

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 11, 2022

Моделирование взаимодействия человеческой липоксигеназы LOX 15 со свободной арахидоновой кислотой	
<i>П. Д. Короткова, А. А. Юрченко, В. И. Тимофеев, А. Б. Шумм, Ю. А. Владимиров</i>	3
Особенности моделирования XANES-спектров для центров Cu(II) в плоско-квадратной координации в Cu-обменных цеолитах	
<i>И. А. Панкин, А. В. Солдатов</i>	9
Метод опорного слоя Gd в рефлектометрии поляризованных нейтронов	
<i>Е. С. Никова, Ю. А. Саламатов, Е. А. Кравцов, В. В. Проглядо, В. Д. Жакетов, М. А. Миляев</i>	15
Исследование остаточных напряжений в пленках $Ce_xGd_{1-x}O_{2-y}$, полученных методом магнетронного распыления	
<i>А. А. Соловьев, С. В. Работкин, А. В. Шипилова, Д. А. Агарков, И. Н. Бурмистров, А. Н. Шмаков</i>	20
Диагностика тонких градиентных диэлектрических покрытий с помощью микроскопии поверхностного плазмонного резонанса и метода фантомных изображений	
<i>И. Ш. Хасанов</i>	29
Исследование формирования механических напряжений в ходе роста поликристаллической пленки Cr методом молекулярной динамики	
<i>А. С. Бабушкин, А. Н. Курпиров</i>	39
Формирование и рост зернограничных (α Ti)-слоев и их твердость в сплавах Ti–Cr	
<i>А. С. Горнакова, Н. С. Афоникова, Е. Ю. Постнова, А. Н. Некрасов, Б. Б. Страумал</i>	49
Низкотемпературное комплексное модифицирование поверхности титановых сплавов	
<i>А. А. Николаев, А. Ю. Назаров, Э. Л. Варданян, Р. Ш. Нагимов, В. В. Денисов</i>	57
Микроструктура и фазовый состав титановых сплавов VT1-0, VT6 и VT14, полученных методом электронно-лучевой проволочной аддитивной технологии	
<i>А. В. Панин, М. С. Казаченок, Л. А. Казанцева, С. А. Мартынов, А. А. Панина, Т. А. Лобова</i>	63
Влияние имплантации ионов Va^{+} на состав, электронную и кристаллическую структуру поверхности W(111) и WO_2	
<i>Б. Е. Умирзаков, Д. А. Ташмухамедова, Ф. Я. Худайкулов</i>	73
Синтез керамики ZnO:Al методом шликерного литья	
<i>А. Ш. Асваров, А. Х. Абдуев, А. К. Ахмедов, А. Э. Муслимов, В. М. Каневский</i>	78
Нелинейные поверхностные волны вблизи границы градиентного слоя и среды с меняющимся в зависимости от электрического поля знаком керровской нелинейности	
<i>С. Е. Савотченко</i>	85
Моделирование экспериментальной программы с ультрахолодными нейтронами на реакторе ПИК	
<i>А. К. Фомин, А. П. Серебров</i>	95
Моделирование методом Монте-Карло мишени компактного источника нейтронов проекта DARIA	
<i>Л. Н. Латышева, Н. М. Соболевский, Э. А. Коптелов</i>	103
Модуль сбора и предварительной обработки данных с сетевым интерфейсом для многопроволочных пропорциональных камер с линией задержки	
<i>М. А. Голубев, Т. В. Савельева, О. Н. Гапон, М. Р. Колхидашвили, А. О. Полюшкин, В. А. Соловей</i>	107

Contents

No. 11, 2022

Modeling the Interaction of Human Lipoxygenase Lox 15 with Free Arachidonic Acid <i>P. D. Korotkova, A. A. Yurchenko, V. I. Timofeev, A. B. Shumm, Y. A. Vladimirov</i>	3
Peculiarities of XANES Spectra Simulations for Cu(II) Sites in Square-Planar Coordination in Cu-Exchange Zeolites <i>I. A. Pankin, A. V. Soldatov</i>	9
Gd Reference Layer Method in Polarized Neutron Reflectometry <i>E. S. Nikova, Yu. A. Salamatov, E. A. Kravtsov, V. V. Proglyado, V. D. Zhaketov, M. A. Milyaev</i>	15
Investigation of Residual Stresses in $Ce_xGd_{1-x}O_{2-y}$ Films Produced by Magnetron Sputtering <i>A. A. Solovyev, S. V. Rabotkin, A. V. Shipilova, D. A. Agarkov, I. N. Burmistrov, A. N. Shmakov</i>	20
Diagnostics of Thin Gradient Dielectric Coatings by Surface Plasmon Resonance Microscopy and Ghost Imaging <i>I. Sh. Khasanov</i>	29
A Molecular Dynamics Study on Mechanical Stress Formation during Polycrystalline Cr Film Growth <i>A. S. Babushkin, A. N. Kupriyanov</i>	39
Formation and Growth of Grain Boundary (α Ti)-Layers and Their Hardness in Ti-Cr Alloys <i>A. S. Gornakova, N. S. Afonikova, E. Yu. Postnova, A. N. Nekrasov, B. B. Straumal</i>	49
Low-Temperature Complex Surface Modification of Titanium Alloys <i>A. A. Nikolaev, A. Yu. Nazarov, E. L. Vardanyan, R. Sh. Nagimov, V. V. Denisov</i>	57
Microstructure and Phase Composition of VT1-0, VT6 and VT14 Titanium Alloys Produced by Wire-Feed Electron Beam Additive Manufacturing <i>A. V. Panin, M. S. Kazachenok, L. A. Kazantseva, S. A. Martynov, A. A. Panina, T. A. Lobova</i>	63
Effect of Implantation of Ba^+ Ions on the Composition, Electronic and Crystal Structure of W(111) and WO_2 Surfaces <i>B. E. Umirzakov, D. A. Tashmukhamedova, F. Ya. Khudayqulov</i>	73
Synthesis of ZnO:Al Ceramics by the Slip Casting Method <i>A. Sh. Asvarov, A. Kh. Abduev, A. K. Akhmedov, A. E. Muslimov, V. M. Kanevsky</i>	78
Nonlinear Surface Waves near the Interface between the Graded-Index Layer and the Medium with the Sign of the Kerr Nonlinearity Varying Depending on the Electric Field <i>S. E. Savotchenko</i>	85
Simulation of an Experimental Program with Ultracold Neutrons at the PIK Reactor <i>A. K. Fomin, A. P. Serebrov</i>	95
Monte Carlo Simulation of the DARIA Project Compact Neutron Source Target <i>L. N. Latysheva, N. M. Sobolevsky, E. A. Koptelov</i>	103
Data Acquisition and Processing Module with a Network Interface for MWPC Detectors with a Delay Line Readout <i>M. A. Golubev, T. V. Saveleva, O. N. Gapon, M. R. Kolkhidashvili, A. O. Polyushkin, V. A. Solovei</i>	107

УДК 538.911

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧЕЛОВЕЧЕСКОЙ ЛИПОКСИГЕНАЗЫ LOX 15 СО СВОБОДНОЙ АРАХИДОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2022 г. П. Д. Короткова^{a, *}, А. А. Юрченко^b, В. И. Тимофеев^{c, d, **},
А. Б. Шумм^{a, e}, Ю. А. Владимиров^{a, b, c}

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

^bРоссийский национальный исследовательский медицинский университет
им. Н.И. Пирогова Министерства здравоохранения Российской Федерации, Москва, 117997 Россия
^cИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Москва, 119333 Россия

^dНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
Москва, 123182 Россия

^eФизический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: korotkovapol@gmail.com

**e-mail: tostars@mail.ru

Поступила в редакцию 14.01.2021 г.

После доработки 22.02.2022 г.

Принята к публикации 28.02.2022 г.

Человеческая липоксигеназа ассоциирована с процессом ферроптоза — одного из путей запрограммированной смерти клетки. Это делает изучение механизма функционирования данного фермента крайне значимым, так как процесс ферроптоза связан с рядом заболеваний, прежде всего, злокачественных новообразований. Вместе с тем экспериментальное исследование этого фермента является затруднительным, так как липоксигеназа человека является мембранноассоциированным белком. В настоящей работе для изучения липоксигеназы были применены методы, основанные на молекулярном моделировании. Методом молекулярного докинга получена модель комплекса человеческой липоксигеназы с арахидоновой кислотой. С помощью моделирования на основе молекулярной механики изучена динамика полученного комплекса. Получены значения среднеквадратичных отклонений атомов C- α , а также значения среднеквадратичных флуктуаций атомов C- α , что позволило сделать вывод об устойчивости модельного комплекса. Описаны подвижные участки молекулы. Методом MM/GBSA, основанным на комбинации молекулярной механики и решения обобщенного уравнения Борна, рассчитано изменение свободной энергии при взаимодействии человеческой липоксигеназы с арахидоновой кислотой. Показано, что значение изменения свободной энергии соответствует неспецифическому связыванию лиганда, что объясняет относительно слабую каталитическую активность человеческой липоксигеназы по отношению к свободной арахидоновой кислоте.

Ключевые слова: молекулярная динамика, липоксигеназа, арахидоновая кислота, ферроптоз, субстратная специфичность.

DOI: 10.31857/S1028096022100089

ВВЕДЕНИЕ

Программируемая смерть клеток — один из важнейших регуляторных механизмов в организме млекопитающих. В 2008 г. были идентифицированы соединения RSL3 и RSL5, которые повышали смертность клеток в присутствии активных форм кислорода. Было показано, что эти соединения активировали особый механизм смерти

мутировавших раковых клеток, который оказался связанным с клеточными хранилищами железа и отличался от апоптотического [1]. В 2012 г. введено понятие “ферроптоз” для обозначения железо-зависимой формы неапоптотической смерти клеток [2].

В дальнейшем проблеме ферроптоза было посвящено значительное количество обзорных статей [3–6]. Гибель клеток при ферроптозе свя-

зывают с нарушением их функционирования в результате пероксидации липидов в мембранах эндоплазматического ретикулума, но механизм этой гибели, в отличие от механизмов апоптоза, до сих пор окончательно не выяснен. Немногим яснее на данный момент представляется механизм самих реакций липидной пероксидации, вовлеченных в ферроптоз. В обзоре [7] указаны два потенциальных химических пути: ферментативное окисление арахидоновой кислоты (AA), входящей в состав фосфатидилэтаноламина, с образованием гидропероксида AOOH с пероксидной группой в пятнадцатом положении при помощи липоксигеназ и неферментативное цепное окисление полиненасыщенных жирных кислот, катализируемое ионами железа, не входящего в активный центр гемопротеинов. В пользу первого предположения говорят данные хромато-масс-спектрометрии, в пользу второго – ферроптоз комплексами железа [3] и активация ферроптоза при нарушении гомеостаза железа, в частности, при его избытке в организме [2, 7, 8]. Таким образом, построение модели взаимодействия человеческой 15-липоксигеназы (LOX 15) с арахидоновой кислотой и исследование ее свойств представляет несомненную важность для исследования механизма ферроптоза.

В настоящей работе методом молекулярного докинга получена модель LOX 15 с арахидоновой кислотой, исследована молекулярная динамика полученного комплекса. Методом молекулярной механики MM/GBSA, сочетающим молекулярную механику и решение обобщенного уравнения Борна, показано, что изменение свободной энергии соответствует неспецифическому связыванию лиганда.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Молекулярный докинг

Начальная модель системы была получена путем молекулярного докинга с использованием программы HADDOCK [9, 10]. Топология арахидоновой кислоты сгенерирована с использованием сервиса PRODRG [11]. В качестве модели LOX 15 использована модель кристалла [12].

Алгоритм докинга состоит из трех этапов. На первом этапе выполняли докинг твердых тел, при котором взаимодействующие молекулы вращали и перемещали случайным образом, чтобы минимизировать межмолекулярную энергию. После этого следовала вторая стадия, на которой выполняли оптимизацию пространства торсионных углов для уточнения ориентации лиганда и взаимодействующих с ним аминокислотных остатков белка. Последним этапом было уточнение структуры в явном растворителе.

На первом этапе было получено 1000 конфигураций структуры, из которых только 200 наиболее энергетически выгодных были проанализированы на третьем этапе. На третьем этапе 10 лучших структур уточняли в модельной сфере, заполненной водой. В качестве модели воды была выбрана TIP3P, которая представляет собой жесткую молекулу, состоящую из трех атомов. Каждый атом этой модели имеет свой заряд и свои параметры Леннарда-Джонса [13].

Молекулярная динамика

Для моделирования молекулярной динамики в качестве стартовой модели была выбрана наилучшая согласно оценочной функции конфигурация комплекса LOX 15 и арахидоновой кислоты. Для параметризации лиганда использовали программу Antechamber [14]. Моделирование проводили с помощью программы GROMACS 2020.3 [15]. Одним из способов описания взаимодействия между атомами является силовое поле. В настоящей работе было выбрано одно из стандартных полей – ff14SB: в нем существенно улучшена точность моделирования боковых цепей аминокислотных остатков по сравнению с альтернативным вариантом ff99SB [16]. Кроме того, выбранная модель воды является наиболее подходящей для использования с силовым полем ff14SB.

Молекула белка была помещена в ячейку в форме параллелепипеда таким образом, чтобы расстояние от молекулы белка до краев ячейки составляло 1.5 нм. Свободное пространство ячейки было заполнено молекулами воды. Кроме того, в систему было добавлено 0.15 моль/л KCl, а также несколько ионов калия для уравнивания заряда системы.

На первом этапе для каждой из систем была проведена минимизация энергии с шагом 1 фс до максимальной силы 1000.0 кДж/моль · нм. Далее системы были уравновешены в условиях ограниченной подвижности тяжелых атомов при температуре 298 К и давлении 1 атм путем моделирования в “каноническом” (NVT) и изотермоизобарическом (NTP) ансамблях (100 пс в каждом) соответственно. Температура и давление в системах контролировали с использованием модифицированного термостата Берендсена [17] и баростата Паринелло–Рахмана [18]. Продуктивную симуляцию молекулярной динамики длительностью 20 нс для каждой из систем проводили в изотермоизобарическом ансамбле с шагом в 2 фс. Алгоритм LINCS [19] использовали для ограничения связей с участием атомов водорода. Дальнействующие электростатические взаимодействия рассчитывали с использованием схемы суммирования по Эвальду [20]. Ван-дер-Ваальсовские и кулоновские взаимодействия были усечены до 1.4 нм, что является наиболее опти-

мальным для используемого силового поля [16]. Расчет молекулярной динамики проводили три раза.

*Расчет изменения свободной энергии
при образовании комплекса LOX 15
с арахидоновой кислотой*

Для расчета энергии взаимодействия липоксигеназы с арахидоновой кислотой использовали (на основе вычисления свободной энергии образования комплекса) метод ММ/GBSA [21]. Изначально для биомолекул использовали метод ММ/PBSA, предполагающий решение уравнения Пуассона–Больцмана [21], но в дальнейшем нашел широкое применение метод ММ/GBSA с использованием обобщенного уравнения Борна, что позволило на порядок увеличить скорость расчетов, что особенно важно в случае биомолекул [22, 23]. Суть метода заключается в том, чтобы сравнить свободную энергию сольватированной молекулы в двух разных состояниях (связанном и свободном). Известны различные модификации этого метода [24, 25]. В настоящей работе применили модификацию метода ММ/GBSA, описанную в [26, 27].

Примененный модуль gmx_MMPBSA [28] версии 1.4.0, который используют для адаптации скрипта MMPBSA.py [29] и пакета AmberTools20 [30] к формату GROMACS, предоставляет возможность использовать метод ММ/GBSA с обобщенной моделью Борна [26] при обработке результатов моделирования молекулярной динамики, проведенного с помощью программы GROMACS 2020.3 [15]. Вычисление свободной энергии для каждой траектории проводили на 1000 фреймах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате молекулярного докинга было получено 10 моделей комплекса липоксигеназы с арахидоновой кислотой. Их кластеризация с использованием алгоритма FCC [31] показала, что все модели принадлежат одному кластеру, что говорит об их пространственной схожести. Критерием качества модели служит оценочная функция, которая представляет собой взвешенную сумму функций, учитывающих энергии различной природы, включая энергии Ван-дер-Ваальса, электростатического взаимодействия, десольватацию и энергию нарушения ограничений, задаваемых при докинге [9, 10]. По значению этой функции была выбрана наилучшая модель (рис. 1) для дальнейшего молекулярно-динамического исследования. Видно, что молекула липоксигеназы состоит из двух доменов: малый β -домен (аминокислотные остатки 1–120) и большой α -спиральный домен (аминокислотные остатки 121–676).

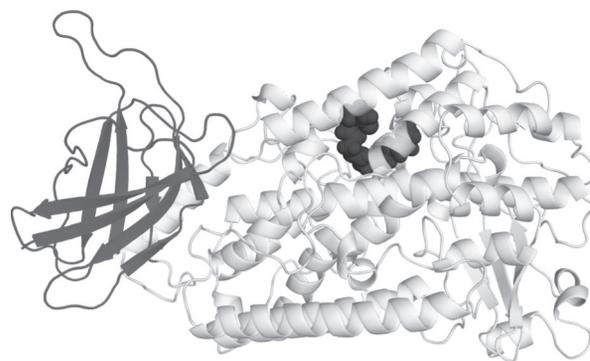


Рис. 1. Модель молекулы липоксигеназы LOX 15: темно-серым выделен малый β -домен (аминокислотные остатки 1–120); светло-серым – большой α -спиральный домен (аминокислотные остатки 121–676). Черным – молекула арахидоновой кислоты.

Активный центр фермента расположен в “кармане” α -спирального домена [32].

Анализ траектории проводили при длительности симуляции 20 нс. При выполнении периодических граничных условий во время расчетов некоторые части белковых молекул оказывались в соседних ячейках, что приводило к усложнению вычислений, это потребовало повторной центрировки молекул и возвращения в ячейку моделирования. Для улучшения точности полученных данных расчеты проводили три раза, после чего результат был усреднен. Затем был проведен первоначальный анализ траекторий, включая расчет среднеквадратичного отклонения, радиуса инерции и среднеквадратичных колебаний. Соответствующие графики показаны на рис. 2. Из рис. 2а видно, что среднеквадратичное отклонение быстро стабилизируется на уровне 0.2 нм. При таком размере системы быстрый выход значения на плато и низкий уровень флуктуации значения этой величины свидетельствует о высокой стабильности системы в процессе моделирования. На рис. 2б показано, что радиус инерции для моделируемого комплекса находится в диапазоне от 2.79 до 2.84 нм, другими словами, практически не меняется в процессе симуляции. Это указывает на то, что компактность системы существенно не изменяется во время моделирования. Было отмечено, что наибольшие значения среднеквадратичных колебаний атомов C- α моделируемых комплексов соответствуют малому домену фермента, что можно объяснить наличием относительно длинных, порядка 20–30 аминокислотных остатков, подвижных петель в малом домене. На рис. 2в также видно наличие подвижных участков и в большом домене. Следует отметить, что липоксигеназа является мембранно-ассоциированным белком. Кроме того, как следует из базы данных ОРМ [33], фрагменты молекулы, предположительно, взаимодействующие с мембра-

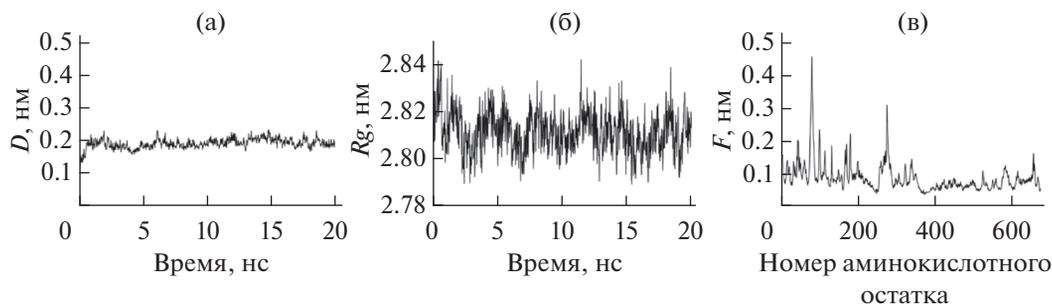


Рис. 2. Графики временных зависимостей среднеквадратичного отклонения D (а) и радиуса инерции R_g (б); среднеквадратичной величины колебаний F атомов C- α в зависимости от номера аминокислотного остатка (в).

ной, встречаются как в малом, так и в большом домене [34]. Учитывая, что вычисление молекулярной динамики проводили в водном растворе, такое поведение мембранно-ассоциированных участков поверхности фермента объяснимо. Как бы то ни было, участок активного центра фермента является достаточно стабильным для проведения расчетов методом ММ/GBSA. Для улучшения статистики расчет свободной энергии проводили три раза. Полученные значения изменения свободной энергии приведены в табл. 1.

Известно, что связывание субстратов с ферментами обычно сопровождается большим изменением свободной энергии [35–37]. Напротив, значения энергии связывания около 5–6 ккал/моль соответствуют непродуктивному связыванию субстрата. В качестве примера можно привести белковые кристаллы. Известно, что они образуются в специфических условиях и крайне нестабильны, что соответствует тому факту, что изменение свободной энергии при формировании связей в кристалле мало [38]. С другой стороны, известно, что человеческая липоксигеназа в природных условиях работает в комплексе с белком-партнером и липидным бислоем, а также характеризуется наличием малого β -домена [34], что отличает ее от растительных и бактериальных липоксигеназ [39, 40]. Вероятно, эти особенности объясняют слабую каталитическую активность свободной человеческой липоксигеназы.

Таблица 1. Изменения свободной энергии при образовании комплекса арахидоновой кислоты

Номер эксперимента	Расчетное значение изменения свободной энергии, ккал/моль
1	-5 ± 2
2	-5 ± 2
3	-5.4 ± 1.9
Среднее значение	-5 ± 2

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе установлено, что изменение свободной энергии при связывании человеческой липоксигеназой арахидоновой кислоты говорит о непродуктивном связывании. Полученные данные объясняют тот факт, что свободная арахидоновая кислота является очень слабым субстратом для каталитического окисления в присутствии человеческой липоксигеназы и позволяют прояснить связанный с этим аспект механизма реакций липидной перекисидации, вовлеченных в ферроптоз.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФ № 19-14-00244 в части моделирования МД и при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части анализа результатов молекулярного моделирования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang W.S., Stockwell B.R. // Chem. Biol. 2008. V. 15. № 3. P. 234. <https://www.doi.org/10.1016/j.chembiol.2008.02.010>
2. Dixon S.J., Lemberg K.M., Lamprecht M.R., Skouta R., Zaitsev E.M., Gleason C.E., Patel D.N., Bauer A.J., Cantley A.M., Yang W.S., Morrison B., Stockwell B.R. // Cell. 2012. V. 149. № 5. P. 1060. <https://www.doi.org/10.1016/j.cell.2012.03.042>
3. Dixon S.J., Stockwell B.R. // Nat. Chem. Biol. 2014. V. 10. № 1. P. 9. <https://www.doi.org/10.1038/nchembio.1416>
4. Wu D., Chen L. // Acta Biochim. Biophys. Sin. 2015. V. 47. № 10. P. 857. <https://www.doi.org/10.1093/abbs/gmv086>
5. Xie Y., Hou W., Song X., Yu Y., Huang J., Sun X., Kang R., Tang D. // Cell Death Differ. 2016. V. 23. № 3. P. 369. <https://www.doi.org/10.1038/cdd.2015.158>

6. *Seibt T.M., Proneth B., Conrad M.* // Free Radical Biol. Med. 2019. V. 133. P. 144.
<https://www.doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2018.09.014>
7. *Stoyanovsky D.A., Tyurina Y.Y., Shrivastava I., Bahar I., Tyurin V.A., Protchenko O., Jadhav S., Bolevich S.B., Kozlov A.V., Vladimirov Y.A., Shvedova A.A., Philpott C.C., Bayir H., Kagan V.E.* // Free Radical Biol. Med. 2019. V. 133. P. 153.
<https://www.doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2018.09.008>
8. *Latunde-Dada G.O.* // Biochim. Biophys. Acta. Gen. Subj. 2017. V. 1861. № 8. P. 1893.
<https://www.doi.org/10.1016/j.bbagen.2017.05.019>
9. *Dominguez C., Boelens R., Bonvin A.M.J.J.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 7. P. 1731.
<https://www.doi.org/10.1021/ja026939x>
10. *De Vries S.J., van Dijk A.D.J., Krzeminski M., van Dijk M., Thureau A., Hsu V., Wassenaar T., Bonvin A.M.J.J.* // Proteins: Struct. Funct. Bioinf. 2007. V. 69. № 4. P. 726.
<https://www.doi.org/10.1002/prot.21723>
11. *Schüttelkopf A.W., van Aalten D.M.F.* // Acta Crystallogr. D: Biol. Crystallogr. 2004. V. 60. № 8. P. 1355.
<https://www.doi.org/10.1107/S0907444904011679>
12. *Kobe M.J., Neau D.B., Mitchell C.E., Bartlett S.G., Newcomer M.E.* // J. Biol. Chem. 2014. V. 289. № 12. P. 8562.
<https://www.doi.org/10.1074/jbc.M113.543777>
13. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impney R.W., Klein M.L.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 2. P. 926.
<https://www.doi.org/10.1063/1.445869>
14. *Salomon-Ferrer R., Case D.A., Walker R.C.* // Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. 2013. V. 3. № 2. P. 198.
<https://www.doi.org/10.1002/wcms.1121>
15. *Abraham M.J., Murtola T., Schulz R., Páll S., Smith J.C., Hess B., Lindahl E.* // SoftwareX. 2015. V. 1–2. P. 19.
<https://www.doi.org/10.1016/j.softx.2015.06.001>
16. *Maier J.A., Martinez C., Kasavajhala K., Wickstrom L., Hauser K.E., Simmerling C.* // J. Chem. Theory Comput. 2015. V. 11. № 8. P. 3696.
<https://www.doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00255>
17. *Berendsen H.J.C., Postma J.V., van Gunsteren W.F., DiNola A.R.H.J., Haak J.R.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 8. P. 3684. <https://www.doi.org/10.1063/1.448118>
18. *Parrinello M., Rahman A.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 5. P. 2662. <https://www.doi.org/10.1063/1.443248>
19. *Hess B., Bekker H., Berendsen H.J.C., Fraaije J.G.E.M.* // J. Comput. Chem. 1997. V. 18. № 12. P. 1463. [https://www.doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199709\)18:12<1463::AID-JCC4>3.0.CO;2-H](https://www.doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199709)18:12<1463::AID-JCC4>3.0.CO;2-H)
20. *Darden T., York D., Pedersen L.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 12. P. 10089.
<https://www.doi.org/10.1063/1.464397>
21. *Kollman P.A., Massova I., Reyes C., Kuhn B., Huo S., Chong L., Lee M., Lee T., Duan Y., Wang W., Donini O., Cieplak P., Srinivasan J., Case D.A., Cheatham T.E.* // Acc. Chem. Res. 2000. V. 33. № 12. P. 889.
<https://www.doi.org/10.1021/ar000033j>
22. *Dominy B.N., Brooks C.L.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 18. P. 3765.
<https://www.doi.org/10.1021/jp984440c>
23. *Srinivasan J., Trevathan M.W., Beroza P., Case D.A.* // Theor. Chem. Acc. 1999. V. 101. № 6. P. 426.
<https://www.doi.org/10.1007/s002140050460>
24. *Foloppe N., Hubbard R.* // Curr. Med. Chem. 2006. V. 13. № 29. P. 3583.
<https://www.doi.org/10.2174/092986706779026165>
25. *Wang J., Hou T., Xu X.* // Curr. Comput.-Aided Drug Des. 2006. V. 2. № 3. P. 287.
<https://www.doi.org/10.2174/157340906778226454>
26. *Onufriev A., Bashford D., Case D.A.* // Proteins: Struct. Funct. Bioinf. 2004. V. 55. № 2. P. 383.
<https://www.doi.org/10.1002/prot.20033>
27. *Onufriev A., Bashford D., Case D.A.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 15. P. 3712.
<https://www.doi.org/10.1021/jp994072s>
28. *Valdés-Tresanco M.S., Valdés-Tresanco M.E., Valiente P.A., Moreno E.* // J. Chem. Theory Comput. 2021. V. 17. № 10. P. 6281.
<https://doi.org/10.5281/zenodo.4569307>
29. *Müller III B.R., McGee Jr. T.D., Swails J.M., Homeyer N., Gohlke H., Roitberg A.E.* // J. Chem. Theory Comput. 2012. V. 8. № 9. P. 3314.
<https://www.doi.org/10.1021/ct300418h>
30. *Case D.A., Belfon K., Ben-Shalom I.Y., Brozell S.R., Cerutti D.S., Cheatham III T.E., Cruzeiro V.W.D., Darden T.A., Duke R.E., Giambasu G., Gilson M.K., Gohlke H., Goetz A.W., Harris R., Izadi S., Izmailov S.A., Kasavajhala K., Kovalenko A., Krasny R., Kurtzman T., Lee T.S., LeGrand S., Li P., Lin C., Liu J., Luchko T., Luo R., Man V., Merz K.M., Miao Y., Mikhailovskii O., Monard G., Nguyen H., Onufriev A., Pan F., Pantano S., Qi R., Roe D.R., Roitberg A., Sagui C., Schott-Verdugo S., Shen J., Simmerling C.L., Skrynnikov N.R., Smith J., Swails J., Walker R.C., Wang J., Wilson L., Wolf R.M., Wu X., Xiong Y., Xue Y., York D.M., Kollman P.A.* Amber 2020. San Francisco: University of California, 2020. 918 p.
31. *Rodrigues J.P.G.M., Trellet M., Schmitz C., Kastrius P., Karaca E., Melquiond A.S.J., Bonvin A.M.J.J.* // Proteins: Struct. Funct. Bioinf. 2012. V. 80. № 7. P. 1810.
<https://www.doi.org/10.1002/prot.24078>
32. *Kobe M.J., Neau D.B., Mitchell C.E., Bartlett S.G., Newcomer M.E.* // J. Biol. Chem. 2014. V. 289. № 12. P. 8562.
<https://www.doi.org/10.1074/jbc.M113.543777>
33. Orientation of Proteins in Membranes. University of Michigan, 2005.
<https://opm.phar.umich.edu/proteins/2345>
34. *Lomize M.A., Pogozheva I.D., Joo H., Mosberg H.I., Lomize A.L.* // Nucleic Acids Res. 2012. V. 40. № D1. P. D370.
<https://www.doi.org/10.1093/nar/gkr703>
35. *Fatriansyah J.F., Rizqillah R.K., Yandi M.Y., Fadilah, Sahlan M.* // J. King Saud Univ. Sci. 2022. V. 34. № 1. P. 101707.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101707>

36. Azam F., Eid E.E.M., Almutairi A. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1246. P. 131124.
<https://www.doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131124>
37. Rants'o T.A., van der Westhuizen C.J., van Zyl R.L. // J. Mol. Graphics Modell. 2022. V. 110. P. 108054.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jmgm.2021.108054>
38. Kordonskaya Y.V., Timofeev V.I., Dyakova Y.A., Marchenkova M.A., Pisarevsky Y.V., Kovalchuk, M.V. // Crystals. 2021. V. 11. № 9. P. 1121.
<https://www.doi.org/10.3390/cryst11091121>
39. Peng Y. L., Shirano Y., Ohta H., Hibino T., Tanaka K., Shibata D. // J. Biol. Chem. 1994. V. 269. № 5. P. 3755.
[https://www.doi.org/10.1016/S0021-9258\(17\)41924-7](https://www.doi.org/10.1016/S0021-9258(17)41924-7)
40. Jiang Y., Wang S., He F., Fan Q., Ma Y., Yan W., Tang Y., Yang R., Zhao W. // Int. J. Food Sci. Technol. 2018. V. 53. № 12. P. 2738.
<https://www.doi.org/10.1111/ijfs.13885>

Modeling the Interaction of Human Lipoxygenase Lox 15 with Free Arachidonic Acid

P. D. Korotkova^{1, *}, A. A. Yurchenko², V. I. Timofeev^{3, 4, **}, A. B. Shumm^{1, 5}, Y. A. Vladimirov^{1, 2, 3}

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

²Pirogov Russian National Research Medical University, Moscow, 117997 Russia

³Shubnikov Institute of Crystallography of FSRC "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia

⁴National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia

⁵P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: korotkovapol@gmail.com

**e-mail: tostars@mail.ru

Human lipoxygenase is associated with the process of ferroptosis, which is the one of the pathways of programmed cell death. It makes the study of the mechanism of functioning of this enzyme extremely important, since the process of ferroptosis is associated with a number of diseases, primarily malignant neoplasms. However, the experimental study of this enzyme is difficult, since human lipoxygenase is a membrane-associated protein. In this work, lipoxygenase were studied using methods based on molecular modeling. A model of the complex of human lipoxygenase with arachidonic acid was obtained by molecular docking. The dynamics of the complex was modeled using molecular mechanics method. The values of root-mean-square deviations of C- α atoms, as well as the values of root-mean-square fluctuations of C- α atoms, were obtained, which made it possible to conclude that the simulated complex is stable. The mobile parts of the molecule are described separately. The MM/GBSA method, based on a combination of molecular mechanics and the solution of the generalized Born equation, was used to calculate the change in free energy during the interaction of human lipoxygenase with arachidonic acid. It was shown that the value of the change in free energy corresponds to the nonspecific binding of the ligand, which explains the relatively weak catalytic activity of human lipoxygenase with respect to free arachidonic acid.

