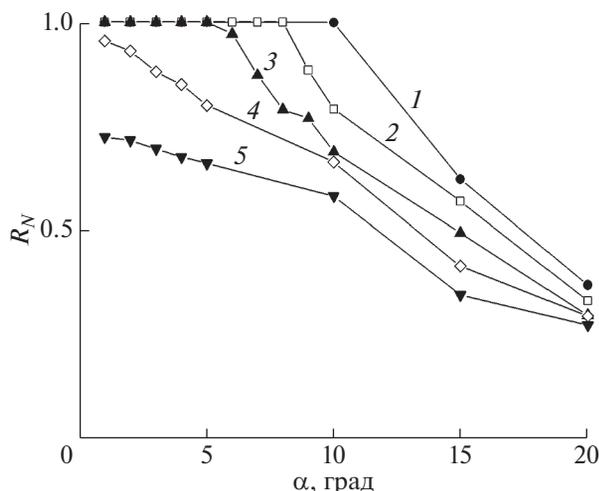


Рис. 2. Коэффициенты отражения при рассеянии атомов D с энергией 400 эВ на кристаллическом W(110) для различной глубины ямы потенциала взаимодействия: 0 (1); 1 (2); 2 (3); 3 (4); 5 эВ (5).

скольжения имеется область, где коэффициент отражения близок к 100%, то при $U_0 > 3$ эВ эта область отсутствует.

В [7] было показано, что для потенциала отталкивания имеется универсальная зависимость коэффициента отражения от перпендикулярной составляющей энергии $E_{\perp} = E_0 \sin^2 \alpha$. Использовать данный параметр предложил Линдхард [14] при описании каналирования частиц. Как видно из рис. 3, подобие кривых при различной начальной энергии сохраняется, но не столь строго, как в случае только потенциала отталкивания. Это можно объяснить тем, что исчезает полное отражение частиц при малых углах скольжения. Уменьшение коэффициента отражения связано с тем, что из-за наличия ямы в потенциале, обеспечивающей притяжение частиц к поверхности, часть налетающих частиц проникает вглубь кристалла. Это явление напоминает откачку газа металлом-геттером. В рассматриваемом случае падающие частицы имеют значительную начальную энергию и проникают глубже в твердое тело. Эффект проявляется сильнее в случае более плотно упакованной грани (110). Отражение происходит только при пролете частицы вблизи атома решетки.

Для сравнения были проведены также расчеты в приближении парных столкновений. Качественно результаты согласуются, но очевидно, что расчеты методом траекторий более точные. Как видно из сопоставления рис. 3а и 3б, в случае более плотно упакованной грани различие результатов больше, поскольку наличие дополнительного атома на поверхности сильнее влияет на траектории частиц.

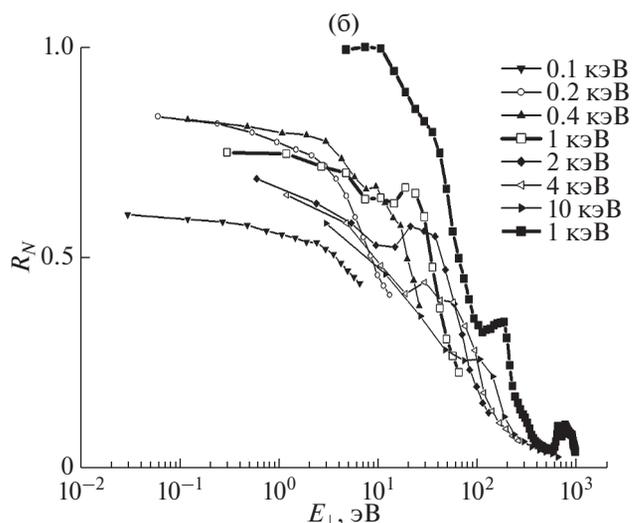
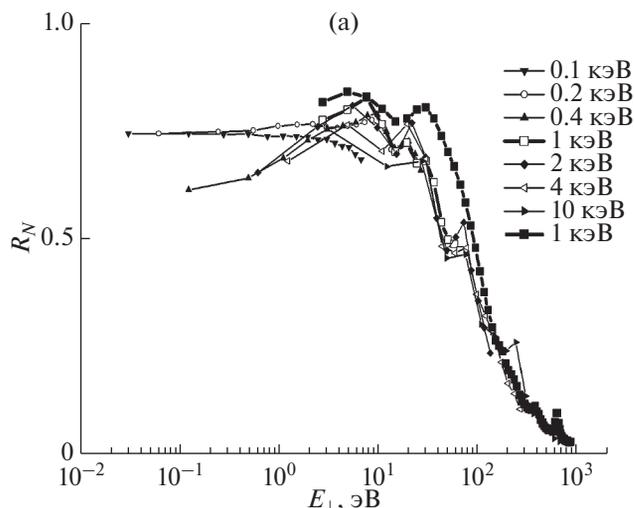


Рис. 3. Зависимость коэффициентов отражения для D–W от перпендикулярной составляющей энергии при различной энергии соударения в случае: а – W(100); б – W(110).

На рис. 4а для сравнения приведены результаты расчета коэффициентов отражения двумя рассматриваемыми методами при использовании потенциалов отталкивания. Оба метода дают близкие результаты. Приведены также для сравнения результаты расчетов в приближении парных столкновений для различных форм потенциала отталкивания: модельного потенциала с $U_0 = 0$ эВ и потенциала, предложенного в [12]. Как видно из рис. 4а, при использовании связанной с отталкиванием части потенциала, рассчитанного в [13], и при отсутствии потенциальной ямы вид зависимости сохраняется, но уменьшается область значений, где R_N близок к 100%.

На рис. 4б представлены результаты расчетов для потенциала с ямой 3.5 эВ и грани (110). Различия, даваемое разными методами, существенно.

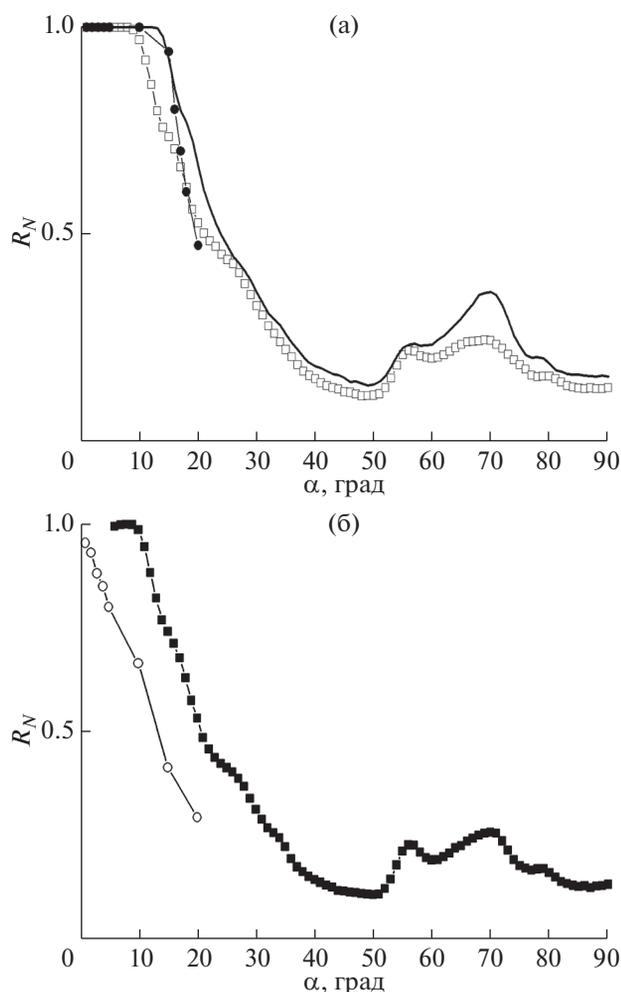


Рис. 4. Сравнение результатов расчета коэффициентов отражения для D–W(110) ($E_0 = 400$ эВ) методом траекторий (квадраты) и в приближении парных столкновений (квадраты): а – потенциал отталкивания [12] (сплошная кривая), метод траекторий [12] и модельный потенциал [13] с $U_0 = 0$ эВ; б – метод траекторий [13] и потенциал [13] с ямой глубиной $U_0 = 3.5$ эВ.

Это означает, что при небольшой энергии соударения при наличии притягивающей ямы в потенциале использовать приближение парных столкновений нужно весьма осторожно.

ВЫВОДЫ

Показана существенная разница в поведении коэффициентов отражения атомов дейтерия при рассеянии на кристаллическом вольфраме при наличии и отсутствии потенциальной ямы. Коэффициент отражения существенно зависит от глубины ямы.

Установленная ранее [7] универсальность поведения коэффициента отражения при изменении параметра $E_{\perp} = E_0 \sin^2 \alpha$ при наличии потен-

циальной ямы остается, но становится менее выраженной и зависит от рассматриваемой грани.

Метод траекторий, свободный от упрощающих предположений приближения парных столкновений, позволяет более точно учесть влияние связанной с притяжением части потенциала на коэффициенты отражения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эжитайн В. Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела. М.: Мир, 1995. 321 с.
2. Парилис Э.С., Тураев Н.Ю., Умаров Ф.Ф., Нижняя С.Л. Теория рассеяния атомов средних энергий поверхностью твердого тела. Ташкент: ФАН, 1987. 210 с.
3. Ziegler J.F., Biersack J.P. SRIM. <http://www.srim.org>.
4. Robinson M.T., Torrens I.M. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. Iss. 12. P. 5008. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.9.5008>
5. Babenko P.Yu., Meluzova D.S., Shergin A.P., Zinoviev A.N. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 2017. V. 406. P. 460. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.12.040>
6. Babenko P.Yu., Deviatkov A.M., Meluzova D.S., Shergin A.P., Zinoviev A.N. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 2017. V. 406. P. 538. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.12.043>
7. Babenko P.Yu., Zinoviev A.N., Meluzova D.S., Shergin A.P. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2018. V. 12. № 3. P. 520. <https://doi.org/10.1134/S1027451018030230>
8. Meluzova D.S., Babenko P.Yu., Shergin A.P., Zinoviev A.N. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. № 2. P. 335. <https://doi.org/10.1134/S1027451019020332>
9. Zinoviev A.N., Nordlund K. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 2017. V. 406. P. 511. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.03.047>
10. Moliere G. // Z. Naturforsch. 1947. A. V. 2. P. 133. <https://doi.org/10.1515/zna-1947-0302>
11. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids, The Stopping and Range of Ions in Matter. V. 1. New York: Pergamon, 1985. 321 p.
12. Zinoviev A.N. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 2011. V. 269. P. 829. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.11.074>
13. Meluzova D.S., Babenko P.Yu., Shergin A.P., Nordlund K., Zinoviev A.N. Reflection of Hydrogen and Deuterium Atoms from the Surface of Carbon and Polycrystalline Beryllium and Tungsten // Abstr. 28th Int. Conf. on Atomic Collisions in Solids (ICACS-2018). Caen, France. 2018. P1-T01-045.
14. Линдхард Й. // УФН. 1969. Т. 99. Вып. 2. С. 249. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0099.196910c.0249>

Influence of the Potential Well Depth on the Reflection of Deuterium Atoms from Tungsten Surface

D. S. Meluzova^{1,*}, P. Yu. Babenko¹, A. P. Shergin¹, A. N. Zinoviev¹

¹Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021 Russia

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

The dependence of the reflection coefficient on the form of the atom–surface interaction potential for the D–W system has been found. Potentials with different depths of the potential well have been considered. The calculations have been carried out by modelling the trajectories of the incident particles and using the binary collision approximation.

Keywords: scattering, reflection coefficient, binary collision approximation, numerical simulation, tungsten, deuterium.

УДК 533.924

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АРГОНОВЫХ КЛАСТЕРНЫХ ИОНОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТИТАНА

© 2020 г. В. В. Сироткин^{a, b, *}

^aГосударственный научный центр Российской Федерации –

Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, Обнинск, 249033 Россия

^bИнститут проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,

Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: sirotkin@iptm.ru

Поступила в редакцию 21.06.2019 г.

После доработки 14.07.2019 г.

Принята к публикации 17.07.2019 г.

Проведено молекулярно-динамическое моделирование соударений, ускоренных аргоновых кластерных ионов с поверхностью титана. Изучена зависимость размеров возникающих повреждений и количества распыленных атомов титана от размеров кластерных ионов, их энергии и угла падения.

Ключевые слова: аргоновые ионно-кластерные пучки, титан, кластерная обработка, наноструктурирование поверхности, молекулярно-динамическое моделирование.

DOI: 10.31857/S1028096020030176

ВВЕДЕНИЕ

Газовые ионно-кластерные пучки активно используются для наноструктурирования поверхности различных материалов, применяемых в микроэлектронике [1–3]. Генерация данных пучков происходит следующим образом [1]. Газ (например, аргон) под давлением впрыскивается через небольшое сопло в вакуум, где происходит его адиабатическое расширение. При этом газ конденсируется с образованием кластеров, которые могут содержать от нескольких десятков до нескольких тысяч атомов. После отделения с помощью скиммера большей части некластеризованного газа кластеры ионизируются электронным ударом, а затем ускоряются.

В последнее время аргоновые ионно-кластерные пучки находят все более широкое применение при обработке различных изделий медицинского назначения. Так, в [4–6] было продемонстрировано, что создание нанорельефа с помощью таких пучков может значительно повысить скорость пролиферации клеток остеобласта на поверхности титановых имплантатов.

Разработка и внедрение технологий, основанных на использовании ионно-кластерных пучков, в случае любого нового, ранее не апробированного материала, требует проведения многочисленных экспериментов, что связано со значительными затратами времени и материальных ресурсов.

Поэтому важную роль при освоении таких технологий могут сыграть теоретические исследования, базирующиеся на молекулярно-динамическом (МД) моделировании рассматриваемого процесса. Однако в литературе до сих пор не представлены результаты подобных исследований, которые бы описывали закономерности формирования нанорельефа на поверхности титана после ударов кластерных ионов.

С целью восполнить указанный пробел в данной работе проведено МД-моделирование взаимодействия ускоренных аргоновых кластерных ионов с поверхностью титана. Изучена зависимость размеров возникающих повреждений и количества распыленных атомов титана от размеров кластерных ионов, их энергии и угла падения.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

При МД-моделировании использовалась подложка, выполненная из α -фазы титана. Эта фаза имеет “сжатую” по оси c гексагональную плотноупакованную (ГПУ) решетку с параметрами $a = 0.2951$ нм и $c = 0.4697$ нм. Обрабатываемая поверхность подложки, обращенная вверх, соответствовала кристаллографической плоскости (0001). Длина, ширина и толщина подложки составляли, соответственно, 34.3, 33.8 и 20.7 нм (1332144 атомов титана). Удары кластеров наносились в центр обрабатываемой поверхности.

Для имитации “бесконечных” латеральных размеров подложки на ее боковых поверхностях задавались периодические граничные условия. Для отвода из подложки энергии, выделяемой при ударах кластеров, атомы титана, расположенные за пределами цилиндра высотой 15.5 нм и радиусом 15.1 нм, находились в контакте с термостатом Ланжевена (Langevin) [7] с температурой 300 К. Ось указанного цилиндра проходила через точку удара, а верхнее основание совмещалось с обрабатываемой поверхностью. Для придания устойчивости моделируемой системе слой атомов на нижней поверхности подложки фиксировался в пространстве.

Аргоновые кластерные ионы (далее для краткости просто кластеры) представляли собой шары, заполненные ГПУ-решеткой с параметром 0.384 нм. При моделировании применялись кластеры с числом атомов от 20 до 10000 (далее кластер, содержащий N атомов, обозначается как Ar_N). Энергия кластеров менялась в диапазоне от 5 до 100 кэВ. Угол падения кластеров, который отсчитывался от нормали, проведенной к обрабатываемой поверхности, варьировался от 0° до 75° . Начальное положение кластеров выбиралось таким образом, чтобы расстояние от их нижнего края до поверхности подложки составляло 1 нм.