Keywords: molecular dynamics, lipoxygenase, arachidonic acid, ferroptosis, substrate specificity.

УДК 535-34

ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ XANES-СПЕКТРОВ ДЛЯ ЦЕНТРОВ Cu(II) В ПЛОСКО-КВАДРАТНОЙ КООРДИНАЦИИ В Cu-ОБМЕННЫХ ЦЕОЛИТАХ

© 2022 г. И. А. Панкин^а, *, А. В. Солдатов^а^аМеждународный исследовательский институт интеллектуальных материалов,
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: pankin@sfedu.ru

Поступила в редакцию 28.04.2022 г.

После доработки 05.05.2022 г.

Принята к публикации 05.05.2022 г.

Понимание взаимосвязи структуры активных центров катализаторов на основе Cu-обменных цеолитов и их производительности является важным шагом на пути получения катализаторов с оптимизированными свойствами. Одной из основных экспериментальных методик, используемых для характеристики металлических центров в Cu-обменных цеолитах, является XANES-спектроскопия, которая позволяет получать информацию об изменении заряда и структуры активных центров при активации и в условиях протекания химических реакций. Рассмотрены особенности моделирования спектров XANES для модельных конфигураций центров Cu(II) в плоско-квадратной координации. Показано, что для воспроизведения формы экспериментальных кривых важно учитывать вклады двух конкурирующих каналов поглощения, обусловленных так называемыми эффектами “shake-down”, в которых атомы меди имеют электронные конфигурации $3d^{10}L$ и $3d^9$ в возбужденном состоянии. Данный метод позволяет получить наиболее репрезентативные теоретические XANES-спектры для центров Cu(II) и в дальнейшем может быть использован для анализа структуры медных центров в Cu-обменных цеолитах различных топологий.

Ключевые слова: Cu-обменные цеолиты, комплексы меди, XANES, моделирование, эффекты “shake-down”, электронные конфигурации.

DOI: 10.31857/S102809602211019X

ВВЕДЕНИЕ

Cu-обменные цеолиты могут быть использованы в качестве эффективных катализаторов для ряда важнейших химических реакций, в числе которых селективное каталитическое восстановление вредоносных оксидов азота в присутствии молекул аммиака (так называемая NH_3 -SCR реакция (SCR – Selective Catalytic Reduction)) [1] и реакция прямой конверсии метан–метанол (так называемая МТМ реакция (МТМ – Methane-to-Methanol)) [2]. Было показано, что для эффективной работы Cu-обменные катализаторы требуют предварительной высокотемпературной активации. Варьирование условий активации, а также параметры самого каркаса, например, соотношение Si : Al, могут приводить к формированию центров Cu с различной структурной топологией и зарядовым состоянием [3–5].

Важным инструментом для исследования зарядового состояния и структурной топологии центров меди в Cu-обменных цеолитах является спектроскопия рентгеновского поглощения в ближ-

ней (XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure) и протяженной (EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure) области спектра. В частности, XANES-спектроскопия позволяет получать информацию об усредненном зарядовом состоянии центров меди и об их структурной топологии. Данная информация также может быть получена непосредственно в процессе протекания химических реакций (в режимах *in situ/operando*). В недавних работах [4–6] с помощью статистических методов анализа массива экспериментальных XANES-спектров (таких как метод MCR–ALS (Multivariate Curve Resolution–Alternating Least Square) [7, 8]) было показано, что при высокотемпературной активации Cu-обменные цеолиты топологии шабазит (далее Cu-CHA) характеризуются совокупностью центров меди различных типов, которые вносят вклад в усредненный экспериментальный сигнал, что в свою очередь существенно усложняет теоретическую интерпретацию экспериментальных кривых. Однако применение таких методов, как MCR–ALS, позволяет выделить XANES-спектры, соответствующие

щие так называемым “чистым компонентам”, т.е. отдельно взятым топологиям центров меди, что актуализирует вопрос применения теоретического моделирования XANES-спектров для структурного анализа.

В настоящей работе рассмотрены особенности моделирования спектров XANES в рамках метода конечных разностей с использованием полного потенциала (программный комплекс FDMNES [9, 10]) для центров меди Cu(II) в плоско-квадратной координации на примере модельных конфигураций мобильного тетра-амино-комплекса m -Cu(NH₃)₄ и каркас-координированного комплекса Z₂Cu@6MR. Данные конфигурации могут быть сформированы в Cu-CHA в условиях NH₃-SCR-реакции (в низкотемпературном режиме) и при высокотемпературной активации в атмосфере кислорода соответственно.

Продемонстрирована важность учета двух возможных каналов поглощения, в которых атомы меди имеют заполненную и незаполненную $3d$ -оболочку (в возбужденном состоянии), для корректного описания экспериментальных кривых четырехкоординированных комплексов Cu(II) в плоско-квадратно-плоской координации.

МЕТОДЫ

Получение структурных моделей

Структурные модели конфигураций мобильного m -Cu(NH₃)₄ и каркас-координированного Z₂Cu@6MR были получены с помощью оптимизации атомной структуры исходных моделей в рамках метода PAW-псевдопотенциалов (PAW – Projector Augmented Wave), реализованного в программном комплексе VASP [11]. Размер базиса плоских волн был ограничен энергией 450 эВ. Минимизацию энергии в ходе оптимизации структурных параметров проводили в рамках метода сопряженных градиентов, минимизацию энергии в рамках самосогласованного расчета электронной плотности – с помощью алгоритма Дэвидсона. Критерий сходимости составил 10⁻⁶ эВ. В соответствии с результатами систематического исследования применения различных функционалов для описания связей Cu–N и Cu–O в Cu-обменных цеолитах [12] был использован функционал Perdew–Burke–Ernzerhof с поправкой Хаббарда (параметр $U = 6$ в соответствии с [13]).

Для каркас-координированного комплекса Z₂Cu@6MR была рассмотрена ячейка CHA с 36 “тетраэдрическими” позициями (2 атома Al, 34 атома Si и 72 атома O). Исходная модель каркаса была взята из базы данных структур цеолитов (www.iza-structure.org). Атом меди помещали приблизительно в центр плоскости шестичленного кольца (6MR) с двумя атомами Si, замещенными атомами Al. Для мобильного комплекса m -

Cu(NH₃)₄ оптимизация была выполнена в квадратной ячейке со стороной 10 Å с целью исключения возможных взаимодействий молекул, расположенных в соседних ячейках. Исходные структурные параметры были заданы согласно [14, 15].

Моделирование XANES-спектров

Моделирование XANES-спектров за K -краем Cu было выполнено в рамках метода конечных разностей и полного потенциала с использованием программного комплекса FDMNES [9, 16]. Спектр рассчитывали из первых принципов в рамках одноэлектронного приближения в прямом пространстве для сферического атомного кластера, в центре которого расположен поглощающий атом. Решение дискретизированного уравнения Шредингера получено в конечном количестве узловых точек, где межатомный потенциал определяется суперпозицией самосогласованных атомных потенциалов. Энергетически зависимую часть обменно-корреляционного потенциала определяли в рамках приближения локальной плотности LDA (Local Density Approximation) и формализма Хедина–Лангквиста [9].

В работе было применено постоянное гауссово и энергезависимое лоренцево уширение в рамках модели арктангенса. С целью учета уширения, вызванного конечным временем жизни вакансии $1s$ -уровня Cu, значение соответствующего параметра функции “размазки” gamma hole было задано на уровне 1.55 эВ в соответствии с табулированными значениями [17]. Параметры функции “размазки” в рамках модели арктангенса были оптимизированы ранее при моделировании XANES-спектров оксидов меди [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на большой потенциал применения XANES-спектроскопии для анализа локальной атомной и электронной структуры Cu-центров в медных цеолитах, далеко не всегда для интерпретации экспериментальных данных и, как результат, структурного анализа применяется моделирование XANES-спектров. Так, в [19, 20] проводили моделирование для некоторых каркас-координированных и мобильных водноили аммиак-координированных комплексов меди (формируемых в Cu-CHA при различных условиях) в рамках метода псевдопотенциалов с использованием программного кода CASTEP. В [21] моделирование XANES-спектров за K -краем Cu применяли для уточнения результатов рентгеноструктурного и EXAFS-анализа с целью уточнения параметров атомной структуры ионов меди в окрестности шестичленного кольца Cu-CHA. В ряде работ [3, 4] моделирование XANES-спектров для каркас-взаимодействующих конфигураций

ионов меди $ZCu(I)$, $ZCu(II)$ и $ZCu(II)OH$ было выполнено в рамках метода молекулярных орбиталей в программном комплексе ADF. Ранее в работе [18] методом конечных разностей с использованием полного потенциала (программный код FDMNES) в рамках стандартного одноэлектронного приближения было проведено моделирование спектров XANES ряда каркас-взаимодействующих Cu-оксидных комплексов, инкорпорированных в каркасы цеолитов топологии шабазит CHA и морденит (MOR). Также метод конечных разностей был использован для моделирования спектров мобильного ди-амино-комплекса меди $Cu(I)[NH_3]_2$ [22] и уточнения структуры центров Cu, формируемых в Cu-обменном мордените, при твердотельном ионном обмене $H-MOR$ и $CuCl_2$ [23].

Тем не менее важным вопросом для дискуссий остается предсказательная точность различных методов моделирования XANES-спектров. В частности, известно, что определенные трудности возникают при моделировании XANES-спектров для комплексов $Cu(II)$ с квадратно-плоской координацией ионов меди. В работе [24] для более точного описания экспериментальной кривой мобильного тетра-амино-комплекса было учтено влияние нескольких слоев молекул воды в качестве растворителя. Моделирование проводили в рамках метода полного многократного рассеяния в среде MXAN. Авторы пришли к выводу, что спектр амино-комплекса меди в водном растворе может быть наиболее точно описан только при учете пятикоординированной квадратно-пирамидальной модели с использованием дополнительного лиганда NH_3 в первой координационной сфере меди и молекул воды в качестве растворителя во второй и третьей координационных сферах. Однако в [25] было показано, что корректное описание экспериментальной кривой для тетра-амино-комплекса без учета дополнительного лиганда или молекул растворителя можно получить в рамках теории полного многократного рассеяния (использовали коды FEFF и CONTINUUM) с учетом вкладов двух конкурирующих каналов поглощения в рамках так называемого эффекта “shake-down”. Было показано, что теоретический спектр, получаемый в результате суперпозиции расчетных спектров для двух различных каналов возбуждения $3d^{10}L$ (где L указывает на формирование вакансии на p -орбитали лиганда за счет переноса электрона с лиганда на $3d$ -уровень меди – так называемый LMCT-переход (Ligand-to-Metal Charge Transfer)) и $3d^9$, позволяет воспроизвести форму основного максимума (пика WL (White Line)) экспериментального сигнала, представленного двумя обособленными максимумами, разность в энергетической локализации которых составляет ~ 5.9 эВ (рис. 1). Су-

перпозицию учитывали в пропорции 2/3 вклада $3d^{10}L$ - и 1/3 вклада $3d^9$ -каналов возбуждения. Возникновение двух каналов поглощения было также описано в [26, 27] при интерпретации поляризованных XANES-спектров некоторых соединений меди.

В настоящей работе был применен аналогичный подход для моделирования XANES-спектров комплексов $Cu(II)$ в квадратно-плоской координации в рамках метода конечных разностей с использованием полного потенциала. На рис. 1 продемонстрированы результаты моделирования XANES-спектров для структурных моделей мобильного тетра-аминокомплекса $m-Cu(NH_3)_4$ и каркас-координированного центра $Z_2Cu@6MR$. Полученные в результате геометрической оптимизации структурные модели, а также длины связей $Cu-N$ и $Cu-O$ в первой координационной сфере атомов Cu показаны на рис. 2. В случае $m-Cu(NH_3)_4$ можно видеть, что стандартный расчет в рамках “одноканального” подхода (рис. 1а, кривая 1) позволяет корректно предсказать лишь наличие одной из двух особенностей (пик В) в области основного максимума (пика WL) экспериментального спектра, расщепленного на два пика (В и С). Интенсивность краевого максимума (пик А) также оказывается несколько переоцененной по сравнению с экспериментальной кривой. Из рис. 1а можно видеть, что учет “двухканального” процесса позволяет более accurately описать форму основного максимума экспериментальной кривой (пики В и С), а также получить более корректное значение интенсивности краевого пика А. Важно отметить, что в рамках “двухканального” процесса не учитывали создание вакансии на p -оболочке лигандов, т.е. рассматривали атом меди, содержащий все 29 электронов (соответствующий нейтральному атому), а формирование $3d^9$ -канала поглощения обуславливалось переносом одного d -электрона на $4s$ - и $4p$ -оболочку атома меди (рис. 1б, кривые 2 и 3). Энергетический сдвиг при суммировании компонент каналов поглощения $3d^{10}$ и $3d^9$ определяли непосредственно из расчета как разницу в значениях параметра “ ϵ_{psii} ”.

Важно отметить, что в рамках “двухканального” процесса с использованием как $3d^9(4s)$ -, так и $3d^9(4p)$ -конфигураций удается довольно точно определить разность в энергетическом положении пиков В и С, в то время как конфигурация $3d^9(4s)$ более корректно описывает относительные интенсивности пиков, что обеспечивает более точное описание экспериментальной кривой и делает данный метод расчета предпочтительным. Стоит заметить, что в случае как “одноканального”, так и “двухканального” процессов энергетическая разность в положении пиков А и В остается несколько недооцененной.

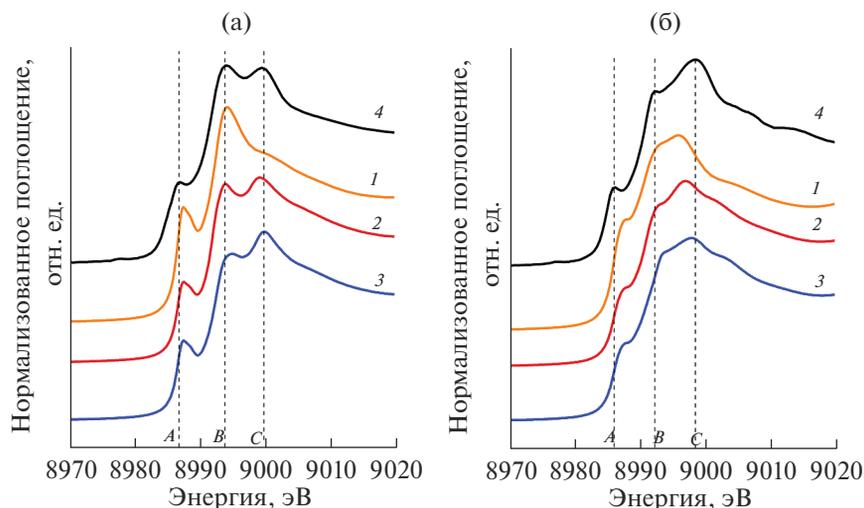


Рис. 1. Результаты моделирования XANES-спектров за K -краем Cu (1–3) для структурных моделей m -Cu(NH₃)₄ (а) и Z₂Cu@6MR (б) в сравнении с экспериментальными кривыми (4): 1 – расчеты в рамках “одноканального” процесса; 2, 3 – расчеты в рамках “двухканального” процесса с учетом конфигураций $3d^9(4s)$ и $3d^9(4p)$ соответственно; 4 – оцифрованы экспериментальные кривые для комплекса Cu(NH₃)₄ [15] и O₂-активированного Cu-CHA с высоким содержанием Al в каркасе (Si : Al = 5) [28]. Теоретические кривые для комплекса m -Cu(NH₃)₄ сдвинуты по шкале энергии на +1.57 эВ с целью лучшего согласования с экспериментом. Теоретические кривые, полученные для модели Z₂Cu@6MR, представлены без сдвига.

Переходя к обсуждению результатов моделирования для конфигурации Z₂Cu, стоит отметить, что экспериментальная кривая (оцифрованные данные [28]) образца Cu-CHA (Si : Al = 5), характеризующегося содержанием преимущественно парных центров 2Al, после активации в присутствии O₂ демонстрирует существенно большую разницу в интенсивностях пиков B и C в области основного максимума поглощения, а структурная модель Z₂Cu@6MR, описывающая положение иона Cu(II) в плоскости шестичленного кольца в окрестности центров 2Al, обладает заметно меньшей симметрией и однородностью длин связей

Cu–O по сравнению со связями Cu–N в структуре мобильного комплекса Cu(NH₃)₄ (рис. 2). При моделировании спектров Z₂Cu@6MR были также рассмотрены стандартный “одноканальный” и “двухканальный” подходы с учетом конфигураций $3d^9(4s)$ и $3d^9(4p)$.

В случае Z₂Cu@6MR можно видеть, что моделирование в рамках “одноканального” процесса (рис. 1б, кривая 1) позволяет получить более корректный (по сравнению с тетра-амино-комплексом) теоретический спектр, что может свидетельствовать о менее выраженном эффекте “shake-down” для центров Cu(II) в данной конфигурации. Действительно, в рамках “одноканального” подхода удается воспроизвести обе особенности основного максимума экспериментального спектра (пики B и C) и даже корректно воспроизвести тенденцию в распределении их интенсивности. Однако можно заметить, что энергетическое положение пика C оказывается существенно недооцененным по сравнению с экспериментальной кривой, а интенсивность краевого пика “A” (аналогично комплексу m -Cu(NH₃)₄), напротив, переоцененной. В рамках “двухканального” подхода удается более корректно описать интенсивность пика A и в случае $3d^9(4p)$ -конфигурации (рис. 1б, кривая 3) получить более корректное положение пика C. Однако стоит заметить, что оно сопровождается переоценкой энергетической локализации пика B (по отношению к экспериментальной кривой). Аналогично моделированию комплекса m -Cu(NH₃)₄ для конфигурации $3d^9(4s)$

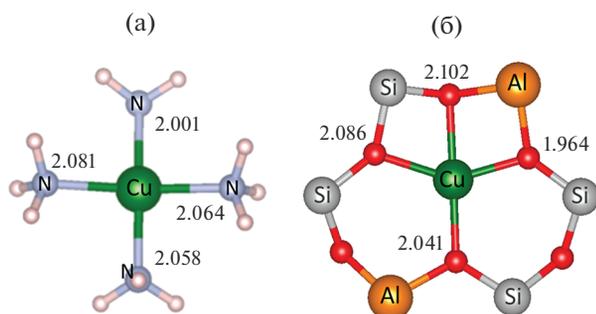


Рис. 2. Структурные модели комплексов m -Cu(NH₃)₄ (а) и Z₂Cu@6MR (б), полученные в результате оптимизации структурных параметров. Для Z₂Cu@6MR показаны атомы каркаса только в составе шестичленного кольца, остальная часть каркаса цеолита не приведена. Длины связей Cu–N и Cu–O указаны в Å; обозначены все атомы за исключением H и O.

(рис. 1б, кривая 2) удается получить наиболее корректное соотношение интенсивностей максимумов *B* и *C* по сравнению с результатами моделирования в рамках “одноканального” процесса и конфигурации $3d^9(4p)$ в рамках “двухканального” процесса. Аналогично *m*-Cu(NH₃)₄ во всех методах моделирования также наблюдается недооценка энергетической разности в положении пиков *A* и *B* относительно экспериментальной кривой. Также стоит отметить, что в рамках “двухканального” процесса недостатком является отсутствие заметного уменьшения поглощения в области справа от максимума *C*.

В целом стоит отметить, что рассмотрение “двухканального” подхода обеспечивает лучшее согласие теоретических и экспериментальных кривых для модельных систем, где ионы Cu(II) имеют плоско-квадратную координацию. Важно подчеркнуть, что ввиду более приемлемого результата, полученного в рамках стандартного “одноканального” подхода, в случае модели $Z_2Cu@6MR$ с меньшей симметрией в локальном окружении атома меди стоит ожидать, что так называемый эффект “shake-down” при формировании спектра рентгеновского поглощения будет менее выражен. Учет двух каналов возбуждения при моделировании XANES-спектров для центров Cu(II) обеспечивает более точный результат и в дальнейшем может быть использован для моделирования и интерпретации экспериментальных XANES-спектров Cu-обменных цеолитов, где центры меди представлены конфигурациями Cu(II), в том числе в составе димеров и тримеров.

ВЫВОДЫ

По результатам моделирования спектров XANES за *K*-краем Cu методом конечных разностей для комплексов меди Cu(II) в плоско-квадратной координации было показано, что учет двух каналов поглощения, возникающих в результате так называемого эффекта “shake-down”, позволяет более корректно описать экспериментальные спектры тетра-амино-комплекса и Cu-СНА с большим соотношением Si : Al в каркасе цеолита после O₂-активации. В результате моделирования спектров XANES в рамках стандартного “одноканального” процесса для $Z_2Cu@6MR$ комплекса показано, что в этом случае так называемый эффект “shake-down”, вероятно, менее выражен. При рассмотрении “двухканального” процесса учет $3d^9$ -конфигурации с переносом *d*-электрона на 4*s*-уровень меди обеспечивает более корректное описание интенсивности пиков *B* и *C* в области основного максимума поглощения. Ожидается, что представленный в работе подход может быть использован для более надежного структурного анализа различных центров Cu(II), формируемых

в Cu-обменных цеолитах в условиях O₂-активации и в процессе протекания реакций, на основе интерпретации экспериментальных XANES-спектров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проведено при поддержке РНФ (проект № 21-73-00309). Расчеты выполнены с использованием вычислительных мощностей кластера “Блохин” (Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального университета). Авторы признательны профессору Y. Joly (основному разработчику программного комплекса FDMNES), профессору С. Paolucci и доктору К. Ломаченко за активное участие в обсуждении представленных в работе результатов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Groothaert M.H., van Bokhoven J.A., Battiston A.A., Weckhuysen B.M., Schoonheydt R.A. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 25. P. 7629. <https://doi.org/10.1021/ja029684w>
2. Groothaert M.H., Smeets P.J., Sels B.F., Jacobs P.A., Schoonheydt R.A. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 5. P. 7629. <https://doi.org/10.1021/ja047158u>
3. Borfecchia E., Lomachenko K.A., Giordanino F., Falsig H., Beato P., Soldatov A.V., Bordiga S., Lamberti C. // Chem. Sci. 2015. V. 6. № 1. P. 548. <https://doi.org/10.1039/c4sc02907k>
4. Martini A., Borfecchia E., Lomachenko K.A., Pankin I.A., Negri C., Berlier G., Beato P., Falsig H., Bordiga S., Lamberti C. // Chem. Sci. 2017. V. 8. № 10. P. 6836. <https://doi.org/10.1039/c7sc02266b>
5. Martini A., Alladio E., Borfecchia E. // Top. Catal. 2018. V. 61. № 14. P. 1396. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-1036-9>
6. Usberti N., Gramigni F., Nasello N.D., Iacobone U., Selner T., Hu W., Liu S., Gao X., Nova I., Tronconi E. // Appl. Catal. B. 2020. V. 279. P. 119397. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119397>
7. de Juan A., Tauler R. // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 500. № 1. P. 195. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00724-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00724-4)
8. de Juan A., Jaumot J., Tauler R. // Anal. Methods. 2014. V. 6. № 14. P. 4964. <https://doi.org/10.1039/C4AY00571F>
9. Joly Y. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. № 12. P. 125120. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/190/1/012007>
10. Joly Y., Bunau O., Lorenzo J.E., Galera R.M., Grenier S., Thompson B. // 14th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure / Eds. DiCiccio A., Filippini A., Iop Publishing Ltd, Bristol, 2009.

11. *Kresse G., Furthmuller J.* // *Comput. Mater. Sci.* 1996. V. 6. № 1. P. 15.
[https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
12. *Chen L., Janssens T.V.W., Grönbeck H.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. № 21. P. 10923.
<https://doi.org/10.1039/c9cp01576k>
13. *Isseroff L.Y., Carter E.A.* // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85. № 23. P. 23514.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.235142>
14. *McEwen J.S., Anggara T., Schneider W.F., Kispersky V.F., Miller J.T., Delgass W.N., Ribeiro F.H.* // *Catal. Today.* 2012. V. 184. № 1. P. 129.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.11.037>
15. *Janssens T.V.W., Falsig H., Lundegaard L.F., Vennestrøm P.N.R., Rasmussen S.B., Moses P.G., Giordano F., Borfecchia E., Lomachenko K.A., Lamberti C., Bordiga S., Godiksen A., Mossin S., Beato P.* // *ACS Catal.* 2015. V. 5. № 5. P. 2832.
<https://doi.org/10.1021/cs501673g>
16. *Guda S.A., Guda A.A., Soldatov M.A., Lomachenko K.A., Bugaev A.L., Lamberti C., Gawelda W., Bressler C., Smolentsev G., Soldatov A.V., Joly Y.* // *J. Chem. Theory Comput.* 2015. V. 11. № 9. P. 4512.
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00327>
17. *Krause M.O., Oliver J.H.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1979. V. 8. № 2. P. 329.
<https://doi.org/10.1063/1.555595>
18. *Pankin I.A., Martini A., Lomachenko K.A., Soldatov A.V., Bordiga S., Borfecchia E.* // *Catal. Today.* 2020. V. 345. P. 125.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.09.032>
19. *Zhang R., Szanyi J., Gao F., McEwen J.-S.* // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. № 15. P. 5812.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.01.025>
20. *Zhang R., McEwen J.-S.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. V. 9. № 11. P. 3035.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b00675>
21. *Deka U., Juhin A., Eilertsen E.A., Emerich H., Green M.A., Korhonen S.T., Weckhuysen B.M., Beale A.M.* // *J. Phys. Chem. C.* 2021. V. 116. № 7. P. 4809.
<https://doi.org/10.1021/jp212450d>
22. *Lomachenko K.A., Borfecchia E., Bordiga S., Soldatov A.V., Beato P., Lamberti C.* // *J. Phys. Conf. Ser.* 2016. V. 712. P. 012041.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012041>
23. *Srabionyan V.V., Sukharina G.B., Kurzina T.I., Durymanov V.A., Ermakova A.M., Avakyan L.A., Alayon E.M.C., Nachtegaal M., van Bokhoven J.A., Bugaev L.A.* // *J. Phys. Chem. C.* 2021. V. 125. № 46. P. 25867.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08240>
24. *Frank P., Benfatto M., Hedman B., Hodgson K.O.* // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. № 10. P. 4126.
<https://doi.org/10.1021/ic7021243>
25. *Chaboy J., Muñoz-Páez A., Carrera F., Merklings P., Marcos E.S.* // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. № 13. P. 134208.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.134208>
26. *Kosugi N., Yokoyama T., Kuroda H.* // in *EXAFS and Near Edge Structure III* (Springer, Berlin, Heidelberg, 1984). P. 55–57.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-46522-2_15
27. *Kosugi N., Yokoyama T., Asakura K., Kuroda H.* // *Chem. Phys.* 1984. V. 91. № 2. P. 249.
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(84\)80058-0](https://doi.org/10.1016/0301-0104(84)80058-0)
28. *Paolucci C., Parekh A.A., Khurana I., Di Iorio J.R., Li H., Albarracin Caballero J.D., Shih A.J., Anggara T., Delgass W.N., Miller J.T., Ribeiro F.H., Gounder R., Schneider W.F.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 18. P. 6028.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b02651>

Peculiarities of XANES Spectra Simulations for Cu(II) Sites in Square-Planar Coordination in Cu-Exchange Zeolites

I. A. Pankin^{1,*}, A. V. Soldatov¹

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

**e-mail: pankin@sfedu.ru*

Understanding the relationship between the active site structure of the catalysts based on Cu-exchange zeolites and their productivity is an important step towards obtaining catalysts with optimized properties. One of the main experimental techniques employed for characterization of metal sites in Cu-exchange zeolites is XANES spectroscopy, which provides information on changes in the charge and structure of catalyst active sites during activation and under the chemical reaction conditions. The peculiarities of XANES spectra simulation for model Cu (II) sites in the square-planar coordination are considered. It is shown that, in order to reproduce the shape of the experimental curves, it is important to take into account the contributions of two competitive adsorption channels due to so-called shake-down effects, in which Cu ions have the $3d^{10}L$ and $3d^9$ electron configurations in the excited state. This method allows obtaining the most representative XANES spectra and can later be used to analyze the structure of copper centers in Cu-exchange zeolites of various topologies.

Keywords: Cu-exchanged zeolites, copper complexes, XANES simulations, shake-down effects, electronic configurations.

УДК 538.9

МЕТОД ОПОРНОГО СЛОЯ Gd В РЕФЛЕКТОМЕТРИИ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ НЕЙТРОНОВ

© 2022 г. Е. С. Никова^{a, b, *}, Ю. А. Саламатов^a, Е. А. Кравцов^{a, b},
В. В. Проглядо^a, В. Д. Жакетов^c, М. А. Миляев^a

^aИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620108 Россия

^bУральский Федеральный университет, Екатеринбург, 620002 Россия

^cЛаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка ОИЯИ, Дубна, 141980 Россия

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

Поступила в редакцию 28.01.2022 г.

После доработки 15.03.2022 г.

Принята к публикации 15.03.2022 г.

Рассмотрена возможность использования резонансного рассеяния нейтронов на атомах гадолиния в рефлектометрии поляризованных нейтронов для определения потенциала взаимодействия и расчета структурных и магнитных характеристик многослойных металлических пленок. Приведены экспериментальные данные рефлектометрии поляризованных нейтронов для пленок Fe/Cr/Fe с ферромагнитным и антиферромагнитным упорядочением слоев Fe. При использовании модуля и фазы коэффициента отражения, восстановленных для исследуемой части образца, были определены структурные характеристики и типы магнитного упорядочения слоев. Обработку проводили совместно для двух каналов рассеяния. Для каждого канала одновременно анализировали модуль и фазу.

Ключевые слова: нейтронная рефлектометрия, многослойные наноструктуры, поляризованные нейтроны, нейтронные резонансы, опорный слой.

DOI: 10.31857/S1028096022110176

ВВЕДЕНИЕ

Метод опорного слоя применяется для решения фазовой проблемы, в частности, в рефлектометрических исследованиях многослойных наногетероструктур [1, 2]. Он заключается в нанесении на исследуемую систему слоя с известными характеристиками, которые можно контролируемо изменять. Данный метод успешно применен в нейтронной рефлектометрии при изучении немагнитных систем [3–6]. В качестве опорного слоя применяли ферромагнитный металл и при помощи внешнего магнитного поля изменяли величину и направление его намагниченности.

Для изучения магнитных систем метод был модифицирован. В качестве опорного слоя было предложено использовать гадолиний, ядра изотопов которого взаимодействуют с нейтронами резонансным образом [7]. Хотя длины рассеяния тепловых нейтронов для большинства элементов не зависят от их энергии, известны изотопы (¹¹³Cd, ¹⁵⁷Gd, ¹⁴⁹Sm и другие), для которых наблюдаются резонансные эффекты рассеяния и поглощения тепловых нейтронов. Это свойство использовано в некоторых исследованиях [8–10].

В нейтронной рефлектометрии, в том числе рефлектометрии поляризованных нейтронов, использование гадолиния в качестве опорного слоя позволяет определить модуль и фазу коэффициента отражения многослойных наноструктур [11].

В настоящей работе экспериментально определены структурные и магнитные характеристики металлических многослойных пленок.

МЕТОДИКА

Для определения комплексного коэффициента отражения с использованием опорного слоя Gd необходимо провести три рефлектометрических эксперимента. При использовании времени пролетного рефлектометра необходимо изменять угол падения, в случае использования монохроматического излучения – длину волны падающего пучка. Благодаря энергетической зависимости плотности длины рассеяния Gd будут получены три различные кривые $I(q)$.

При анализе образец независимо от числа фактических слоев условно рассматривают как двухслойный. Характеристики одного слоя (опорного, содержащего Gd) известны и изменяются

в каждом эксперименте. Характеристики второго слоя – исследуемой части – неизвестны, но постоянны. В этом случае коэффициент отражения r_g неизвестной части образца представляет собой точку на окружности радиуса ρ с центром γ , которая лежит в комплексной плоскости [2]:

$$\gamma = \frac{Rh_{22}h_{12}^* - h_{21}h_{11}^*}{Rh_{12}h_{12}^* - h_{11}h_{11}^*}, \quad (1)$$

$$\rho = \sqrt{R} \frac{|h_{11}h_{22} - h_{12}h_{21}|}{Rh_{12}h_{12}^* - h_{11}h_{11}^*}, \quad (2)$$

где h_{ij} – элементы оптической матрицы, описывающей опорный слой, а R – амплитуда коэффициента отражения полной системы.

Чтобы однозначно определить точку окружности, которая соответствует коэффициенту отражения, имеющему физический смысл, необходимо провести три эксперимента. Точка пересечения трех окружностей и будет соответствовать искомому коэффициенту отражения, а ее положение рассчитывается по формуле:

$$r_g = \frac{A_1(\gamma_2 - \gamma_3) + A_2(\gamma_3 - \gamma_1) + A_3(\gamma_1 - \gamma_2)}{\gamma_1^*(\gamma_2 - \gamma_3) + \gamma_2^*(\gamma_3 - \gamma_1) + \gamma_3^*(\gamma_1 - \gamma_2)}. \quad (3)$$

Коэффициенты A_i связаны с центром γ и радиусом ρ соотношением $A_i = \gamma_i \gamma_i^* - \rho_i^2$. Такая математическая обработка позволяет восстановить комплексный коэффициент отражения во всех известных точках q . Более подробно она описана в [12].

Можно провести два эксперимента, а не три [13]. Тогда будут получены два решения, одно из которых не имеет физического смысла. Выбор правильного решения в этом случае осуществляется на основании априорной информации об образце.