Область моделирования имела форму прямоугольного параллелепипеда и включала в себя подложку и зону над обрабатываемой поверхностью, высота которой в зависимости от размера и энергии кластеров составляла от 7 до 15 нм. Если в процессе моделирования атомы пересекали верхнюю границу этой зоны, то они исключались из дальнейшего рассмотрения.

В МД-расчетах для описания взаимодействия атомов аргона использовался парный потенциал Леннард-Джонса (Lennard-Jones) с параметрами, приведенными в [8]. Взаимодействие атомов аргона и титана задавалось потенциалом Циглера–Бирсака–Литмарка (Ziegler-Biersack-Littmark) [9]. Взаимодействие между собой атомов титана описывалось на основе модели погруженного атома (Embedded Atom Model) [10].

Перед моделированием соударений с помощью термостата Ланжевена производился предварительный разогрев подложки до 300 К. Длительность разогрева 10 пс, шаг интегрирования по времени $\tau = 1$ фс. Моделирование соударений кластеров с подложкой было разбито на два интервала: первый длительностью 10 пс ($\tau = 0.1$ фс), второй – 40 пс ($\tau = 1$ фс). Выбор указанных параметров обусловлен характером и скоростью процессов, протекающих на каждом из интервалов. В течение первого интервала происходит передача энергии соударения атомам подложки. Следствием этого являются ударное разрушение некоторой части подложки и разлет атомов, приобрета-

ших при столкновении высокие скорости. Во время второго интервала протекают более медленные релаксационные процессы.

Для МД-расчетов применялся пакет LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [11]. Для обработки и отображения результатов моделирования использовалась программа OVITO (Open Visualization Tool) [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изложение полученных результатов МД моделирования целесообразно начать с подробного анализа процессов, протекающих при формировании кратеров. Наиболее удобно представляется это сделать на примере взаимодействия с подложкой кластера Ar_{2000} с энергией 20 кэВ.

Сразу после удара происходит передача кинетической энергии кластера небольшому числу атомов титана, которые окружают атомы аргона, проникающие в подложку, оставаясь в непосредственной близости друг от друга (рис. 1а). Это приводит резкому повышению температуры подложки (рис. 2в), которая достигает максимума примерно через 1 пс, что свидетельствует о завершении к этому моменту (в основном) процесса перехода энергии от атомов аргона к атомам титана. При формировании кратера эта энергия расходуется на разрушение исходной упорядоченной структуры подложки, на перемещение атомов титана и на упругую деформацию зоны вокруг точки удара. Необходимо отметить, что в рассматриваемом случае атомы титана, вынесенные из глубины подложки на ее поверхность, не покидают ее, а образуют обод кратера (рис. 1). К ободу здесь и далее относятся атомы титана, расположенные на периферии кратера выше уровня исходной поверхности подложки. При увеличении удельной энергии кластеров (энергии, приходящейся на один атом аргона) часть из вышедших на поверхность атомов титана может иметь энергию, достаточную для отрыва от подложки, и эти атомы рассеиваются.

Из рис. 2а следует, что в ходе формирования кратера его глубина меняется немонотонно. Максимального значения она достигает примерно через 3 пс после удара (рис. 1б). При этом наибольших размеров достигает и поврежденный слой (рис. 2б). Далее наблюдается движение дна кратера вверх. Это связано с возвратным расширением упругодеформированной зоны вокруг точки удара. Этот процесс, кроме того, вызывает достаточно быструю рекристаллизацию части поврежденного слоя и дополнительный рост числа атомов в ободе кратера (рис. 2б). Начиная с седьмой пикосекунды можно отметить еще один цикл локального упругого сжатия-расширения подложки, который выражается в перемещении вниз-вверх дна

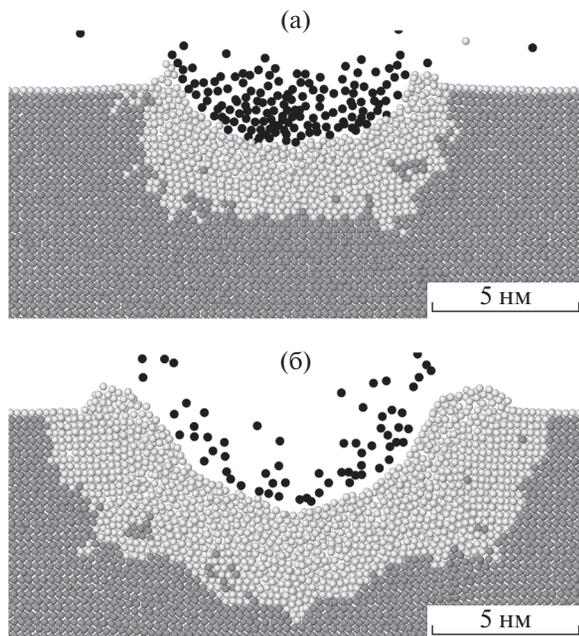


Рис. 1. Срезы подложки титана после удара кластера Ar_{2000} с энергией 20 кэВ: а – через 1 пс, б – через 3 пс. Срезы проходят через точку удара и имеют толщину 0.4 нм. Окраска атомов на срезах: черный – атомы аргона, темно серый – атомы титана, принадлежащие упорядоченной структуре, светло серый – атомы титана, относящиеся к поврежденному слою.

кратера и в изменении размеров его обода. После 14 пс упругие колебания подложки прекращаются. Происходящее на этой стадии небольшое увеличение глубины кратера обусловлено рекристаллизацией поврежденного слоя. Оба эти процесса завершаются к 25 пс.

Наблюдаемые на рис. 2в колебания температуры T связаны не только с циклами сжатия-расширения подложки, но и с особенностями образования и последующей рекристаллизации поврежденного слоя. В частности, падение T после первой пикосекунды и ее последующий рост после третьей вызваны изменениями размеров этого слоя.

Далее будут проанализированы закономерности изменения размеров кратеров (их глубины H и радиуса R) при варьировании размеров кластера, их энергии и угла падения.

На рис. 3 рассмотрена зависимость H (кривая 1) и R (кривая 2) от числа атомов N в кластерах с энергией 20 кэВ. Видно, что увеличение N от 100 до 4000, соответствующее понижению удельной энергии кластера E_s с 200 эВ/ат. до 5 эВ/ат., приводит к значительному уменьшению глубины кратеров. А при ударах кластерах с $N > 4000$ (Ar_{7000} и Ar_{10000}), т.е. при $E_s < 5$ эВ/ат., кратеры не образуются совсем. Поэтому этот участок кривой $H(N)$ показан пунктиром. Для вариантов, относящихся

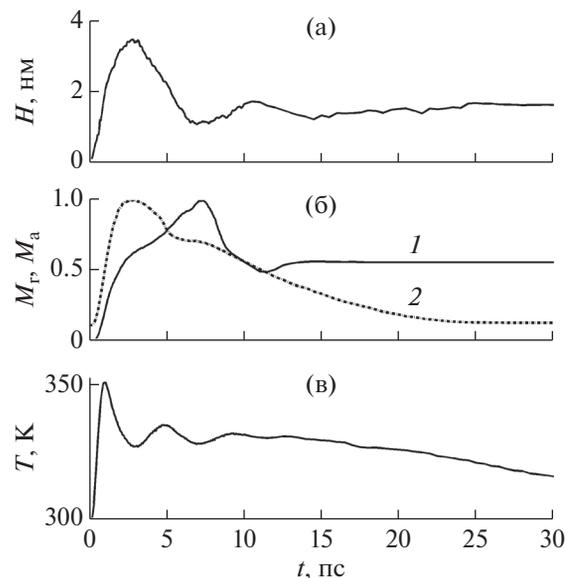


Рис. 2. Изменение во времени после удара кластера Ar_{2000} с энергией 20 кэВ: а – глубины кратера H , б – числа атомов (в относительных единицах) в ободу кратера M_r (кривая 1) и в поврежденном слое M_a (кривая 2), в – температуры подложки T .

к этому участку, характерны небольшие островковые повреждения поверхности подложки с глубиной не более одного монослоя атомов титана. Найденное пороговое значение E_s близко по величине к энергии сублимации титана 4.9 эВ [13]. Следует отметить, что аналогичный результат был получен при МД-моделировании кластерной бомбардировки поверхности кремния [14]. Варьирование N в указанном выше диапазоне вызывает немонотонное изменение радиуса кратеров. Это связано с тем, что при увеличении размеров кластера снижается их удельная энергия противостоит рост площади их сечения, величина которой заметно влияет на поперечные размеры формирующихся кратеров.

На рис. 3 видно, что при $N < 100$ зависимости $H(N)$ и $R(N)$ ведут себя совершенно иначе, чем при больших N . Это объясняется тем, что в случае небольших кластерах, имеющих удельную энергию 200 эВ/ат. и более, существенно меняется характер взаимодействия атомов аргона с подложкой. При этом чем выше E_s , тем больше “коллективное” продвижение этих атомов вглубь подложки заменяется их разрозненным продвижением, все более напоминающим внедрение одиночных ионов (рис. 4). И хотя удары таких кластерах формируют на обрабатываемой поверхности кратеры достаточно “правильной” формы, данный процесс сопровождается образованием глубоких структурных дефектов и накоплением аргона в подложке.

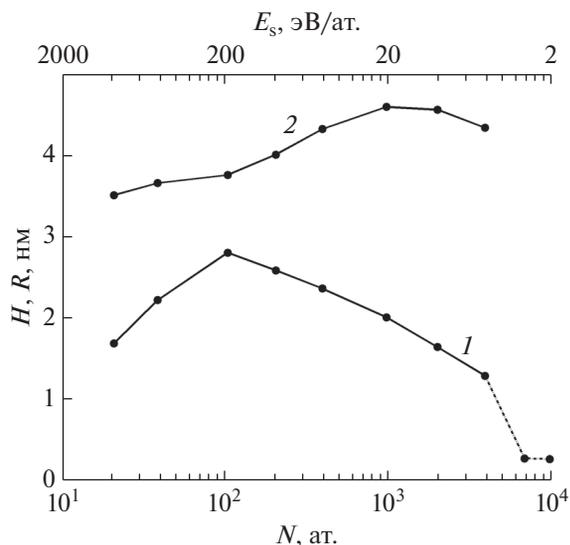


Рис. 3. Зависимость глубины (кривая 1) и радиуса (кривая 2) кратеров от размера кластеров аргона с энергией 20 кэВ. Для наглядности сверху помещена ось, показывающая соответствующее изменение удельной энергии кластеров.

На рис. 5 представлены зависимости глубины (кривая 1) и радиуса (кривая 2) кратеров от энергии E кластера Ar_{2000} . Повышение E ожидается увеличивает размеры возникающих при ударах кратеров, причем с ростом энергии кластера наклон кривых $H(E)$ и $R(E)$ постепенно снижается. Видно, что при больших значениях энергии эти зависимости оказываются пропорциональны $E^{1/3}$. Это свидетельствует о том, что в данном случае передача энергии кластера вглубь подложки происходит изотропно по всем направлениям, идущим радиально от точки удара. Это приводит к тому, что в данном диапазоне энергий кратеры имеют сходную форму и близкие значения отношения H/R . Важно отметить, что закономерность $R(E) \sim E^{1/3}$ наблюдалась экспериментально при обработке поверхности золота кластерами Ar_{3000} [15]. Эта закономерность была также продемонстрирована при МД-моделировании кластерных ударов по поверхности кремния [14, 16].

Зависимость глубины кратеров от угла падения α кластера Ar_{2000} с энергией 20 кэВ показана на рис. 6. Из рисунка следует, что по мере увеличения α кратеры становятся менее глубокими. Начиная с 60° , образование кратеров прекращается. Очевидно, что при косом падении глубина кратера определяется долей энергии кластера, задаваемой вертикальной составляющей его скорости, т.е. пропорциональна $\cos^2\alpha$.

При формировании рельефа на поверхности при ее бомбардировке кластерами важным показателем является количество распыляемого материала. Зависимость числа атомов K , выбитых из

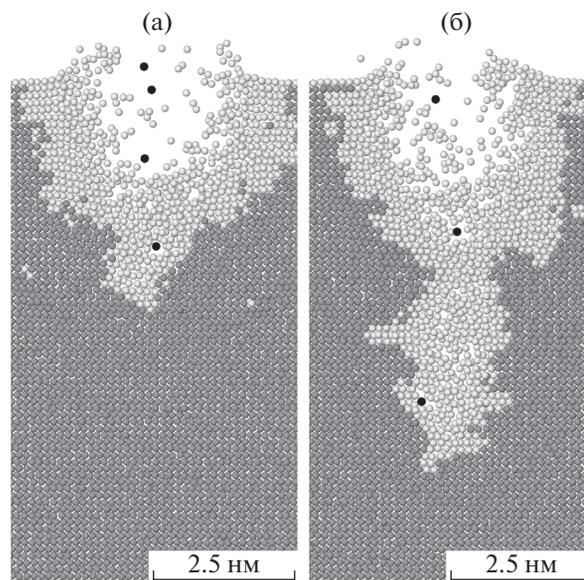


Рис. 4. Срезы подложки титана через 0.5 пс после ударов кластеров Ag_{40} (а) и Ar_{20} (б) с энергией 20 кэВ. (см. также подпись к рис. 1).

подложки и покинувших область моделирования, от размеров кластеров аргона с энергией 20 кэВ представлена на рис. 7а. Рисунок демонстрирует, что при уменьшении размеров кластеров (и, следовательно, при повышении их удельной энергии) число рассеянных атомов титана сначала быстро растет, затем рост замедляется, а при $N = 20$ резко падает. Немонотонное поведение зависи-

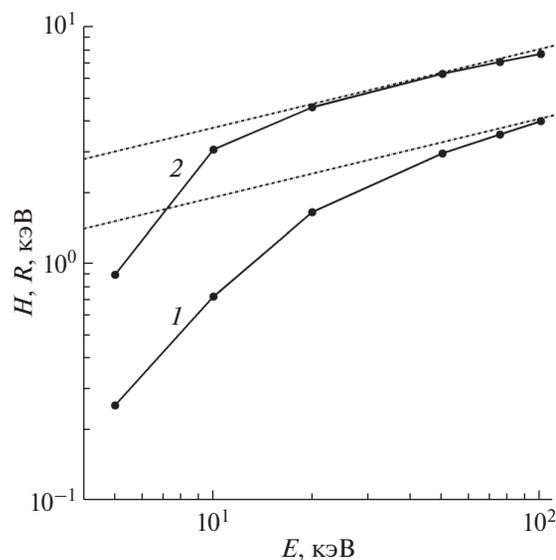


Рис. 5. Зависимость глубины (кривая 1) и радиуса (кривая 2) кратеров от энергии E кластера Ar_{2000} . Пунктирные линии на рисунке соответствуют функциям $\text{const } E^{1/3}$.

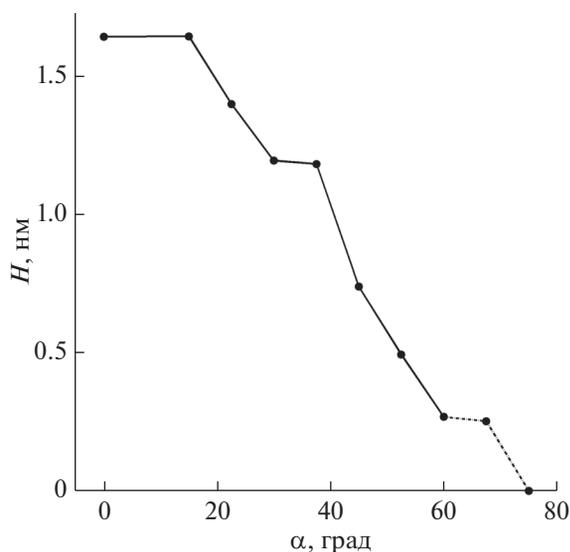


Рис. 6. Зависимость глубины кратеров от угла падения кластера Ar_{2000} с энергией 20 кэВ.