Зная модуль и фазу коэффициента отражения, можно провести уточнение характеристик исследуемой структуры так, чтобы обеспечить наиболее оптимальное соответствие одновременно модуля и фазы комплексного коэффициента отражения для всех каналов рассеяния нейтронов, для которых проводились эксперименты.

В случае системы с неколлинеарным магнитным упорядочением возникают четыре канала рассеяния нейтронов – два без переворота спина “+ +” и “– –” и два с переворотом спина “+ –” и “– +”, которые совпадают друг с другом. Каждый канал рассеяния описывается собственным потенциалом взаимодействия [14]:

$$\begin{aligned} V_{++}(x) &= 4\pi[\delta_n(x) + \delta_m(x) \cos \alpha + i\beta_n(x)], \\ V_{--}(x) &= 4\pi[\delta_n(x) - \delta_m(x) \cos \alpha + i\beta_n(x)], \\ V_{+-}(x) &= V_{-+}(x) = 4\pi\delta_m(x) \sin \alpha. \end{aligned} \quad (4)$$

Все потенциалы выражаются через набор характеристик отдельных слоев. Величина $\delta_n(x) = \text{Re}[N(x)b_n(x)]$ описывает преломление и отражение нейтронов в веществе и зависит от длины ядерного рассеяния нейтронов $b_n(x)$ и числа частиц $N(x)$ в единице объема на глубине x . Величина, описывающая поглощение нейтронов в веществе $\beta_n(x) = \text{Im}[N(x)b_n(x)]$, также зависит от $b_n(x)$ и $N(x)$. Магнитное рассеяние нейтронов описывается величиной $\delta_m(x) = \mu(x)N(x)b_m(x)$, зависящей от длины магнитного рассеяния нейтронов $b_m(x)$ и магнитного момента частиц $\mu(x)$ на глубине x , выраженного в магнетонах Бора. Также при расчете учитывается угол α между направлением магнитного момента падающих нейтронов и направлением магнитного момента частиц образца. Если в образце не ферромагнитное упорядочение, то α различен в разных слоях.

Таким образом, вместо расчета потенциалов взаимодействия можно определить набор характеристик для каждого слоя: толщины, ядерные и магнитные плотности длин рассеяния, шероховатости границ, направления магнитных моментов. Математически эти характеристики могут быть сведены в один вектор неизвестных величин, которые уточняются по любому алгоритму спуска так, чтобы обеспечить наиболее оптимальное совпадение одновременно для всех имеющихся наборов экспериментальных данных (модули и фазы для всех измеренных каналов рассеяния). В настоящей работе для решения обратной задачи применяли алгоритм Левенберга–Марквардта. По уточненным характеристикам при необходимости могут быть построены потенциалы взаимодействия для каждого канала рассеяния.

ЭКСПЕРИМЕНТ И РЕЗУЛЬТАТЫ

На установке ULVAC (ИФМ УрО РАН, Екатеринбург) методом высоковакуумного магнетронного распыления были синтезированы образцы: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}(100 \text{ \AA})/\text{Fe}(100 \text{ \AA})/\text{Cr}(10.5 \text{ \AA})/\text{Fe}(100 \text{ \AA})/\text{Cr}(20 \text{ \AA})/\text{Gd}(50 \text{ \AA})/\text{Cr}(50 \text{ \AA})$ и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}(100 \text{ \AA})/\text{Fe}(90 \text{ \AA})/\text{Cr}(23 \text{ \AA})/\text{Fe}(90 \text{ \AA})/\text{Gd}(50 \text{ \AA})/\text{Cr}(50 \text{ \AA})$. В обоих образцах элемент структуры $\text{Gd}(50 \text{ \AA})/\text{Cr}(50 \text{ \AA})$ выступал в качестве опорного слоя. Слой хрома использовался для защиты слоя гадолиния от окисления. Спектры отражения поляризованных нейтронов были измерены на времяпролетном рефлектометре РЕМУР импульсного реактора ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна).

Для каждого образца были измерены рефлектометрические спектры при трех различных углах скольжения и двух типах поляризации (“+” и “–”). Углы выбирали таким образом, чтобы использовать диапазон длин волн нейтронов, в котором

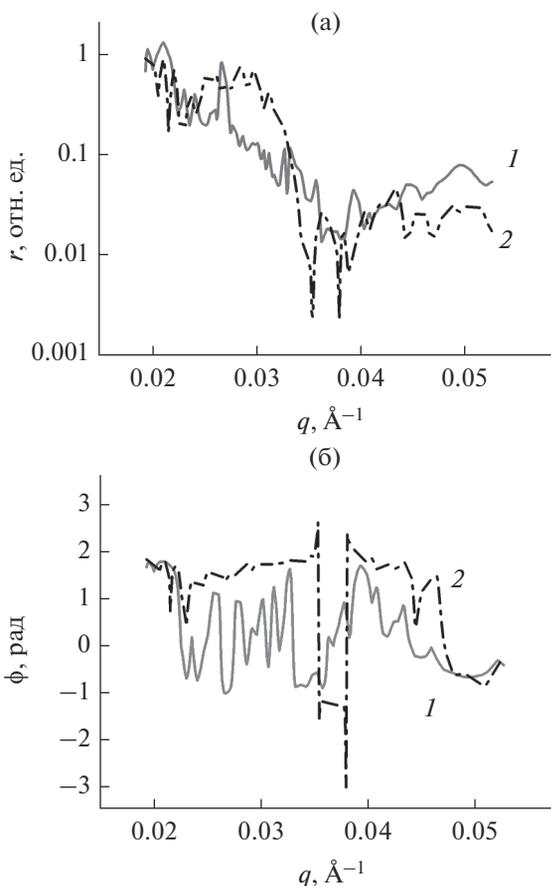


Рис. 1. Модуль (а) и фаза (б) комплексного коэффициента отражения для системы $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Cr}(100 \text{ \AA})/\text{Fe}(100 \text{ \AA})/\text{Cr}(10.5 \text{ \AA})/\text{Fe}(100 \text{ \AA})/\text{Cr}(20 \text{ \AA})$ и канала рассеяния: “+ +” (1); “- -” (2).

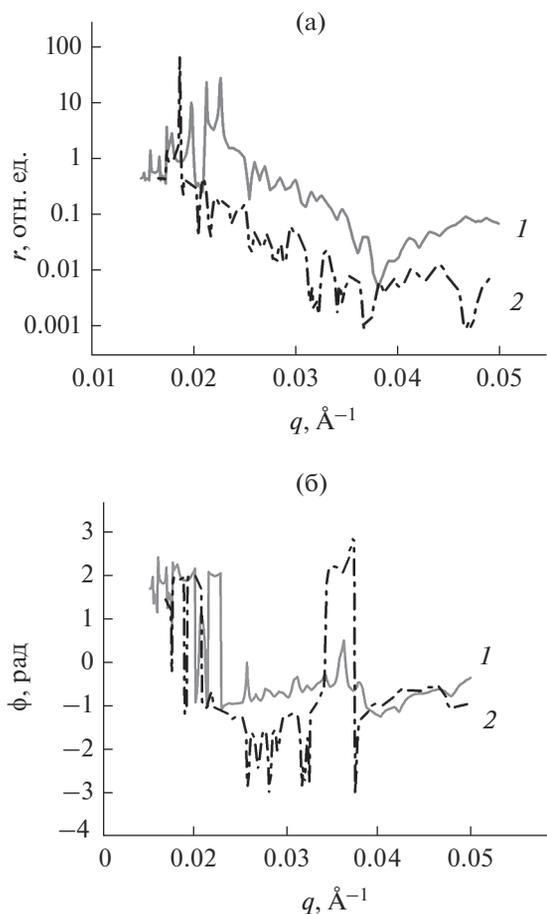


Рис. 2. Модуль (а) и фаза (б) комплексного коэффициента отражения для системы $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Cr}(100 \text{ \AA})/\text{Fe}(90 \text{ \AA})/\text{Cr}(23 \text{ \AA})/\text{Fe}(90 \text{ \AA})$ и канала рассеяния: “+ +” (1); “- -” (2).

наблюдаются максимальные отличия рефлектометрических спектров. Измерения проводили в диапазоне q от 0.015 до 0.055 \AA^{-1} во внешнем магнитном поле 24 Э.

По известным характеристикам опорного слоя Gd/Cr были рассчитаны модули и фазы комплексного коэффициента отражения для исследуемой части образца. Модуль и фаза для каналов рассеяния “+ +” и “- -” в образце $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Cr}(100 \text{ \AA})/\text{Fe}(100 \text{ \AA})/\text{Cr}(10.5 \text{ \AA})/\text{Fe}(100 \text{ \AA})/\text{Cr}(20 \text{ \AA})$ представ-

лены на рис. 1, в образце $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Cr}(100 \text{ \AA})/\text{Fe}(90 \text{ \AA})/\text{Cr}(23 \text{ \AA})/\text{Fe}(90 \text{ \AA})$ – на рис. 2. Скачки фазы связаны с тем, что процедура расчета определяет фазу в диапазоне от $-\pi$ до $+\pi$. Каналы рассеяния “+ -” и “- +” были измерены в эксперименте, но из-за низкой интенсивности и сильной зашумленности не включены в обработку эксперимента.

В табл. 1 и 2 приведены результаты определения толщин слоев (h , \AA) и углов отклонения маг-

Таблица 1. Параметры слоев системы $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Cr}(100 \text{ \AA})/\text{Fe}(100 \text{ \AA})/\text{Cr}(10.5 \text{ \AA})/\text{Fe}(100 \text{ \AA})/\text{Cr}(20 \text{ \AA})$

Слой	Номинальная толщина h_0 , \AA	Экспериментальная толщина h , \AA	Угол отклонения магнитного момента, град
Cr	100	106	–
Fe	100	88	83
Cr	10.5	8	–
Fe	100	78	–98
Cr	20	24	–

Таблица 2. Параметры слоев системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}(100 \text{ \AA})/\text{Fe}(90 \text{ \AA})/\text{Cr}(23 \text{ \AA})/\text{Fe}(90 \text{ \AA})$

Слой	Номинальная толщина h_0 , \AA	Экспериментальная толщина h , \AA	Угол отклонения магнитного момента, град
Cr	100	96	–
Fe	90	78	21
Cr	23	23	–
Fe	90	77	–19

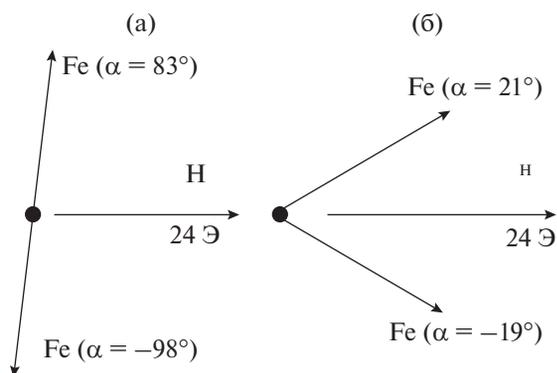


Рис. 3. Отклонение магнитного момента в слоях железа от напряженности внешнего магнитного поля для системы: а – $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}(100 \text{ \AA})/\text{Fe}(100 \text{ \AA})/\text{Cr}(10.5 \text{ \AA})/\text{Fe}(100 \text{ \AA})/\text{Cr}(20 \text{ \AA})$; б – $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}(100 \text{ \AA})/\text{Fe}(90 \text{ \AA})/\text{Cr}(23 \text{ \AA})/\text{Fe}(90 \text{ \AA})$. Верхняя стрелка соответствует слою Fe, ближайшему к подложке, нижняя – ближайшему к поверхности.

нитного момента слоя от направления внешнего поля как характеристик, представляющих наибольший практический интерес. Углы отклонения магнитного момента в каждом слое Fe от направления внешнего магнитного поля \mathbf{H} для исследуемых систем приведены на рис. 3.

В первом образце экспериментально определена толщина слоя хрома 8 \AA , что соответствует первому антиферромагнитному максимуму. Во втором образце экспериментально найденная толщина слоя Cr равна 23 \AA и соответствует второму антиферромагнитному максимуму. Из полученных результатов видно, что слабое внешнее поле практически не изменяет антиферромагнитное упорядочение в первом образце, однако приводит второй образец в состояние, близкое к ферромагнитному, так как в нем обменное взаимодействие гораздо слабее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что применение опорного слоя Gd позволяет проводить анализ экспериментальных рефлектометрических данных для магнитных многослойных пленок. Были исследо-

ваны два образца с различным типом упорядочения магнитных моментов. В обоих случаях удалось определить как толщины слоев, так и ориентацию магнитных моментов в каждом слое. Совместная обработка модуля и фазы для двух каналов рассеяния снижает неоднозначность получаемого результата.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема “Спин” № 22021000036-3). Нейтронографические исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения № 075-10-2021-115 от 13 октября 2021 г. (внутренний номер 15.СИН.21.0021). Рост образцов и рентгеноструктурные измерения осуществлены в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН. Особая благодарность выражается Ю.В. Никитенко (ОИ-ЯИ, Дубна) за обсуждение и помощь в постановке эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Majkrzak C.F., Berk N.F.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 10827.
2. *De Haan V.O., van Well A.A., Sacks P.E., Adenwalla S., Felcher G.P.* // Phys. B. 1996. V. 221. P. 524.
3. *Majkrzak C.F., Berk N.F.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 15416.
4. *Majkrzak C.F., Berk N.F., Silin V., Meuse C.W.* // Physica B. 2000. V. 283. P. 248.
5. *De Haan V.O., van Well A.A., Adenwalla S., Felcher G.P.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 10831.
6. *Lipperheide R., Weber M., Leeb H.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 283. P. 242.
7. *Salamatov Yu.A., Kravtsov E.A.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2016. V. 10. № 6. P. 1169.
8. *Brockhouse B.N.* // Canad. J. Phys. 1953. V. 31. P. 432.
9. *Peterson S.W., Smit H.G.* // Phys. Rev. Lett. 1961. V. 6. P. 7.
10. *Smit H.G., Peterson S.W.* // J. Phys. 1964. V. 25. P. 615.

11. *Nikova E.S., Salamatov Yu.A., Kravtsov E.A., Ustinov V.V.* // Superlattices and Microstructures. 2017. V. 109. P. 201.
12. *Никова Е.С., Саламатов Ю.А., Кравцов Е.А., Макарова М.В., Проглядо В.В., Устинов В.В., Боднарчук В.И., Нагорный А.В.* // Физика металлов и металловедение. 2019. Т. 120. С. 913.
13. *Majkrzak C.F., Berk N.F., Perez-Salas U.A.* // Langmuir. 2003. V. 19. P. 7796.
14. *Lekner J.* Theory of Reflection of Electromagnetic and Particle Waves. Dordrecht: Springer Science—Business Media, 1987. 281 p.

Gd Reference Layer Method in Polarized Neutron Reflectometry

E. S. Nikova^{1, 2, *}, Yu. A. Salamatov¹, E. A. Kravtsov^{1, 2}, V. V. Proglyado¹, V. D. Zhaketov³, M. A. Milyaev¹

¹*Miheev Institute of Metal Physics UB RAS, Ekaterinburg, 620108 Russia*

²*Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia*

³*The Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR, Dubna, 141980 Russia*

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

The possibility of using resonant scattering of neutrons by gadolinium isotopes in the reflectometry of polarized neutrons to determine the interaction potential and calculate the structural and magnetic characteristics of multilayer metal films is considered. Experimental data of polarized neutron reflectometry for Fe/Cr/Fe films with ferromagnetic and antiferromagnetic ordering of Fe layers are presented. Using the modulus and phase of the reflection coefficient, reconstructed for the studied part of the sample, the structural characteristics and types of magnetic ordering of the layers have been determined. Processing is carried out jointly for two types of scattering channels. For each type, the modulus and phase are analyzed simultaneously.

Keywords: neutron reflectometry, multilayer nanostructures, polarized neutrons, neutron resonances, reference layer.

УДК 538.975

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ПЛЕНКАХ $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2022 г. А. А. Соловьев^а, *, С. В. Работкин^а, А. В. Шпилова^а,
Д. А. Агарков^б, И. Н. Бурмистров^б, А. Н. Шмаков^с

^аИнститут сильноточной электроники СО РАН (ИСЭ СО РАН),
Томск, 634055 Россия

^бИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН (ИФТТ РАН),
Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^сИнститут ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН (ИЯФ СО РАН),
Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: andrewsol@mail.ru

Поступила в редакцию 10.03.2022 г.

После доработки 15.05.2022 г.

Принята к публикации 15.05.2022 г.

Тонкие пленки оксида церия, допированного гадолинием ($\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$), были синтезированы на анодах твердооксидных топливных элементов методом реактивного дуального магнетронного распыления. Пленки толщиной 4 мкм наносили в различных режимах осаждения (переходном и оксидном), различающихся содержанием кислорода в вакуумной камере. Остаточные напряжения в пленках после осаждения и после термического отжига на воздухе определяли по кривизне анодных пластин. Получены зависимости между режимами осаждения, остаточными напряжениями и характеристиками топливных элементов с электролитом $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$. Методом растровой электронной микроскопии исследована морфология поверхности и структура поперечного сечения пленок. Дополнительно структура пленок допированного гадолинием оксида церия была проанализирована методом рентгенофазового анализа с использованием источника синхротронного излучения в процессе нагрева до 1300°C. Показано, что при определенных режимах осаждения и отжига возможна трансформация сжимающих напряжений в растягивающие. Это уменьшает деформацию анодных пластин после нанесения электролита $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$.

Ключевые слова: тонкие пленки, допированный оксид церия, твердый электролит, твердооксидный топливный элемент, магнетронное распыление, остаточные напряжения, рентгенофазовый анализ, синхротронное излучение, высокотемпературный отжиг, стехиометрия.

DOI: 10.31857/S1028096022110243

ВВЕДЕНИЕ

Оксид церия, допированный гадолинием ($\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$), в настоящее время интенсивно изучают для использования в качестве твердого электролита в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Основным преимуществом допированного оксида церия является в четыре–пять раз более высокая ионная проводимость в диапазоне температур 600–800°C по сравнению с диоксидом циркония, стабилизированным оксидом иттрия (YSZ) [1]. В этом материале проводимость обусловлена диффузией кислорода через кислородные вакансии, образующиеся в результате замены Ce^{4+} на Gd^{3+} , и поэтому проводимость электролита зависит от концентрации Gd^{3+} . Например, при 500°C максимальная проводимость у

электролита состава $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ [2]. Однако недостатком допированного гадолинием оксида церия является его смешанная ионно-электронная проводимость в восстановительной атмосфере. Электронная проводимость начинает доминировать при высоких рабочих температурах (между 800 и 1000°C) [3]. По этой причине $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ обычно используют в качестве электролита в диапазоне температур до 650°C для создания низкотемпературных ТОТЭ [4]. При более высоких температурах $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ часто применяют в качестве барьерного слоя между электролитом YSZ и катодом ТОТЭ для предотвращения межфазной диффузии атомов [5].

Помимо проводимости электролита, от которой зависит удельная мощность, немаловажное значение для работы ТОТЭ имеет его механиче-

ская прочность. Особенно это касается топливных элементов анод-поддерживающей конструкции, в которой электролит имеет толщину менее 10 мкм [6]. Чтобы не допустить разрушения электролита при изготовлении и эксплуатации топливного элемента, важно избегать критических механических напряжений, превышающих напряжение разрушения керамики.

Планарные ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции обычно изготавливают путем совместного спекания тонкого электролита и относительно толстого (толщиной 0,5–1 мм) анода при температуре 1400–1500°C [7]. Остаточные напряжения при комнатной температуре в топливных элементах, полученных совместным спеканием, в основном связаны с различием коэффициентов термического расширения слоев [8, 9]. Типичные значения остаточных сжимающих напряжений в электролите ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции составляют 500–650 МПа при комнатной температуре [7, 10, 11]. Механизм и закономерности образования остаточных напряжений в топливных элементах, получаемых совместным спеканием слоев, изучены достаточно подробно. Однако сведений об уровне остаточных напряжений в тонких электролитах ТОТЭ, которые формируются на анодных подложках методом физического газофазного осаждения (магнетронное распыление, лазерная абляция), еще недостаточно.

Остаточные напряжения в пленках, наносимых методом магнетронного распыления, могут быть внутренними и термическими. Первые вызваны воздействием энергетических частиц (ионов, нейтральных атомов), а вторые – различным тепловым расширением пленки и подложки (если пленки наносят при повышенной температуре). Метод распыления основан на осаждении частиц с высокой кинетической энергией. Поэтому существенный вклад в развитие внутренних напряжений в тонких пленках вносят дефекты (межузельные атомы, вакансии, дислокации и другие дефекты), образующиеся в процессе осаждения [12]. Одним из важных механизмов развития напряжений в пленках, нанесенных с использованием высокоэнергетических частиц, является так называемый “атомный (ионный) наклеп” (atomic или ion peening) [13]. При соударении с растущей пленкой часть адсорбированных атомов может внедряться в ее поверхностный слой, в междоузлия кристаллической решетки. Это приводит к дисторсии кристаллической решетки, избыточному уплотнению пленки и возникновению сжимающих напряжений. Эффективным методом снижения остаточных напряжений является высокотемпературный отжиг [14]. Показано, что термическая обработка слоев YSZ и $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ после магнетронного осаждения позволяет увеличить их ионную проводимость за счет улучшения кристалличности и плотности [15, 16].

В настоящей работе исследованы остаточные напряжения в слоях электролита $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ толщиной 4 мкм после его осаждения методом реактивного магнетронного распыления и термического отжига на воздухе. Реактивное магнетронное распыление подразумевает распыление металлической мишени в присутствии реактивного газа (например, $\text{Ar} + \text{O}_2$) [17]. Процесс может протекать в трех режимах: в металлическом, переходном и оксидном, в зависимости от концентрации кислорода в вакуумной камере [18]. В металлическом режиме преимущественно происходит распыление атомов металла ионами аргона, и скорость осаждения пленки наибольшая. В переходном режиме поверхность распыляемой мишени частично покрыта слоем оксида, количество которого меняется бесконтрольно. В этом режиме пленки напыляются с дефицитом кислорода. В оксидном режиме поверхность мишени почти полностью покрыта слоем оксида, в результате чего скорость осаждения пленки резко снижается. В этом режиме происходит напыление пленок с содержанием кислорода, близким к стехиометрическому. Для нанесения оксидных пленок на практике используют последние два режима. У каждого из них есть свои преимущества и недостатки в зависимости от конкретной задачи и требований к свойствам пленок. В работе проведено сравнение остаточных напряжений в пленках $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$, полученных в переходном и оксидном режимах, с разной скоростью осаждения и различным содержанием кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве подложек использовали аноды NiO/YSZ размером 100 × 20 мм. Их вырезали лазером из анодных пластин размером 100 × 100 мм и толщиной 700 мкм производства фирмы Kceracell Co. (Южная Корея). Выбор данных анодов в качестве подложек был обусловлен их коммерческой доступностью. Напыление пленок $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ проводили на модернизированной установке ННВ-6.6 методом дуального реактивного распыления металлических мишеней $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$ размером 100 × 300 мм (чистота 99,9%) производства ООО “Гирмет” (Россия) [19]. Пленки толщиной около 4 мкм получали в смеси аргона и кислорода в оксидном и переходном режимах распыления. Расстояние от мишеней до подложки составляло около 90 мм. Вакуумную камеру откачивали диффузионным насосом до остаточного давления 0,01 Па. Затем образцы нагревали до температуры 450°C, которую поддерживали в процессе осаждения $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$. Для повышения адгезии пленок непосредственно перед их осаждением проводили обработку подложек ионами Ar, генерируемыми ионным источником с анодным слоем. Давление в камере во время осаждения составляло 0,2 Па. Стабильность осаждения пленок в переходном режиме

распыления обеспечивали следующим образом. Источник питания дуальных магнетронов APEL-M-12DU-symmetric (ООО “Прикладная электроника”, Россия) работал в импульсном режиме с частотой 50 кГц и поддерживал постоянную мощность разряда 3 кВт. Источник питания имел систему обратной связи с регулятором расхода кислорода и автоматически регулировал расход кислорода таким образом, чтобы поддерживать постоянное напряжение разряда, которое задавал оператор. Расход Ag поддерживали постоянным (40 мл/мин).

После нанесения пленок часть образцов подвергалась отжигу в печи Nabertherm (Германия) при температуре 1200°C. Отжиг проводили в течение 2 ч в воздушной атмосфере. Скорость нагрева 3 град/мин, а охлаждение происходило с естественной скоростью.

Остаточные напряжения σ_f в пленках после нанесения и после отжига определяли посредством измерения кривизны подложки по формуле Стоуни [20]:

$$\sigma_f = \frac{E_s t_s^2}{6(1 - \nu_s) R_s t_f},$$

где E_s – модуль упругости подложки (210 ГПа [21]), t_s – ее толщина, ν_s – коэффициент Пуассона подложки (0.3 [22]), R_s – радиус кривизны подложки, t_f – толщина пленки.

Радиус изгиба, входящий в формулу Стоуни, рассчитывали по формуле:

$$R_s = \frac{R_1 R_2}{R_1 - R_2},$$

где R_1 – радиус изгиба исходной пластины до нанесения пленки, R_2 – радиус изгиба пластины после нанесения пленки или после отжига. Радиус изгиба пластины вычисляли по формуле: $R = (l^2 + 4h^2)/8h$, где l – длина, h – высота (рис. 1).

Для изучения микроструктуры пленок использовали растровые электронные микроскопы (РЭМ) Quanta 200 3D (FEI Company, США) и Supra 50VP (ZEISS, Германия). С целью проверки катионного соотношения пленки были проанализированы методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Анализ проводили не менее чем в пяти точках для каждого образца.

Рентгенофазовый анализ (РФА) пленок $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ проводили на канале № 6 источника синхротронного излучения накопителя электронов ВЭПП-3 в Институте ядерной физики (Новосибирск). В процессе исследования методом РФА с использованием синхротронного излучения образец нагревали от 30 до 1300°C со скоростью 15 град/мин и охлаждали со скоростью 50 град/мин. Рабочая длина волны синхротронного излучения 0.172 нм. Полученные дифрактограммы пересчитывали на соответствующие углы

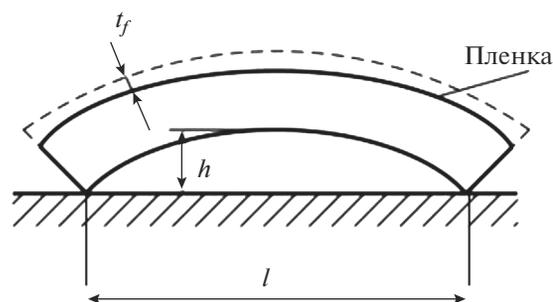


Рис. 1. Схема измерения остаточных напряжений по изгибу пластины.

для $\lambda = 0.1541$ нм (излучение $\text{CuK}\alpha$) для сравнения результатов с базой данных PDF 4+.

Для исследования характеристики ТОТЭ с электролитом $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ из образцов размером 100×20 мм лазером вырезали диски диаметром 20 мм. Катод $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSC) (Kceracell Co., Южная Корея) площадью 10×10 мм наносили на электролит методом трафаретной печати и спекали во время запуска и испытания топливного элемента. Вольт-амперные характеристики ТОТЭ измеряли при 700°C при постоянной подаче сухого водорода (30 мл/мин) к аноду и воздуха (300 мл/мин) к катоду. Для токосъема с электродов использовали сетки из серебра и проволоку из платины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пленки $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ были получены в трех различных режимах осаждения, различающихся содержанием кислорода в вакуумной камере и, соответственно, скоростью осаждения (табл. 1). На рис. 2 показаны зависимости скорости осаждения пленок V_n и напряжения разряда U_d от расхода кислорода Q_{O_2} . Зависимость $V_n = f(Q_{O_2})$ имеет типичный для магнетронного распыления вид [23] – резкое падение скорости осаждения в переходном режиме распыления и небольшое изменение скорости осаждения в оксидном (“отравленном” режиме). На границе металлического и переходного режима $V_n \approx 40$ нм/мин, но из-за большого дефицита кислорода пленки имеют низкую прозрачность в видимом диапазоне длин волн и черный оттенок. На границе переходного и оксидного режимов V_n снижается до 7–8 нм/мин, но полученные пленки прозрачные, что говорит об их составе, близком к стехиометрическому. Зависимость $U_d = f(Q_{O_2})$ носит немонокотонный характер, который определяется свойствами конкретного материала, в частности, коэффициентом ионно-электронной эмиссии. В переходном режиме распыления напряжение

Таблица 1. Параметры осаждения, остаточные напряжения в пленках $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ и характеристики ТОТЭ с электролитом $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$

Образец	U_d , В	V_n , нм/мин	t_f , мкм	σ_{f0} , МПа	σ_{f1} , МПа	НРЦ, мВ	P_{\max} , мВт/см ²
1О	500	8	4.15	-2411	-1347	666	92
2П	345	11	4	-2270	-4896	636	97
3П	353	17	4.2	-2062	-42430	538	66
4П	345	11	4	-1790	+2016*	693	126

Примечание: * отжиг проводился под нагрузкой 600 г, О – оксидный режим распыления, П – переходный режим распыления, U_d – напряжение разряда, V_n – скорость нанесения пленки, t_f – толщина пленки, σ_{f0} и σ_{f1} – остаточные напряжения после нанесения пленки и ее отжига при температуре 1200°C соответственно, НРЦ – напряжение разомкнутой цепи ТОТЭ, P_{\max} – максимальная удельная мощность ТОТЭ с отожженным при 1200°C электролитом при температуре 700°C.

разряда при увеличении расхода кислорода сначала снижается от 400 до 313 В, а затем начинает увеличиваться и достигает 500 В в оксидном режиме. В настоящей работе пленки $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ были получены при $U_d = 345, 353$ и 500 В. Пленку на образец 1О наносили в оксидном режиме со скоростью осаждения 8 нм/мин. Образцы 2П и 3П были получены в переходном режиме со скоростью осаждения 11 и 17 нм/мин. Образец 4П был получен в тех же условиях, что и образец 2П.

Из табл. 1 видно, что все пленки $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ после осаждения обладают достаточно высокими сжимающими остаточными напряжениями (более -2000 МПа). Чем ниже расход кислорода в камере при осаждении пленки, т.е. чем больше дефицит кислорода в полученной пленке, тем ниже амплитуды остаточных напряжений.

Ожидалось, что после высокотемпературного отжига остаточные напряжения в пленках $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ уменьшатся. Такое явление наблюдалось в пленках YSZ толщиной 250 нм, полученных методом высокочастотного распыления

[24], где нагрев до 450°C и последующее охлаждение до комнатной температуры приводили к трансформации сжимающих напряжений -500 МПа в растягивающие напряжения +550 МПа. Это может быть вызвано диффузией межузельных атомов в стандартные узлы решетки, которая уменьшает деформации решетки. Однако в случае пленок $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ отжиг при температуре 1200°C привел к уменьшению остаточных напряжений до -1347 МПа только в образце 1О, полученном в оксидном режиме осаждения. У образцов, полученных в переходном режиме распыления (2П и 3П), остаточные напряжения увеличились до -4896 и -42430 МПа соответственно. Таким образом, наличие дефицита кислорода в осажденной пленке приводит к увеличению остаточных напряжений в ней после отжига и, как следствие, встраиванию дополнительного кислорода в кристаллическую решетку. Чем больше дефицит кислорода в исходной пленке, тем выше амплитуды остаточных напряжений после термообработки.

Для примера на рис. 3 приведены фото образца 3П до и после отжига пленки, показывающие влияние остаточных напряжений на изгиб подложки. Интересно, что, несмотря на очень большие механические напряжения в пленке образца 3П, приведшие к сильной деформации подложки, пленка не имеет видимых повреждений (трещин или отслаивания) и демонстрирует отличную адгезию к подложке (рис. 4).

Для того чтобы избежать чрезмерного изгиба образцов во время их отжига, был применен отжиг под статической нагрузкой. Этот подход часто применяется при спекании многослойной керамики [25, 26]. Для этого образец 4П во время отжига помещали между двумя плоскими пластинами из оксида алюминия массой 600 г и размером 120 × 120 × 20 мм. Отжиг под нагрузкой привел к тому, что изгиб образца 4П после отжига был меньше, чем исходной подложки. Это означает трансформацию в процессе отжига сжимающих напряжений в растягивающие величиной +2016 МПа.

Для того чтобы выяснить влияние режимов осаждения на морфологию поверхности и струк-

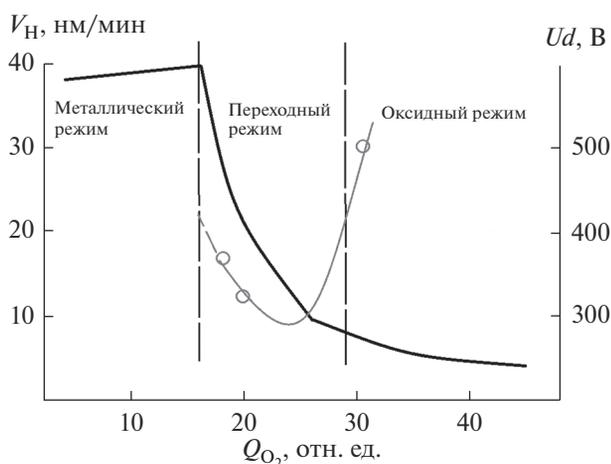


Рис. 2. Зависимости скорости осаждения пленок $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ V_n и напряжения разряда U_d от расхода кислорода при реактивном магнетронном распылении.