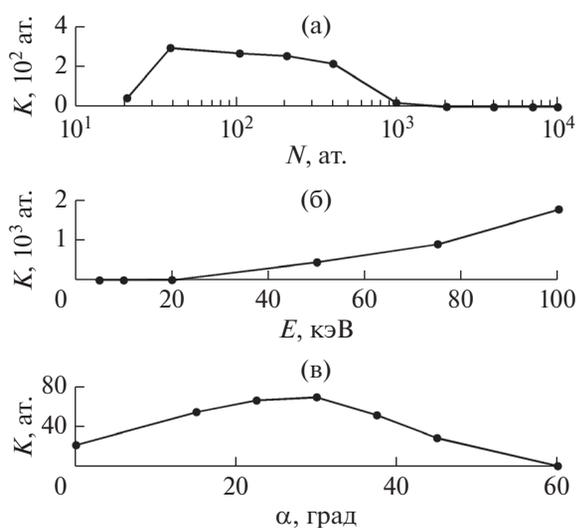


Рис. 7. Зависимость числа атомов, выбитых из подложки и покинувших область моделирования: а – от размеров кластеров аргона с энергией 20 кэВ, б – от энергии кластера Ar_{2000} , в – от угла падения кластера Ar_{1000} с энергией 20 кэВ.

мости $K(N)$ связано с описанным выше изменением характера взаимодействия атомов аргона с подложкой, которое наблюдается при переходе к небольшим высокоэнергетическим кластерам. На рис. 4б видно, что при ударе кластера Ar_{20} существенная часть его энергии передается атомам титана, расположенным в глубине подложки, что исключает их рассеяние.

На рис. 7б показано как влияет на число расплывленных атомов титана повышение энергии кластера Ar_{2000} . Нелинейное нарастание кривой

$K(E)$ объясняется тем, что при продвижении атомов аргона в подложку, направленном радиально от точки удара, увеличение энергии кластера приводит к квадратичному росту количества атомов титана, участвующих в перераспределении этой энергии.

Как было продемонстрировано выше, увеличение угла падения кластеров α приводит к монотонному уменьшению глубины образуемых кратеров. Однако для представленной на рис. 7в зависимости $K(\alpha)$ в случае кластера Ar_{1000} с энергией 20 кэВ наблюдается максимум в районе 30° . Рост K при появлении небольшой латеральной составляющей у скорости кластера (при сохранении еще достаточно большой вертикальной составляющей) связан с тем, что плоскость (0001), вдоль которой ориентирована поверхность подложки, является одной из плоскостей скольжения в α -титане. Сочетание этих обстоятельств облегчает направленное вдоль поверхности разрушение подложки и выброс из нее материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено молекулярно-динамическое моделирование соударений, ускоренных аргоновых кластерных ионов с поверхностью титана. Изучена зависимость структуры и размеров возникающих на поверхности кратеров от размеров кластерных ионов, их энергии и угла падения.

Обнаружено, что процесс формирования кратеров сопровождается несколькими циклами упругого сжатия-расширения зоны вокруг точки удара. Это отражается в колебательном поведении температуры подложки, на которое также влияет изменение размеров поврежденного слоя.

Продemonстрировано, что для формирования кратеров необходимо, чтобы удельная энергия кластерных ионов превышала некоторое пороговое значение (~ 5 эВ/ат.), близкое к величине энергии сублимации титана (4.9 эВ).

Установлено, что удары небольших кластерных ионов (с числом атомов не более 100) с удельной энергией, превышающей 100 эВ/ат., приводят к формированию глубоких дефектов и накоплению аргона в подложке.

Показано, что изменение глубины и радиуса кратеров, образованных в подложке титана крупными кластерными ионами, при вариации энергии столкновения E в области больших значений, пропорционально $E^{1/3}$.

Продemonстрировано, что при косом падении глубина кратера определяется долей энергии кластерного иона, задаваемой вертикальной составляющей его скорости.

Также обнаружено, что число атомов, расплывленных из подложки, зависит от размера кластерных ионов и от угла их падения немонотонно.

А зависимость количества таких атомов от энергии кластерных ионов является нелинейной.

Кроме того, необходимо отметить следующее. В работе [14] с помощью молекулярно-динамического моделирования было исследовано воздействие на исходно гладкую поверхность кремния большого числа (более 100) последовательных ударов аргоновых кластерных ионов. Было установлено, что существует хорошее соответствие между установившимися значениями шероховатости поверхности и размерами кратеров, образующихся после одиночных ударов. Исходя из этого, можно полагать, что полученные в данной работе данные смогут служить ориентиром при прогнозировании шероховатости поверхности титана, достижимой при заданных параметрах используемых ионно-кластерных пучков.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России. Соглашение № 14.579.21.0157. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI-57918X0157.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamada I. // Nucl. Instrum. and Methods. B. 2007. V. 257. P. 632. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.01.124>
2. Yamada I. // Applied Surface Science. 2014. V. 310. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.147>
3. Yamada I., Matsuo J., Toyoda N. et al. // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2015. V. 19. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2014.11.002>
4. Khoury J., Kirkpatrick S., Kodali G. et al. // The FASEB Journal. 2010. V. 24. № 1_supplement. P. 638.4. https://doi.org/10.1096/fasebj.24.1_supplement.638.4
5. Yamada I., Khoury J. // MRS Proc. Cambridge University Press. 2011. V. 1354. P. mrss11-1354-ii03-01. <https://doi.org/10.1557/opl.2011.1081>
6. Kirkpatrick A., Kirkpatrick S., Walsh M. et al. // Nucl. Instrum. and Methods. B. 2013. V. 307. P. 281. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.11.084>
7. Schneider T., Stoll E. // Phys. Rev. B. 1978. V. 17. № 3. P. 1302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.17.1302>
8. Michels A., Wijker H., Wijker H. // Physica. 1949. V. 15. № 7. P. 627. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(49\)90119-6](https://doi.org/10.1016/0031-8914(49)90119-6)
9. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solid. New York: Pergamonn Press, 1985. 321 p.
10. Mendelev M.I., Underwood T.L., Ackland G.J. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145 P. 154102. <https://doi.org/10.1063/1.4964654>
11. Plimpton S. // J. Comput. Phys. 1995. V. 117. P. 1. <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>
12. Stukowski A. // Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 2010. V. 18. P. 015012. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>
13. Desai P.D. // International Journal of Thermophysies. 1987. V. 8. № 6. P. 781. <https://doi.org/10.1007/BF00500794>
14. Aoki T., Seki T., Matsuo J. // Vacuum. 2010. V. 84. P. 994. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.11.018>
15. Takeuchi D., Seki T., Aoki T. et al. // Materials Chemistry and Physics. 1998. V. 54. P. 76. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(98\)00052-2](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00052-2)
16. Aoki T., Matsuo J., Insepov Z., Yamada I. // Nucl. Instrum. and Methods. B. 1997. V. 121. P. 49. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(96\)00698-2](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(96)00698-2)

Molecular Dynamics Simulation of Argon Cluster Ion Interaction with Titanium Surface

V. V. Sirotkin^{1, 2, *}

¹State Scientific Centre of the Russian Federation – Institute for Physics and Power Engineering named after A.I. Leypunsky, Obninsk, 249033 Russia

²Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

*e-mail: sirotkin@iptm.ru

Molecular dynamics simulation of accelerated argon cluster ion collisions with titanium surface was carried out. Dependence of the sizes of surface damages as well as of the sputtered titanium atom amount on the cluster ion size, on the cluster ion energy and on the cluster ion incident angle was investigated.

Keywords: argon cluster ion beams, titanium, cluster treatment, surface nanostructuring, molecular dynamics simulation.

УДК 531.395:539.198:539.231:519.6

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРОПРОНИЦАЕМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ВЕЩЕСТВА С ОДНОРОДНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ¹

© 2020 г. Э. Г. Никонов^{а, *}, М. Поповичова^б

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

^бУниверситет Прешова, Прешов, 08001 Словакия

*e-mail: e.nikonov@jinr.ru

Поступила в редакцию 26.06.2019 г.

После доработки 15.07.2019 г.

Принята к публикации 15.07.2019 г.

Одной из самых важных характеристик пористого вещества является проницаемость по отношению к газам и жидкостям. В зависимости от величины проницаемости пористое вещество по-разному может взаимодействовать с протекающими через него газами и жидкостями. Значительный практический интерес вызывают исследования взаимодействия водяного пара с материалами с равномерно распределенными порами. Многие из них являются строительными и конструкционными материалами. Интерес обусловлен также возможностью распространения результатов исследований индивидуальной поры на пористую среду, если среда с достаточной точностью может быть представлена в виде структуры с равномерно распределенными порами. Проведено исследование зависимости проницаемости индивидуальной цилиндрической поры от ее радиуса, длины и характеристик процесса взаимодействия молекул воды со стенками поры.

Ключевые слова: молекулярная динамика, диффузия, проницаемость, взаимодействие воды и пористых материалов.

DOI: 10.31857/S1028096020030139

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные и теоретические исследования диффузионных свойств пористых веществ и материалов имеют большое практическое значение в различных областях науки и технологий. Диффузионные характеристики, включая коэффициент диффузии и проницаемость, существенно зависят от таких свойств материала, как пористость, средний размер и связность пор, локализация пор по объему образца, распределение по величине сечения пор, степень извилистости пор и других [1]. Отличительной особенностью пористых систем является неупорядоченность их структуры [2]. Точное аналитическое решение газодинамических уравнений, описывающих процессы взаимодействия пара или газа с пористой средой, практически невозможно. Поэтому при теоретическом исследовании заменяют реальную пористую среду упрощенными упорядоченными моделями с эквивалентными гидравлическими свойствами. Точные решения уравнений газовой динамики и гидродинамики могут быть получены

для случая течения вязкой жидкости или плотного газа по цилиндрической трубе соответствующих размеров. Данное обстоятельство было использовано при конструировании моделей для описания диффузии вязких жидкостей и плотных газов [3–5]. Другой подход к описанию процессов взаимодействия газообразного вещества с пористыми материалами основан на решении, например, нелинейного уравнения диффузии со ступенчатой аппроксимацией полученного в результате экспериментальных измерений коэффициента диффузии [6]. В связи с интенсивным развитием нанотехнологий [7] широкое распространение получили материалы с равномерно распределенными порами заданного поперечного сечения [8], что привело к значительному повышению актуальности развития моделей, основанных на использовании индивидуальной поры соответствующей геометрической конфигурации для исследования диффузионных характеристик взаимодействия пористого материала с газом или паром. Полученные с использованием упомянутых моделей диффузионные характеристики могут быть использованы в дальнейшем для исследова-

¹ ЛИТ ОИЯИ № 05-6-1118-2014/2019, протокол № 4596-6-17/19.

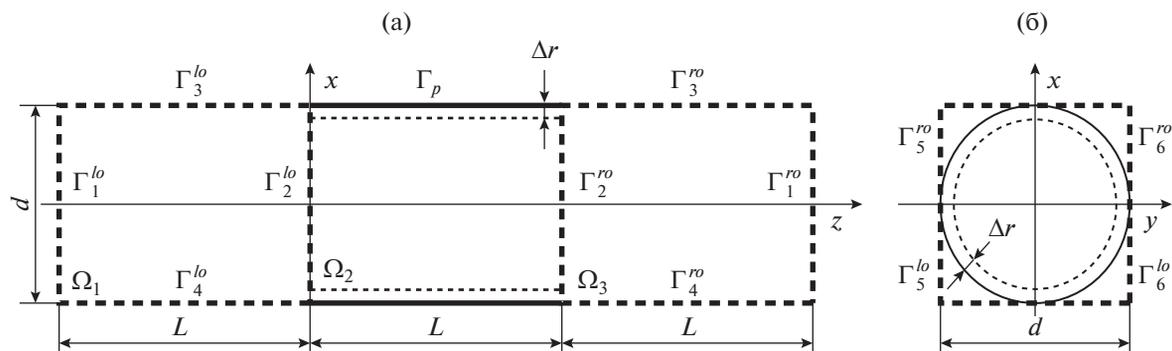


Рис. 1. Модель сквозной цилиндрической поры, вид: а – спереди; б – слева.

дования крупных образцов пористых материалов [9, 10]. Данные исследования особенно актуальны для решения практических задач фильтрации в экологии, защите окружающей среды от воздействия потенциально опасных, с точки зрения химического и радиоактивного загрязнения, объектов промышленного и научно-исследовательского назначения. Поскольку используемые в научных исследованиях, строительстве и промышленном производстве пористые материалы содержат в себе микро- и мезопоры, очень редко макропоры, при рассмотрении физической картины процессов взаимодействия газа с порой или стенками поры должна учитываться молекулярная структура протекающего через пору газа, так как длина свободного пробега молекулы газа не превышает размер индивидуальной поры [11]. Поэтому в настоящей работе моделирование процесса взаимодействия водяного пара с порой проведено методом молекулярной динамики [12]. В качестве модели была использована сквозная пора цилиндрического типа. Было проведено численное исследование зависимости величины проницаемости индивидуальной цилиндрической поры от ее радиуса, длины и характеристик процесса взаимодействия молекул воды со стенками поры.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЯНОГО ПАРА И СКВОЗНОЙ ПОРЫ

В рамках классической молекулярной динамики любой физической объект может быть представлен в виде многочастичной системы. Составляющие данную систему частицы (атомы или молекулы) являются материальными точками. Поведение отдельной частицы в системе описывается классическими уравнениями движения Ньютона:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i. \quad (1)$$

Здесь i – номер частицы ($1 \leq i \leq N$), N – полное число частиц, m_i – масса частицы, \mathbf{f}_i – равнодействующая всех сил, действующих на частицу:

$$\mathbf{f}_i = \frac{\partial U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i} + \mathbf{f}_i^{\text{ex}}, \quad (2)$$

где U – потенциал взаимодействия между частицами, \mathbf{f}_i^{ex} – сила, обусловленная внешними полями.

Для моделирования диффузии водяного пара через сквозную пору была использована трехмерная модель. Молекулы воды – материальные точки, движение которых описывается классическими уравнениями Ньютона (1). Модель поры представляет собой цилиндр длиной L и диаметром d (рис. 1). Боковая поверхность цилиндра непрозрачна для молекул воды. Основания цилиндра открыты для движения молекул в обе стороны. Внешнее по отношению к поре пространство моделируется прямоугольными параллелепипедами с размерами $d \times d \times L$, примыкающими квадратными гранями к обоим основаниям цилиндра.

При моделировании методом молекулярной динамики использовали следующие граничные условия. Боковая поверхность цилиндра $\Gamma_p = [x^2 + y^2 = r^2; 0 \leq z \leq L]$, где r – радиус основания цилиндра, абсолютно непрозрачна для молекул воды. Основания цилиндра абсолютно прозрачны для молекул воды. Зафиксированы периодические условия на границах $\Gamma_1^{\text{lo}}, \Gamma_2^{\text{lo}}, \Gamma_3^{\text{lo}}, \Gamma_4^{\text{lo}}, \Gamma_5^{\text{lo}}, \Gamma_6^{\text{lo}}$ и $\Gamma_1^{\text{ro}}, \Gamma_2^{\text{ro}}, \Gamma_3^{\text{ro}}, \Gamma_4^{\text{ro}}, \Gamma_5^{\text{ro}}, \Gamma_6^{\text{ro}}$, которые являются, соответственно, гранями левого и правого параллелепипедов и моделируют внешнее по отношению к поре пространство.

Для моделирования процессов взаимодействия молекул водяного пара между собой внутри и вне поры был использован потенциал Леннарда-Джонса [13]:

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (3)$$

с постоянными $\epsilon = 6.74 \times 10^{-3}$ эВ и $\sigma = 3.17$ Å. Здесь r – расстояние между центрами частиц, ϵ – глубина потенциальной ямы, σ – расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю. Параметры ϵ и σ являются характеристиками атомов соответствующего вещества. Минимум потенциала находится в точке $r_{\min} = 2\sigma^{1/6}$. Потенциал Леннарда-Джонса широко используется при молекулярно-динамическом моделировании воды и насыщенного водяного пара [14].

Взаимодействие молекул воды со стенками поры моделируется также с использованием потенциала Леннарда-Джонса, но с параметрами σ_{wf} и ϵ_{wf} , полученными для учета взаимодействия молекул газа с молекулами стенки [15]:

$$U(\xi) = 4\epsilon_{wf} \left[\left(\frac{\sigma_{wf}}{\xi} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{wf}}{\xi} \right)^6 \right]. \quad (4)$$

Здесь σ_{wf} и ϵ_{wf} – параметры длины и энергии, используемые для учета взаимодействия молекул воды с молекулами материала поры без учета молекулярной структуры стенок поры. Переменная ξ представляет собой расстояние от молекулы воды до стенки поры. В случае цилиндрической модели поры ξ – это расстояние от молекулы воды до боковой поверхности цилиндра (рис. 1).

Для интегрирования уравнений движения (1) был использован модифицированный метод Верле [16]. Интегрирование проводится по следующей схеме. В начале каждого шага задают или рассчитывают на предыдущем шаге по времени t следующие величины: $\mathbf{r}(t), \mathbf{v}(t), \mathbf{f}(t)$. Затем вычисляют скорости частиц в момент времени $t + \frac{\Delta t}{2}$ и координаты нового местонахождения частиц:

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{f}(t)}{m},$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right).$$

После этого пересчитывают силы, действующие на частицу в момент времени $t + \Delta t$:

$$\mathbf{f}(t) \rightarrow \mathbf{f}(t + \Delta t).$$

Далее рассчитывают значения скоростей на следующем шаге:

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{f}(t + \Delta t)}{m}.$$

Для контроля температуры при обмене энергией между моделируемой системой и окружающей средой в молекулярной динамике используют специальные алгоритмы, называемые термостатами. В настоящей работе для контроля температуры моделируемой системы был исполь-

зован термостат Берендсена [17]. Он реализуется в уравнениях движения (1) путем включения в результирующую силу дополнительного переменного нелинейного трения. В результате уравнения движения преобразуются к следующему виду:

$$\frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} = \mathbf{v}_i(t), \quad \frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} = \frac{\mathbf{f}_i(t)}{m_i} - \lambda(t)\mathbf{v}_i(t). \quad (5)$$

Коэффициент пересчета скорости в каждый момент времени t :

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_B} \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1 \right) \right]^{1/2}, \quad (6)$$

зависит от так называемого “времени нарастания” τ_B термостата, значение которого находится в закрытом интервале [0.1, 2] пс. Параметр τ_B описывает силу связи моделируемой системы с гипотетическим тепловым резервуаром, моделирующим бесконечную внешнюю среду. При увеличении τ_B сила связи системы с тепловым резервуаром уменьшается, что приводит к увеличению времени достижения заданной температуры T_0 в системе, если в данный момент времени t система находится в термодинамическом состоянии при температуре $T(t)$. Алгоритм Берендсена, будучи достаточно простым в численной реализации, очень эффективен для достижения целевой температуры в состояниях системы, далеких от термодинамического равновесия.

Для моделирования учета взаимодействия молекул воды со стенками поры вплоть до ее конденсации на стенках был использован термостат Андерсена [18]. Помимо возможности моделировать процесс прилипания молекул воды к стенкам поры термостат Андерсена (один из самых простых термостатов) позволяет корректно моделировать канонический ансамбль с сохранением числа частиц (N), объема системы (V) и температуры (T). Он действует на молекулы воды в тонком слое толщиной Δr около стенки поры (рис. 1). В каждый момент времени скорости (импульсы) всех частиц, попавших в упомянутый выше слой, приравниваются случайной величине с равномерным распределением при заданной температуре. Данный алгоритм имитирует столкновение молекул воды с частицами теплового резервуара при определенной температуре T . Сила сцепления с тепловым резервуаром определяется частотой столкновений ν . Для каждой частицы случайная переменная, пропорциональная числу столкновений, выбирается из интервала от нуля до единицы. Если значение этой переменной меньше, чем $\nu \Delta t$, где Δt – временной шаг, то скорость частицы $\mathbf{v}(t + \Delta t)$ становится равной случайному числу $\zeta \in N[0; T]$, где $N[0; T]$ – распределение Гаусса с дисперсией T . В этом случае скоростная

схема Верле с учетом термостата Андерсена может быть представлена в следующем виде: для момента времени $t + \Delta t$ вычисляются координаты положения частицы

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m}(\Delta t)^2,$$

затем вычисляются значения скоростей частиц в момент времени $t + \frac{\Delta t}{2}$:

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t \mathbf{f}(t)}{2m},$$

после этого вычисляется скорость частицы в момент времени $t + \Delta t$:

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\Delta t \mathbf{f}(t + \Delta)}{2m}.$$

Скорость частицы выбирают в зависимости от частоты столкновений ν . Если случайно выбранная величина $\xi < \Delta t$, $\xi \in U[0;1]$, где $U[0;1]$ – равномерное распределение вещественной случайной величины, то $|\mathbf{v}(t + \Delta t)| = \zeta$, где случайная величина $\zeta \in N[0;T]$, $N[0;T]$ – распределение Гаусса с дисперсией T . Для вычисления давления в поре используется формула, следующая из вириального уравнения [19]:

$$P = \frac{1}{3V} \left(\langle 2K \rangle + \left\langle \sum_{i < j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}(\mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \right).$$

Здесь V – объем поры, $\langle 2K \rangle$ – удвоенная кинетическая энергия, усредненная по ансамблю частиц, $\mathbf{f}(\mathbf{r}_{ij})$ – сила взаимодействия между частицами i и j на расстоянии \mathbf{r}_{ij} .

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИРУЕМОЙ СИСТЕМЫ

В настоящей работе исследование процессов диффузии водяного пара через пористую поверхность проводили путем моделирования потока молекул воды через сквозную цилиндрическую пору объемом $V = L\pi d^2/4$, где $L = 400$ нм – высота цилиндра, $d = 40$ нм – диаметр его основания. Моделирование осуществляли при температуре окружающей среды $T = 35^\circ\text{C}$ слева и справа от поры и определенных давлений и концентрации на открытых концах поры. Слева от поры (рис. 1) находится 100% насыщенный пар при атмосферном давлении $p_L = 5.622$ кПа, концентрация $\rho_L = 0.03962$ кг/м³. Справа от поры – 20% насыщенный водяной пар при атмосферном давлении $p_R = 1.124$ кПа, $\rho_R = 7.9 \times 10^{-3}$ кг/м³. В приведенных единицах имеем следующие значения:

$$L^* = 1264, \quad d^* = 126.4, \quad T^* = 3.94, \quad p_L^* = 1.65183 \times 10^{-4}, \quad p_R^* = 3.3 \times 10^{-5}.$$

В настоящей работе при исследовании взаимодействия поры и водяного пара выбирали начальные и граничные условия на открытых концах поры. В начальный момент времени давление и концентрация на левом и правом концах поры равны p_L, ρ_L и p_R, ρ_R соответственно. Внутри поры водяной пар находится в состоянии термодинамического равновесия. То есть оба конца поры не изолированы от внешней среды. В этом случае давление вдоль оси z зависит линейно от z :

$$p(z) = \left(1.65 - \frac{1.32}{L}z\right) \times 10^{-4}, \quad 0 \leq z \leq L.$$

Разность значений давления насыщенного пара на левом и правом концах поры приводит к возникновению внешней силы, действующей на каждую молекулу воды внутри поры. Эта сила также является линейной функцией координаты z . В общем случае модуль силы определяется как $F = pS$, где p – давление, действующее на плоскую поверхность с площадью S . В случае частиц внутри поры площадь, к которой приложено давление, равна поперечному сечению молекул воды $S = \pi d^2/4$, или в приведенных единицах $S^* = \pi/4$, и внешняя сила может быть представлена в следующем виде:

$$F(z) = \frac{\pi}{4} \left(1.65 - \frac{1.32}{L}z\right) \times 10^{-4}, \quad 0 \leq z \leq L.$$

Таким образом, равнодействующая всех сил, действующих на частицу внутри поры, будет включать в себя не только векторную сумму всех сил, порождаемых потенциалом Леннарда-Джонса межмолекулярного взаимодействия (3) и потенциалом взаимодействия со стенками поры (4), но и внешнюю силу, обусловленную разницей давлений и градиентом концентраций между открытыми левым и правым концами поры. В работе при численном моделировании в качестве материала стенки поры использовали диоксид кремния с параметрами $\sigma = 0.42$ нм и $\epsilon = 32.59 \times 10^{-23}$ Дж, или в приведенных единицах $\sigma^* = 1.33$ и $\epsilon^* = 0.3$. Применяя процедуру Лоренца–Бертло [20–22], можно получить следующие значения для параметров Леннарда-Джонса (4) при взаимодействии молекул воды с молекулами материала стенки поры: $\sigma_{wf}^* = 1.16$ и $\epsilon_{wf}^* = 0.55$. Вычисления проводили для 2×10^6 шагов по времени с шагом $\Delta t^* = 0.005$, что в абсолютных единицах соответствует 16663 пс. Параметр τ_B^* термо-

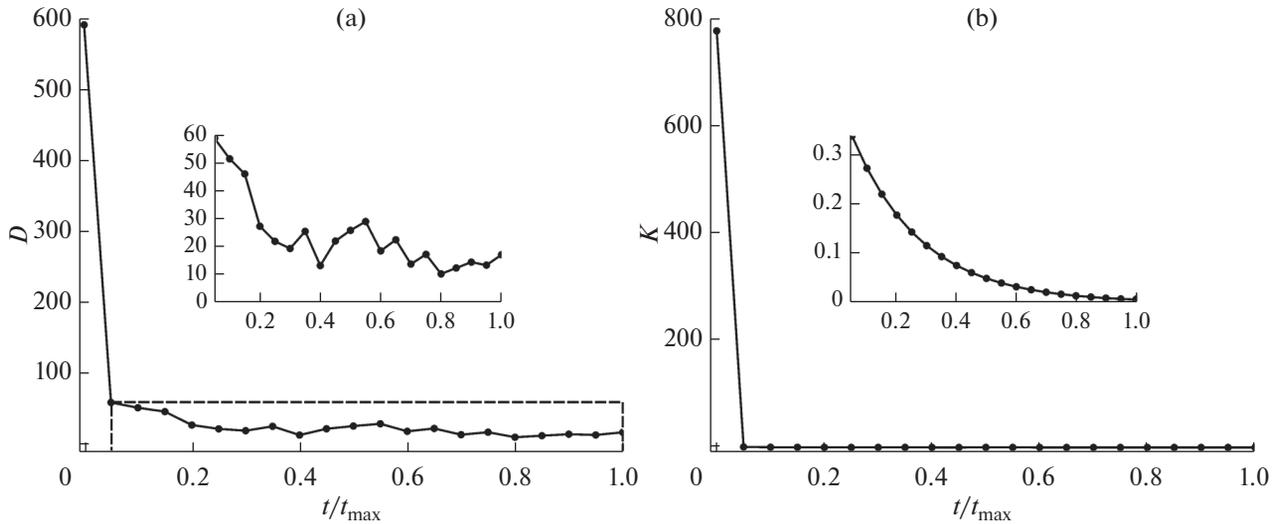


Рис. 2. Эволюция во времени коэффициента диффузии $D(t)$ (а) и коэффициента проницаемости $K(t)$ (б) для цилиндрической поры длиной $L = 400$ нм и диаметром $d = 30$ нм, $t_{\max} = 16663$ пс. На вставках – графики для значений $t/t_{\max} \in [0.05; 1]$.

стата Берендсена принимали равным $\tau_B^* = 0.05$, параметр ν термостата Андерсена – единице. Взаимодействие со стенкой поры учитывали для частиц, попавших при движении внутри поры в слой толщиной $\Delta r = 0.025d$ вблизи стенки поры.

по объему коэффициента диффузии $D(t)$ при течении водяного пара через пору представлены на рис. 4 и 5. Как видно из рисунков, с ростом диаметра поры d увеличивается зависимость коэффициента диффузии $D(t)$ от длины поры L (рис. 4). Аналогичная картина наблюдается для зависимо-

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Моделирование проводилось для нескольких вариантов цилиндрической поры длиной $L = 200, 400, 800$ нм и диаметром $d = 20, 30, 40$ нм. Как видно из рис. 2, коэффициенты диффузии D и проницаемости K резко уменьшаются во временном интервале $[0; 833]$ пс. Затем они очень медленно эволюционируют к некоторым значениям, обусловленным начальными и граничными условиями задачи. Такой характер эволюции D и K не зависит от размеров поры. Качественно поведение усредненных по объему поры коэффициентов диффузии и проницаемости можно объяснить, если проанализировать процесс конденсации молекул воды на стенках поры (рис. 3). К моменту времени $t = 833$ пс большая часть частиц ($\approx 96\%$), находящихся внутри поры, конденсируется на ее стенках. Поэтому лишь малое количество частиц, находящихся в данный момент внутри поры, дает вклад в процесс диффузии. Именно поэтому (рис. 2) резко падают усредненные коэффициенты диффузии и проницаемости в интервале $[0; 833]$ пс.

Результаты визуализации эволюции во временном интервале $[833; 16663]$ пс усредненного

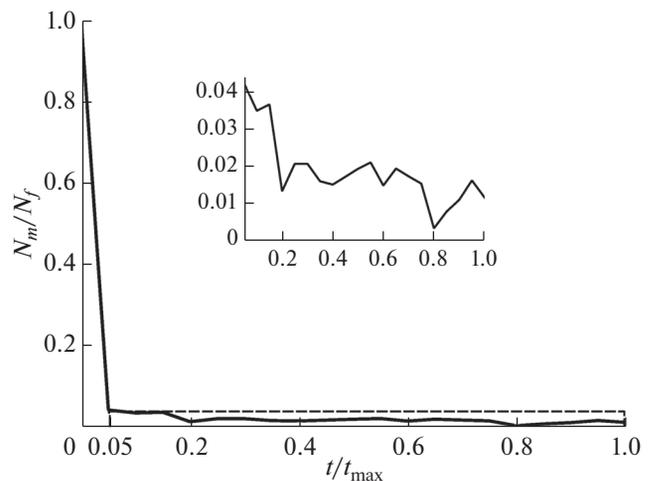


Рис. 3. Эволюция во времени отношения числа движущихся частиц N_m к общему числу частиц N_f , находящихся в данный момент времени внутри поры, $t_{\max} = 16663$ пс. На вставке – график для значений $t/t_{\max} \in [0.05; 1]$.