Рис. 3. Фото исходной подложки NiO/YSZ образца 3П (а), после нанесения пленки $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ (б), после отжига при температуре 1200°C (в).

туру пленок $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$, было проведено их исследование после отжига при 1200°C методом РЭМ (рис. 5). Обнаружено, что морфология поверхности и структура поперечного сечения пленок после отжига практически не зависит от режима их осаждения. Поверхность пленок имеет зернистую структуру с размером зерен 1–2 мкм. Каждое зерно состоит из субзерен диаметром около 300 нм. На поперечном сечении пленок видны закрытые поры размером 20–60 нм. Они могли образоваться в результате рекристаллизации пленки во время ее отжига в местах границ зерен и пустот, которые сформировались в процессе роста пленки.

На рис. 6 показаны морфология поверхности и микроструктура скола пленки на образце 4П после отжига под нагрузкой. Видно, что отжиг под нагрузкой, сопровождающийся трансформацией сжимающих напряжений в растягивающие, не приводит к разрушению или появлению трещин в пленке, которая имеет плотную и однородную структуру.

Поскольку основным назначением пленок $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ является использование в качестве электролита ТОТЭ, было проведено сравнение вольт-амперных характеристик топливных элементов, изготовленных из образцов 1О, 2П, 3П и 4П. Результаты измерения вольт-амперных характеристик ТОТЭ при рабочей температуре 700°C представлены в табл. 1.

Напряжение разомкнутой цепи ТОТЭ с электролитом $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ обычно меньше теоретически возможного (1.08–1.1 В) и находится в диапазоне 0.7–0.8 В вследствие электронной проводимости, которая появляется в оксиде церия в восстановительной атмосфере. Например, напряжение разомкнутой цепи ТОТЭ с тонкопленочным электролитом $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$, полученным в [27] методом сильноточного магнетронного распыления на аналогичных анодах, составляло 0.77–0.8 В при рабочих температурах 600–750°C.

Из табл. 1 видно, что в случае образцов 1О, 2П и 3П напряжение разомкнутой цепи и максимальная плотность мощности зависят от режима осаждения электролита $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ и коррелируют со значениями остаточных напряжений. Для всех исследуемых топливных элементов напряжение разомкнутой цепи было менее 0.7 В. Это говорит о неидеальной газонепроницаемости

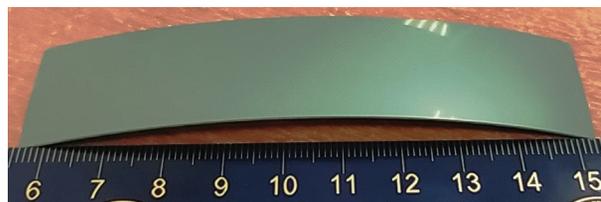


Рис. 4. Фото образца 3П с пленкой $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ после отжига при температуре 1200°C .

электролита, т.е. наличия в нем дефектов, которые не попали на РЭМ-изображения или образовались в процессе нагрева топливных элементов до рабочей температуры. Наименьшее напряжение разомкнутой цепи (0.53 В) и максимальную плотность мощности (66 мВт/см^2) продемонстрировал образец 3П, который характеризуется наибольшими остаточными напряжениями после отжига. В то же время образец 4П с растягивающими остаточными напряжениями в электролите (при комнатной температуре) продемонстрировал наибольшее напряжение разомкнутой цепи (0.69 В) и максимальную плотность мощности (126 мВт/см^2). Это говорит о том, что отжиг под нагрузкой не только трансформирует сжимающие напряжения в растягивающие, но и улучшает характеристики электролита $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$. В [28] показано, что механические растягивающие напряжения увеличивают ионную проводимость оксида циркония, стабилизированного 8 мол. % иттрия за счет увеличения подвижности ионов кислорода. Предполагается, что механические напряжения вызывают градиент потенциальной энергии соседних кислородных центров, особенно вокруг ионов иттрия, что, вероятно, способствует миграции ионов кислорода. Поэтому эффект влияния механических напряжений на проводимость электролита требует дальнейшего изучения, поскольку дает возможность улучшения характеристик ТОТЭ.

Для получения точной структуры пленок $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ после осаждения и отжига был применен метод РФА с использованием синхротронного излучения. Высокая интенсивность и коллимация синхротронного излучения позволяют проводить исследования с высоким разрешением. На канале № 6 источника синхротронного излучения накопителя электронов ВЭПП-3 в ИЯФ СО РАН была исследована пленка $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$, полученная в оксидном режиме распыления (образец 1О) и не подверженная термообработке.

Анализ дифрактограмм (рис. 7) показал, что параметр элементарной ячейки пленки $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ после осаждения превышает значения, приведенные в базе данных ICDD PDF-2 даже для степени допирования 0.3, что говорит о несовершенстве структуры пленки, малых значе-

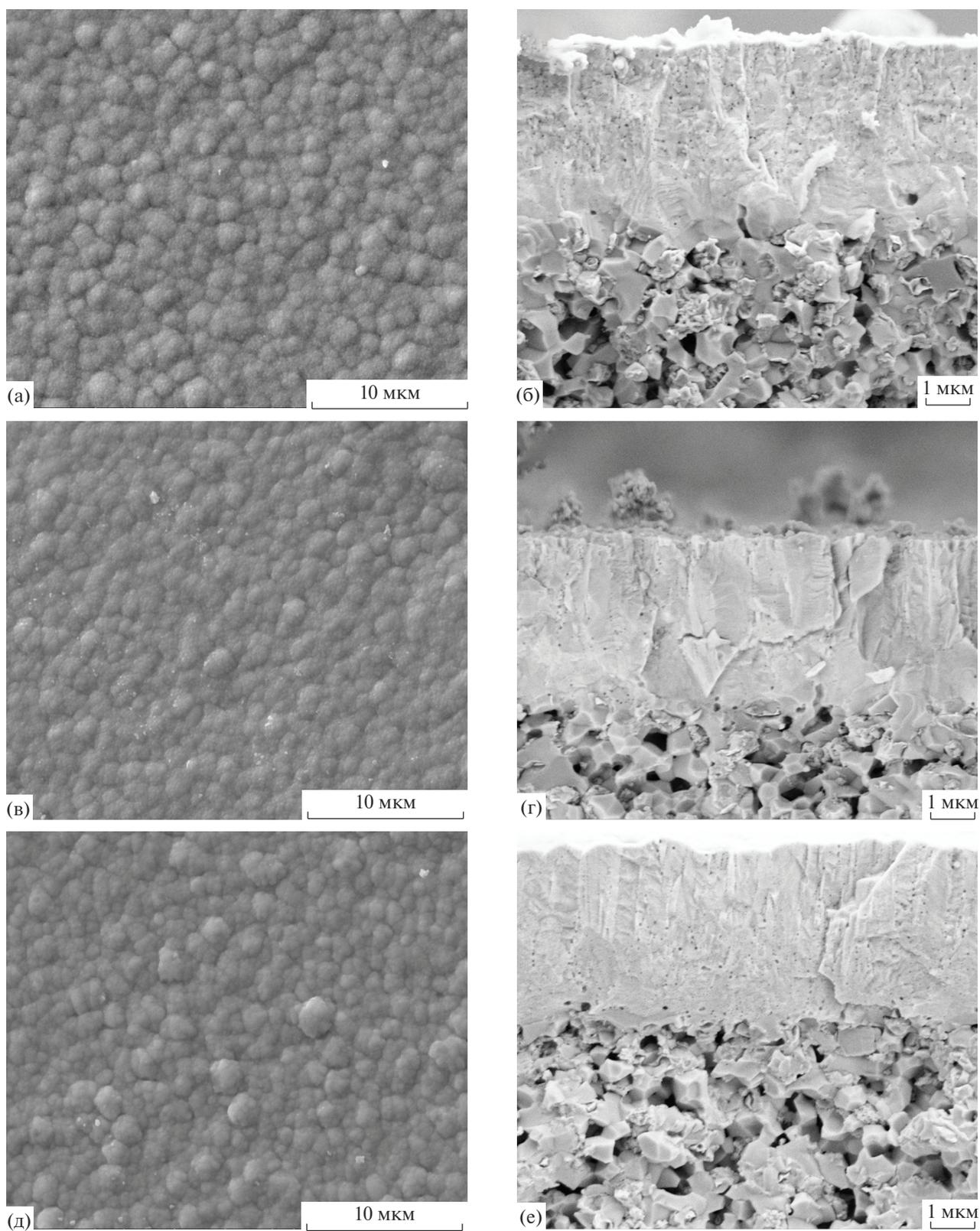


Рис. 5. РЭМ-изображения поверхности (а, в, д) и скола (б, г, е) пленок $Ce_xGd_{1-x}O_{2-y}$, полученных в режимах 10 (а, б), 2П (в, г) и 3П (д, е) и подвергшихся отжигу при температуре $1200^{\circ}C$.

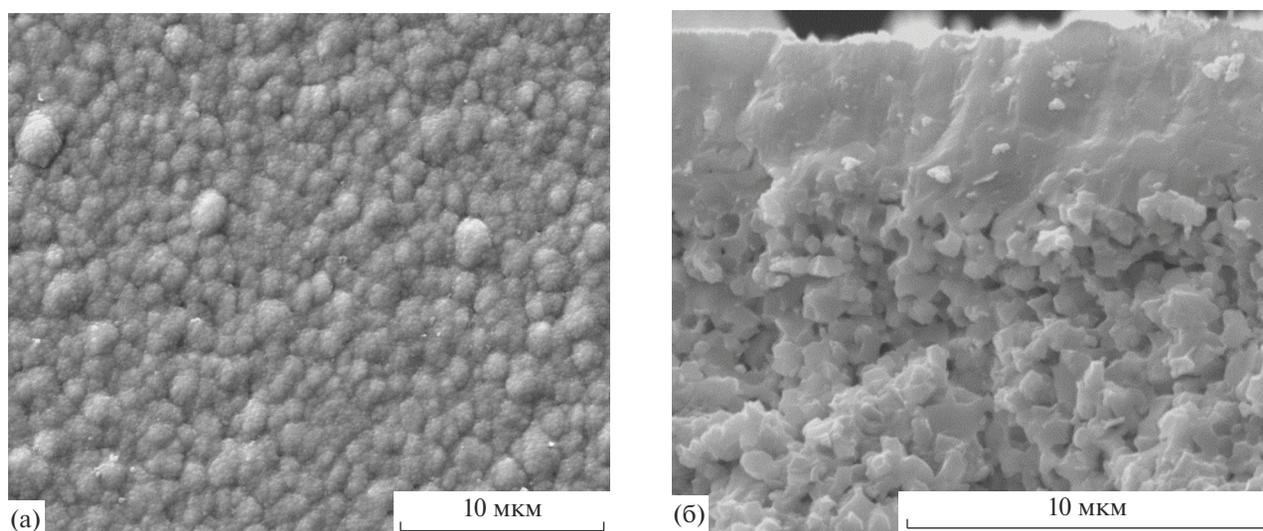


Рис. 6. РЭМ-изображения поверхности (а) и скола (б) пленки $Ce_xGd_{1-x}O_{2-y}$, полученной в режиме 4П и подвергшейся отжигу при температуре 1200°C под статической нагрузкой.

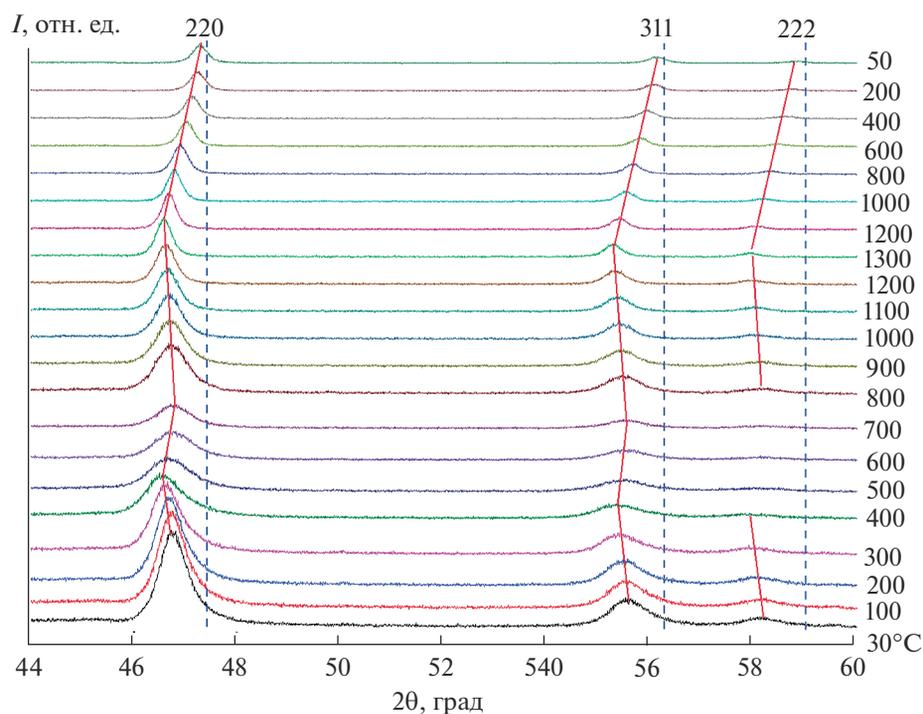


Рис. 7. Дифрактограммы in situ пленки $Ce_xGd_{1-x}O_{2-y}$, полученной в режиме 10 при нагреве/охлаждении на воздухе (пунктирными линиями показаны положения рефлексов $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$ при комнатной температуре, PDF Card 04-002-6160).

ниях области когерентного рассеяния (ОКР) 25–28 нм и большой концентрации дефектов. В диапазоне углов $2\theta = 44^\circ\text{--}60^\circ$ были зафиксированы рефлексы оксида церия 220, 311 и 222. Для сравнения на рис. 7 показаны положения рефлексов $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$ (PDF Card 04-002-6160). Сравнение с положением рефлексов оксида церия, допированного 10 ат. % гадолия, проводили вслед-

ствие того, что распыляемая мишень содержала 10 ат. % Gd. Кроме того, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (рис. 8) показала 11.4 ат. % Gd в пленке, что близко к составу распыляемой мишени. Сдвиг рефлексов оксида церия в область меньших углов на дифрактограммах исходной пленки по сравнению со стандартными значениями, по-видимому, связан с остаточными

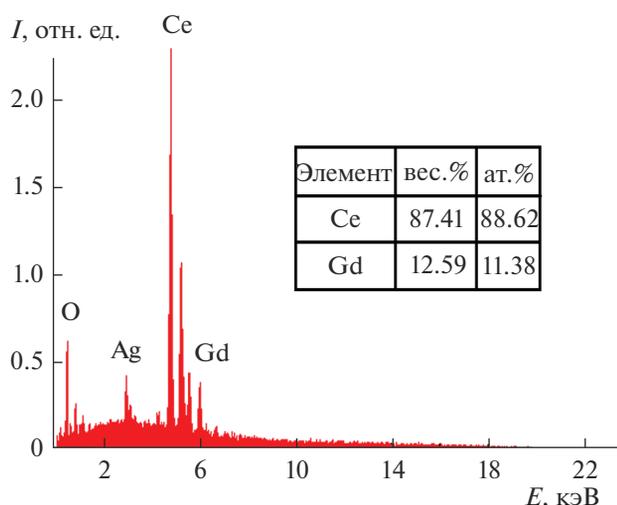


Рис. 8. Элементный анализ пленки $Ce_xGd_{1-x}O_{2-y}$ (образец 10) методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (в таблице приведено содержание Ce и Gd без учета кислорода и атомов серебра, наносимых перед проведением РЭМ).

сжимающимися напряжениями в пленке, образующимися в процессе ее роста.

В процессе нагрева до 400°C рефлексы оксида церия сдвигаются влево вследствие теплового расширения кристаллической решетки. Однако в диапазоне температур $400\text{--}700^\circ\text{C}$ они немного смещаются вправо, демонстрируя сжатие решетки. Такое поведение рефлексов обычно связывают с упорядочением структуры материала или изменением его химического состава. При температуре $\sim 800^\circ\text{C}$ возобновляется смещение рефлексов влево, свидетельствующее о дальнейшем тепловом расширении. После нагрева до 1300°C и охлаждения до комнатной температуры параметр решетки a пленки $Ce_xGd_{1-x}O_{2-y}$ становится меньше исходного значения и составляет 0.54312 нм . Размеры ОКР вырастают примерно вдвое, до $\sim 49\text{--}51\text{ нм}$. Приближение рефлексов оксида церия на дифрактограммах к стандартным значениям после нагрева и охлаждения говорит об уменьшении остаточных напряжений в пленке, что согласуется с результатами измерения изгиба образцов.

В [16] также наблюдалось увеличение размера ОКР от 18 до 26 нм после отжига при 900°C пленки $Ce_xGd_{1-x}O_{2-y}$, полученной методом реактивного высокочастотного магнетронного распыления мишени состава 90 ат. \% Ce и 10 ат. \% Gd . После отжига при температуре $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ в течение 2 ч дифракционные рефлексы оксида церия смещались в сторону больших углов 2θ , отражая уменьшение параметра решетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние режимов осаждения и высокотемпературного отжига в воздушной атмосфере на остаточные напряжения в пленках оксида церия, допированного гадолинием, полученных методом реактивного дуального магнетронного распыления. Установлено, что после осаждения в пленках $Ce_xGd_{1-x}O_{2-y}$ присутствуют остаточные сжимающие напряжения более 2000 МПа . Их величина зависит от дефицита кислорода в пленке таким образом, что наименьшие напряжения наблюдаются в пленках с наибольшим дефицитом кислорода. Отжиг при температуре 1200°C в воздушной атмосфере приводит к снижению остаточных напряжений в пленках, осажденных в оксидном режиме и увеличению в $2\text{--}20$ раз в пленках, осажденных в переходном режиме. Однако было показано, что проблема остаточных напряжений успешно решается отжигом пленок под статической нагрузкой, в результате которого происходит трансформация сжимающих напряжений в растягивающие. Поэтому с практической точки зрения лучше осаждают пленки $Ce_xGd_{1-x}O_{2-y}$ в переходном режиме распыления, в котором скорость осаждения значительно превышает значения, наблюдаемые в оксидном режиме, а затем проводить отжиг под статической нагрузкой.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-1348) в рамках мероприятия № 1.1.2.

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mogensen M., Sammes N.M., Tompset G.A.* // Solid State Ion. 2000. V. 129. № 1–4. P. 63. [https://www.doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00318-5](https://www.doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00318-5)
2. *Steele B.C.H.* // Solid State Ion. 2000. V. 129. № 1–4. P. 95. [https://www.doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00319-7](https://www.doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00319-7)
3. *Rupp J.L.M., Infortuna A., Gauckler L.J.* // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. № 6. P. 1792. <https://www.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01531.x>
4. *Park H.C., Virkar A.V.* // J. Power Sources. 2009. V. 186. P. 133. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.09.080>
5. *Cho S., Kim Y., Kim J., Manthiram A., Wang H.* // Electrochim. Acta. 2011. V. 56. № 16. P. 5472. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.039>
6. *Kalinina E.G., Pikalova E.Y.* // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 6. P. 703. <https://www.doi.org/10.1070/RCR4966>
7. *Yakabe H., Baba Y., Sakurai T., Yoshitaka Y.* // J. Power Sources. 2004. V. 135. № 1–2. P. 9. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.11.04>

8. Atkinson A. // Solid State Ion. 1997. V. 95. № 3–4. P. 249.
[https://www.doi.org/10.1016/s0167-2738\(96\)00588-7](https://www.doi.org/10.1016/s0167-2738(96)00588-7)
9. Montross C.S., Yokokawa H., Dokiya M. // Br. Ceram. Trans. 2002. V. 101. № 3. P. 85.
<https://www.doi.org/10.1179/096797802225003956>
10. Sun B., Rudkin R.A., Atkinson A. // Fuel Cells. 2009. V. 9. № 6. P. 805.
<https://www.doi.org/10.1002/fuce.200800133>
11. Fischer W., Malzbender J., Blass G., Steinbrech R.W. // J. Power Sources. 2005. V. 150. P. 73.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.02.014>
12. Shugurov A.R., Panin A.V. // Tech. Phys. 2020. V. 65. P. 1881.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063784220120257>
13. D'Heurle F.M., Harper J.M. // Thin Solid Films. 1989. V. 171. № 1. P. 81.
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(89\)90035-7](https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90035-7)
14. Stenzel O., Wilbrandt S., Kaiser N., Vinnichenko M., Munnik F., Kolitsch A., Chuvilin A., Kaiser U., Ebert J., Jakobs S. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. № 21. P. 6058.
<https://www.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.05.009>
15. Bae J., Chang I., Kang S., Hong S., Cha S.W., Kim Y.B. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2014. V. 14. № 12. P. 9294.
<https://www.doi.org/10.1166/jnn.2014.10121>
16. Wu W., Liu Z., Zhao Z., Zhang X., Ou D., Tu B., Cui D., Cheng M. // Chin. J. Catal. 2014. V. 35. № 8. P. 1376.
[https://www.doi.org/10.1016/s1872-2067\(14\)60137-6](https://www.doi.org/10.1016/s1872-2067(14)60137-6)
17. Musil J., Baroch P., Vlček J., Nam K.H., Han J.G. // Thin Solid Films. 2005. V. 475. № 1–2. P. 208.
<https://www.doi.org/10.1016/j.tsf.2004.07.041>
18. Berg S., Nyberg T., Kubart T., Modelling of Reactive Sputtering Processes, in Reactive Sputter Deposition / Ed. Depla D., Mahieu S. Springer, 2008.
19. Solovyev A., Ionov I., Lauk A., Linnik S., Shipilova A., Smolyanskiy E. // J. Electrochem. En. Conv. Stor. 2018. V. 15. № 4. P. 044501.
<https://www.doi.org/10.1115/1.4039705>
20. Janssen G.C.A.M., Abdalla M.M., van Keulen F., Pujada B.R., van Venrooy B. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. № 6. P. 1858.
<https://www.doi.org/10.1016/j.tsf.2008.07.014>
21. Pihlatie M., Kaiser A., Mogensen M. // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. V. 29. № 9. P. 1657.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008>
22. Giraud S., Canel J. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. № 1. P. 77.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.05.009>
23. Fernandes S.L., Albano L.G.S., Affonço L.J., da Silva J.H.D., Longo E., Graeff C.F. de O. // Front. Chem. 2019. V. 7. P. 50.
<https://www.doi.org/10.3389/fchem.2019.00050>
24. Quinn D.J., Wardle B., Spearing S.M. // J. Mater. Res. 2008. V. 23. № 03. P. 609.
<https://www.doi.org/10.1557/jmr.2008.0077>
25. Atkinson A., Selçuk A. // Acta Mater. 1999. V. 47. № 3. P. 867.
[https://www.doi.org/10.1016/s1359-6454\(98\)00412-1](https://www.doi.org/10.1016/s1359-6454(98)00412-1)
26. Jia L., Lu Z., Miao J., Liu Z., Li G., Su W. // J. Alloys Compd. 2006. V. 414. № 1–2. P. 152.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.119>
27. Solovyev A.A., Rabotkin S.V., Shipilova A.V., Ionov I.V. // Int. J. Electrochem. Sci. 2019. V. 14. P. 575.
<https://www.doi.org/10.20964/2019.01.03>
28. Araki W., Imai Y., Adachi T. // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. V. 29. P. 2275.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.01.014>

Investigation of Residual Stresses in $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ Films Produced by Magnetron Sputtering

A. A. Solovyev^{1,*}, S. V. Rabotkin¹, A. V. Shipilova¹, D. A. Agarkov², I. N. Burmistrov², A. N. Shmakov³

¹Institute of High Current Electronics, Tomsk, 634055 Russia

²Institute of Solid State Physics, Chernogolovka, 142432 Russia

³Budker Institute of Nuclear Physics, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: andrewsol@mail.ru

Thin films of gadolinium-doped cerium oxide ($\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$) were synthesized on the anodes of solid oxide fuel cell by reactive dual magnetron sputtering. Films 4 μm thick were deposited in different deposition modes (transition and oxide), differing in the oxygen content in the vacuum chamber. The residual stresses in the films after deposition and after thermal annealing in air were determined from the curvature of the anode plates. Dependences between the deposition modes, residual stresses and characteristics of fuel cells with $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ electrolyte were obtained. The surface morphology and cross-sectional structure of the films were studied by scanning electron microscopy. Additionally, the structure of gadolinium-doped cerium oxide films was analyzed by X-ray phase analysis using a synchrotron radiation source during heating to 1300°C. It was shown that under certain conditions of deposition and annealing, the transformation of compressive stresses into tensile ones was possible. This reduces the deformation of the anode plates after the deposition of the $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ electrolyte.

Keywords: thin films, doped cerium oxide, solid electrolyte, solid oxide fuel cell, magnetron sputtering, residual stresses, X-ray phase analysis, synchrotron radiation, high temperature annealing, stoichiometry.

УДК 539.24:535.016

ДИАГНОСТИКА ТОНКИХ ГРАДИЕНТНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С ПОМОЩЬЮ МИКРОСКОПИИ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА И МЕТОДА ФАНТОМНЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ

© 2022 г. И. Ш. Хасанов^{a, *}^a Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН,
Москва, 117342 Россия

*e-mail: khasanov@ntcup.ru

Поступила в редакцию 29.12.2021 г.

После доработки 10.02.2022 г.

Принята к публикации 10.02.2022 г.

Рассмотрено применение метода микроскопии поверхностного плазмонного резонанса для непрерывного во времени неразрушающего контроля тонких диэлектрических покрытий в процессе их изготовления. Высокая, по сравнению с другими фотометрическими методами, чувствительность метода и непрерывный во времени оптический контроль позволяют однозначно восстанавливать профили оптических констант в зависимости от толщины для многослойных и градиентных диэлектрических покрытий. Адаптация метода фантомных изображений к микроскопии поверхностного плазмонного резонанса дает возможность измерять коэффициенты отражения локально для каждой точки поверхности, что позволяет восстанавливать пространственное распределение оптических констант для планарных оптических элементов. Работа метода описана на примере модели плазмонной линзы Люнеберга. Представлена одна из возможных схем внедрения в производство предложенного метода для магнетронного напыления. Продемонстрировано на примерах превосходство на два порядка в чувствительности метода поверхностного плазмонного резонанса над спектрофотометрией в случае оптической характеристики ультратонких диэлектрических пленок при их росте по толщине, а также в случае взаимной диффузии диэлектрических слоев. Исходные коды результатов моделирования на языке Python опубликованы в github-репозитории автора. Описанный подход оптического контроля применим как в видимом, так и в ИК-диапазоне спектра электромагнитного излучения.

Ключевые слова: градиентные покрытия, многослойные пленки, тонкие пленки, неразрушающий контроль, спектрофотометрия, рефлектометрия, микроскопия поверхностного плазмонного резонанса, фантомные изображения, прозрачная визуализация, плазмоника, нанооптика, метаматериалы.

DOI: 10.31857/S1028096022090060

ВВЕДЕНИЕ

Общая тенденция к миниатюризации при производстве электроники стимулировала развитие нанотехнологий, то есть технологий производства компонентов размерами меньше длины волны видимого света. Возможность манипулировать структурой вещества (с параметрами $d \ll \lambda$) позволила создавать функциональные материалы, обладающие уникальными оптическими свойствами, не встречающимися в природе. Такие материалы, известные как метаматериалы, позволяют эффективно управлять светом на наномасштабах [1]. Это важно, так как по мере уменьшения электронных компонентов, например, транзисторов, согласно закону Мура [2], до до-

стижения ими физических ограничений размерами атомов, потребуется совершить переход к оптическим вычислительным устройствам [3]. Учитывая, что для массового производства требуются технологии изготовления планарных оптических элементов, важное значение приобретают методы особого раздела фотоники – плазмоники, позволяющие управлять светом на поверхности границы раздела металл–диэлектрик [4, 5]. Для фотоники повышенный интерес представляет особый класс метаматериалов – градиентные материалы [6], оптические константы которых могут принимать различные значения в зависимости от области образца. В плазмонике градиентные метаматериалы представляют собой тонкие градиентные пленки на металлических подложках, что позво-

ляет реализовать множество интересных физических эффектов, таких как невидимость [7], нелокальная дисперсия [8], резонансное туннелирование поверхностных электромагнитных волн для эффективной передачи энергии [9] и др. В связи с развитием градиентных метаматериалов особенно актуальными стали исследования в области трансформационной оптики [10, 11]. Также их можно использовать при осуществлении оптической маршрутизации в оптических и квантовых компьютерах нового поколения [12, 13]. Однако технологии изготовления градиентных пленок еще находятся на исследовательской стадии развития. Одним из способов их изготовления являются методы создания многослойных покрытий с пошаговым изменением эффективного показателя преломления, например, за счет изменений состава ионов газа при магнетронном напылении [14]. Этот процесс зависит от многих факторов и требует постоянного управления, поэтому на практике необходимо непрерывно контролировать процесс изготовления многослойных покрытий для достижения желаемых оптических свойств. Удобно оперировать не моделью непрерывного градиента, а ее кусочно-линейной аппроксимацией, рассматривая слои толщиной намного меньше длины волны [15] (здесь и далее имеются в виду λ ИК и видимого излучения). В таком случае численные результаты для модели многослойной пленки неотличимы от результатов аналитической модели градиентной пленки [16]. Таким образом, важными для развития как плазмоники, так и нанотехнологий в целом, становятся методы надежного определения оптических констант для многослойных покрытий как в процессе, так и после их изготовления.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В настоящий момент для неразрушающего контроля тонких пленок применяют рентгеновскую рефлектометрию [17] и спектрофотометрические методы [18]. Однако использование “жесткого” рентгеновского излучения достаточно трудно для внедрения в существующее производство, в том числе из-за небезопасности для здоровья человека. Тогда как стандартные оптические спектрофотометрические техники не применимы для ультратонких пленок, так как толщина отдельных переходных слоев много меньше длины волны, используемой в методе исследования. В таком случае измеренные методом рефлектометрии коэффициенты отражения R (либо пропускания T) тонкой градиентной пленки не отличаются от R однородной пленки [16]. То же относится и к интерференционным отражающим методам [19]. Так предпочтительным является использование поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ). Амплитуда напряженности электри-

ческого поля ПЭВ на границе раздела металл–диэлектрик может быть на несколько порядков выше, чем в распространяющихся в объеме волнах [20]. А поскольку ПЭВ очень чувствительны к свойствам поверхности, зондирование методом поверхностного плазмонного резонанса (ППР) может быть эффективным методом неразрушающего контроля при изготовлении градиентных тонких пленок.

Для возбуждения ППР требуется p -поляризованный свет, падающий под углом, превышающим угол полного внутреннего отражения на границе раздела между полубесконечными (по сравнению с тонкой пленкой) средами. Самыми простыми и наиболее известными методами возбуждения ППР являются схемы призмного ввода в геометриях Кречмана [21, 22] или Отто [23, 24]. Существует несколько известных режимов сканирования для получения информации о коэффициенте отражения: по углу θ ; по длине волны λ ; а также, в случае схемы Отто, по размеру воздушного зазора [25]. Наиболее часто используют угловое сканирование. Этот режим позволяет определить резонансный угол, по которому, в случае однородного слоя, можно легко вычислить оптические константы диэлектрика.

Для расчета формы резонансной кривой многослойной структуры, используем вывод, основанный на матричном формализме [26]. На границе раздела каждого слоя световые потоки отражаются с коэффициентами r_i согласно уравнениям Френеля:

$$r_i = \frac{k_z^i \varepsilon_{i+1} - k_z^{i+1} \varepsilon_i}{k_z^i \varepsilon_{i+1} + k_z^{i+1} \varepsilon_i}, \quad (1)$$

здесь $k_z^i = \sqrt{\varepsilon_i \frac{\omega^2}{c^2} - (k_0 \sin \theta)^2}$ – z -составляющая волнового вектора в i -м слое, перпендикулярная границе раздела сред; ε_i – диэлектрическая проницаемость i -го слоя; ω – частота падающего света; c – скорость света; k_0 – волновой вектор падающего света; θ – угол падения света. Начальный полубесконечный слой ($i = 0$) соответствует диэлектрической призме. В геометрии Кречмана 1-й слой соответствует металлу, N -й слой соответствует внешней среде (например, воздуху); в геометрии Отто N -й слой соответствует металлу, $(N - 1)$ -й – внешней среде. Остальные слои соответствуют диэлектрической пленке.

Потоки излучения на границе между i -м слоем и $(i + 1)$ -м слоем связаны с помощью характеристической матрицы B_i :

$$\begin{pmatrix} v_i \\ w_i \end{pmatrix} = B_i \begin{pmatrix} v_{i+1} \\ w_{i+1} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где

$$B_i = \begin{pmatrix} \frac{\exp(-Ik_z^i d_i)}{1-r_i} & \frac{r_i \exp(-Ik_z^i d_i)}{1-r_i} \\ \frac{r_i \exp(Ik_z^i d_i)}{1-r_i} & \frac{\exp(Ik_z^i d_i)}{1-r_i} \end{pmatrix}, \quad (3)$$

здесь d_i – толщина i -го слоя, v_i и w_i – амплитуды волн в i -ом слое, распространяющихся в положительном и отрицательном направлении вдоль оси z .