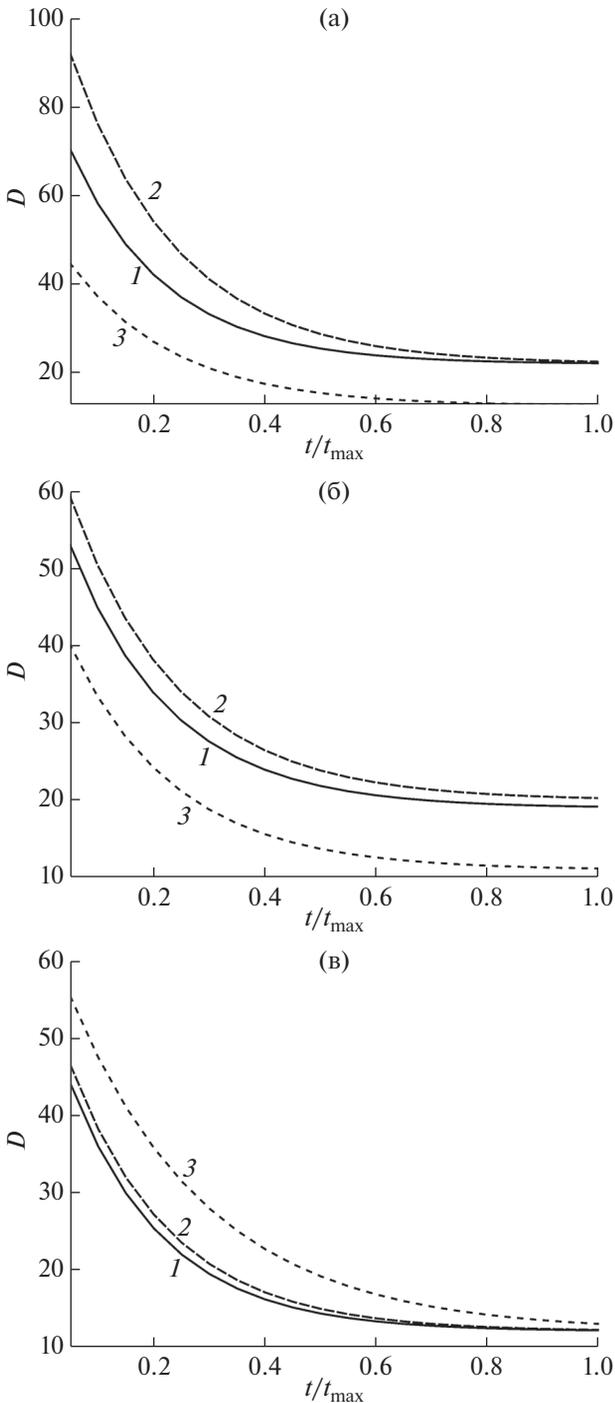


Рис. 4. Аппроксимация гладкими кривыми зависимости коэффициента диффузии $D(t/t_{\max})$ ($t_{\max} = 16663$ пс) при длине L поры 200 (1), 400 (2), 800 нм (3) и ее диаметре d : а – 20; б – 30; в – 40 нм.

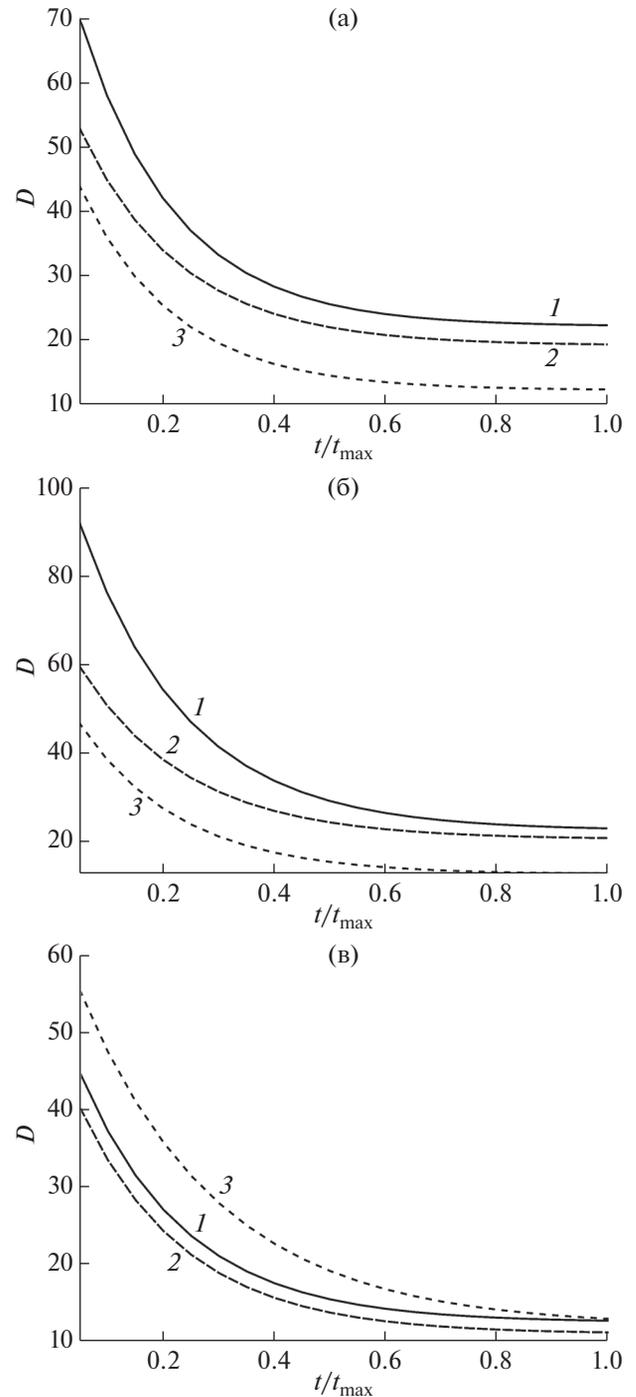


Рис. 5. Аппроксимация гладкими кривыми зависимости коэффициента диффузии $D(t/t_{\max})$ ($t_{\max} = 16663$ пс) при диаметре d поры 20 (1), 30 (2), 40 нм (3) и ее длине L : а – 200; б – 400; в – 800 нм.

сти коэффициента диффузии $D(t)$ от диаметра поры d при увеличении длины поры L (рис. 5).

Результаты визуализации эволюции во временном интервале [833; 16663] пс усредненного

по объему коэффициента проницаемости $K(t)$ при течении водяного пара через пору представлены на рис. 6 и 7. Рисунки демонстрируют зависимость проницаемости $K(t)$ от времени, качественно отли-

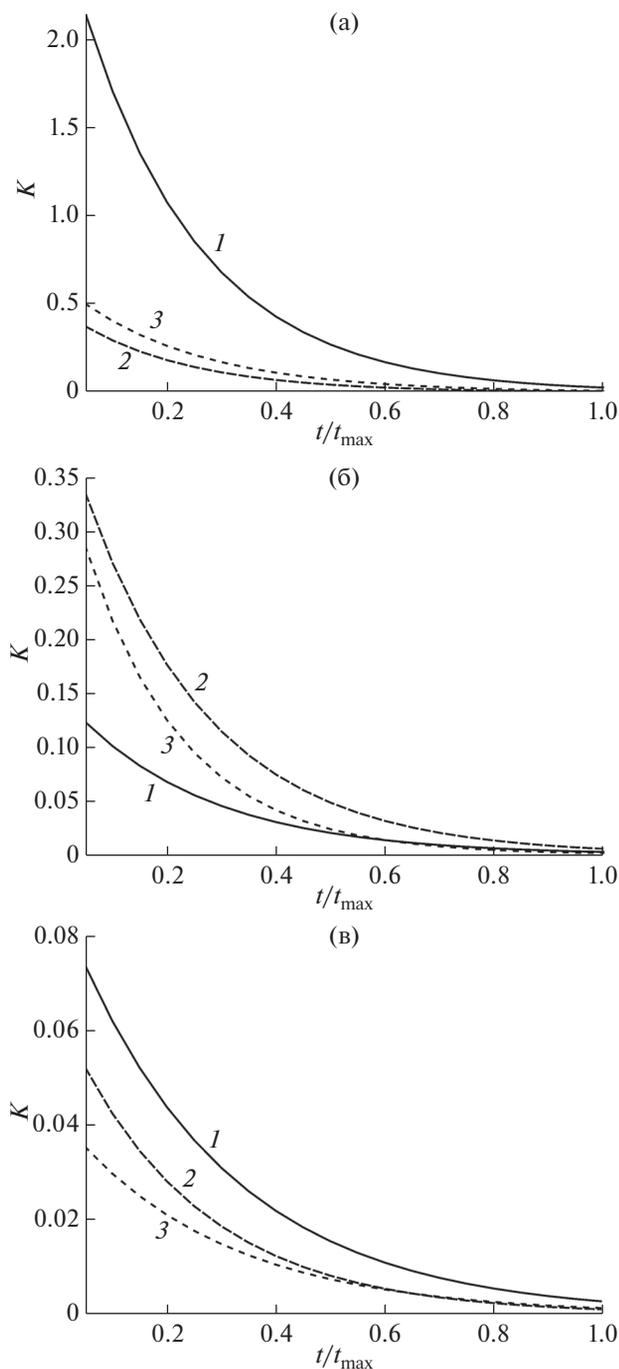


Рис. 6. Аппроксимация гладкими кривыми зависимости коэффициента проницаемости $K(t/t_{\max})$ ($t_{\max} = 16663$ пс) при длине L поры 200 (1), 400 (2), 800 нм (3) и ее диаметре d : а – 20; б – 30; в – 40 нм.

чающуюся от зависимости $D(t)$. С ростом диаметра поры d зависимость коэффициента проницаемости $K(t)$ от длины поры L уменьшается (рис. 6). Аналогичная картина наблюдается для зависимости коэффициента проницаемости $K(t)$ от диаметра поры d при увеличении длины поры L (рис. 7).

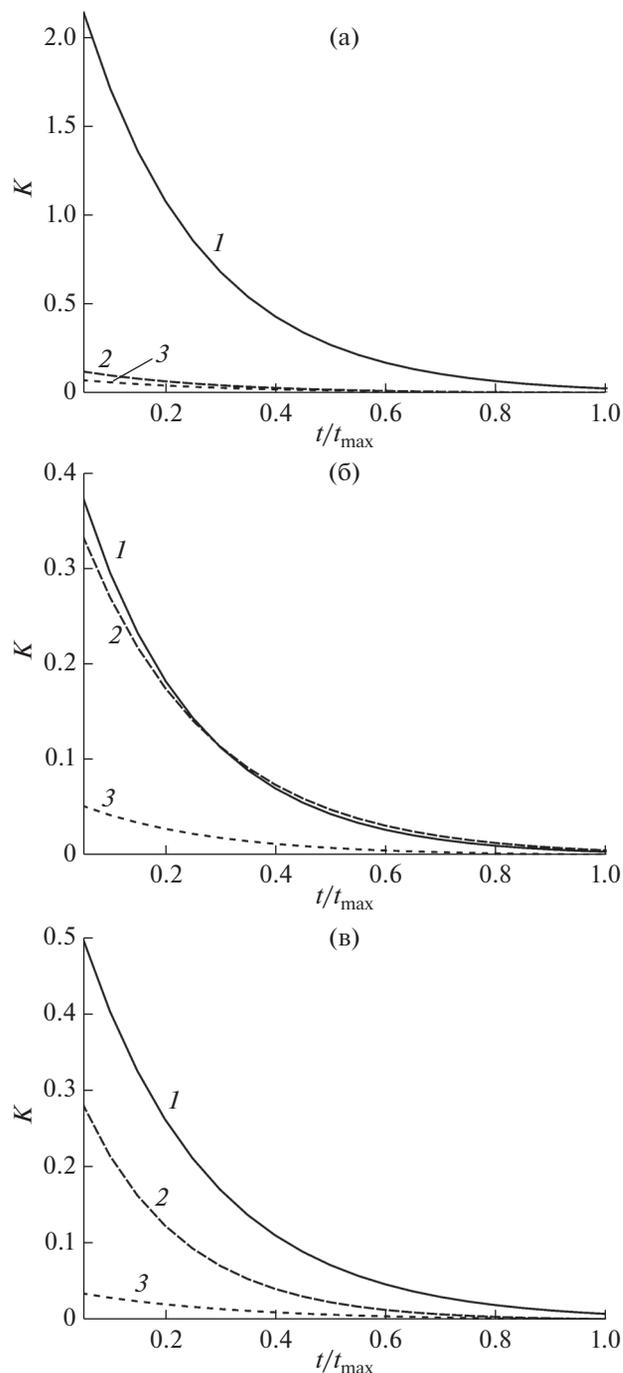


Рис. 7. Аппроксимация гладкими кривыми зависимости коэффициента проницаемости $K(t/t_{\max})$ ($t_{\max} = 16663$ пс) при диаметре d поры 20 (1), 30 (2), 40 нм (3) и ее длине L : а – 200; б – 400; в – 800 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование методом классической молекулярной динамики эволюции во времени коэффициента диффузии $D(t)$ и проницаемости $K(t)$ в процессе взаимодействия водяного пара и сквозной цилиндрической поры

в случае ненулевой разности давлений на открытых концах поры. Построена молекулярно-динамическая модель, учитывающая процесс конденсации молекул воды на стенках поры, что позволяет моделировать степень гидрофильности/гидрофобности внутренней поверхности поры в зависимости от химического состава ее материала. Методами численного моделирования установлена зависимость коэффициента диффузии $D(t)$ и проницаемости $K(t)$ от длины и диаметра поры. Показано, что скорость резкого уменьшения коэффициента диффузии $D(t)$ и проницаемости $K(t)$ на начальных этапах эволюции $t \in [0; 833]$ обусловлена тем, что большая часть частиц ($\approx 96\%$), находящихся в данный момент внутри поры, конденсируется на ее стенках. Данный эффект полностью определяется характером взаимодействия молекул воды и атомов материала внутренней поверхности поры. Результаты данного исследования могут быть использованы для моделирования тепломассопереноса в однородных пористых материалах в различных областях науки и технологий, связанных с производством строительных материалов и защитой окружающей среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беляев А.Ф., Боболев В.К., Коротков А.И. и др.* Переход горения конденсированных систем во взрыв. М.: Наука, 1973. 292 с.
2. *Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C.W. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 1994. V. 66. P. 1739.
3. *Лейбензон Л.С.* Движение природных жидкостей и газов в пористой среде. М.: Гостоптехиздат, 1947. 244 с.
4. *Шейдеггер А.Э.* Физика течения жидкостей через пористые среды. М.: Гостоптехиздат, 1960. 250 с.
5. *Забродский С.С.* Гидродинамика и теплообмен в псевдоожоженном слое. М.: Госэнергоиздат, 1963. 488 с.
6. *Janetti M.B.* // *Transp. Porous Med.* 2018. V. 125. Iss. 3. P. 633.
7. *Суздальев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
8. *Dong Y.-H., Wang Ch.-A., Hu L.-F., Zhou J.* // *Front. Mater. Sci.* 2012. V. 6. № 1. P. 79.
9. *Suman R., Ruth D.* // *Transp. Porous Med.* 1993. V. 12. P. 185.
10. *Lugo-Méndez H.D., Valdés-Parada F.J., Porter M.L. et al.* // *Transp. Porous Med.* 2015. V. 107. P. 683.
11. *McNaught A.D., Wilkinson A.*, IUPAC. Compendium of Chemical Terminology. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
12. *Gould H., Tobochnik J., Christian W.* An Introduction to Computer Simulation Methods. Addison Valley: Pearson, 2006. 813 p.
13. *Lennard-Jones J.E.* // *Proc. Roy. Soc. A.* 1924. V. 106. P. 463.
14. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. Oxford: Oxford University Press, 1989. 385 p.
15. *Siderius D.W., Gelb L.D.* // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 135. P. 084703.
16. *Verlet L.* // *Phys. Rev.* 1967. V. 159. P. 98.
17. *Berendsen H.J.C., Postma H.J.C., van Gunsteren H.J.C. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 3684.
18. *Andersen H.C.* // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. № 4. P. 2384.
19. *Frenkel D., Smith B.* Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications. Academic Press, 2006. 658 p.
20. *Lorentz H.A.* // *Annalen der Physik.* 1881. V. 248. № 1. P. 127.
21. *Berthelot D.* // *Comptes Rendus Hebd. Séances Acad. Sci.* 1898. V. 126. P. 1703.
22. *Nikonov E.G., Popovičová M.* 2018. 14 p. arXiv: 1901.07328.

Mathematical Study of Surface Vapor Permeability for Homogeneous Porous Media

E. G. Nikonov^{1,*}, M. Popovičová²

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

²University of Prešov, Prešov, 08001 Slovakia

*e-mail: e.nikonov@jinr.ru

One of the most important characteristics of porous materials is permeability for gases and liquids. Depending on the permeability, a porous media can interact with flowing gases and liquids in different ways. Studies of the interaction between water vapor and materials with uniformly distributed pores are of considerable practical interest. Many of them are construction and structural materials. The interest is also due to the possibility to extend the results of individual pore studies to a porous medium, if the medium can be represented with sufficient precision in the form of a structure with uniformly distributed pores. The dependence of the permeability of an individual cylindrical pore on its radius, length and characteristics of the process of interaction of water molecules with pore walls has been studied.