При $i = 0$

$$B_0 = \begin{pmatrix} \frac{1}{1-r_0} & \frac{r_0}{1-r_0} \\ \frac{r_0}{1-r_0} & \frac{1}{1-r_0} \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Таким образом, для N -слойной структуры имеем:

$$\begin{pmatrix} v_0 \\ w_0 \end{pmatrix} = \prod_{i=0}^N B_i \begin{pmatrix} v_{N+1} \\ w_{N+1} \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Полагая, что $v_0 = 1$, мы получаем $w_0 = r$. Тогда коэффициент отражения равен:

$$R = (|B_{21}|/|B_{11}|)^2, \quad (6)$$

где B_{21} и B_{11} – элементы результирующей матрицы B .

Аналитическая форма полученных уравнений для R чрезвычайно громоздка для прямого математического анализа из-за нелинейного характера взаимодействия между слоями. Чтобы найти показатели преломления каждого слоя, используем метод нелинейной регрессии с целевой функцией DF :

$$DF = \sum_{i=1}^{M_\theta} \sum_{j=1}^{M_\lambda} (R(\theta_i, \lambda_j) - \hat{R}(X, \theta_i, \lambda_j))^2, \quad (7)$$

где M – число измерений, R и \hat{R} – экспериментальный и рассчитанный коэффициенты отражения, X – вектор вида $\{n_1, \dots, n_N\}$, характеризующий набор диэлектрических слоев толщиной d/N многослойного покрытия.

Основной проблемой при минимизации многомерных функций является большее число переменных, что затрудняет и затягивает поиск решения [27]. Для снижения их числа можно использовать метод последовательных приближений от модели однослойной пленки к многослойной [28]. Однако для нахождения однозначного решения требуется проводить совместно как угловые, так и спектральные измерения. Это трудно реализуемо в реальном времени в процессе изготовления пленки. В таком случае более надежным способом является выбор правильных начальных приближений и сужение области возможных значе-

ний параметров градиентной пленки (например, таких как толщина и глубина взаимной диффузии) [29]. Тогда в процессе формирования пленки проводят непрерывные измерения, что вместе со знанием стадий процесса изготовления (например, изменения состава газа) позволяет отслеживать изменения в пленке, начиная от непокрытой металлической поверхности, последовательно учитывая напыление каждого следующего слоя.

Коэффициент отражения от границы раздела металл–диэлектрик в случае поверхностного резонанса, а также для тонких диэлектрических пленок, может быть описан в рамках уравнений Френеля. Хотя для пленок с градиентным коэффициентом преломления уравнения могут быть решены аналитически, однако подобрать решение для произвольной тонкой градиентной пленки не представляется возможным. Более общим подходом является численная аппроксимация градиентной пленки дискретной “многослойной” моделью.

Кроме того, можно сочетать детальные измерения спектральных и угловых распределений коэффициентов отражения, проводимые для одной точки поверхности, для нахождения корректного вида градиентного профиля. Затем для прилегающих точек проводить измерения только на некоторых выделенных значениях углов и длинах волн, используя в качестве начального приближения для алгоритма многомерной регрессии найденное решение для исходной точки (таким образом распространяя начальные приближения далее по аналогии с принципом Гюйгенса для распространения волны).

Для неразрушающего контроля всей поверхности необходимо прибегнуть к методу микроскопии ППР. Однако существующие методы ближнепольного сканирования не предназначены для применения в процессе производства. Для этого требуется широкопольная микроскопия ППР. Ее достаточно просто можно внедрить в существующее производство, например, как представлено на рис. 1. Но широкопольная микроскопия ППР обладает низким латеральным разрешением в области электромагнитных частот вдали от плазменной частоты металла на поверхности [30, 31]. Это является большим недостатком метода, особенно для диапазонов длинных волн, таких как инфракрасный и терагерцовый. Однако адаптация метода фантомных изображений к микроскопии ППР позволяет существенно повысить латеральное разрешение при сохранении общей чувствительности [32].

При использовании метода фантомных изображений (ghost imaging, GI, фантомное видение, призрачная визуализация) изображение объекта формируется в результате интерференции второго порядка, т.е. из взаимной корреляционной

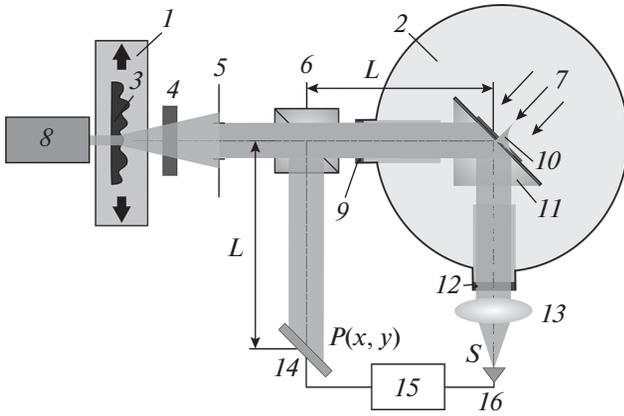


Рис. 1. Оптическая схема двухплечевого фантомного плазмон-поляритонного микроскопа: 1 – транслятор; 2 – магнетронная установка; 3 – рассеиватель света, предназначенный для модуляции излучения с помощью шероховатой поверхности; 4 – поляризатор, пропускающий p -поляризованное (относительно поверхности призм) излучение; 5 – апертура; 6 – неполяризующий светоделитель пучка; 7 – направления напыления; 8 – лазер; 9 – входное окно; 10 – поле поверхностного плазмон-поляритона после возбуждения; 11 – равнобедренная призма, на основание которой напыляется тонкая пленка внутри магнетрона; 12 – выходное окно; 13 – линза; 14 – многопиксельная камера; 15 – вычислительное устройство для расчета корреляции между сигналами камеры 14 и приемника 16 – однопиксельного детектора.

функции интенсивностей излучения, взаимодействовавшего и не взаимодействовавшего с объектом. Это позволяет исключить фазовые искажения, которые возникают при формировании изображения в результате фазовой интерференции (первого порядка) [33]. В микроскопии ППР эти искажения обусловлены распространением вдоль границы раздела поверхностной волны от места ее возбуждения и ее последующим переизлучением (конверсией) в виде паразитной засветки внутри призмы (рис. 2).

Кроме того, ПЭВ, возбуждаемые из различных точек поверхности, при распространении могут интерферировать между собой как на самой поверхности, так и в ближнем поле возле нее [34], тем самым значительно усложняя анализ изображения поверхности. В микроскопии ППР с использованием фантомных изображений исследуемую поверхность освещают серией пространственно-модулированных интерференционных картин. Например, это может быть так называемый псевдотепловой источник света, то есть серия спекл-картин – случайных картин интерференции рассеянного на неоднородностях когерентного света [35]. Микроскопия с использованием псевдослучайных источников в настоящий момент является областью активной разработки, которая в перспективе может позво-

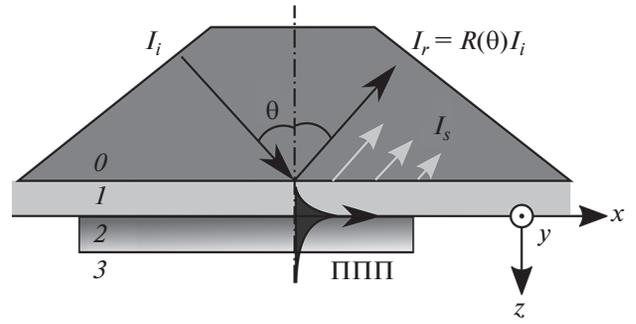


Рис. 2. Схема механизма возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов (ППП) в геометрии Кречманна: поверхностный плазмон-поляритон распространяется из точки возбуждения ПЭВ в случайную точку, где происходит переизлучение (конверсия): I_i – падающее излучение, $I_r = R(\theta)I_i$ – отраженное излучение, I_s – рассеянное (переизлученное) излучение от поверхностного плазмон-поляритона. Номерами обозначены различные среды: 0 – призма, 1 – металл, 2 – диэлектрик, 3 – воздух.

лить заменить сложные оптические микроскопы [36]. На практике в настоящее время часто используют спекл-картины, сформированные специальными устройствами – пространственными модуляторами света [37].

Для восстановления изображения методом фантомных изображений необходимо рассчитать функцию корреляции второго порядка g^2 . Рассмотрим самый простой способ получения фантомного изображения с помощью приближенной функции:

$$GI(x, y) \propto \sum_{i=1}^N (S_i - \langle S \rangle) (P(x, y)_i - \langle P(x, y) \rangle), \quad (8)$$

где $S_i = \int R(x', y') P(x', y')_i dx' dy'$; i – номер измерения; $P(x', y')$ – распределение интенсивности освещения на поверхности тонкой пленки (объекте); усреднение $\langle \dots \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \dots$ происходит по N – числу независимых картин освещения; $R(x', y')$ – функция отклика объекта (в микроскопии ППР – коэффициент отражения). Этот метод является статистическим и требует большого числа измерений. Отметим, что при применении метода фантомных изображений к реальным объектам, изображения которых обладают разреженностью (т.е. небольшим набором пространственных частот, что, например, выполняется для случая градиентных поверхностей), для сокращения числа измерений можно применить методы сжимающих измерений (compressive sensing) [38, 39]. Они получили широкое развитие в последнее десятилетие [40]. Суть методов сжимающих измерений состоит в предположении, что

измеряемый объект может быть описан небольшим числом параметров (например, ограниченным набором пространственных частот в фурье-представлении), поэтому при передаче сигнала об этом объекте в сжатой форме (т.е. в правильно выбранном базисе) потребуется небольшое число измерений. Но так как сигнал от объекта передается в произвольной форме, то он содержит в себе много избыточной информации (т.е. параметров, которые не являются независимыми, но не являются шумом). Применяя специальные алгоритмы, можно найти главные параметры, с помощью которых можно описать полученный сигнал в сжатой форме, то есть восстановить информацию об объекте. Известны и другие, алгоритмы, позволяющие улучшить качество изображения при расчете g^2 методом фантомных изображений: дифференциальный (differential) [41], нормированный (normalized) [42], оперативный (instant) [43] и т.д. Данные алгоритмы отличаются модификациями формулы (8) для учета неоднородности освещения, оптимизации скорости расчета и т.д.

Можно показать, что в случае микроскопии ППР фантомное изображение не зависит от паразитного сигнала. Из рис. 2 следует, что общий отраженный сигнал S_i состоит из вкладов отраженного света в точке возбуждения ПЭВ S_{o_i} и переизлученного сигнала ПЭВ из соседних областей S_{c_i} . Учитывая, что переизлученный сигнал $I_s(x, y)_i$ не коррелирует с картиной освещения $P(x, y)_i$, т.е. $\langle P(x, y)_i I_s(x, y)_i \rangle = \langle P(x, y) \rangle \langle I_s(x, y) \rangle$, получим:

$$\begin{aligned} GI(x, y) &\propto \langle P(x, y)_i (S_{o_i} + S_{c_i}) \rangle - \\ &- \langle P(x, y)_i \rangle \langle S_{o_i} + S_{c_i} \rangle = \\ &= \langle P(x, y)_i S_{o_i} \rangle - \langle P(x, y) \rangle \langle S_{o_i} \rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

Из (9) следует, что в отличие от обычного изображения в микроскопии ППР фантомное изображение зависит только от локального отклика поверхности. Таким образом, с помощью этого метода возможно определить коэффициент отражения $R(x, y)$ для каждой точки поверхности, и, затем используя метод ППР, характеризовать ее оптические свойства.

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Фантомная микроскопия поверхностного плазмонного резонанса

Для иллюстрации работы фантомной микроскопии ППР в качестве объекта исследования выберем линзу Люнеберга. Линза Люнеберга является примером элемента градиентной оптики, которому найдено важное применение в качестве основного компонента фазированных антенных решеток. Пространственное распределение пока-

зателя преломления n_L для ее планарного аналога – плазмонной линзы Люнеберга – можно описать с помощью уравнения [44]:

$$n_L(x, y) = \sqrt{2 - \frac{x^2 + y^2}{R_L^2}}, \quad (10)$$

где x, y – координаты на поверхности (в мм), R_L – радиус линзы Люнеберга (1 мм).

Для создания спеклов $P(x, y)_i$ необходим лазерный источник, например гелий-неоновый лазер с длиной волны излучения $\lambda = 632.8$ нм. Данная длина волны далее будет учтена при выборе оптических констант. Для наблюдения плазмонного резонанса по схеме на рис. 2 в качестве материала призмы выбрано стекло BK7 ($n = 1.5151$), в качестве металлической пленки был выбран слой золота толщиной 10 нм с комплексной диэлектрической проницаемостью $\epsilon = -12.033 + 1.1634i$, модель диэлектрика описана, согласно формуле (10).

Наблюдаемой величиной в микроскопии ППР является интенсивность отраженного света I_r . Зная интенсивность источника I_i , можно вычислить коэффициент отражения $R = I_r/I_i$. Резонансные кривые R для многослойных структур могут быть рассчитаны по формуле (6). Далее для пересчета значений коэффициента отражения R в показатель преломления n выбирают монотонный участок резонансной кривой в диапазоне допустимых значений n для линзы Люнеберга, т.е. от 1 до $\sqrt{2}$. Для подбора монотонного участка резонансной кривой с наибольшим диапазоном значений по R , выбирают оптимальное значение угла падения излучения на основание призмы θ . В данном примере из анализа рис. 3 был выбран угол $\theta = 60^\circ$.

Для получения фантомного изображения согласно формуле (8) генерируется N спекл-картин в результате рассеивания излучения лазера на шероховатой поверхности (радиус корреляции 500 мкм, дисперсия высот 500 мкм). Получаемые спекл-картины $P(x, y)_i$ (пространственное распределение освещенности) рассчитаны с помощью Python-библиотеки *Diffraction*, позволяющей численно с помощью метода быстрого преобразования Фурье рассчитать распространение излучения согласно формуле Релея–Зоммерфельда для электрического поля дифрагирующего света.

Для моделирования сигнала однопиксельного приемника S_i используем в качестве маски для спекл-картины $P(x, y)_i$ коэффициенты отражения $R(x, y)$ для плазмонной линзы Люнеберга (рис. 4а), считая суммарное (интегральное) значение $S_i = \sum(P(x, y)_i \circ R(x, y))$, где знак “ \circ ” – поэлементное умножение матриц. Далее полученное согласно формуле (8) фантомное изображе-

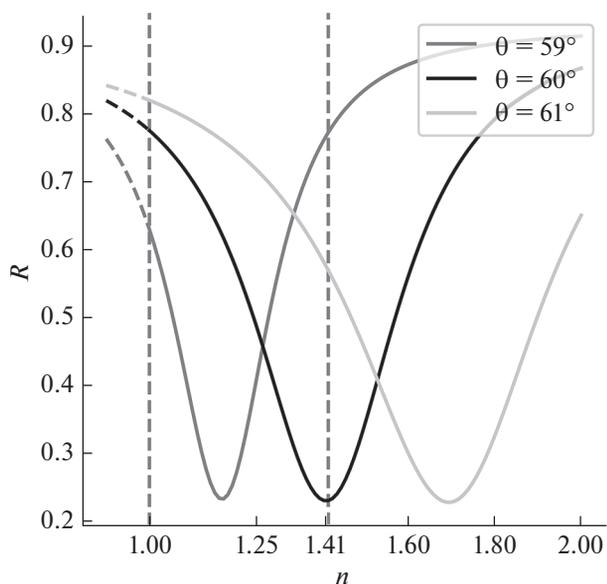


Рис. 3. Примеры зависимостей коэффициента отражения R от показателя преломления n тонкой диэлектрической пленки в условиях ППР при разных углах падения θ излучения на основание призмы. Исходные коды, использованные при моделировании изображений, доступны в сети Интернет [55].

ние, представляющее собой двумерный массив значений интенсивности от координат, нужно поделить на среднее значение спекл-картин $\langle P(x, y) \rangle$ (средняя освещенность основания призмы) (рис. 4б) для вычисления коэффициента отражения R (рис. 5б). Найденным значениям R нужно сопоставить, используя резонансную кри-

вую (рис. 3), показатели преломления n для диэлектрического покрытия (рис. 5г).

Сравнивая восстановленный профиль (рис. 5г) с моделью (рис. 5в), можно увидеть, что полученное изображение лишь приблизительно восстанавливает форму линзы Люнеберга. Это происходит из-за выбранного низкого разрешения изображения по сравнению с размерами спеклов (рис. 4а). Низкое разрешение изображений обусловлено высокими вычислительными затратами на этапе численного моделирования спекл-картин. В реальном эксперименте разрешение изображений определяется используемой камерой. Расхождение в значениях между заданным и восстановленным профилем до 5% обусловлено невысоким контрастом используемых спеклов. Отметим, что чувствительность метода ограничена контрастом получаемых изображений, который в свою очередь зависит от контраста спекл-картин, чувствительности приемника и отсутствия фоновых засветок.

Метод поверхностного плазмонного резонанса

Для сравнительного анализа эффективности метода поверхностного плазмонного резонанса как метода оптического контроля тонких пленок в качестве референтного был выбран спектрорефлектометрический метод. Для исследования тонких пленок его применяют при нормальном угле падения излучения. В случае ультратонких пленок, т.е. когда поглощением в пленке можно пренебречь, можно считать $R = 1 - T$. Таким образом, как и в случае с методом поверхностного резонанса, измеряемой величиной будет только коэффициент отражения R , который для много-

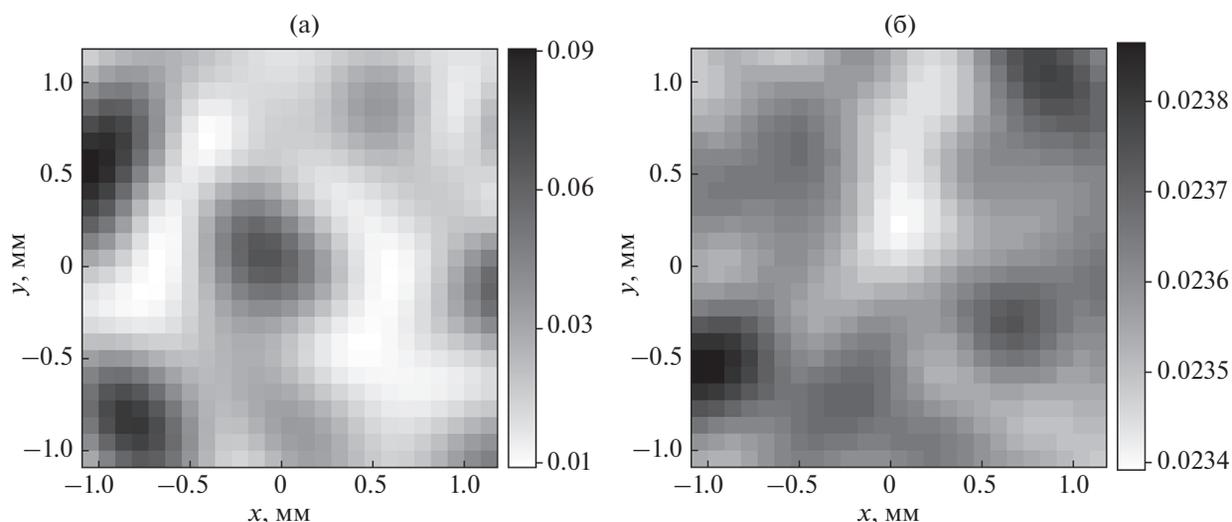


Рис. 4. Примеры случайного распределения интенсивности света (спекл-картины), наблюдаемые на основании призмы, расположенной на расстоянии 1 м от рассеивателя света: (а) одно из измерений $P(x, y)_i$; (б) среднее значение $\langle P(x, y) \rangle$. Справа расположена шкала интенсивности в отн. ед.

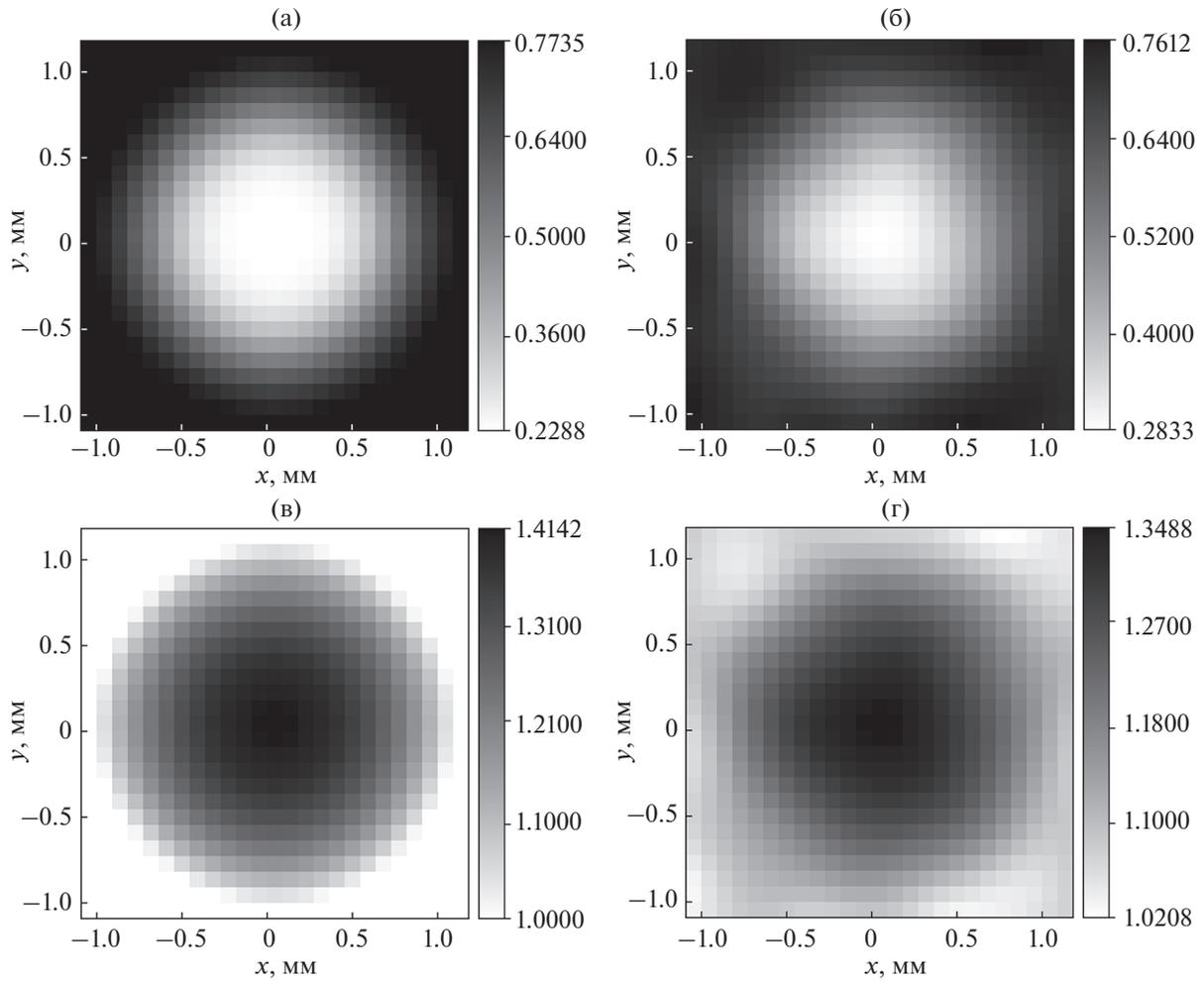


Рис. 5. Сравнение модельных (а, в) и восстановленных методом фантомных изображений (б, г) коэффициентов отражения R (а, б) и распределений показателя преломления n (в, г) линзы Люнеберга, изученной методом ППР по схеме Кречмана (длина волны излучения $\lambda = 632.8$ нм, угол падения $\theta = 60^\circ$). Число измерений $N = 10^5$.

слоистой модели можно рассчитать по формуле (6). Несмотря на то, что ранее была показана эффективность метода ППР по сравнению с рефлектометрией [45–47], в настоящей работе проведен теоретический анализ некоторых важных для градиентных диэлектрических покрытий случаев: адгезии первого диэлектрического слоя к металлической подложке, роста толщины пленки и диффузии между тонкими слоями. Так как в методе ППР для измерения коэффициента отражения используют как угловые, так и спектральные измерения, необходимо ввести условную меру, позволяющую сравнивать два этих метода:

$$R^\Delta = \max(|\Delta R|) = \max(|R_N(x) - R_{N+1}(x)|) \left(\frac{\Delta r_y}{\Delta y} \right), \quad (11)$$

где $x \in \{\lambda, \theta\}$, $y \in \{d, z\}$, d – эффективная глубина диффузии, z – толщина покрытия. В численных расчетах выбираем $\Delta r_d = 1$ нм, $\Delta r_z = 1$ нм.

Мера R^Δ определяет максимальное абсолютное изменение коэффициента отражения R в случае приращения параметра пленки $\Delta y = y_{N+1} - y_N$ на величину Δr_y при измерениях, проводимых сканированием по величине x (которой соответствуют λ при спектральном и θ при угловом сканировании). Эта величина показывает, какую минимальную чувствительность необходимо обеспечить при измерениях коэффициента отражения.

При моделировании в качестве вещества для диэлектрической призмы было выбрано стекло ВК7, оптические постоянные которого рассчитаны по формуле Селлмейера [48]. Для металлической пленки из золота в видимом диапазоне используем экспериментальные данные [49], в которых учтено поглощение света кристаллической решеткой металлов. В ИК-диапазоне для описа-

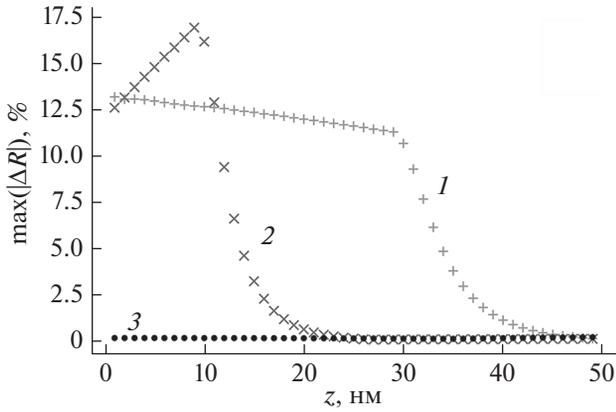


Рис. 6. Изменение чувствительности $\max(\Delta R)$ методов ППР при углом I (при $\lambda = 632.8$ нм) и спектральном 2 (при $\theta = 58^\circ$) сканировании и спектрорефлектометрии 3 в процессе увеличения толщины диэлектрического покрытия z .

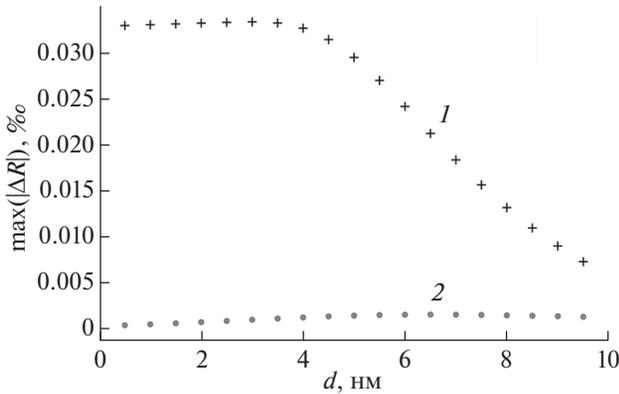


Рис. 7. Зависимость чувствительности $\max(\Delta R)$ методов ППР (1) и рефлектометрии (2) от параметра эффективной глубины d , определенной согласно модели (12) диффузии между диэлектрическими пленками. Общая толщина диэлектрической пленки 10 нм (5 нм Ругех, 5 нм ВК7).

ния оптических констант металлов хорошо работает приближением Друде [50, 51].

Для моделирования роста толщины диэлектрической пленки в качестве диэлектрического покрытия выбрана пленка оксида кремния [52]. В процессе напыления на чистую поверхность металла диэлектрической пленки толщиной 1 нм (т.е. от 0 до 1 нм), в случае метода ППР (рис. 6) максимальное изменение коэффициента отражения составило приблизительно 13%, тогда как методом рефлектометрии изменений R практически не зафиксировано. Таким образом, очевидна высокая эффективность метода ППР для контроля адгезии диэлектрического слоя к металлической подложке. Однако, по мере роста толщины пленки, сравнительная эффективность метода ППР

падает. Так, согласно результатам, представленным на рис. 6, при приращении толщины диэлектрической пленки с 40 до 41 нм, максимальное изменение коэффициента отражения будет приблизительно равно 1%. То есть в последнем случае требуется на порядок большая чувствительность приемника или мощность источника излучения. На практике необходимо обеспечить чувствительность измерений R на 1–2 порядка лучше, чем предсказывает R^Δ .

В качестве примера для описания процесса взаимной диффузии диэлектрических слоев, выбрана модель [53], в которой учтен градиентный переход показателя преломления n между стеклом марки ВК7 и стеклом марки Ругех 7740 [54]:

$$n(\bar{x}) = n_b + (n_s - n_b) \operatorname{ERFC}(2\bar{x} - 1), \quad (12)$$

где $\bar{x} = x/d$, $n_b = 1.47$ (Ругех) и $n_s = 1.51$ (ВК7) – показатели преломления слоев до диффузии, величина d – эффективная глубина диффузии, при которой выполняется условие $n(d) = n_b + (n_s - n_b)/e$, где e – число Эйлера, $\operatorname{ERFC}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt$ – дополнительная функция ошибок.

Для контроля процесса диффузии (рис. 7) потребуется на порядки более высокая чувствительность приемников, чем в случае реализации контроля тонких пленок (рис. 6), так как детектируемые отличия в показателях составляют тысячные доли процента. Но и в этом случае, метод ППР теоретически оказывается эффективнее, чем рефлектометрия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из результатов моделирования можно сделать вывод, что метод ППР является на два порядка более чувствительным по сравнению с традиционной рефлектометрией при характеристике ультратонких ($d \ll \lambda$) диэлектрических пленок. Благодаря крайне высокой чувствительности метода ППР к ультратонким покрытиям, возможно оперативно контролировать процесс адгезии слоев многослойного покрытия, что может существенно повысить надежность процесса изготовления тонких пленок. Однако, несмотря на это, контроль тонких градиентных переходов, а особенно диффузии между диэлектрическими слоями, требует высокочувствительных приемников, так как мощность излучателя не может быть слишком высокой, чтобы не вызывать локальный перегрев и повреждение наносимой пленки.

Метод ППР особенно чувствителен к слоям, прилегающим к тонкой металлической пленке, что позволяет использовать его для контроля адгезии диэлектрических защитных покрытий. В

целях однозначного восстановления многослойных тонких (в том числе градиентных) пленок в процессе их изготовления метод ППР возможно использовать по схеме Кречманна в производственной зоне (например, внутри вакуумной установки с магнетронным напылением) для непрерывного контроля изменений оптических свойств тонкой пленки. Для оперативного контроля за всей рабочей поверхностью возможно применить широкопольную микроскопию ППР. Для корректного восстановления положений тонких структур на двумерной поверхности необходимо использовать метод фантомных изображений. Он также применим для контроля процесса создания тонких градиентных покрытий, включая оптические элементы из градиентных метаматериалов. Это особенно важно для микроскопии ППР в ИК-области частот электромагнитного спектра, где большая длина распространения поверхностных плазмон-поляритонов, не позволяет точно локализовать место порождения поверхностной электромагнитной волны.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-3998.2021.1.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pendry J.B., Schurig D., Smith D.R.* // *Science*. 2006. V. 312. № 5781. P. 1780. <https://doi.org/10.1126/science.1125907>
2. *Mack C.A.* // *IEEE Trans. Semicond. Manufact.* 2011. V. 24. № 2. P. 202. <https://doi.org/10.1109/TSM.2010.2096437>
3. *Ozby E.* // *Science*. 2006. <https://doi.org/10.1126/science.1114849>
4. *Sarid D., Challener W.A.* *Modern Introduction to Surface Plasmons: Theory, Mathematica Modeling, and Applications*. Cambridge, New York: Cambridge University Press, 2010. P. 371.
5. *Barnes W.L., Dereux A., Ebbesen T.W.* // *Nature*. 2003. V. 424. № 6950. P. 824. <https://doi.org/10.1038/nature01937>
6. *Shvartsburg A.B., Maradudin A.A.* *Waves in Gradient Metamaterials*. Singapore: World Scientific, 2013. P. 328.
7. *Alù A., Engheta N.* // *Phys. Rev. E*. 2005. V. 72. № 1. P. 016623. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.016623>
8. *García de Abajo F.J.* // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. № 46. P. 17983. <https://doi.org/10.1021/jp807345h>
9. *Keller O.* // *JOSAB*. 2001. V. 18. № 2. P. 206. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.18.000206>
10. *Huidobro P.A., Nesterov M.L., Martín-Moreno L., García-Vidal F.J.* // *Nano Lett.* 2010. V. 10. № 6. P. 1985. <https://doi.org/10.1021/nl100800c>
11. *McCall M., Pendry J.B., Galdi V., Lai Y., Horsley S.A.R., Li J., Zhu J., Mitchell-Thomas R.C., Quevedo-Teruel O., Tassin P., Ginis V., Martini E., Minatti G., Maci S., Ebrahimpouri M., Hao Y., Kinsler P., Gratus J., Lukens J.M., Weiner A.M., Leonhardt U., Smolyaninova I.I., Smolyaninova V.N., Thompson R.T., Wegener M., Kadic M., Cummer S.A.* // *J. Opt.* 2018. V. 20. № 6. P. 063001. <https://doi.org/10.1088/2040-8986/aab976>
12. *Heeres R.W., Kouwenhoven L.P., Zwiller V.* // *Nature Nanotech.* 2013. V. 8. № 10. P. 719. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.150>
13. *de Leon N.P., Lukin M.D., Park H.* // *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.* 2012. V. 18. № 6. P. 1781. <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2012.2197179>
14. *Kashkarov E.B., Sidelev D.V., Rombaeva M.R., Kudiarov V.N., Lomygin A.* // *MATEC Web Conf.* 2019. V. 298. P. 00088. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201929800088>
15. *Abelès F.* // *Ann. Phys.* 1950. V. 12. № 5. P. 596. <https://doi.org/10.1051/anphys/195012050596>
16. *Stenzel O.* *The Physics of Thin Film Optical Spectra: An Introduction*. Switzerland, Cham: Springer International Publishing, 2016. P. 352. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-21602-7>
17. *Niggemeier U., Lischka K., Plotz W.M., Holy V.* // *J. Appl. Crystallogr.* 1997. V. 30. № 6. P. 905. <https://doi.org/10.1107/S0021889897002483>
18. *Stenzel O., Ohlídal M.* *Optical Characterization of Thin Solid Films*. Switzerland, Cham: Springer International Publishing, 2018. P. 462.
19. *del Pozo J.M., Díaz L.* // *Thin Solid Films*. 1992. V. 209. № 1. P. 137. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(92\)90023-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90023-5)
20. *Khasanov I.Sh.* // *J. Commun. Technol. Electron.* 2021. V. 66. № 11. P. 1234. <https://doi.org/10.1134/S1064226921100107>
21. *Kretschmann E., Raether H.* // *Z. Naturforschung A*. 1968. B. 23. № 12. S. 2135. <https://doi.org/10.1515/zna-1968-1247>
22. *Raether H.* *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1988. <https://doi.org/10.1007/BFb0048317>
23. *Otto A.* // *Z. Physik*. 1968. B. 216. № 4. S. 398. <https://doi.org/10.1007/BF01391532>
24. *Barchiesi D., Otto A.* // *Riv. del Nuovo Cim*. 2013. V. 36. № 5. P. 173. <https://doi.org/10.1393/ncr/i2013-10088-9>
25. *Dawson P., Cairns G.F., O'Prey S.M.* // *Rev. Sci. Instrum.* 2000. V. 71. № 11. P. 4208. <https://doi.org/10.1063/1.1313803>
26. *Byrnes S.J.* // *arXiv:1603.02720 [physics.comp-ph]*. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1603.02720>
27. *Amotchkina T.V., Trubetskov M.K., Pervak V., Romanov B., Tikhonravov A.V.* // *Appl. Opt.* 2012. V. 51. № 22. P. 5543. <https://doi.org/10.1364/AO.51.005543>
28. *Anisimov A.V., Khasanov I.S.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. V. 2091. № 1. P. 012067. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2091/1/012067>
29. *Bénédic F., Bruno P., Pigeat Ph.* // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. № 13. P. 134104. <https://doi.org/10.1063/1.2717558>
30. *Yeatman E.M.* // *Biosens. Bioelectron.* 1996. V. 11. № 6–7. P. 635. [https://doi.org/10.1016/0956-5663\(96\)83298-2](https://doi.org/10.1016/0956-5663(96)83298-2)
31. *Berger C.E.H., Kooyman R.P.H., Greve J.* // *Rev. Sci. Instrum.* 1994. V. 65. № 9. P. 2829. <https://doi.org/10.1063/1.1144623>

32. *Khasanov I.Sh., Zykova L.A.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1636. P. 012039. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1636/1/012039>
33. *Shi Y.* // An Introduction to Quantum Optics: Photon and Biphoton Physics. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2021. P. 1.
34. *Novotny L., Hecht B., Pohl D.W.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. № 4. P. 1798. <https://doi.org/10.1063/1.364036>
35. *Gatti A., Bache M., Magatti D., Brambilla E., Ferri F., Lugiato L.A.* // J. Mod. Opt. 2006. V. 53. № 5–6. P. 739. <https://doi.org/10.1080/09500340500147240>
36. *Sun Z., Tuijje F., Spielmann C.* // J. Microsc. 2021. V. 284. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1111/jmi.13048>
37. *Edgar M.P., Gibson G.M., Padgett M.J.* // Nat. Photonics. 2019. V. 13. № 1. P. 13. <https://doi.org/10.1038/s41566-018-0300-7>
38. *Katz O., Bromberg Y., Silberberg Y.* // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. № 13. P. 131110. <https://doi.org/10.1063/1.3238296>
39. *Han S., Yu H., Shen X., Liu H., Gong W., Liu Z.* // Appl. Sci. 2018. V. 8. № 8. P. 1379. <https://doi.org/10.3390/app8081379>
40. *Stern A.* Optical Compressive Imaging. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis, 2017. P. 303.
41. *Ferri F., Magatti D., Lugiato L.A., Gatti A.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. № 25. P. 253603. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.253603>
42. *Liu H.-C., Yang H., Xiong J., Zhang S.* // Phys. Rev. Applied. 2019. V. 12. № 3. P. 034019. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.12.034019>
43. *Yang Z., Zhang W.-X., Liu Y.-P., Ruan D., Li J.-L.* // Opt. Express. 2020. V. 28. № 3. P. 3607. <https://doi.org/10.1364/OE.379293>
44. *Zentgraf T., Liu Y., Mikkelsen M.H., Valentine J., Zhang X.* // Nature Nanotechnol. 2011. V. 6. № 3. P. 151. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.282>
45. *Lévesque L., Paton B.E., Payne S.H.* // Appl. Opt., AO. 1994. V. 33. № 34. P. 8036. <https://doi.org/10.1364/AO.33.008036>
46. *Jen Y.-J., Hsieh C.-H., Lo T.-S.* // Opt. Commun. 2005. V. 244. № 1–6. P. 269. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2004.09.054>
47. *Garcia-Ortiz C.E., Cortes R., Orejel R., Hernandez-Aranda R., Martínez-López I., Aguilar F., Coello V.* // Opt. Lett. 2018. V. 43. № 4. P. 691. <https://doi.org/10.1364/OL.43.000691>
48. SCHOTT (2022) Optical glass data sheets. <https://www.schott.com/>
49. *Olmon R.L., Slovick B., Johnson T.W., Shelton D., Oh S.-H., Boreman G.D., Raschke M.B.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. № 23. P. 235147. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.235147>
50. *Drude P.* // Ann. Phys. 1900. V. 306. № 3. P. 566. <https://doi.org/10.1002/andp.19003060312>
51. *Li H.Y., Zhou S.M., Li J., Chen Y.L., Wang S.Y., Shen Z.C., Chen L.Y., Liu H., Zhang X.X.* // Appl. Opt. 2001. V. 40. № 34. P. 6307. <https://doi.org/10.1364/AO.40.006307>
52. *Marcos L.V.R., Larruquert J.I., Méndez J.A., Aznárez J.A.* // Opt. Mater. Express. 2016. V. 6. № 11. P. 3622. <https://doi.org/10.1364/OME.6.003622>
53. *Gortych J.E., Hall D.G.* // Opt. Lett. 1986. V. 11. № 2. P. 100. <https://doi.org/10.1364/OL.11.000100>
54. *Kotyczka T., Rogozinski R.* Gradient LPWG Structures Based on Pyrex Glass // 15th Conference on Optical Fibers and Their Applications. Lipowy Most, Poland, 2014. P. 92280F. <https://doi.org/10.1117/12.2065437>
55. *Хасанов И.Ш.* Github: Исходные коды к рисункам в статье на языке Python. <https://github.com/KhasanovISh/Public>

Diagnostics of Thin Gradient Dielectric Coatings by Surface Plasmon Resonance Microscopy and Ghost Imaging

I. Sh. Khasanov^{1, *}

¹Scientific and Technological Centre of Unique Instrumentation RAS, Moscow, 117342 Russia

*e-mail: khasanov@ntcup.ru

The application of the surface plasmon resonance microscopy for continuous in time non-destructive control of thin dielectric coatings during their fabrication was considered. High, in comparison with other photometric methods, sensitivity of the method and continuous in time optical control makes it possible to correctly restore the thickness profiles and optical constants for multilayer and gradient dielectric coatings. Adaptation of the ghost imaging method to surface plasmon resonance microscopy made it possible to measure reflection coefficients locally for each surface point. It allowed to restore the spatial distribution of optical constants for planar optical elements. The operation of the method was described on the example of the Luneberg plasmon lens model. One of possible schemes of the proposed method implementation in production (for a magnetron sputtering unit) was presented. The superiority by 2 orders of magnitude in sensitivity of the surface plasmon resonance method over spectorelectometry in the case of optical characterization of ultrathin dielectric films during their growth in thickness and in the case of mutual diffusion of dielectric layers was demonstrated by examples. The source codes in Python of the numerical results are published in the author's github-repository. The described approach of optical control is applicable both in the visible and infrared ranges of the electromagnetic spectrum.

Keywords: gradient-index coatings, metamaterials, plasmonics, nanooptics, surface plasmon resonance microscopy, ghost imaging.

УДК 539.216.2.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ХОДЕ РОСТА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ Cr МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2022 г. А. С. Бабушкин^а, *, А. Н. Куприянов^а^аЯрославский филиал Физико-технологического института имени К.А. Валиева РАН,
Ярославль, 150007 Россия

*e-mail: artem.yf-fitian@mail.ru

Поступила в редакцию 11.02.2022 г.

После доработки 10.03.2022 г.

Принята к публикации 10.03.2022 г.

Приведены результаты моделирования осаждения поликристаллической пленки Cr методами молекулярной динамики. В модели атомы осаждали поверх полусферических монокристаллических островков из Cr, сформированных заранее и повернутых относительно друг друга, тем самым имитируя этап роста пленки, когда начинает происходить коалесценция зерен. Исследована зависимость шероховатости поверхности и механических напряжений от энергии осаждаемых атомов и скорости осаждения. Чем выше была энергия атомов и ниже скорость осаждения, тем больше атомов было способно спускаться по атомным ступеням, достраивать их и внедряться в межзеренную границу. В результате пленки, полученные осаждением атомов Cr с большей энергией, имели более ровную поверхность; сжимающие напряжения внутри них принимали большие значения. Снижение скорости осаждения также привело к увеличению сжимающих напряжений, но шероховатость поверхности практически не изменилась. Выявлено, что при остановке и последующем возобновлении осаждения происходит обратимое изменение напряжений, которое связано с перестройками атомов внутри межзеренной границы, а выход атомов на поверхность практически не происходит.

Ключевые слова: остаточные механические напряжения, рост поликристаллических пленок, хром, молекулярная динамика.

DOI: 10.31857/S102809602211005X

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие металлические пленки имеют широкое применение в микро- и наноэлектромеханических системах [1, 2], устройствах хранения информации [3] и оптике [4]. Однако в процессе роста в пленке формируются остаточные механические напряжения, которые представляют существенную угрозу работоспособности устройств, так как могут приводить к растрескиванию и отслаиванию [5, 6], вздутию пленки [7], а также деформации элементов конструкции [8]. С другой стороны, в ряде случаев наличие напряжений может быть функциональным свойством. Например, управляемую деформацию пленок можно применять для самосборки трехмерных механических устройств для микроэлектроники [9–12]. Таким образом, управление напряжениями в пленках является актуальной задачей.

Большинство металлических пленок растут по механизму Вольмера–Вебера, в рамках которого различают три стадии. На начальном этапе на подложке формируются отдельные островки, на

границах которых возникают сжимающие напряжения. Эти напряжения связывают с Лапласовым давлением [13], а также влиянием поверхностных дефектов [14]. На втором этапе роста островки начинают соприкасаться и образовывать межзеренную границу, и в пленке возникают растягивающие напряжения. Разные авторы по-своему описывают этот процесс математически [15–17], но все они сходятся на том, что возникновение растягивающих напряжений связано с уменьшением поверхностной энергии в результате формирования межзеренной границы. На третьем этапе роста при низкой подвижности адатомов в пленке продолжают накапливаться растягивающие напряжения. Если же подвижность адатомов будет высокой, то растягивающие напряжения станут снижаться и постепенно произойдет переход к сжимающим напряжениям. Величина подвижности адатомов зависит как от материала, так и условий осаждения, например, температуры подложки. Природа возникновения сжимающих напряжений на этом этапе роста до сих пор является предметом обсуждения [18–21]. Сложность в

объяснению добавляет тот факт, что если прервать осаждение, часть этих напряжений релаксирует, но если его возобновить, напряжения возвращаются к прежнему значению и развиваются, как в случае непрерывного осаждения. В работе [16] возникновение сжимающих напряжений связывают со встраиванием адатомов в межзеренную границу. По мнению авторов, оно обусловлено тем, что растягивающие напряжения, возникшие в зернах на втором этапе роста, приводят к появлению в межзеренной границе дополнительного пространства для встраивания адатомов. Авторы работы [22] связывают возникновение сжимающих напряжений с попаданием адатомов между коалесцирующими атомными ступенями на поверхности пленки. Таким образом, частичная релаксация напряжений объяснена способностью адатомов выбираться из этих ловушек при прекращении осаждения. В работе [23] заявляют, что два упомянутых выше механизма играют незначительную роль, а сжимающие напряжения “наследуются” от первой стадии роста пленки. Уменьшение сжимающих напряжений после прекращения осаждения авторы объяснили процессом рекристаллизации, который приводит к изменению плотности межзеренных границ. Наиболее обобщенная модель, описывающая изменение напряжений на второй и третьей стадии роста пленки представлена в [24, 25]. Как и в работе [16], возникновение сжимающих напряжений объясняют проникновением адатомов в межзеренную границу. Но причину этого авторы видят в увеличении химического потенциала на поверхности зерен на величину $\delta\mu_s$ из-за того, что при осаждении поверхность приходит в неравновесное состояние. Возникающая разница между химическими потенциалами на поверхности пленки и в межзеренной границе $\Delta\mu$ становится движущей силой для адатомов; эта разница равна $\delta\mu_s + \sigma_i\Omega$, где σ_i – напряжения в приповерхностном атомном слое, Ω – объем, приходящийся на один атом. Знак “+” обусловлен тем, что сжимающие напряжения принято считать отрицательными. В ходе осаждения $\Delta\mu$ положительна, в результате чего происходит движение адатомов с поверхности в межзеренную границу и формирование сжимающих напряжений. При остановке осаждения химический потенциал на поверхности возвращается к равновесному значению, добавка $\delta\mu_s$ исчезает и, при наличии сжимающих напряжений, $\Delta\mu$ становится отрицательна, в результате чего часть атомов возвращается обратно на поверхность.

Для того чтобы изучить, какие процессы на самом деле приводят к формированию напряжений в пленке, необходима возможность наблюдать поведение отдельных атомов в ходе ее роста. К сожалению, возможности существующих экспериментальных методов исследования поверхности

in situ достаточно ограничены. Для решения этой задачи применяют метод молекулярной динамики. Моделирование осуществляют путем решения уравнений движения для получения положений всех атомов в модели как функций времени. Силы, действующие на каждый атом, определяются потенциалом межатомного взаимодействия, заданным пользователем.

Молекулярно-динамическому (МД) моделированию осаждения металлических пленок посвящено множество работ [24–37]. Одной из ключевых сложностей при МД исследовании осаждения пленок является моделирование кремниевой подложки, а точнее ее взаимодействия с осаждаемыми атомами. Дело в том, что достаточно сложно подобрать межатомный потенциал, корректно описывающий взаимодействие металлов с кремнием, и работ, в которых это удалось, не много [26, 27]. Поэтому в большинстве работ либо используют подложки из другого металла [28–34], либо из того же, что и осаждаемый материал [35–39]. Но лишь малая часть из них посвящена поликристаллическим пленкам. В работах [36, 37] продемонстрировано проникновение адатомов в межзеренную границу при осаждении пленок Ni, в которых в результате формировались сжимающие напряжения. В работе [39] представлены результаты обширного исследования зависимости процесса формирования напряжений во время роста поликристаллических пленок Fe и W от таких факторов как: форма, размер, ориентация исходных островков и энергия осаждаемых атомов. Также был изучен процесс релаксации сжимающих напряжений при остановке осаждения. В работе не обнаружили выход атомов из межзеренной границы обратно на поверхность, но заметили, что толщина межзеренной границы в приповерхностной области после прекращения осаждения уменьшается.

Целью настоящей работы было проведение МД моделирования осаждения поликристаллических пленок St, определение влияния энергии осаждаемых частиц, скорости осаждения и его временного прерывания на формирование механических напряжений, а также выявление процессов, обуславливающих это влияние. Тонкие пленки St имеют широкое применение в изготовлении масок для фотолитографии, тонкопленочных резисторов, обкладок тонкопленочных конденсаторов, а также в качестве адгезионных слоев [40]. Однако им характерны большие остаточные напряжения [41], что затрудняет их использование.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Моделирование было проведено с использованием свободного пакета для классической молекулярной динамики LAMMPS [42]. Визуализацию данных осуществляли с помощью открытого

программного обеспечения для анализа моделей на основе частиц OVITO [43]. Для расчетов взаимодействия между атомами Cr использовали модифицированную модель “погруженного атома” [44]. Шаг моделирования был равен 1 фс. Для имитации поликристаллической пленки Cr, находящейся на начальном этапе роста, были сформированы полусферические островки радиусом 2 нм (рис. 1а). Материал, ограниченный данными полусферами, представлял собой кристаллический Cr, у которого кристаллографическая плоскость (110) совпадала с горизонтальной плоскостью модели. Именно такой текстурой обладали пленки Cr, осажденные магнетронным методом, в экспериментальных работах [45]. Похожий подход использован в работе [39], там островки Fe в виде различных геометрических фигур располагали на подложке из того же материала после чего проводили осаждение. Однако осаждение атомов Cr поверх полусфер из Cr на подложке из Cr привело к формированию одного цельного монокристалла. Поэтому мы отказались от подложки, оставив только полусферические монокристаллические островки, пространство между которыми заполнили тонким слоем аморфной фазы (рис. 1б). Это позволило исключить при моделировании сквозной пролет осаждаемых атомов между островками. Три из четырех кристаллитов были повернуты относительно оси симметрии полусферы на углы -45° , 45° и 90° (рис. 1в), в результате чего при осаждении зерна не срастались, а формировалась межзеренная граница. Положение атомов нижнего слоя полусфер было зафиксировано. Пространство между зернами до уровня четырех атомных слоев было заполнено атомами Cr случайным образом. Положение атомов в нижнем слое этой группы также было зафиксировано, но только вдоль вертикальной оси, в результате чего после проведения процедуры минимизации свободной энергии они перестроились, сформировав начало межзеренной границы. Плотность заполнения этих четырех слоев во многом определяла значение исходных напряжений в пленке, о чем более подробно будет сказано ниже. На боковых гранях области моделирования были заданы периодические граничные условия. Это означает, что атомы левой боковой грани воздействуют на атомы правой боковой грани и наоборот, а атом, покинувший модель слева, снова появится в ней справа. В результате модель становится квазибесконечной в латеральном направлении. Перед проведением осаждения во всей модели задавали температуру 300 К и проводили процедуру релаксации (минимизации свободной энергии). При осаждении в трех атомных слоях над фиксированным нижним слоем был задан термостат 300 К для отвода тепла, возникающего при осаждении, так температура системы остается постоянной. Компоненты тензора на-

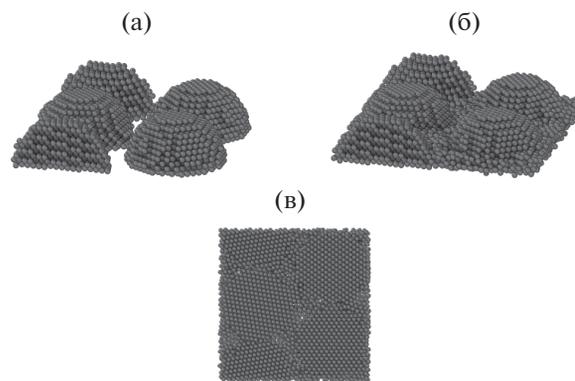


Рис. 1. Изображение модели до начала осаждения: полусферические островки до (а) и после формирования исходного тонкого слоя межзеренной границы (б), а также вид снизу (в).

пряжений определяли через кинетическую энергию и вириальное разложение [46]:

$$\sigma_{ij} = - \left(\sum_k^N m v_{ki} v_{kj} + \sum_k^{N'} r_{ki} f_{kj} \right) / V, \quad (1)$$

где i и j принимают значения x , y и z ; m — масса атома; V — объем, который занимают N атомов; v_{ki} и v_{kj} — компоненты скорости k -ого атома; r_{ki} и f_{kj} — компоненты радиус-вектора и силы, действующей на k -й атом соответственно. Суммирование второго члена выражения проводили по $N' > N$, так как в нем учтены также дополнительные “призрачные” атомы, которые возникают при добавлении периодических граничных условий и разбиении модели на субдомены для параллельных вычислений. Итоговое значение напряжений определяли как $(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})/2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены результаты моделирования осаждения Cr с энергиями 3, 10 и 15 эВ в течение 4 нс (4 млн шагов моделирования). Атомы Cr с упомянутыми значениями кинетической энергии по одному добавляли в модель на высоте 8 нм от образца каждые 0.5 пс, что равнялось периоду осаждения (500 шагов). Вектор начальной скорости атомов хрома был направлен вертикально вниз. Горизонтальные координаты точки появления атома были случайными. Чем выше была энергия осаждаемых атомов, тем более ровной была конечная поверхность пленки. После осаждения атомов с энергией 3 эВ шероховатость поверхности составляла 0.45 нм, в то время как при энергии 10 и 15 эВ шероховатость была равной 0.3 нм и 0.21 нм соответственно. В табл. 1 приведены значения времени заполнения атомных слоев в зависимости от энергии осаждаемых атомов Cr. Можно заметить, что при энергии осаждаемых

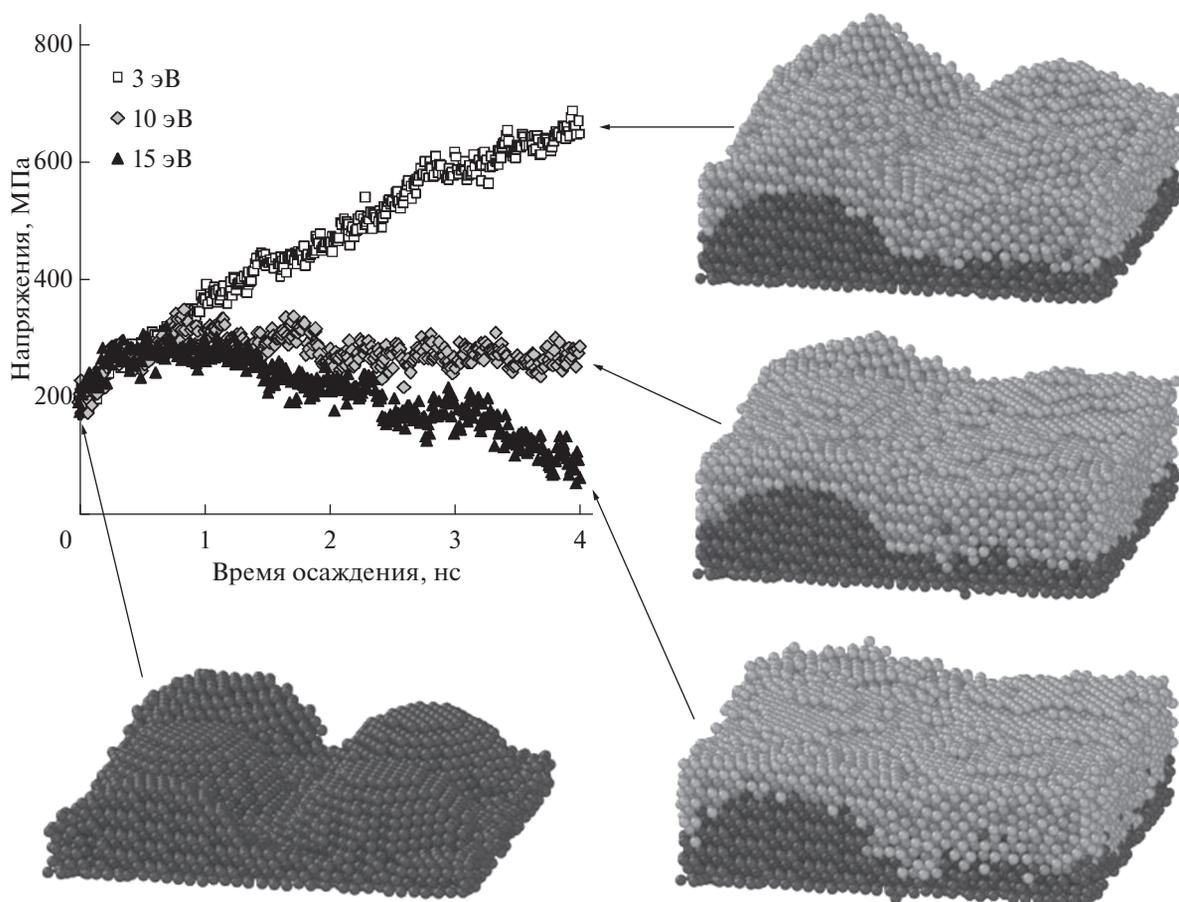


Рис. 2. Визуализация поверхности и изменение напряжений в пленке Sr в ходе осаждения атомов с энергиями 3, 10, 15 эВ и периодом осаждения 0.5 пс.

атомов 3 эВ слои заполняются примерно с равной скоростью, в то время как при больших энергиях слои, расположенные у подножия полусфер, заполняются быстрее последующих. Вероятно, это обусловлено тем, что атомы, осажденные с боль-

шей энергией, будучи на поверхности, обладали большей подвижностью, а также большей способностью преодолевать энергетический барьер Эрлиха–Швобеля на краю атомной ступени [47], так что осажденные атомы могли спускаться вниз, достраивать ступени и более плотно заполнять межзеренную границу. В результате при осаждении атомы Sr с энергией 3 эВ практически не меняли свое положение, формируя холмистый рельеф, а при больших энергиях – перераспределялись по поверхности, делая ее менее шероховатой.

Таблица 1. Времена заполнения атомных слоев в зависимости от энергии осаждаемых атомов Sr

Номер атомного слоя i	Энергия атомов Sr, эВ		
	3	10	15
	Время заполнения Δt_i , нс		
1	0.55	0.3	0.25
2	0.55	0.3	0.25
3	0.55	0.45	0.35
4	0.55	0.5	0.45
5	0.6	0.5	0.5
6	0.6	0.65	0.6
7	0.6	0.7	0.7
8	—	0.6	0.9

На рис. 3 точками показано распределение осажденных атомов по горизонтальным координатам после 1 млн шагов моделирования (1 нс). Атомы с энергией 3 эВ (рис. 3а) распределены достаточно равномерно, в то время как число атомов Sr с энергией 15 эВ (рис. 3б), оказавшихся в межзеренной границе, заметно превосходит таковое на поверхности зерен. Также было обнаружено, что при осаждении атомы с энергией 15 эВ проникают в межзеренную границу нижележащих слоев вплоть до самого нижнего слоя, в то время как атомы с энергией 3 эВ лежат на поверх-

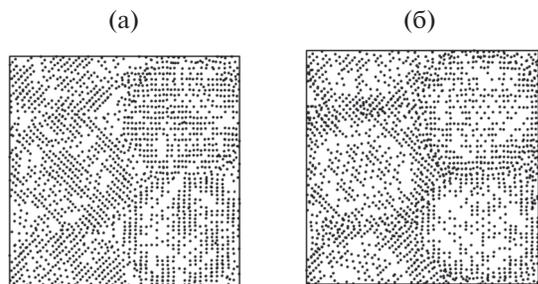


Рис. 3. Поверхностное распределение атомов, осажденных с энергиями 3 (а) и 15 эВ (б) после 1 млн шагов моделирования (1 нс).

ности исходной модели. По всей видимости, как и говорится в работах [16, 21, 24, 25], проникновение адатомов с поверхности в межзеренную границу приводит к формированию сжимающих напряжений, в результате чего примерно через 1 нс после начала процесса моделирования мы видим уменьшение суммарных растягивающих напряжений при осаждении атомов с энергией 15 эВ (рис. 2). При осаждении Сг с энергией 3 эВ этого не происходит, потому что в пленке продолжают нарастать растягивающие напряжения.

Изменение напряжений при разных скоростях осаждения атомов Сг с энергией 15 эВ представлено на рис. 4. Скорость осаждения варьировали путем изменения периода осаждения: 0.125, 0.5 и 2 пс. Таким образом, одно и то же количество атомов было осаждено за 1, 4 и 16 миллионов шагов моделирования соответственно. Как можно заметить, процесс формирования сжимающих напряжений немного сильнее выражен в пленках, осаждавшихся с большим интервалом между моментами появления новых атомов. Вероятно, это обусловлено тем, что чем больше был период осаждения, тем больше времени было у адатомов на перераспределение. В результате больше адатомов могло проникнуть в межзеренную границу, прежде чем завершится заполнение атомного слоя и их накроет другими атомами. Следует отметить, что на шероховатость поверхности скорость осаждения видимого эффекта не оказала.

На рис. 5 продемонстрировано влияние остановки осаждения на изменение напряжений в пленке. В ходе осаждения атомов Сг с энергией 15 эВ и периодом осаждения 0.5 пс был сделан перерыв в течение 1 млн шагов (1 нс). Прерывание осаждения привело к частичной релаксации сжимающих напряжений, формирующихся на третьем этапе роста пленки, в результате чего было обнаружено увеличение суммарных растягивающих напряжений. Но после возобновления осаждения напряжения возвращаются к прежнему уровню, как при непрерывном осаждении. На рис. 6 представлено изменение напряжений в

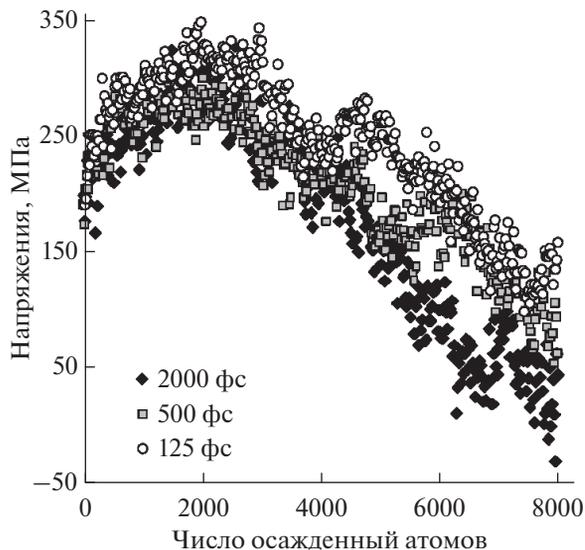


Рис. 4. Изменение напряжений в пленке Сг в ходе осаждения атомов с энергией 15 эВ и периодами осаждения 0.125, 0.5, 2 пс.

первые 10 пс после остановки (а) и первые 10 пс после возобновления (б) осаждения. Можно видеть, что скачкообразное изменение напряжений занимает хоть и малое, но детектируемое время.

Векторы перемещений атомов за время остановки осаждения показаны на рис. 7. Было обнаружено, что практически все смещения произошли в межзеренной границе, а не внутри зерен. Отметим, что большинство смещений были в латеральном направлении, а случаи выхода атомов из межзеренной границы на поверхность, подобные показанному на вставке, единичны. В работе [39] при моделировании осаждения также увидели, что остановка осаждения не приводит к выходу атомов на поверхность, но заметили, что во время остановки происходит сужение межзеренной границы в приповерхностной области. В настоящем исследовании при остановке осаждения Сг заметного изменения толщины межзеренной границы обнаружено не было. Это может быть обусловлено различием материалов или, что более вероятно, различием геометрии исходных моделей. Тем не менее, результаты говорят о том, что частичная релаксация сжимающих напряжений, скорее всего, обусловлена перестройкой атомов внутри межзеренной границы, это согласуется с литературными данными [39]. Перестройка атомов происходит в каждом завершённом атомном слое, но с избытком компенсируется формированием новых сжимающих напряжений в слое над ним. Этот процесс последовательно осуществляется по всей толщине пленки в ходе ее роста, но, по видимому, с некоторой задержкой, так как адатомы по пути с поверхности в межзеренную границу теряют часть энергии и их подвижность снижает-

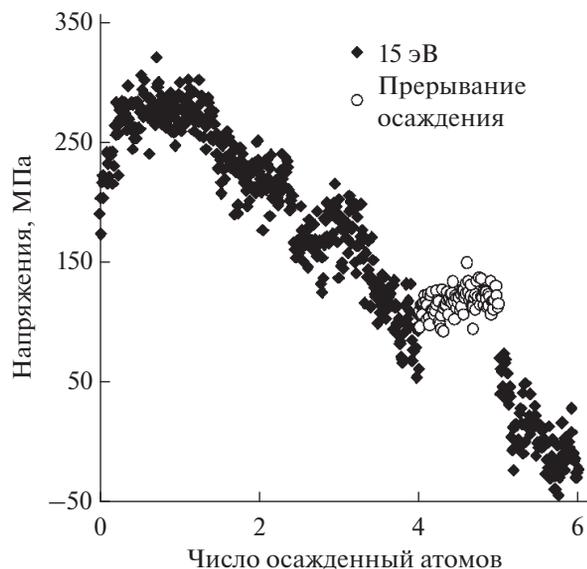


Рис. 5. Влияние прерывания осаждения на напряжения в пленке Sr при энергии осаждаемых атомов 15 эВ и периоде осаждения 0.5 пс.