Keywords: molecular dynamics, diffusion, permeability, water interaction with porous material.

УДК 537.8

СТРУКТУРА ОБЛАСТЕЙ РЕГУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В ФАЗОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ КАНАЛИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

© 2020 г. В. В. Сыщенко^{а, *}, А. И. Тарновский^а, А. Ю. Исупов^б, И. И. Соловьев^а

^аБелгородский государственный национальный исследовательский университет,
Белгород, 308015 Россия

^бЛаборатория физики высоких энергий ОИЯИ, Дубна, 141980 Россия

*e-mail: syshch@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.07.2019 г.

После доработки 30.08.2019 г.

Принята к публикации 31.08.2019 г.

Движение электрона в режиме аксиального каналирования в направлении [100] кристалла кремния может быть как регулярным, так и хаотическим (в зависимости от начальных условий). В статье найден вклад областей регулярной и хаотической динамики в квазиклассическую плотность уровней энергии поперечного движения электронов. Полученные значения использованы в качестве параметров распределения Берри–Робника, описывающего статистику межуровневых расстояний в случае сосуществования областей регулярного и хаотического движения.

Ключевые слова: регулярная динамика, хаотическая динамика, квантовый хаос, каналирование, квазиклассическое приближение, статистика межуровневых расстояний, распределение Берри–Робника.

DOI: 10.31857/S1028096020030188

ВВЕДЕНИЕ

Проблематика квантового хаоса означает исследование отличий в поведении квантовых систем, обладающих в классическом пределе хаотической динамикой, с одной стороны, и обладающих регулярной динамикой, с другой стороны [1–4]. Одним из самых простых для анализа проявлений квантового хаоса являются статистические свойства уровней энергии квантовой системы. Так, расстояние s между соседними уровнями энергии хаотической системы подчиняется распределению Вигнера [2–4]:

$$p(s) = (\pi\rho^2 s/2) \exp(-\pi\rho^2 s^2/4), \quad (1)$$

где ρ – средняя плотность уровней на рассматриваемом участке энергетического спектра системы, в то время как для систем с регулярной динамикой имеет место экспоненциальное (пуассоновское) распределение:

$$p(s) = \rho \exp(-\rho s), \quad (2)$$

с максимумом при $s = 0$.

Таким образом, в регулярных системах имеет место тенденция к группированию уровней энергии в оболочки, в то время как в хаотических системах уровни энергии проявляют тенденцию к взаимному отталкиванию. Поэтому проявления квантового хаоса наиболее заметны в квазиклас-

сической области, где количество энергетических уровней велико.

Проявления динамического хаоса в каналировании электронов [5, 6] исследовались в работах [7–9] для случая движения вблизи направления [110] кристалла кремния. В этом случае пары соседних атомных цепочек создают двухъямный потенциал, выше седловой точки которого движение электронов оказывается почти полностью хаотическим. Было установлено, что статистические свойства уровней в этой области хорошо описываются распределением Вигнера (1).

Более сложным является случай, когда классическая динамика частицы оказывается при заданной энергии регулярной для одних начальных условий и хаотической для других. Такая ситуация реализуется, например, при движении электрона вблизи направления [100] кристалла кремния [6]. Предполагая, что в квазиклассическом пределе области регулярного движения и (единственная) область хаотического движения порождают две независимые последовательности уровней, Берри и Робник [10], а также (независимо) Богомольный [11] показали, что распределение межуровневых расстояний будет описываться следующей формулой:

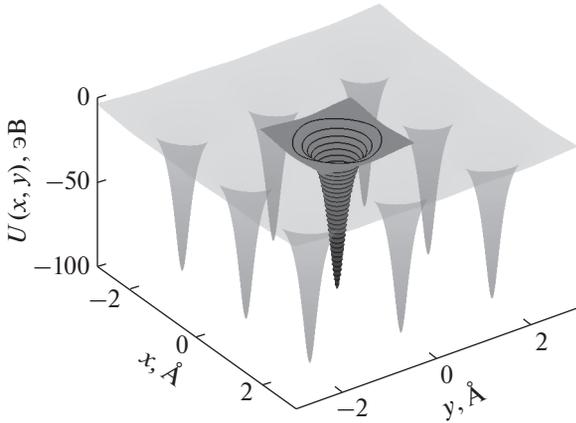


Рис. 1. Потенциальная энергия (10) электрона в поле цепочки [100] кристалла кремния с учетом вкладов восьми ее ближайших соседей.

$$p(s) = \frac{1}{\rho} \exp(-\rho_1 s) \left(\rho_1^2 \operatorname{erfc}(\pi^{1/2} \rho_2 s / 2) + (2\rho_1 \rho_2 + \pi \rho_2^3 s / 2) \exp(-\pi \rho_2^2 s^2 / 4) \right), \quad (3)$$

где ρ_1 и ρ_2 – плотности уровней, обусловленных регулярной и хаотической динамикой, соответственно ($\rho_1 + \rho_2 = \rho$),

$$\operatorname{erfc}(x) = 2\pi^{-1/2} \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt = 1 - \operatorname{erf}(x).$$

Средняя плотность уровней энергии двумерной системы в квазиклассическом пределе квантовой механики определяется формулой [10]:

$$\rho(E) = (2\pi\hbar)^{-2} \int \delta(E - H(x, y, p_x, p_y)) dx dy dp_x dp_y, \quad (4)$$

где H – классический гамильтониан системы, а дельта-функция выражает закон сохранения энергии при движении частицы. Выполняя интегрирование по p_y , получим

$$\rho(E) = 2(2\pi\hbar)^{-2} \int |v_y(x, y, p_x)|^{-1} dx dy dp_x, \quad (5)$$

где v_y – компонента скорости частицы в направлении оси y , а интегрирование ведется по области, определяемой условием

$$p_x^2 / 2m + U(x, y) \leq E. \quad (6)$$

В настоящей статье выполнена оценка вкладов ρ_1 и ρ_2 в среднюю плотность невырожденных уровней энергии (5), основанная на учете структуры областей регулярного движения в фазовом пространстве электрона, движущегося вблизи направления [100] кристалла кремния в режиме аксиального каналирования.

МЕТОДИКА

Если релятивистская частица падает под малым углом ψ к плотно упакованной атомами кристаллографической оси, то возможна ситуация, когда она будет совершать финитное движение в поперечной (по отношению к оси) плоскости, называемое аксиальным каналированием [5, 6]. В этом случае движение частицы может быть описано как движение в непрерывном потенциале атомной цепочки, усредненном вдоль ее длины. В таком потенциале сохраняется компонента импульса частицы p_{\parallel} , параллельная оси цепочки, что позволяет описывать движение электрона в поперечной плоскости с помощью двумерного уравнения Шредингера

$$\widehat{H}\Psi(x, y, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, y, t) \quad (7)$$

с оператором Гамильтона

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2E_{\parallel}/c^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + U(x, y), \quad (8)$$

в котором роль массы частицы играет величина E_{\parallel}/c^2 , где $E_{\parallel} = (m^2 c^4 + p_{\parallel}^2 c^2)^{1/2}$ – энергия продольного движения [5].

Непрерывный потенциал отдельной атомной цепочки может быть аппроксимирован формулой [5]:

$$U_1(x, y) = -U_0 \ln \left(1 + \frac{\beta R^2}{x^2 + y^2 + \alpha R^2} \right), \quad (9)$$

где для цепочки [100] кристалла кремния $U_0 = 66.6$ эВ, $\alpha = 0.48$, $\beta = 1.5$, $R = 0.194$ Å (радиус Томаса–Ферми). Такие цепочки образуют в плоскости (100) квадратную решетку с периодом $a \approx 1.92$ Å. Потенциальная энергия электрона в поле цепочки с учетом вкладов восьми ее ближайших соседей будет описываться суммой:

$$U(x, y) = \sum_{i=-1}^1 \sum_{j=-1}^1 U_1(x - ia, y - ja), \quad (10)$$

вид этой функции приведен на рис. 1.

Собственные значения E_{\perp} гамильтониана (8) с потенциалом (10) (уровни энергии поперечного движения каналированного электрона) находятся численно с помощью так называемого спектрального метода, описанного в [7, 8, 12, 13]. Отметим, что в рассматриваемом случае потенциал будет обладать симметрией квадрата, и все доступные для частицы состояния можно классифицировать по неприводимым представлениям группы D_4 (или изоморфной ей C_{4v} , см., например, [14]) в зависимости от типа симметрии волновой функции. Эта группа имеет четыре одномерных неприводимых представления, соответствующих невырожденным уровням энергии, и

одно двумерное, соответствующее двукратно вырожденным уровням.

Классическая динамика электрона в потенциале (10) исследуется методом сечений Пуанкаре [3–6]. Напомним, что регулярность либо хаотичность движения частицы тесно связана с интегрируемостью уравнения движения. Если число интегралов движения равно числу степеней свободы (в нашем случае – двум), система является интегрируемой. Траектория частицы в фазовом пространстве будет в этом случае лежать на поверхности:

$$E_{\perp} = H(x, y, p_x, p_y), \quad (11)$$

обладающей топологическими свойствами тора. Движение в этом случае оказывается регулярным (периодическим либо квазипериодическим). В противном случае движение будет хаотическим.

Метод сечений Пуанкаре позволяет выяснить наличие у системы еще одного (наряду с энергией) интеграла движения. В этом методе в процессе численного моделирования траектории частицы отмечаются все точки пересечения траектории с какой-либо плоскостью в фазовом пространстве, например, с плоскостью (x, p_x) . Если, наряду с энергией, существует еще некоторый интеграл движения:

$$J = J(x, y, p_x, p_y), \quad (12)$$

то, исключая из уравнений (11) и (12) переменную p_y при условии $y = 0$, мы получим связь между переменными x и p_x . На графике Пуанкаре в этом случае отмечаемые точки будут ложиться на плавную кривую (рис. 2). В случае отсутствия второго интеграла движения точки будут ложиться хаотическим образом в пределах некоторой области (как, например, на рис. 2б).

Вклад областей регулярного движения в полную плотность уровней (4) оценивался следующим образом. При вычислении интеграла (5) методом Монте-Карло случайные точки (x, y, p_x) , попавшие в разрешенную для движения область (6), рассматривались как начальные точки фазовых траекторий, каждая из которых прослеживалась до пересечения с плоскостью (x, p_x) . В случае, если точка пересечения попадала внутрь области регулярного движения на сечении Пуанкаре, вклад соответствующей начальной точки учитывался не только в полной величине плотности уровней ρ , но и в величине плотности ρ_1 , соответствующей регулярному движению. Подчеркнем, что для заданной начальной точки (x, y, p_x) существуют две возможности выбора знака компоненты скорости вдоль оси y :

$$v_y = \pm \left[2c^2 (E_{\perp} - U(x, y) - p_x^2 c^2 / 2E_{\parallel}) / E_{\parallel} \right]^{1/2}. \quad (13)$$

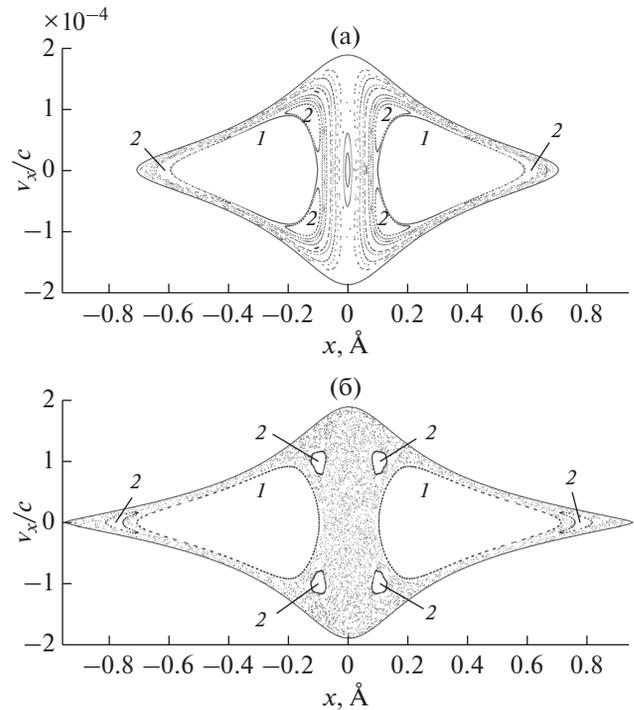


Рис. 2. Сечения Пуанкаре для $E_{\perp} = -14$ эВ (а) и $E_{\perp} = -12.0885$ эВ (б) электрона с энергией $E_{\parallel} = 5$ ГэВ, движущегося в потенциале (10).

Однако, наличие этих двух возможностей уже учтено при переходе от (4) к (5), поэтому при реализации численного алгоритма мы всегда выбираем только один (положительный) знак.

Отметим, что в теории квантового хаоса исследуются флуктуации межуровневых расстояний относительного среднего значения $1/\rho$. Поскольку средняя плотность уровней энергии в потенциале вида (10) возрастает с ростом E_{\perp} , исходный массив уровней на исследуемом интервале подвергается процедуре разворачивания [2, 4]. Новый массив уровней будет обладать единичной средней плотностью ($\rho = 1$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Построение сечений Пуанкаре показывает, что для состояний в глубине потенциальной ямы (10) динамика электрона полностью регулярна. Это обусловлено слабостью влияния на потенциал центральной атомной цепочки ее соседей, что приводит к сохранению при движении электрона, наряду с энергией E_{\perp} , проекции орбитального момента импульса на ось цепочки. С увеличением E_{\perp} электрон получает возможность посещать при движении области на периферии элементарной ячейки, в которых влияние соседних цепочек приводит к значительному на-

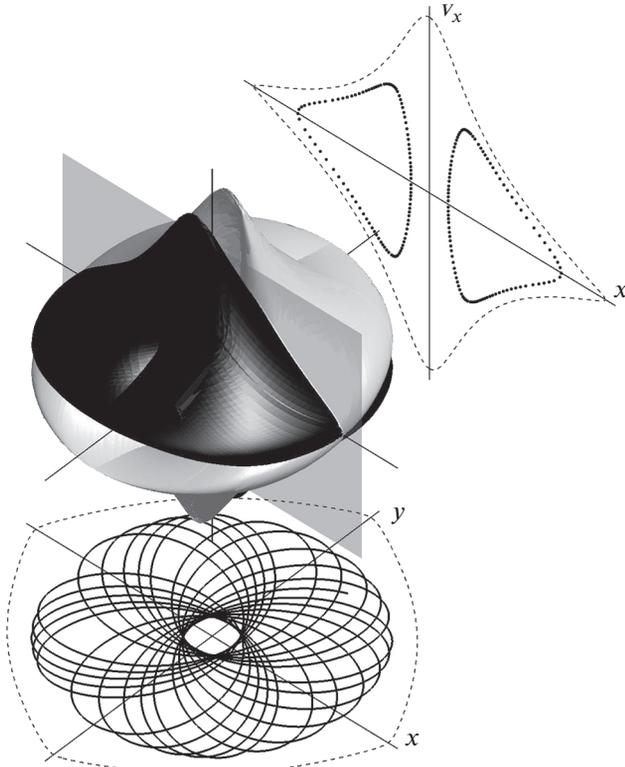


Рис. 3. Проекция на трехмерное пространство (x, y, v_x) двух областей фазового пространства, соответствующих области типа 1 на сечении Пуанкаре (рис. 2б). Показаны также секущая плоскость (x, v_x) , сечение Пуанкаре и траектория электрона в плоскости (x, y) . Светлая область соответствует движению по орбите против часовой стрелки, темная – по часовой стрелке.

рушению аксиальной симметрии потенциала, следствием чего является хаотизация движения (начиная с энергии $E_{\perp} = -14$ эВ для электрона с $E_{\parallel} = 5$ ГэВ).