ся. По той же причине практически не происходит выхода атомов обратно на поверхность. При возобновлении осаждения после перерыва адатомы снова начинают проникать в межзеренную границу, но так как за время остановки напряжения изменились на величину $\Delta\sigma$, разность химических потенциалов между поверхностью и межзеренной границей стала больше на величину $\Delta\sigma\Omega$, чем была до остановки. В результате проникновение адатомов в межзеренную границу происходит значительно быстрее вплоть до того момента, пока эта добавка к разнице химических потенциалов не станет равна нулю, и пока процесс не вернется к режиму, который был до остановки осаждения. Потому после возобновления осаждения на графике изменения напряжений видно быстрый возврат к состоянию, которое было до перерыва.

Как было упомянуто ранее, наиболее обобщенная модель формирования напряжений в поликристаллических пленках представлена в работе [24]. Напряжения в i -ом атомном слое пленки можно описать следующим выражением:

$$\sigma_i = \sigma_C + (\sigma_T - \sigma_C)\exp(-\Delta t_i/\tau), \quad (2)$$

где σ_T – растягивающие напряжения, возникающие при формировании нового участка межзеренной границы в i -ом слое; σ_C – максимальные сжимающие напряжения, которые могут в нем возникнуть в результате внедрения адатомов в межзеренную границу; Δt_i – время формирования i -го слоя; τ – кинетический параметр, зависящий от размера зерен L , параметра решетки a и эффективного коэффициента диффузии D :

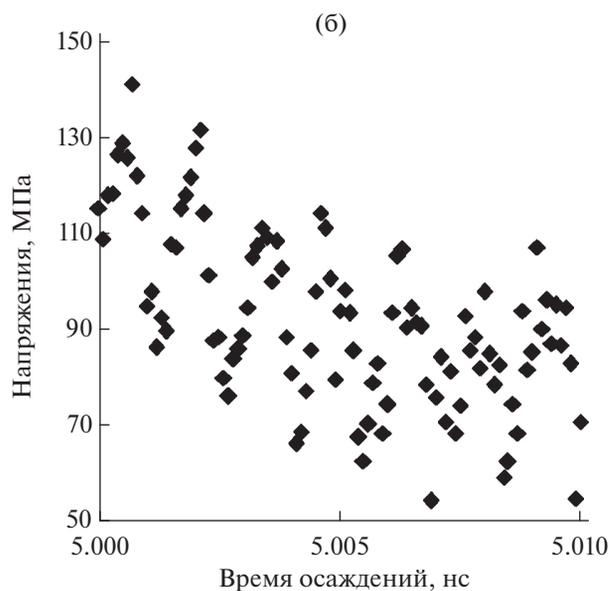
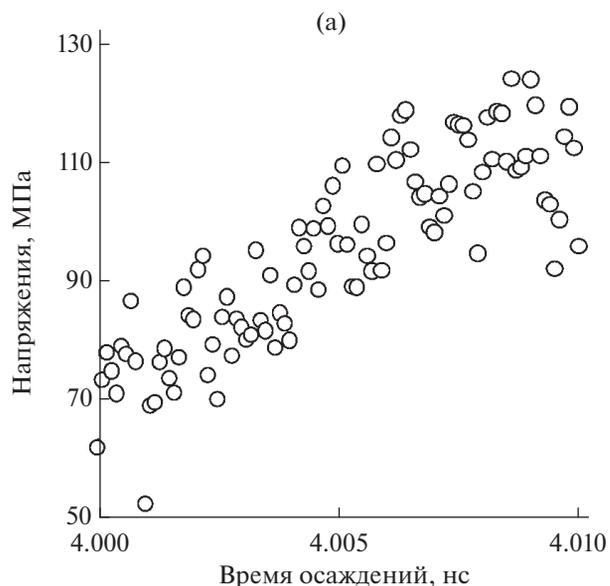


Рис. 6. Изменение напряжений в пленке Sr при осаждении атомов с энергией 15 эВ с прерыванием: в первые 10 пс после остановки (а) и первые 10 пс после возобновления (б) осаждения. Период осаждения 0.5 пс.

$$\tau = La/(\beta D). \quad (3)$$

Константу β определяют следующим образом:

$$\beta = 4C_s M_f \Omega / (kT), \quad (4)$$

где Ω – объем, приходящийся на один атом, M_f – двухосный модуль, C_s – отношение числа подвижных атомов к числу мест на террасе, прилегающей к межзеренной границе, k – постоянная Больцмана, T – температура.

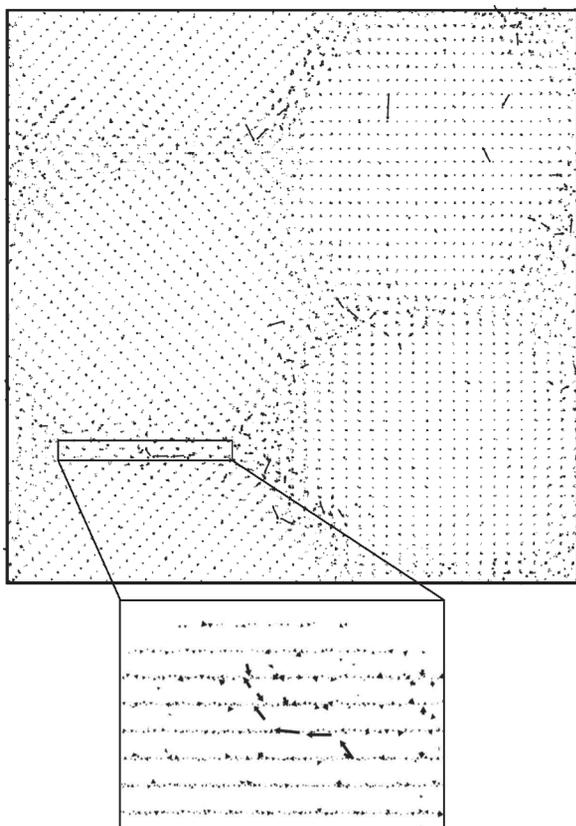


Рис. 7. Перемещение атомов за время остановки осаждения. Вставка показывает фронтальный вид выделенного участка. Стрелками указаны направления движения отдельных атомов Cr.

В итоге средние напряжения в пленке толщиной h , имеющей N заполненных атомных слоев, равны:

$$\langle \sigma \rangle = a \sum_i [\sigma_c + (\sigma_T - \sigma_c) \exp(-\Delta t_i / \tau)] / h. \quad (5)$$

На рис. 8 представлен график изменения напряжений в ходе роста пленок Cr, полученный в результате теоретических расчетов с помощью уравнения (5). Времена заполнения слоев Δt_i были взяты из результатов моделирования (табл. 1). Величины σ_c , σ_T и τ выступали в качестве уточняемых параметров, их подбирали методом наименьших квадратов по результатам, представленным на рис. 2. Величины $\sigma_c = -700$ МПа и $\sigma_T = 700$ МПа были общими для всех кривых. Наилучшему совпадению теоретических расчетов и результатов моделирования соответствовал параметр τ равный 15, 1.2 и 0.8 нс для 3 эВ, 10 эВ и 15 эВ соответственно. Из выражения (3) было ожидаемо обнаружить, что большим энергиям соответствуют меньшие значения τ , а следовательно, большая подвижность атомов. Графики, полученные в результате МД моделирования (рис. 2), качественно схожи с графиками, построенными на основе теоретических расчетов (рис. 8). Подобные зави-

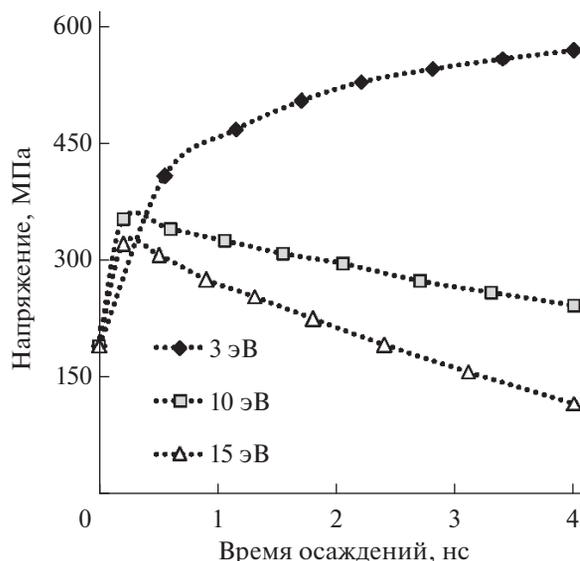


Рис. 8. Теоретические кривые изменения механических напряжений в ходе роста пленок Cr, рассчитанные на основе модели, представленной в работе [24].

симости изменения напряжений в ходе роста пленки от подвижности осаждаемых атомов весьма характерны для экспериментальных работ, посвященных осаждению металлических пленок [48, 49].

Представленный способ моделирования позволяет сформировать поликристаллические пленки с достаточно естественной межзеренной границей. Поведение шероховатости поверхности и остаточных напряжений в ходе осаждения качественно хорошо согласуется с теоретическими и экспериментальными данными. Одновременно с этим способ не требует моделирования кремниевой подложки. За счет этого, а также того, что значительная часть атомов пленки формируется еще до осаждения в виде исходных островков, время проведения расчетов существенно сокращается. Однако у приведенного нами метода формирования исходной пленки есть особенность. От того, сколько атомов будет сгенерировано на этапе заполнения первых слоев пространства между зернами до начала осаждения (рис. 16), существенно зависит величина исходных напряжений (рис. 9). Дело в том, что, несмотря на наличие этапа минимизации потенциальной энергии системы, атомы все равно остаются в напряженном состоянии. В приведенных выше расчетах число атомов в исходных слоях межзеренной границы было 1196. Оно равно числу атомов Cr в соответствующем объеме в ненапряженном монокристалле. Однако так как заполнение осуществлено случайным образом, мы получили небольшие растягивающие напряжения. Если число участвующих в осаждении атомов увеличивать, то

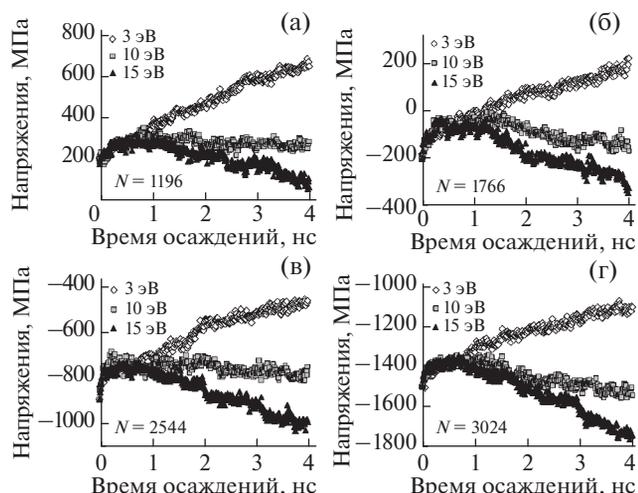


Рис. 9. Графики изменения напряжений в пленках Si в ходе осаждения атомов с энергиями 3, 10, 15 эВ в зависимости от числа атомов N , помещенных до осаждения в исходный тонкий слой межзеренной границы.

исходные напряжения будут все более сжимающими. Однако можно заметить, что различие значений исходных напряжений практически никак не влияет на дальнейший ход кривых. То есть динамика изменения напряжений в первую очередь зависит от условий осаждения, а влияние нижних слоев на последующие — минимально.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты МД моделирования осаждения поликристаллической пленки Si. Способ моделирования позволяет сформировать поликристаллические пленки с достаточно естественной межзеренной границей. Изменение шероховатости поверхности и остаточных напряжений в ходе осаждения в зависимости от энергии осаждаемых атомов и скорости осаждения качественно достаточно хорошо согласуется с теоретическими и экспериментальными данными. Пленки, полученные осаждением атомов с большими энергиями, имели меньшую шероховатость поверхности и большие сжимающие напряжения. Снижение скорости осаждения также привело к увеличению сжимающих напряжений, но шероховатость поверхности практически не изменилась. Наблюдение за распределением осаждаемых атомов показало, что возникновение сжимающих напряжений обусловлено проникновением атомов с поверхности в межзеренную границу, что согласуется с представлениями о формировании напряжений, предложенными в работах [16, 21, 24, 25]. Рост энергии осаждаемых атомов и снижение скорости осаждения увеличивают способность осаждаемых атомов спускаться по атомным ступеням и достигать межзеренной

границы. Однако при исследовании перемещений атомов во время остановки осаждения выход атомов из межзеренной границы обратно на поверхность не был обнаружен, а релаксация сжимающих напряжений происходила за счет внутренней перестройки межзеренной границы. Быстрый возврат напряженного состояния после возобновления осаждения, вероятно, обусловлен временным усилением потока адатомов с поверхности в межзеренную границу, вызванный тем, что разность химических потенциалов между ними за время остановки выросла из-за частичной релаксации сжимающих напряжений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме FFNN-2022-0017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Varadan V.K., Vinoy K.J., Jose K.A.* RF MEMS and Their Applications, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2002.
<https://www.doi.org/10.1002/0470856602>
2. *Laconte J., Flandre D., Raskin J.P.* Micromachined Thin-Film Sensors for SOI-CMOS Co-Integration, Springer Science & Business Media, 2006.
<https://www.doi.org/10.1007/0-387-28843-0>
3. *Himpel F.J., Ortega J.E., Mankey G.J., Willis R.F.* // *Adv. Phys.* 1998. V. 47. P. 511.
<https://www.doi.org/10.1080/000187398243519>
4. *Cho J.-H., Keung M.D., Verellen N., Lagae L., Moshchalkov V.V., Van Dorpe P., Gracia D.H.* // *Small.* 2011. V. 7. P. 1943.
<https://www.doi.org/10.1002/sml.201100568>
5. *Xia Z.C., Hutchinson J.W.* // *J. Mech. Phys. Solids.* 2000. V. 48. P. 1107.
[https://www.doi.org/10.1016/S0022-5096\(99\)00081-2](https://www.doi.org/10.1016/S0022-5096(99)00081-2)
6. *Mizushima I., Tang P.T., Hansen H.N., Somers M.A.J.* // *Electrochim. Acta.* 2006. V. 51. № 27. P. 6128.
<https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.053>
7. *Moon M.W., Chung J.W., Lee K.R., Oh K.H., Wang R., Evans A.G.* // *Acta Mater.* 2002. V. 50. P. 1219.
[https://www.doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00423-2](https://www.doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00423-2)
8. *Dutta S., Imran M., Pal R., Jain K.K., Chatterjee R.* // *Microsyst. Technol.* 2011. V. 17. P. 1739.
<https://www.doi.org/10.1007/s00542-011-1360-5>
9. *Karnaushenko D., Kang T., Bandari V.K., Zhu F., Schmidt O.G.* // *Adv. Mater.* 2020. V. 32. P. 1902994.
<https://www.doi.org/10.1002/adma.201902994>
10. *Karnaushenko D.D., Karnaushenko D., Makarov D., Schmidt O.G.* // *NPG Asia Mater.* 2015. V. 7. P. e188.
<https://www.doi.org/10.1038/am.2015.53>
11. *Singh D., Kutbee A.T., Ghoneim M.T., Hussain A.M., Hussain M.M.* // *Adv. Mater. Technol.* 2018. V. 3. P. 1700192.
<https://www.doi.org/10.1002/admt.201700192>

12. *Weon D.-H., Jeon J.-H., Mohammadi S.* // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2007. V. 25. P. 264.
<https://www.doi.org/10.1116/1.2433984>
13. *Abermann R., Kramer R., Mäuser J.* // *Thin Solid Films.* 1978. V. 52. P. 215.
[https://www.doi.org/10.1016/0040-6090\(78\)90140-2](https://www.doi.org/10.1016/0040-6090(78)90140-2)
14. *Friesen C., Thompson C.V.* // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 89. P. 126103.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.126103>
15. *Hoffman R.W.* // *Thin Solid Films.* 1976. V. 34. P. 185.
[https://www.doi.org/10.1016/0040-6090\(76\)90453-3](https://www.doi.org/10.1016/0040-6090(76)90453-3)
16. *Nix W.D., Clemens B.M.* // *J. Materials Res.* 1999. V. 14. P. 3467.
<https://www.doi.org/10.1557/JMR.1999.0468>
17. *Freund L.B., Chason E.* // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 89. P. 4866.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1359437>
18. *Abadias G. et al.* // *J. Vacuum Sc. Technol. A.* 2018. V. 36. P. 020801.
<https://www.doi.org/10.1116/1.5011790>
19. *Шугуров А.Р., Панин А.В.* // *ЖТФ.* 2020. Т. 90. № 12. С. 1971.
<https://www.doi.org/10.21883/JTF.2020.12.50417.38-20>
20. *Jamnik A. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 127. P. 045302.
<https://www.doi.org/10.1063/1.5130148>
21. *Jagtap P., Chason E.* // *Acta Materialia.* 2020. V. 193. P. 202.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2020.04.013>
22. *Shull A.L., Spaepen F.* // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 80. P. 6243.
<https://www.doi.org/10.1063/1.363701>
23. *Koch R., Hu D., Das A.K.* // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 94. P. 146101.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.146101>
24. *Chason E.* // *Thin Solid Films.* 2012. V. 526. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.001>
25. *Chason E., Guduru P.R.* // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 119. P. 191101.
<https://www.doi.org/10.1063/1.4949263>
26. *Zhang J., Liu C., Shu Y., Fan J.* // *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 261. P. 690.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.08.082>
27. *Hwang S.F., Li Y.H., Hong Z.H.* // *Comput. Mater. Sci.* 2012. V. 56. P. 85.
<https://www.doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.01.010>
28. *Luedtke W.D., Landman U.* // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 44. P. 5970.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.44.5970>
29. *Levanov N., Stepanyuk V.S., Hergert W., Trushin O.S., Kokko K.* // *Surf. Sci.* 1998. V. 400. P. 54.
[https://www.doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00841-8](https://www.doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00841-8)
30. *Lee S.G., Chung Y.C.* // *Appl. Surf. Sci.* 2007. V. 253. P. 8896.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.05.002>
31. *Cao Y.Z., Zhang J.J., Sun T., Yan Y.D., Yu F.L.* // *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 256. P. 5993.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.107>
32. *Zientarski T., Chocyk D.* // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 306. P. 56.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.052>
33. *Li Q., Peng X., Peng T., Tang Q., Zhang X., Huang C.* // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 357. P. 1823.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.051>
34. *Hao H., Lau D.* // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 422. P. 1139.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.011>
35. *Chu C.J., Chen T.C.* // *Surf. Coatings Technol.* 2006. V. 201. P. 1796.
<https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.03.014>
36. *Pao C.W., Foiles S.M., Webb E.B., Srolovitz D.J., Floro J.A.* // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 99. P. 036102.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.036102>
37. *Pao C.W., Foiles S.M., Webb E.B., Srolovitz D.J., Floro J.A.* // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79. P. 224113.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.224113>
38. *Bin X. Jing, Liu Z.L., Yao K.L.* // *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 258. P. 2771.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.130>
39. *Zhou X., Yu X., Jacobson D., Thompson G.B.* // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 469. P. 537.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.253>
40. *Wang J., Griffis D.P., Garcia R., Russell P.E.* // *Semicond. Sci. Technol.* 2003. V. 18. P. 199.
<https://www.doi.org/10.1088/0268-1242/18/4/302>
41. *Бабушкин А.С., Уваров И.В., Амиров И.И.* // *ЖТФ.* 2018. Т. 88. № 12. С. 1845.
<https://www.doi.org/10.21883/JTF.2018.12.46786.37-18>
42. *Plimpton S.* // *J. Comput. Phys.* 1995. V. 117. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>
43. *Alexander S.* // *Modelling Simulation Mater. Sci. Engineer.* 2010. V. 18. P. 015012.
<https://www.doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>
44. *Choi W.M., Kim Y., Seol D., Lee B.J.* // *Comput. Mater. Sci.* 2017. V. 130. P. 121.
<https://www.doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.01.002>
45. Труды ФТИАН. Т. 28: Квантовые компьютеры, микро- и нанoeлектроника: физика, технология, диагностика и моделирование / Ред. Махвиладзе Т.М. М.: Наука. 2019. С. 112.
46. *Thompson A.P., Plimpton S.J., Mattson W.* // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 131. P. 154107.
<https://www.doi.org/10.1063/1.3245303>
47. *Rost M.J., Jacobse L., Koper M.T.M.* // *Nature Commun.* 2019. V. 10. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1038/s41467-019-13188-0>
48. *Floro J.A., Hearne S.J., Hunter J.A., Kotula P., Chason E., Seel S.C., Thompson C.V.* // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 89. P. 4886.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1352563>
49. *Thurner G., Abermann R.* // *Thin Solid Films.* 1990. V. 192. P. 277.
[https://www.doi.org/10.1016/0040-6090\(90\)90072-L](https://www.doi.org/10.1016/0040-6090(90)90072-L)

A Molecular Dynamics Study on Mechanical Stress Formation during Polycrystalline Cr Film Growth

A. S. Babushkin¹, *, A. N. Kupriyanov¹

¹*Valiev Institute of Physics and Technology of Russian Academy of Sciences, Yaroslavl Branch, Yaroslavl, 150007 Russia*

**e-mail: artem.yf-ftian@mail.ru*

The results of molecular dynamics simulation of the polycrystalline Cr film deposition are presented. Atoms were deposited on top of hemispherical single-crystal Cr islands, preformed and rotated relative to each other, thus simulating the stage of film growth when grain coalescence begins to occur. The dependence of the surface roughness and mechanical stress on the energy of the deposited atoms and the deposition rate has been studied. The higher the energy of the atoms and the lower the deposition rate, the more atoms were able to descend the atomic steps, embed to them and insert into the grain boundary. As a result, films deposited with higher energies had a smoother surface and higher compressive stress. A decrease in the deposition rate also led to an increase in compressive stress, but the surface roughness remained almost unchanged. The study of the reversible change in stress upon stopping and resuming deposition showed that it is associated with the rearrangement of atoms inside the grain boundary, and there is almost no escape of atoms to the surface.

Keywords: residual mechanical stress, polycrystalline film growth, chromium, molecular dynamics.

УДК 539.5

ФОРМИРОВАНИЕ И РОСТ ЗЕРНОГРАНИЧНЫХ (α Ti)-СЛОЕВ И ИХ ТВЕРДОСТЬ В СПЛАВАХ Ti–Cr

© 2022 г. А. С. Горнакова^а, *, Н. С. Афоникова^а, Е. Ю. Постнова^а,
А. Н. Некрасов^б, Б. Б. Страумал^а, **

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук,
Черноголовка, 142432 Россия

^бИнститут экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН,
Черноголовка, 142432 Россия

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

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

Поступила в редакцию 12.04.2022 г.

После доработки 11.05.2022 г.

Принята к публикации 11.05.2022 г.

Структура сплавов Ti–2 мас. % Cr, Ti–4 мас. % Cr и Ti–5.5 мас. % Cr, отожженных в условиях, соответствующих двухфазной области ($\alpha + \beta$) фазовой диаграммы Ti–Cr, исследована с помощью растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и микроиндентирования. Целью работы было исследование образования и роста слоев фазы (α Ti) на границах зерен (β Ti)/(β Ti). По результатам рентгеноструктурного анализа все образцы содержали после отжига фазы (α Ti) и (β Ti). Для каждого сплава были определены температуры, при которых на границах зерен формируются непрерывные слои фазы (α Ti). Были измерены толщина и твердость этих слоев. Установлено, что чем выше содержание хрома, тем более твердыми являются как (α Ti), так и (β Ti). Твердость фазы (α Ti) в сплаве Ti–5.5 мас. % Cr не зависит от температуры отжига, но твердость фазы (β Ti) увеличивается с понижением температуры отжига.

Ключевые слова: титан, хром, границы зерен, зернограничное смачивание, твердость.

DOI: 10.31857/S1028096022110103

ВВЕДЕНИЕ

Титановые сплавы имеют широкий спектр применения в различных областях промышленности [1–3]. Особое место среди них занимают двухфазные титановые сплавы [4, 5]. Варьирование их состава, а также термическая и механическая обработка позволяют управлять их свойствами, добиваясь заданных характеристик. Титановые сплавы с добавлением хрома до 10 мас. % относятся к β -титановым сплавам, которые привлекательны для биомедицинских приложений, поскольку для них характерен низкий модуль Юнга, близкий к значениям модуля Юнга натуральной кости [6–10].

Наличие в системе Ti–Cr двух фаз позволяет наблюдать такое явление, как зернограничное смачивание. Данное явление представляет собой процесс, когда при термической обработке граница зерен (оба зерна относятся к одной и той же фазе) заменяется слоем другой фазы, отличной от зерна. В результате вместо одной границы зерен, образуется две межфазные границы. Таким

образом, явление зернограничного смачивания приводит к изменению физико-механических свойств материала. Впервые фазовые переходы между полным и неполным смачиванием в жидкостях были описаны в работе [11]. Было предсказано, что в любой двухфазной смеси жидкостей вблизи их критической точки краевые углы с любой третьей фазой должны стать равными нулю. Позднее [12, 13] был рассмотрен случай, когда капля жидкости растекается по поверхности. В зависимости от значения контактного угла могут возникнуть две ситуации. Если контактный угол равен нулю, то смачивание полное и капля растекается по поверхности. С другой стороны, если контактный угол находится в интервале от 0° до 180° , то капля не растекается (это – случай частичного или неполного смачивания). Переход смачивания – это поверхностный фазовый переход от частичного к полному смачиванию. Связь между явлением смачивания границ зерен в металлах и углом их разориентации подробно описана, например, для системы Fe–30 мас. % Mn–10 мас. % Cu [14]. Чем меньше угол разориента-

ции границ зерен, тем больше границ остается несмоченными или сухими. Подробные обзоры по смачиванию границ зерен жидкой и твердой фазами в многокомпонентных сплавах представлены в работах [15–17]. Фазовое превращение смачивания границ зерен может быть, как первого, так и второго рода. Наличие таких фазовых превращений впервые наблюдали в системе Zn–Al [18], а затем – в системах Zn–Sn, Zn–In [19] и Zr–Nb [20]. Вторая (смачивающая) фаза может быть, как в жидком, так и в твердом состоянии. К настоящему времени опубликовано несколько работ по явлению смачивания границ зерен второй твердой фазой в бинарных титановых сплавах, в которых детально изучена микроструктура сплавов с различным содержанием второго компонента (медь, кобальт, железо), предварительно отожженных в условиях, соответствующих двухфазной области ($\alpha + \beta$) фазовых диаграмм [21–24]. Показано, что вид второго компонента и его количество существенно влияют на явления смачивания границ зерен. Поэтому вопрос смачивания на границах зерен, а также механических свойств (например, твердости) фаз (α Ti) и (β Ti) в титановых сплавах по-прежнему остается актуальным. Целью настоящей работы было изучение смачивания границ зерен в отожженных сплавах Ti–Cr с закалкой из двухфазной области ($\alpha + \beta$) фазовой диаграммы Ti–Cr, и измерение твердости фазы (β Ti), а также зернограничных прослоек (α Ti).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе исследованы двухкомпонентные титановые сплавы, содержащие 2, 4 и 5.5 мас. % хрома (“по шихте”). Сплавы были изготовлены из титана марки ТИ-1 чистотой 99.98% и хрома чистотой 99.99% методом левитационной индукционной плавки в атмосфере чистого аргона. Компонентный состав всех образцов после выплавки был проверен с помощью рентгеновского микроанализа и составил (точные данные о составе по результатам РЭМ указаны в скобках): Ti–2 мас. % Cr (Ti–2.09 ± 0.06 мас. % Cr), Ti–4 мас. % Cr (Ti–3.81 ± 0.08 мас. % Cr) и Ti–5.5 мас. % Cr (Ti–5.58 ± 0.15 мас. % Cr).

Из полученных цилиндрических слитков диаметром 10.0 мм вырезали шайбы толщиной 2.0 мм. Затем каждый образец запаивали в кварцевую ампулу и отжигали в вакууме при остаточном давлении 4×10^{-4} Па. Отжиг проводили в условиях, соответствующих двухфазной области ($\alpha + \beta$) диаграммы состояния титан-хром: при температурах 665°C (1032 ч), 690°C (840 ч), 730°C (768 ч), 770°C (1200 ч) и 810°C (720 ч).

После закалки в воде (вместе с ампулой) образцы последовательно шлифовали на шлифовальной бумаге из карбида кремния зернистостью от 220 до 2000 grit (размер зерна 68 и 10 мкм

соответственно), после чего полировали с помощью алмазных паст зернистостью 6, 3 и 1 мкм. Структуру поликристаллических образцов исследовали с помощью оптического микроскопа Neophot-32 со встроенной камерой Canon Digital Rebel XT 10 Мпикс. Для компонентного анализа и получения изображений использовали растровые электронные микроскопы Tescan Vega TS5130 MM Oxford Instruments и Supra 50VP с системой микроанализа INCA Energy+, оснащенные энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments. Для фазового анализа образцов использовали рентгенограммы, полученные на рентгеновском дифрактометре Siemens D-500 с использованием излучения $\text{CuK}\alpha_1$. Измерения микротвердости проводили на приборе ПМТ-3 с индентором Виккерса. Микротвердость измеряли в объеме зерен (β Ti) и в зернограничных слоях (α Ti). Измерения микротвердости проводились при нагрузке $P = 20$ г для образца, отожженного при 690°C, и при нагрузке $P = 50$ г для всех остальных образцов. Выбор значения нагрузки зависел от толщины зернограничного слоя, поэтому при более низкой температуре отжига 690°C, когда слой более тонкий, нагрузка на индентор меньше, а также чтобы исключить влияние межфазных границ (β Ti)/(α Ti). Значения микротвердости усредняли по десяти независимым экспериментам для каждой фазы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и фазовый состав исходных сплавов

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения литых сплавов Ti–2 мас. % Cr (а), Ti–4 мас. % Cr (б) и Ti–5.5 мас. % Cr (с), сделанные в режиме обратно-рассеянных электронов. Вследствие того, что фазовый контраст в литых сплавах слабый, что легко объяснимо равномерным распределением хрома в титане после литья, в качестве примера мы отметили пунктирными линиями границы зерен в сплаве Ti–2 мас. % Cr (рис. 1а). Видно, что сплав является поликристаллом с крупными зернами, на границах зерен нет выделений второй фазы (α Ti). Исследуемые сплавы содержат две фазы (рис. 2), доля (β Ti)-фазы увеличивается с увеличением концентрации хрома в сплаве (табл. 1), а параметры решетки фаз (α Ti) и (β Ti) меняются незначительно.

Структура и фазовый состав отожженных сплавов

Серия РЭМ-изображений на рис. 3 демонстрирует зависимость структуры трех исследованных сплавов от температуры отжига. Образцы состоят из зерен (β Ti)-фазы и колоний (α Ti)-фазы внутри этих зерен. При повышении температуры эти колонии разрушаются и образуют прослойки

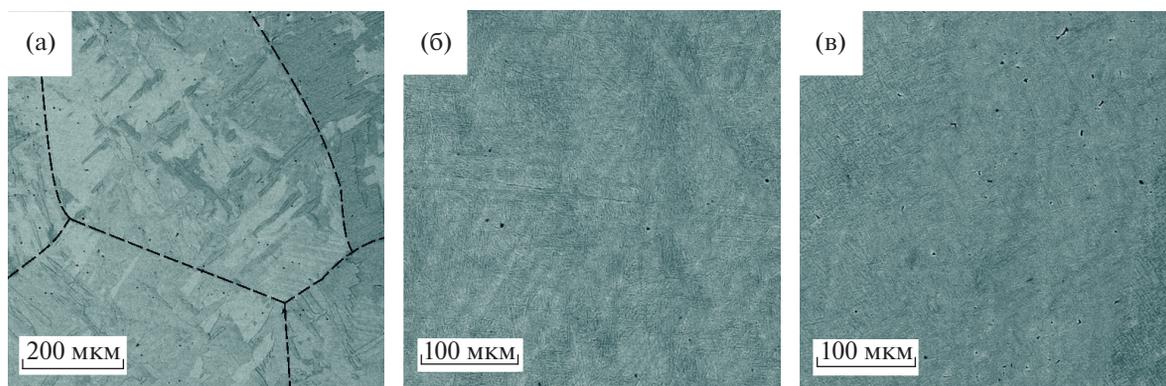


Рис. 1. РЭМ-изображения литых сплавов Ti–2 мас. % Cr (а), Ti–4 мас. % Cr (б) и Ti–5.5 мас. % Cr (в).