Среди областей регулярного движения выделяется область 1 на рис. 2. Движение в ней близко к движению в центральном поле. Наличие этой области прослеживается во всем обсуждаемом интервале энергий поперечного движения, от -14 эВ (полностью регулярное движение) до -12 эВ (верхний край потенциальной ямы), причем в области $E_{\perp} \geq -12.8$ эВ вклад этой области становится определяющим (для более глубоких уровней имеются также регулярные торы, охватывающие на графиках Пуанкаре области типов 1 и 2).

Регулярность движения именно в этой области допускает простую и наглядную интерпретацию. Вблизи оси цепочки возмущающее влияние соседних цепочек пренебрежимо мало, что приводит к приближительному сохранению орбиталь-

ного момента импульса. Возникающий при этом центробежный барьер “не подпускает” частицу к тем областям, где сохранение момента импульса отсутствует и возникает хаотизация движения.

Оказывается, что вклад этой области в среднюю плотность уровней с хорошей точностью постояен на всем обсуждаемом интервале, и составляет приблизительно 34%. Подчеркнем, что результат Берри–Робника–Богомольного (3) был получен в предположении постоянства вклада областей регулярного движения в плотность уровней на всем рассматриваемом интервале. Таким образом, величина $\rho_1 = 0.34$ может служить нижней оценкой вклада областей регулярной динамики на интервале

$$-12.82 \leq E_{\perp} \leq -12.08 \text{ эВ}, \quad (14)$$

на котором вклад этой области становится определяющим. Среднее значение вклада всех регулярных областей на этом интервале составляет приблизительно $\rho_1 = 0.43$.

Отметим, что области регулярного движения на сечении Пуанкаре каждого типа, например, типа 1, соответствуют две симметричные области, не пересекающиеся в четырехмерном фазовом пространстве, соответствующие движению по данной орбите по и против часовой стрелки в плоскости (x, y) . Однако, проекции этих областей на трехмерное пространство (x, y, v_x) будут пересекаться, как показано на рис. 3. При этом, согласно сказанному при обсуждении формулы (13), соответствующий вклад в плотность ρ_1 уровней, связанных с регулярным движением, будет определяться интегралом вида (5) только по одной из двух таких трехмерных областей.

Форма аналогичной трехмерной области типа 2 (соответствующей движению против часовой стрелки) показана на рис. 4.

Квазиклассическая плотность уровней энергии электрона с энергией $E_{\parallel} = 5$ ГэВ, каналированного в направлении $[100]$ кристалла кремния, рассчитанная по формуле (5) методом Монте-Карло, показана на рис. 5 сплошной линией, а оценка вклада в нее областей регулярного движения – точками. Погрешность этой оценки обусловлена как сложностью точного определения границ областей регулярного движения, так и сложностью учета вкладов небольших по объему областей регулярного движения, появление которых сопровождается разрушением инвариантных торов на границе областей регулярной и хаотической динамики.

На рис. 6 представлено распределение межуровневых расстояний для четырех типов невырожденных уровней энергии поперечного движения электрона с энергией продольного движения 5 ГэВ на интервале (14). Жирными линиями на рис. 6 обозначено распределение Берри–Робни-

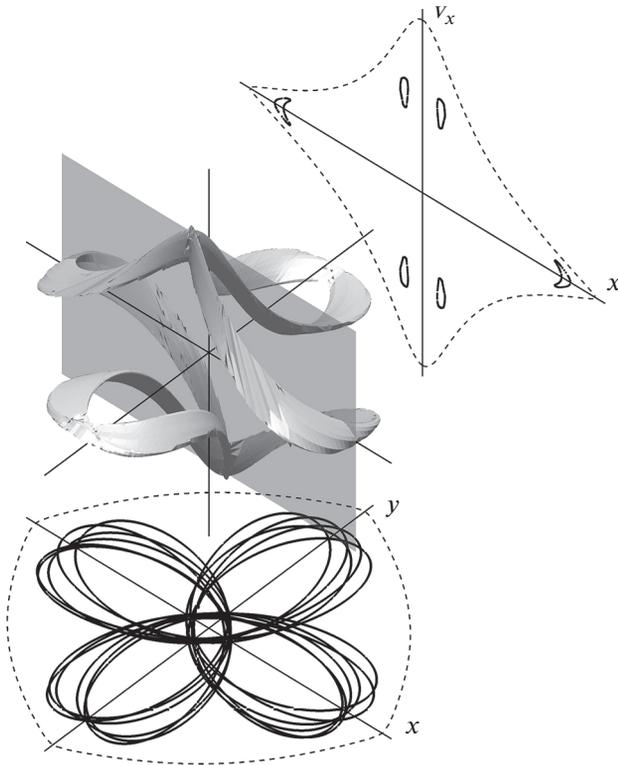


Рис. 4. Проекция на трехмерное пространство (x, y, v_x) области фазового пространства типа 2 (соответствующей движению по орбите против часовой стрелки) для тех же условий, что и на рис. 3.

ка–Богомольного с $\rho_1 = 0.3428$ (жирная штриховая линия, величина χ^2 в этом случае составляет 8.7225) и $\rho_1 = 0.4274$ (жирная сплошная линия, $\chi^2 = 12.9508$). В обоих случаях мы видим, что распределение Берри–Робника–Богомольного лучше описывает реальное распределение межуровневых расстояний по сравнению с распределениями (1) (тонкая штриховая линия, $\chi^2 = 17.9184$) и (2) (пунктирная линия, $\chi^2 = 30.8545$). Однако, фитирование по критерию максимального правдоподобия с величиной ρ_1 в качестве свободного параметра приводит к значению около 15% (тонкая сплошная линия, $\chi^2 = 3.5489$), намного меньшему реальному значению вклада области регулярных траекторий в плотность уровней на рассматриваемом интервале. Возникающее расхождение обусловлено тем, что распределение Берри–Робника–Богомольного предполагает, что хаотическая и регулярные области фазового пространства порождают две независимые последовательности уровней, пренебрегая корреляциями между последними.

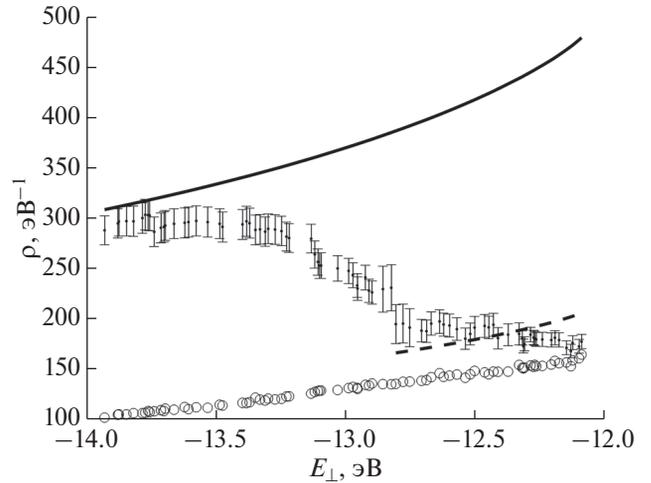


Рис. 5. Средняя плотность уровней энергии поперечного движения (сплошная линия) и вклад в нее областей типа 1 (кружки), а также суммарный вклад всех областей регулярного движения (точки; погрешность обусловлена трудностью точного определения границ областей регулярного движения). Штриховой линией отмечена средняя плотность уровней энергии, связанных с областями регулярного движения, на интервале (14).

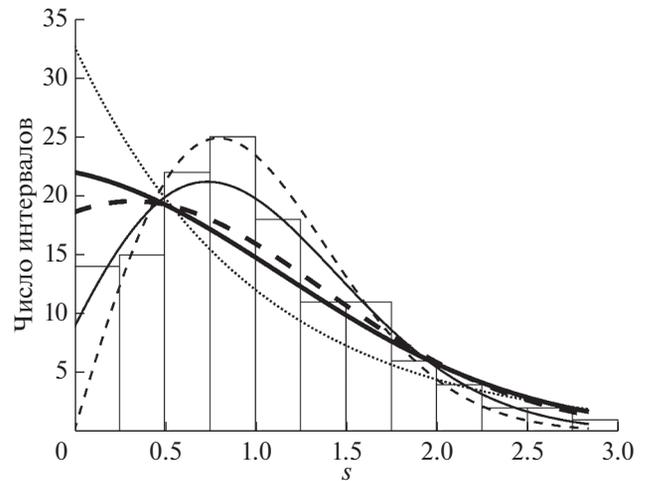


Рис. 6. Распределение межуровневых интервалов в области (14). Толстой сплошной линией показано распределение Берри–Робника–Богомольного для значения $\rho_1 = 0.4274$, толстой штриховой линией – то же для $\rho_1 = 0.3428$, тонкой сплошной линией – то же для значения $\rho_1 = 0.1450$, оцененного как результат фитирования по критерию максимального правдоподобия. Тонкая пунктирная линия – распределение (2), тонкая штриховая – распределение (1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрено каналирование электронов с энергией 5 ГэВ вблизи цепочек [100] кристалла кремния. Показано, что вблизи верхнего

края потенциальной ямы, образованной непрерывным потенциалом атомной цепочки, влияние соседних цепочек приводит к возникновению значительной области хаотической динамики в фазовом пространстве поперечного движения электрона.

В рамках квазиклассического приближения квантовой механики вычислена плотность уровней энергии поперечного движения электрона и определен вклад в эту величину сохранившихся в верхней части потенциальной ямы областей регулярного движения.

Значение относительного вклада областей регулярного движения в плотность уровней входит в качестве параметра в распределение Берри–Робника–Богомольного, описывающее статистику межуровневых расстояний квантовой системы, чей классический аналог обладает частично регулярной, а частично хаотической динамикой. Установлено, что в рассматриваемом случае каналированного электрона распределение Берри–Робника–Богомольного лучше описывает статистические свойства невырожденных уровней энергии, нежели чистые распределения Пуассона и Вигнера. Однако, распределение Берри–Робника–Богомольного не учитывает ряд особенностей динамики системы. В связи с этим можно ожидать, что распределение Подольского–Нариманова [15], учитывающее влияние туннелирования, сопровождаемого хаосом, будет лучше описывать фактическое распределение уровней энергии поперечного движения электронов на малых межуровневых расстояниях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Berry M.V.* // Proceedings of the Royal Society A. 1987. V. 413. P. 183.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1987.0109>
2. *Bohigas O., Giannoni M.-J.* // Lecture Notes in Physics. 1984. V. 209. P. 1–99.
3. *Штокман Х.-Ю.* Квантовый хаос. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. 376 с.
4. *Райхл Л.Е.* Переход к хаосу в консервативных классических и квантовых системах. М.-Ижевск: РХД, 2008. 756 с.
5. *Ахизер А.И., Шульга Н.Ф.* Электродинамика высоких энергий в веществе. М.: Наука, 1993. 344 с.
6. *Ахизер А.И., Шульга Н.Ф., Трутень В.И. и др.* // УФН. 1995. Т. 165. № 10. С. 1165.
7. *Шульга Н.Ф., Сыщенко В.В., Тарновский А.И., Исупов А.Ю.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 7. С. 72.
<https://doi.org/10.7868/S0207352815070197>
8. *Shul'ga N.F., Syshchenko V.V., Tarnovsky A.I., Isupov A.Yu.* // Nucl. Instrum. Methods. B. 2016. V. 370. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.12.040>
9. *Shul'ga N.F., Syshchenko V.V., Tarnovsky A.I., Isupov A.Yu.* // Journal of Physics: Conference Series. 2016. V. 732. P. 012028.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/732/1/012028>
10. *Berry M.V., Robnik M.* // J. Phys. A.: Math. Gen. 1984. 17. P. 2413.
<https://doi.org/10.1088/0305-4470/17/12/013>
11. *Богомольный Е.В.* // Письма ЖЭТФ. 1985. Т. 11. № 2. С. 55.
12. *Feit M.D., Fleck J.A., Jr., Steiger A.* // J. of Computational Physics. 1982. V. 47. P. 412.
13. *Шульга Н.Ф., Сыщенко В.В., Нерябова В.С.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 3. С. 91.
<https://doi.org/10.1134/S1027451013020183>
14. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. В 10 томах. Т. 3. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2016. 800 с.
15. *Podolskiy V.A., Narimanov E.E.* // Phys. Lett. A. 2007. V. 362. P. 412.
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2006.10.065>

The Structure of the Regular Motion Domains in the Phase Space of the Channeling Electrons

V. V. Syshchenko^{1, *}, A. I. Tarnovsky¹, A. Yu. Isupov², I. I. Solovyev¹

¹Belgorod State University, Street Pobedy 69A, Belgorod, 308015 Russia

²Laboratory of High Energy Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

*e-mail: syshch@yandex.ru

The electron's motion under axial channeling in [100] direction of a silicon crystal can be both regular and chaotic, depending on the initial conditions. The contribution of the domains of regular and chaotic dynamics into the semiclassical density of the electron's transverse motion energy levels is computed in the present paper. The quantities obtained are used as the parameters of Berry–Robnik distribution that describes the level spacing statistics in the case of co-existence of the regular and chaotic motion domains.

Keywords: regular dynamics, chaotic dynamics, quantum chaos, channeling, semiclassical approximation, level spacing statistics, Berry–Robnik distribution.

УДК 535.1.04;535-32

КОНВЕРСИЯ ЭНЕРГИИ РЕЛЯТИВИСТСКОГО ЭЛЕКТРОНА В ОДИН ФОТОН ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ПЕРИОДИЧЕСКИМИ НЕОДНОРОДНОСТЯМИ В КРИСТАЛЛЕ

© 2020 г. В. А. Загайнов^а, Н. П. Калашников^{а, *}, А. С. Ольчак^а

^аНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”,
Москва, 115409, Россия

*e-mail: kalash@mephi.ru

Поступила в редакцию 21.07.2019 г.

После доработки 17.08.2019 г.

Принята к публикации 20.08.2019 г.

Взаимодействие релятивистских электронов с кристаллическими осями и плоскостями в модели каналирования традиционно описывается как движение в некотором усредненном непрерывном потенциале. Однако, реальные кристаллические оси и плоскости состоят из отдельных атомов, расположенных периодически. Взаимодействие электрона с периодическими неоднородностями сопровождается передачей кристаллу строго квантованных порций импульса $\Delta p_{\parallel} = 2\pi n\hbar/d$, где $n = 1, 2, 3, \dots$, а d – период расположения неоднородностей потенциала, совпадающий с периодом кристаллической решетки при движении вдоль оси. При отдаче решетке квантованного продольного импульса происходит испускание фотона с энергией $\hbar\omega \sim 4\pi\hbar E_1^2/dm^2c^3$, где E_1 – начальная энергия электрона. Если $E_1 \sim$ ГэВ или более, в энергию одного фотона при таком процессе обращается до 90% кинетической энергии электрона.

Ключевые слова: кристалл, каналирование, тормозное излучение, релятивистская квантовая электродинамика.

DOI: 10.31857/S102809602003022X

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что прохождение релятивистских электронов через ориентированные монокристаллы в направлениях, совпадающих с направлениями кристаллографических осей или плоскостей, сопровождается жестким электромагнитным излучением с интенсивностью, существенно превышающей интенсивность тормозного излучения в аморфных или неориентированных мишенях (например, [1–3]). Это излучение обычно связывают с так называемым эффектом каналирования, при котором заряженные частицы движутся вдоль кристаллической оси или плоскости по регулярным спиралевидным или синусоидальным траекториям. Повышенная интенсивность излучения наблюдается в спектральной области энергий, определяемых периодичностью движения частицы в канале. Как правило, значения этих энергий много меньше энергии самой каналированной частицы. Тем не менее, в экспериментах с электронами очень высоких энергий (более 10 ГэВ), проходящих через ориентированные монокристаллы, наблюдается существенно повышенная интенсивность излучения с энерги-

ями, близкими к энергии самого электрона – то есть, фактическая конвертация почти всей энергии электрона в один фотон [6]. Удовлетворительного объяснения этого эффекта в известной литературе пока нет. В настоящей работе авторы рассматривают возможный механизм возникновения этого эффекта: конвертации энергии электрона в ориентированном монокристалле.

ДВИЖЕНИЕ РЕЛЯТИВИСТСКОГО ЭЛЕКТРОНА В КРИСТАЛЛЕ

Взаимодействие релятивистских электронов с кристаллическими осями и плоскостями в модели каналирования традиционно описывается как движение в некотором усредненном непрерывном потенциале атомной цепочки или плоскости (например, [1–3]). Тем не менее, нельзя забывать, что реальные кристаллические оси и плоскости состоят из отдельных атомов, расположенных периодически. Взаимодействие электрона с периодическими неоднородностями потенциала может сопровождаться тормозным электромагнитным излучением, причем с передачей кристаллу строго квантованных порций импульса:

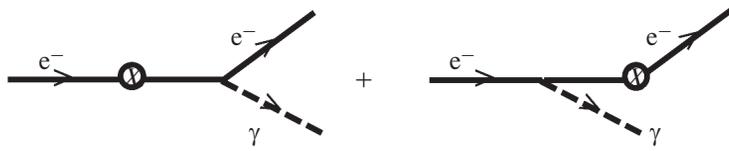


Рис. 1. Диаграммы, описывающие тормозное излучение в квантовой электродинамике [7].

$$\Delta p_{\parallel} = 2\pi n\hbar/d, \text{ где } n = 1, 2, 3, \dots, \quad (1)$$

где d – период расположения неоднородностей потенциала вдоль траектории движения электрона. Если электрон движется вдоль кристаллической оси OZ , то период расположения неоднородностей (атомов, составляющих эту ось) совпадает с периодом кристаллической решетки a_z вдоль этой оси ($d = a_z$).

Сложнее определить величину d , если электрон движется вдоль кристаллической плоскости ZY под некоторым углом θ к атомным осям, составляющим эту ось. Если угол θ невелик ($\theta \ll 1$), но все-таки превышает критический угол осевого каналирования ($\theta > \theta_{\text{crit}}$), то режим движения будет плоскостным. При этом период неоднородностей усредненного потенциала плоскости d , с которыми будет сталкиваться пролетающий электрон, определяется углом θ и периодом кристаллической решетки a_y в перпендикулярном OZ направлении Y : $d = a_y/\theta \gg a_y, a_z$.

Эффект, который могут вызвать столкновения с такими периодическими неоднородностями, и их влияние на спектр электромагнитного излучения, возникающего при каналировании релятивистских электронов в кристаллах, уже рассматривались авторами данного сообщения (например, работы [4, 5]). В этом сообщении авторы хотели бы обратить внимание на два обстоятельства, которые в ранних работах [4, 5] мы не рассматривали.

1. Для появления не нулевой вероятности излучения при столкновениях с периодическими неоднородностями усредненного потенциала не обязательно рассматривать состояние электрона как каналированное. Конечное состояние после акта взаимодействия с большой передачей продольного импульса (1) почти в любом случае будет не каналированным, но и в начальном состоянии вполне можно рассматривать электрон как практически свободную частицу.

2. При достаточно высокой энергии начального электрона (от нескольких сотен МэВ и выше) результатом взаимодействия с периодическими неоднородностями кристаллических осей с периодами $\sim a_z \sim 10^{-10}$ м может явиться достаточно интенсивное излучение весьма жестких квантов с энергиями, сравнимыми с начальной энергией электрона. Именно этим эффектом (скорее все-

го) объясняется излучение, наблюдавшееся в известных экспериментах [6].

КИНЕМАТИКА ИСПУСКАНИЯ ФОТОНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ РЕЛЯТИВИСТСКОГО ЭЛЕКТРОНА С ПЕРИОДИЧЕСКИМИ НЕОДНОРОДНОСТЯМИ ПОТЕНЦИАЛА

Электромагнитное излучение, возникающее при прохождении заряженных частиц через плотную (твердотельную) мишень традиционно называется тормозным и в формализме теории возмущений квантовой электродинамики (например, [7]) описывается диаграммами Фейнмана (рис. 1).

Законы сохранения энергии и продольного начальному направлению движения электрона импульса накладывают условия на характеристики испускаемых фотонов.

Закон сохранения энергии:

$$E_1 = E_2 + \hbar\omega, \quad (2)$$

здесь E_1 – энергия электрона до акта излучения, E_2 – энергия электрона после излучения, $\hbar\omega$ – энергия испущенного фотона.

Закон сохранения продольного импульса:

$$P_{\parallel} = P_{2\parallel} + (\hbar\omega/c)\cos\theta_{\gamma} - \Delta p_{\parallel}, \text{ или} \\ (E_1^2 - m^2c^4)^{1/2} = (E_2^2 - P_{2\text{tr}}^2c^2 - m^2c^4)^{1/2} + \\ + \hbar\omega\cos\theta_{\gamma} + c\Delta p_{\parallel}. \quad (3)$$

Здесь mc^2 – энергия покоя электрона, θ_{γ} – угол излучения фотона, $P_{2\text{tr}}$ – поперечный исходному направлению движения импульс электрона после излучения фотона.

Для ультрарелятивистских электронов ($E_{1,2} \gg mc^2$) условие (3) с учетом (2) можно переписать в виде:

$$m^2c^4\hbar\omega/2E_1E_2 + \hbar\omega\theta_{\gamma}^2/2 = c\Delta p_{\parallel} - E_{2\text{tr}}, \quad (4)$$

где $\theta_{\gamma} \sim m^2c^4/E_1E_2 \ll 1$, $E_{2\text{tr}} = P_{2\text{tr}}^2c^2/2E_2 \sim m^2c^4/E_2$ – поперечная энергия электрона после излучения фотона.

Если энергия излученного фотона составляет лишь малую долю от исходной энергии электрона, условие (4) упрощается:

$$\hbar\omega(m^2c^4/E_1^2 + \theta_{\gamma}^2)/2 = c\Delta p_{\parallel} - E_{2\text{tr}}. \quad (5)$$

Если передача продольного импульса $\Delta p_{\parallel} = 0$ (движение в идеально гладком усредненном потенциале), то излучение, вообще говоря, возможно, однако при условии, если в конечном состоянии электрон имеет отрицательную поперечную энергию: попадает в квазисвязанное (каналированное) состояние. Такое излучение при захвате в режим каналирования рассматривалось ранее в работах авторов данной статьи (например, [8, 9]). Процессы, при которых передача продольного импульса сопоставима с величинами поперечных энергий электрона при каналировании или в близких к каналированию состояниях ($c\Delta p_{\parallel} \sim E_{2tr} \ll \ll 100$ эВ), должны приводить к излучению в том же частотном диапазоне, что и излучение при захвате в режим каналирования. Такие процессы, вообще говоря, возможны при взаимодействии электронов с нерегулярными неоднородностями (дефектами) в кристаллах.

Ситуация усложняется при рассмотрении излучения под большими углами к исходному направлению движения ($\theta_{\gamma} \sim 1$), когда вследствие соотношения (4), частоты излучения $\hbar\omega \sim E_{2tr} \sim$ эВ попадают в оптический диапазон. В этом случае необходимо учитывать зависимость коэффициента преломления среды от частоты $n(\omega)$, как это делается, например, при рассмотрении эффекта Вавилова–Черенкова [7, 10].

В данной работе нас, тем не менее, интересуют процессы, при которых передача продольного импульса определяется условием квантования (1) и составляет $c\Delta p_{\parallel} \sim 2\pi\hbar c/d > \sim 10^3$ эВ, что на два–три порядка превышает характерные поперечные энергии электрона в состоянии каналирования или близких к нему. При таких параметрах энергия испущенного фотона полностью определяется именно величиной передачи продольного импульса:

$$\hbar\omega = 2c\Delta p_{\parallel} / (m^2 c^4 / E_1^2 + \theta_{\gamma}^2) \sim 4\pi\hbar E_1^2 / dm^2 c^3. \quad (6)$$

Фотоны (6) попадают в диапазон жесткого рентгеновского и гамма-излучения, а соответствующие им длины волн $\lambda \sim (mc^2/E)^2 d$ много меньше как расстояний d между атомами кристалла, так и самих атомов. В этом частотном диапазоне оптическая плотность среды $n(\omega)$ отличается от единицы лишь на малую величину, убывающую обратно пропорционально квадрату частоты фотона (например, [10]), и ей можно заведомо пренебречь. Это, как правило, и делается при рассмотрении как тормозного излучения [2, 7], так и излучения, возникающего при каналировании релятивистских электронов (например, [3, 4]).

Таким образом, возникающее при взаимодействии с периодическими неоднородностями потенциала кристалла тормозное излучение кинематически возможно без участия эффекта каналирования (поперечная энергия конечного состояния E_{2tr} может быть как отрицательной, так

и положительной). При этом данное излучение будет весьма жестким, существенно превышающим по энергии излучение, возникающее как при захвате в режим каналирования, так и при переходах между разными каналированными состояниями (за счет того, что $c\Delta p_{\parallel} = 2\pi\hbar c/d \gg U_0$, где U_0 – характерная глубина усредненного потенциала атомных осей или плоскостей).

Характерные энергии возникающего излучения будут сопоставимы с начальной энергией электрона E_1 , что (строго говоря) выводит нас за рамки применимости приближения, в котором получены соотношения (5) и (6) уже при энергиях $E_1 \sim dm^2 c^3 / 4\pi\hbar \sim 100$ МэВ и даже при передаче решетке минимального квантованного продольного импульса $c\Delta p_{\parallel} = 2\pi\hbar c/d$.

При $\hbar\omega \sim E_1 \gg E_2$ в выражения для энергии излучения следует внести поправки. В частности, для излучения под малыми углами $\theta_{\gamma} < m/E_1$ из (4) несложно получить:

$$\begin{aligned} m^2 c^4 \hbar\omega / 2E_1 (E_1 - \hbar\omega) &= 2\pi\hbar c/d \geq \hbar\omega = \\ &= E_1 / (1 + dm^2 c^3 / 4\pi\hbar E_1). \end{aligned} \quad (7)$$

При энергиях $E_1 \gg dm^2 c^3 / 4\pi\hbar \sim 100$ МэВ даже при минимальных передачах продольного импульса в одном акте подобного излучения почти вся энергия электрона может быть конвертирована в фотон с энергией $\hbar\omega = E_1 (1 - dm^2 c^3 / 4\pi\hbar E_1) < E_1$.

Фотоны, вылетающие под ненулевыми углами $\theta_{\gamma} > 0$ будут иметь несколько меньшую энергию и наблюдаемый интегральный спектр излучения будет определяться относительными вероятностями вылета фотонов под разными углами. Тем не менее, характерные энергии излучения при отдаче решетке квантованного продольного импульса (1) будут в большей степени приближены к начальной энергии электрона, чем спектры излучения при переходах между каналированными состояниями в гладком усредненном потенциале. Скорее всего, именно этот эффект объясняет сверхжесткое излучение от ультрарелятивистских электронов в кристалле, наблюдавшееся в частности в экспериментах [6].

ОЦЕНКА СЕЧЕНИЯ ПРОЦЕССА ИЗЛУЧЕНИЯ ГАММА-КВАНТА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРОНА С ПЕРИОДИЧЕСКИМИ НЕОДНОРОДНОСТЯМИ

Оценки сечения процесса излучения жесткого гамма-кванта при передаче кристаллической решетке квантованного продольного импульса изначально каналированным электроном были выполнены авторами в работах [4, 5]. В настоящей работе мы еще раз хотели бы отметить, что условие каналирования электрона для рассматриваемого процесса не является обязательным, а инте-

гральное сечение излучения в области частот, определяемых условием (7), для свободных (неканализованных) электронов должно быть таким же, как и интегральное сечение тормозного излучения в аморфной среде равной плотности. Отличие заключается в том, что спектр тормозного излучения в аморфной среде равномерно убывает с частотой $\sim 1/\omega$, а спектр излучения при квантованной передаче продольного импульса будет сосредоточен вблизи частоты (7), неизбежно и существенно превышая именно в этой области фон обычного тормозного излучения.

Дополнительное увеличение сечения излучения может возникнуть, если начальный электрон все-таки был канализованным, поскольку канализованные электроны движутся в среднем ближе к ядрам ионного остова кристаллической решетки, чем электроны не канализованные. При этом данный эффект должен приводить к увеличению сечения всех процессов взаимодействия с ионным остовом: примерно в $d/R \gg 1$ раз для плоскостного канализования и в $(d/R)^2 \gg 1$ раз — для канализования осевого. Здесь R — характерный радиус иона остова, много меньший периода кристаллической решетки d .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как было показано выше, взаимодействие релятивистских электронов с периодическими неоднородностями кристаллической структуры способно приводить к возникновению жесткого электромагнитного излучения. При энергиях электронов, превышающих 1 ГэВ, рассмотренный эффект способен привести к конвертации почти всей энергии электрона в один единственный фотон, что и наблюдалась в экспериментах [6].

Определяющую роль в эффекте конвертации энергии играют столкновения электронов с кристаллической решеткой, сопровождаемые квантованной передачей решетке больших порций продольного импульса. Эффект канализования при столь жестком излучении играет лишь вспомогательную роль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lindhard J. Dansk. Vid. Selsk. // Math. Phys. Medd.* 1965. V. 34. № 14. P. 1.
2. *Калашиков Н.П.* Когерентные взаимодействия заряженных частиц в монокристаллах. Москва: Атомиздат, 1981. С. 25.
3. *Барышевский В.Г.* Канализование, излучение и реакция в кристаллах при высоких энергиях. Минск: Изд. БГУ, 1982. 256 с.
4. *Kalashnikov N.P., Olchak A.S. // Nuovo Cimento.* 1982. V. D1. P. 257.
5. *Калашиков Н.П., Мамонов М.Н., Ольчак А.С., Стриханов М.Н. // ФТТ.* 1983. Т. 25. № 1. С. 190.
6. *Belkacem A., Bologna G., Chevallier M., Cue N. et al. // Phys. Lett.* 1986. V. 177B. P. 211.
7. *Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Квантовая электродинамика. Москва: Наука, 1989. 705 с.
8. *Коптелов Э.А., Калашиков Н.П.* Характеристическое тормозное излучение ультрарелятивистских электронов в монокристаллах. Москва: Препринт ИЯИ АН СССР П-0054. 1977.
9. *Калашиков Н.П., Ольчак А.С.* Взаимодействие ядерных излучений с монокристаллами / Под ред. Рязанова М.И. Москва: изд. МИФИ, 1979. 58 с.
10. *Бондарев В.В., Калашиков Н.П., Спиринов Г.Г.* Курс общей физики. Кн. 2. Электромагнетизм. Оптика. Квантовая физика. Москва: Юрайт, 2013. 441 с.

Relativistic Electron Energy Conversion in one Photon in Result of Interacting with Periodical Heterogeneities in Crystals

V. A. Zagainov¹, N. P. Kalashnikov^{1,*}, A. S. Olchak¹

¹National Nuclear Research University "MEPhI", Moscow, 115409 Russia

*e-mail: kalash@mephi.ru

Interaction of relativistic electrons with crystal axis or plane is traditionally described in channeling model as a motion in some even, homogeneous averaged potential. However, real crystal axis or plane consists of individual atoms, positioned periodically. Interaction of electrons with periodical heterogeneities is accompanied with quantum transition of discrete portions of momentum $\Delta p_{\parallel} = 2\pi n\hbar/d$, $n = 1, 2, 3, \dots$, defined by the period of heterogeneities d in axial case equal to the period of crystal lattice along this axis. Transmission of sufficient quantum portion of momentum to the lattice can be accompanied by the emission of photon with correspondingly high energy $\hbar\omega \sim 4\pi\hbar E_1^2/dm^2c^3$. In case of energies $E \sim \text{GeV}$ or more, up to $\sim 90\%$ of electron's energy may be converted into just one photon.

Keywords: crystals, channeling, bremsstrahlung, relativistic quantum electrodynamics.