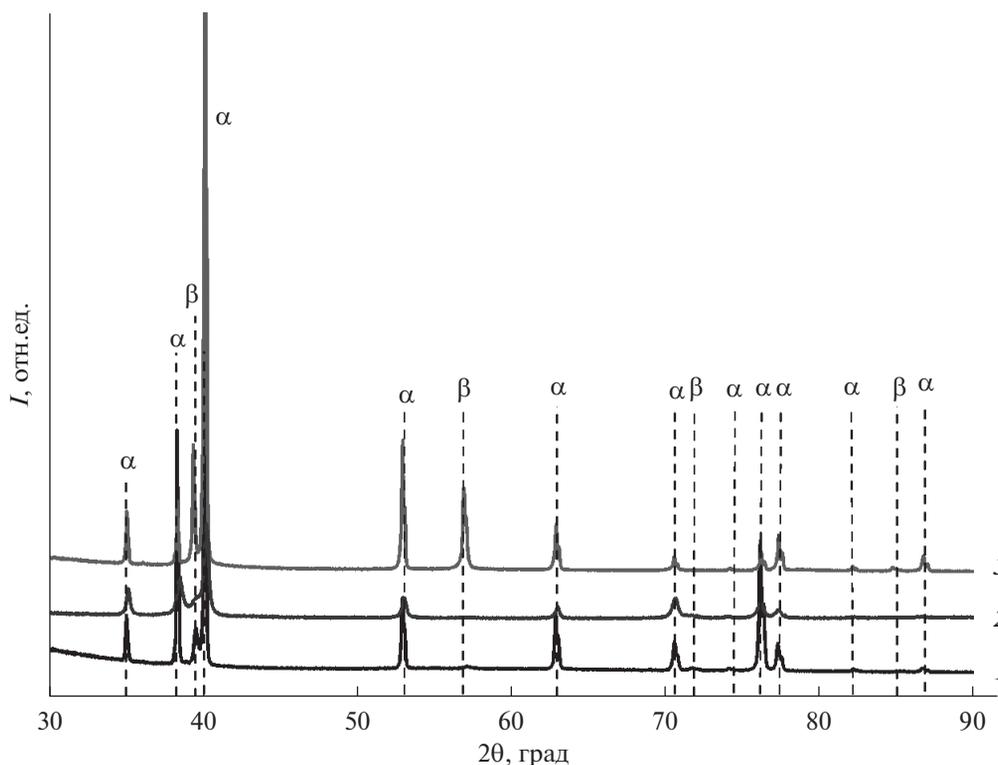


Рис. 2. Рентгенограммы литых сплавов Ti–2 мас. % Cr (1), Ti–4 мас. % Cr (2) и Ti–5.5 мас. % Cr (3).

(α Ti) фазы на границах зерен (β Ti)/(β Ti). Видно, что первые границы зерен (β Ti)/(β Ti) полностью покрыты (α Ti)-фазой, появляются в трех изученных сплавах при разных температурах отжига.

В табл. 2 представлены результаты рентгеноструктурного анализа для трех отожженных сплавов при трех различных температурах. Заметные изменения можно наблюдать только в параметре

Таблица 1. Параметры решетки α - и β -фазы, а также доля β -фазы в литых сплавах

Концентрация хрома, мас. %	Параметры решетки α -фазы, нм	Параметры решетки β -фазы, нм	Доля β -фазы, %
2	$a = 0.2951; c = 0.4684$	$a = 0.3223$	8
4	$a = 0.2953; c = 0.4689$	$a = 0.3229$	13
5.5	$a = 0.2950; c = 0.4680$	$a = 0.3214$	34

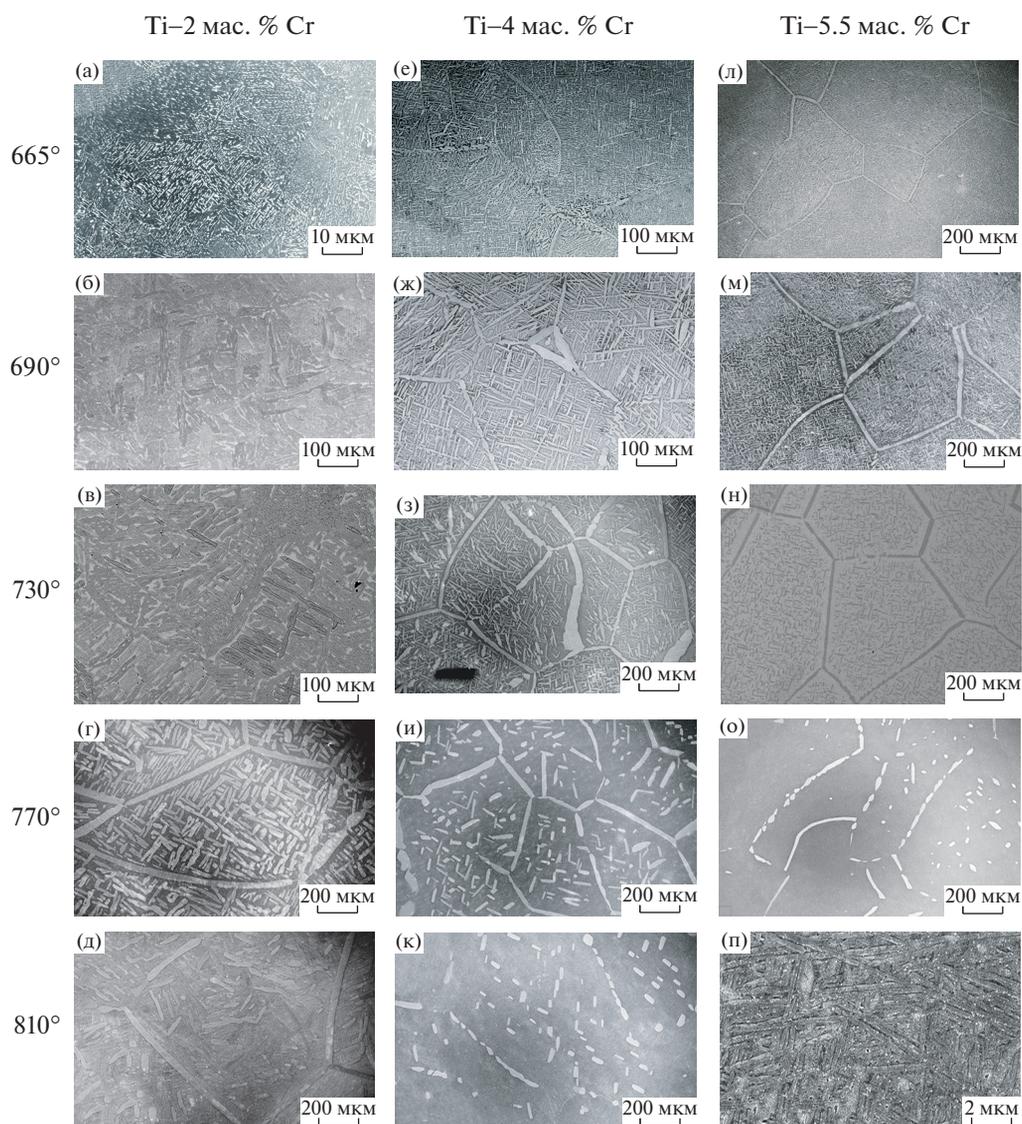


Рис. 3. РЭМ-изображения отожженных сплавов Ti–2 мас. % Cr (а–д), Ti–4 мас. % Cr (е–к) и Ti–5.5 мас. % Cr (л–п).

решетки α кубической (β Ti)-фазы, в которой значения a изменяются от минимального значения 0.3220 нм до максимального 0.3231 нм. Доля (β Ti)-фазы в образцах увеличивается с увеличением содержания хрома, в соответствии с фазовой диаграммой. Образец сплава Ti–5.5 мас. % Cr, отожженный при 810°C, сильно текстурирован, имеет игольчатую форму, а линии (α Ti)-фазы на рентгенограмме сильно размыты при больших углах отражения. Все это свидетельствует о том, что (α Ti)-фаза является (α' Ti)-мартенситом. Таким образом, условия отжига этого образца соответствовали не двухфазной области ($\alpha + \beta$) фазовой диаграммы, а однофазной (β). При закалке в образце сплава Ti–5.5 мас. % Cr образовался мартенсит, и зернограничного смачивания в нем не

происходило. В дальнейшей работе этот образец не рассматривали.

Для проверки компонентного состава в зерне и зернограничном слое (α Ti)-фазы был проведен химический анализ поперек границы (β Ti)/(β Ti) в образце сплава Ti–5.5 мас. % Cr, отожженного при 730°C. (рис. 4а). Результат (рис. 4б) показал, что зернограничный слой (α Ti)-фазы содержит около 0.3 мас. % хрома. На рис. 4в представлены температурные зависимости средней толщины зернограничного слоя 2Δ в трех исследованных сплавах. Для сплава Ti–4 мас. % Cr средняя толщина зернограничной прослойки (α Ti)-фазы увеличивается с увеличением температуры отжига примерно втрое. В сплавах Ti–2 мас. % Cr и Ti–5.5 мас. % Cr значения 2Δ уменьшаются по мере приближения к линии транзуса (т.е. границы β и

Таблица 2. Параметры решеток (α Ti) и (β Ti) фаз и их объемная доля в отожженных сплавах

Концентрация хрома, мас. %	T , °C	Параметры решетки α -фазы, нм	Параметр решетки β -фазы, нм	Объемная доля β -фазы, %
2	665	$a = 0.2949; c = 0.4690$	$a = 0.3229$	8
	730	$a = 0.2950; c = 0.4686$	$a = 0.3226$	1
	810	$a = 0.2949; c = 0.4685$	$a = 0.3225$	3
4	665	$a = 0.2950; c = 0.4688$	$a = 0.3230$	14
	730	$a = 0.2950; c = 0.4686$	$a = 0.3222$	8
	810	$a = 0.2950; c = 0.4686$	$a = 0.3225$	16
5.5	665	$a = 0.2949; c = 0.4689$	$a = 0.3231$	24
	730	$a = 0.2951; c = 0.4689$	$a = 0.3220$	18
	810	$a = 0.2950; c = 0.4686$	$a = 0.3226$	3

$\alpha + \beta$ областей на фазовой диаграмме). На рис. 4г видно небольшое увеличение среднего размера зерна с ростом температуры отжига во всех образцах.

Микротвердость отожженных сплавов

В работе была измерена микротвердость зернограничных прослоек (α Ti)-фазы (они выглядят темно-серыми на рис. 4а) и зерен (β Ti) (рис. 4а светло-серые области). На рис. 5 показаны результаты этих измерений.

Значения микротвердости фаз (α Ti) и (β Ti) для трех исследованных сплавов, отожженных при одной и той же температуре 770°C (1200 ч), показали, что увеличение содержания хрома в (α Ti) и (β Ti) твердых растворах приводит к увеличению микротвердости (α Ti) и (β Ti) фаз (рис. 5а). Согласно фазовой диаграмме Ti–Cr, при одной и той же температуре отжига изменяется доля фаз в сплавах, а состав фаз должен оставаться неизменным. Хотя условия отжига и закалки сплавов были одинаковы, закалка, скорее всего, оказывает основное влияние на компонентный состав фаз, т.е. долю хрома в каждой фазе в каждом сплаве, структуру и морфологию, а значит, и на микротвердость фаз.

Если рассматривать сплав Ti–5.5 мас. % Cr (рис. 5б), отожженный при разных температурах, то мы видим, что значения микротвердости (α Ti)-фазы изменяются от 270 до 300 HV, а для (β Ti)-фазы они находятся в пределах от 270 до 400 HV. Микротвердость обеих фаз увеличивается с повышением температуры отжига. Предел растворимости хрома в (α Ti) изменяется с ростом температуры очень незначительно, поэтому мало изменяется и микротвердость. При этом состав (β Ti)-фазы существенно меняется. При температуре отжига 690°C (черные квадраты на рис. 5б) содержание хрома в твердом растворе (β Ti,Cr) составляет ~9 мас. %, при 730°C оно равно ~7 мас. %

(темно-серые квадраты), а при 770°C составляет ~5 мас. % (светло-серые квадраты). Таким образом, с помощью отжига в условиях, соответствующих двухфазной области (α Ti + β Ti), и с добавлением большего количества хрома, можно повысить общую твердость материала за счет твердого раствора (β Ti,Cr).

Морфологию взаимного расположения фаз анализировали по серии РЭМ-изображений, приведенных на рис. 3. В качестве примера на рис. 6а стрелкой (GB_W) показана граница зерен (β Ti)/(β Ti), полностью смоченная прослойкой фазы (α Ti). Другой стрелкой (GB_{NW}) показана граница зерен (β Ti)/(β Ti), не полностью (частично) смоченная прослойкой фазы (α Ti). На рис. 6б для трех исследованных сплавов показаны температурные зависимости доли границ зерен (β Ti)/(β Ti), полностью смоченных прослойкой фазы (α Ti).

При малых концентрациях второго компонента (2 мас. % Cr) первые границы зерен (β Ti)/(β Ti), полностью смоченные прослойкой фазы (α Ti), появляются при приближении температуры отжига к линии трансуса, а их доля скачкообразно изменяется от 0 до 80%. В двух других сплавах доля границ зерен (β Ti)/(β Ti), полностью смоченных прослойками фазы (α Ti), наоборот, понижается с увеличением температуры. Стопроцентного смачивания границ зерен (β Ti)/(β Ti) прослойками фазы (α Ti) (как в работах [21–24]) зафиксировать не удалось. Вероятно, это связано со сложной морфологией фаз в титановых сплавах. В литом состоянии зерна фазы (β Ti) содержат колонии ламелей (α Ti)-фазы [4], а температурная обработка сплава приводит к коагуляции ламелей и их росту. Кроме того, изоляция на границах зерен, т.е. образование прослоек (α Ti)-фазы по границам зерен, происходит скачком, и измерить толщину зернограничного слоя (α Ti) становится возможным только тогда, когда он делается заметным в растровом микроскопе. Возможно, что максимум смачивания в 80% связан со спектром разориен-

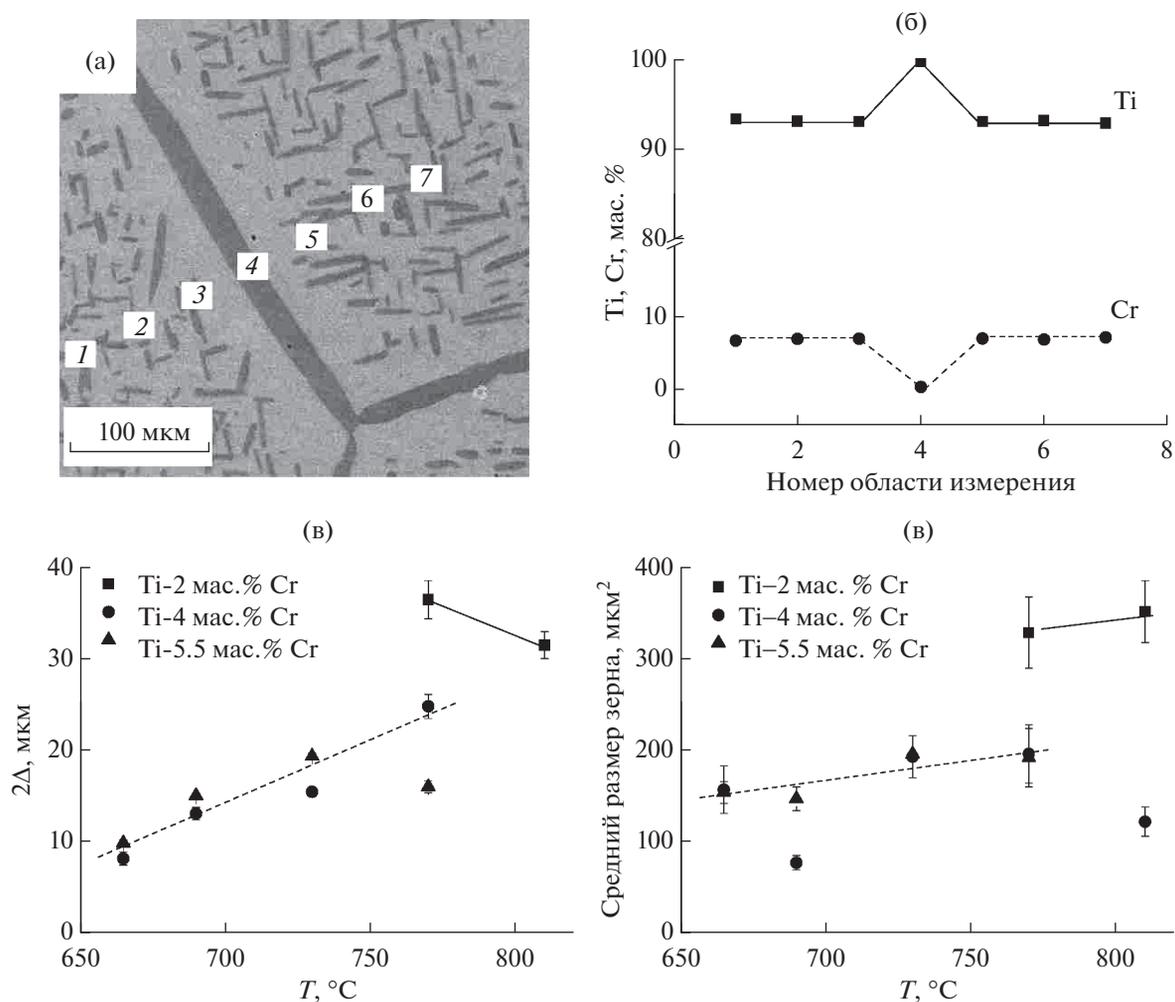


Рис. 4. РЭМ-изображения сплава Ti–5.5 мас. % Cr, отожженного при 730°C (а). Темно-серые области соответствуют (α Ti)-фазе, светло-серые области соответствуют (β Ti). Точками 1–7 обозначены области образца, в которых была определена концентрации титана и хрома (б). Температурные зависимости толщины зернограничного слоя 2Δ (в) и среднего размера зерен (г) в сплавах Ti–2 мас. % Cr, Ti–4 мас. % Cr и Ti–5.5 мас. % Cr.

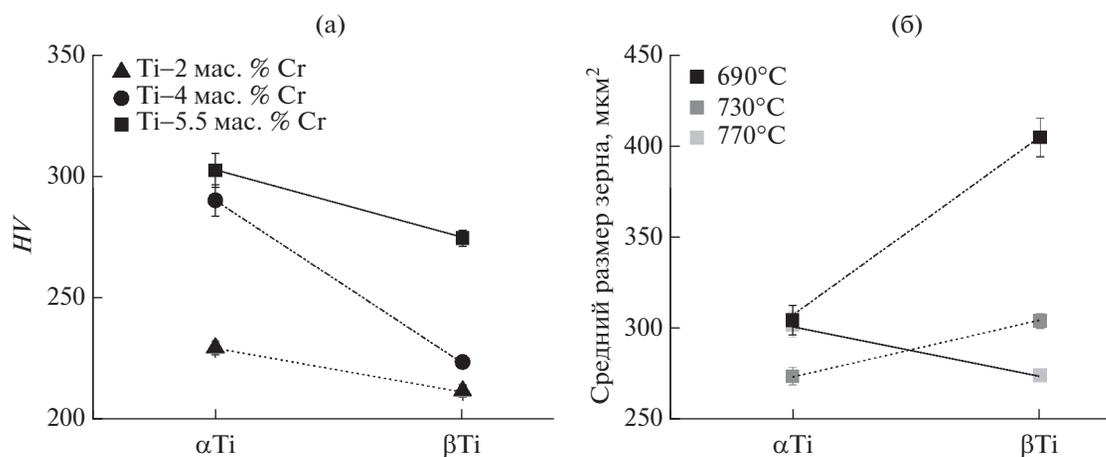


Рис. 5. Значения микротвердости фаз (α Ti) и (β Ti): а) в сплавах Ti–2 мас. % Cr (треугольники), Ti–4 мас. % Cr (круги) и Ti–5.5 мас. % Cr (квадраты), отожженных при 770°C (1200 ч); б) в сплаве Ti–5.5 мас. % Cr, отожженном при: 690°C (840 ч) (черные символы), 730°C (768 ч) (темно-серые символы) и 770°C (1200 ч) (светло-серым).

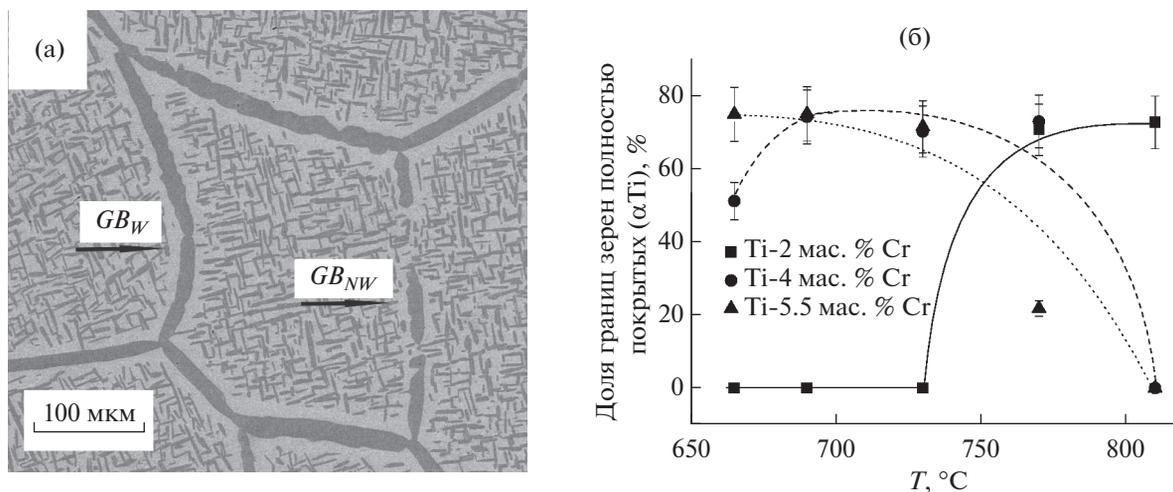


Рис. 6. (а) РЭМ-изображение сплава Ti–5.5 мас. % Cr, отожженного при температуре 690°С. Темно-серые области соответствуют (αTi)-фазе, а светло-серые области соответствуют (βTi)-фазе. Стрелкой и символом GB_W показана граница зерен (βTi)/(βTi), полностью смоченная прослойкой фазы (αTi). Другой стрелкой и символом GB_{NW} показана граница зерен (βTi)/(βTi), непольностью (частично) смоченная прослойкой фазы (αTi). (б) Температурная зависимость доли границ зерен (βTi)/(βTi), полностью смоченных прослойкой фазы (αTi) в сплавах Ti–2 мас. % Cr (квадраты), Ti–4 мас. % Cr (кружки) и Ti–5.5 мас. % Cr (треугольники).

тации границ зерен, от малоугловых до большеугловых границ. Так, в статье [14] подробно рассмотрено явление смачивания границ зерен в сплаве Fe–30% Mn–10% Cu и показано, что оно связано с разориентацией зерен, как это было показано и на индивидуальных границах зерен в системе Zn–Al [18]. К сожалению, из-за мартенситных превращений в титане очень сложно оценить даже методом дифракции обратного рассеяния электронов разориентацию зерен в поликристаллических титановых сплавах. В статье [25] был разработан метод определения ориентации высокотемпературной β-фазы по измеренным данным обратного рассеяния электронов для низкотемпературной α-фазы в сплаве Ti–6Al–4V. Следовательно, по доле полностью смоченных границ зерен можно косвенно оценить долю мало- и большеугловых границ зерен (границы зерен с разориентацией от 15° до 50° будут смачиваться в первую очередь) и оценить твердость материала зная состав сплава.

ВЫВОДЫ

Исследованы структура и морфология титановых сплавов Ti–2 мас. % Cr, Ti–4 мас. % Cr и Ti–5.5 мас. % Cr, отожженных в условиях, соответствующих двухфазной области (α + β) фазовой диаграммы Ti–Cr. Определен средний размер зерен для каждого отожженного образца и установлено, что самые крупные зерна в сплаве с 2 мас. % Cr имеют величину ~350 мкм. Измерена толщина слоев фазы (αTi) на границах зерен (βTi)/(βTi), при повышении температуры отжига на ~100°С

она увеличивается втрое. Для каждого сплава при всех температурах отжига определяли долю граничных зерен (βTi)/(βTi), полностью покрытых (смоченных) прослойками фазы (αTi). Максимальное значение доли полностью смоченных границ зерен (βTi)/(βTi) составляет 80%. Значение твердости по Викерсу фазы (αTi) не зависит от температуры отжига, но чем ниже температура отжига, тем выше значение твердости фазы (βTi). Установлено, что чем больше доля второго компонента в сплаве, тем тверже фазы (αTi) и (βTi).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят за финансовую поддержку Министерство науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-945, номер проекта в ЭБ 13.2251.21.0013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zwicker U. Titanium and Titanium Alloys. Berlin: Springer, 1974. 717 p.
2. Lütjering G., Williams J.C. Titanium. 2nd Edn. Berlin: Springer, 2007. 435 p.
3. Veiga C., Davim J.P., Loureiro A.J.R. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2012. V. 32. P. 133.
4. Chrapoński J., Szkliniarz W. // Mater. Charact. 2001. V. 46. P. 149. [https://www.doi.org/10.1016/S1044-5803\(01\)00117-6](https://www.doi.org/10.1016/S1044-5803(01)00117-6)
5. Salihu S.A., Suleiman I.Y. // IOSR J. Appl. Phys. 2019. V. 11. P. 35. <https://www.doi.org/10.9790/4861-1102013539>
6. Shinohara Yu., Ishigaki T., Inamura T., Kanetaka H., Miyazaki Sh., Hosoda H. // Mater. Sci. Forum. 2010.

- V. 654–656. P. 2122.
<https://www.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.2122>
7. Kusano Y., Inamura T., Hosoda H., Wakashima K., Miyazaki S. // *Adv. Mat. Res.* 2010. V. 89–91. P. 307.
<https://www.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.89-91.307>
 8. Kiryukhantsev-Korneev F.V., Sheveiko A.N., Komarov V.A., Blanter M.S., Skryleva E.A., Shirmanov N.A., Levashov E.A., Shtansky D.V. // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2011. V. 52. P. 311.
<https://www.doi.org/10.3103/S1067821211030138>
 9. Murayama Y., Sasaki Sh., Kimura H., Chiba A. // *Mater. Sci. Forum.* 2010. V. 638–642. P. 635.
<https://www.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.638-642.635>
 10. Nakai M., Niinomi M., Hieda J., Shibata T. // *ISIJ Internat.* 2012. V. 52. P. 1655.
<https://www.doi.org/10.2355/isijinternational.52.1655>
 11. Cahn J.W. // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 66. P. 3667.
<https://www.doi.org/10.1063/1.434402>
 12. Bonn D., Ross D. // *Rep. Prog. Phys.* 2001. V. 64. P. 1085.
<https://www.doi.org/10.1088/0034-4885/64/9/202>
 13. Bonn D., Ross D., Bertrand E., Ragil K., Shahidzadeh N., Broseta D., Meunier J. // *Physica A.* 2002. V. 306. P. 279.
[https://www.doi.org/10.1016/S0378-4371\(02\)00505-8](https://www.doi.org/10.1016/S0378-4371(02)00505-8)
 14. Takashima M., Wynblatt P., Adams B.L. // *Interface Sci.* 2000. V. 8. P. 351.
<https://www.doi.org/10.1023/A:1008727728076>
 15. Straumal B.B., Korneva A., Lopez G.A., Kuzmin A., Rabkin E., Gerstein G., Straumal A.B., Gornakova A.S. // *Materials.* 2021. V. 14. P. 7506.
<https://www.doi.org/10.3390/ma14247506>
 16. Straumal B.B., Korneva A., Kuzmin A., Lopez G.A., Rabkin E., Straumal A.B., Gerstein G., Gornakova A.S. // *Metals.* 2021. V. 11. P. 1881.
<https://www.doi.org/10.3390/met11111881>
 17. Straumal B., Rabkin E., Lopez G.A., Korneva A., Kuzmin A., Gornakova A., Straumal A., Baretzky B. // *Crystals.* 2021. V. 11. P. 1540.
<https://www.doi.org/10.3390/cryst11121540>
 18. Straumal B.B., Gornakova A.S., Kogtenkova O.A., Protasova S.G., Sursaeva V.G., Baretzky B. // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 78. P. 054202.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.054202>
 19. Gornakova A.S., Straumal B.B., Tsurekawa S., Chang L.-S., Nekrasov A.N. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2009. V. 21. P. 18.
 20. Straumal B.B., Gornakova A.S., Kucheev Y.O., Baretzky B., Nekrasov A.N. // *J. Mater. Eng. Perform.* 2012. V. 21. P. 721.
<https://www.doi.org/10.1007/s11665-012-0158>
 21. Gornakova A.S., Prokofiev S.I., Straumal B.B., Kolesnikova K.I. // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. V. 57. P. 703.
<https://www.doi.org/10.3103/S1067821216070099>
 22. Straumal B.B., Gornakova A.S., Prokofiev S.I., Afonikova N.S., Baretzky B., Nekrasov A.N., Kolesnikova K.I. // *J. Mater. Eng. Perform.* 2014. V. 23. P. 1580.
<https://www.doi.org/10.1007/s11665-013-0789-3>
 23. Gornakova A.S., Straumal B.B., Nekrasov A.N., Kilmetov A., Afonikova N.S. // *J. Mater. Eng. Perform.* 2018. V. 27. P. 4989.
<https://www.doi.org/10.1007/s11665-018-3300-3>
 24. Gornakova A.S., Prokofiev S.I., Kolesnikova K.I., Straumal B.B. // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. V. 57. P. 229.
<https://www.doi.org/10.3103/S106782121603007X>
 25. Glavicic M.G., Kobryn P.A., Bieler T.R., Semiatin S.L. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2003. V. 346. P. 50.
[https://www.doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00535-X](https://www.doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00535-X)

Formation and Growth of Grain Boundary (α Ti)-Layers and Their Hardness in Ti-Cr Alloys

A. S. Gornakova^{1, *}, N. S. Afonikova¹, E. Yu. Postnova¹, A. N. Nekrasov², B. B. Straumal^{1, **}

¹*Ossipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

²*Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

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

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

The microstructure of the Ti–2 wt % Cr, Ti–4 wt % Cr and Ti–5.5 wt % Cr alloys annealed in the two-phase region ($\alpha + \beta$) of the Ti–Cr phase diagram was studied with the aid of scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis and micro-indentation. The aim of the work was to investigate the formation and growth of the (α Ti) layers in (β Ti)/(β Ti) grain boundaries. According to the X-ray diffraction results, all studied samples contained after annealing (α Ti) and (β Ti) phases. The temperatures where the (α Ti) layers formed in (β Ti)/(β Ti) grain boundaries were determined for each alloy. The thickness and hardness of (α Ti) grain boundary layers were measured. It is determined that the higher is the chromium content, the harder are both (α Ti) and (β Ti) phases. The hardness of (α Ti) phase in the Ti–5.5 wt % Cr alloy does not depend on the annealing temperature, but the hardness of (β Ti) phase increases with decreasing annealing temperature.

Keywords: titanium, chromium, grain boundaries, grain boundary wetting, hardness.

УДК 621.793.184

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ КОМПЛЕКСНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

© 2022 г. А. А. Николаев^а, *, А. Ю. Назаров^а, Э. Л. Варданян^а, Р. Ш. Нагимов^а, В. В. Денисов^б

^аУфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Республика Башкортостан, 450000 Россия

^бИнститут сильноточной электроники СО РАН, Томск, 634055 Россия

*e-mail: Nikolaev.aa@ugatu.su

Поступила в редакцию 28.02.2021 г.

После доработки 01.04.2022 г.

Принята к публикации 04.04.2022 г.

Приведены результаты исследования изменения микротвердости, химического состава в поверхностных слоях двухфазных титановых сплавов после комплексной модификации в плазме повышенной плотности. Комплексная модификация поверхности в едином вакуумном цикле включает следующие операции: ионную очистку поверхности и нагрев образца в аргоновой плазме, нанесение нитридообразующих элементов на поверхность и низкотемпературное (не более 550°C) азотирование в плазме повышенной плотности. Для определения влияния режимов комплексной модификации на характеристики поверхностных слоев были исследованы фазовый и элементный состав, микротвердость поверхностного слоя и шероховатость. Комплексная модификация поверхности привела к значительному, до двух раз, увеличению микротвердости модифицированного слоя. Изменение микротвердости связано с образованием твердого раствора внедрения, а также нитридов титана, содержащих дисперсные частицы нитридов интерметаллических соединений титана и алюминия.

Ключевые слова: функционально-градиентные покрытия, титановый сплав, катодно-дуговое осаждение, диффузия, легирование.

DOI: 10.31857/S1028096022110164

ВВЕДЕНИЕ

В большинстве случаев контактного взаимодействия самой нагруженной частью детали являются ее поверхностные слои, которые испытывают наибольшие нагрузки и подвержены значительному износу [1]. Для устранения или снижения этих недостатков применяют различные методы упрочнения поверхности [2], в том числе электронно-лучевое [3, 4], плазменное электролитическое окисление [5], химико-термическую обработку [6–8], нанесение различных видов покрытий и комбинацию этих методов [9–12]. Среди перечисленных технологий наиболее эффективным и распространенным является метод нанесения из паровой фазы (PVD – physical vapor deposition) TiN [13], ZrN [14], CrN [15], CrAlN [16], TiAlN [17–19], алмазоподобных [20] и других твердых керамических покрытий [21–23]. Однако обычные твердые покрытия легко растрескиваются и разрушаются при высоких нагрузках, что ограничивает их применение в инженерных обла-

стях [24, 25]. Для улучшения характеристик однослойных покрытий были разработаны покрытия с многослойной структурой [26–28], которые способны эффективно блокировать распространение трещин и движение дислокаций за счет введения чередующихся систем. Однако, несмотря на все преимущества многослойных покрытий, в связи с увеличением нагрузок, температур, агрессивностью сред возникает проблема растрескивания и отслаивания покрытий. На сегодняшний день установлено, что эксплуатационные свойства поверхности зависят не только от параметров самого покрытия, но и от совокупности свойств покрытия–подложки. В [29, 30] было показано, что различие модулей упругости покрытия и подложки влияет на износостойкость, особенно при знакопеременных и ударных нагрузках. В свою очередь, разработка и создание новых объемных материалов – весьма дорогостоящий и длительный процесс. Поэтому разработка или совершенствование технологий модификации по-

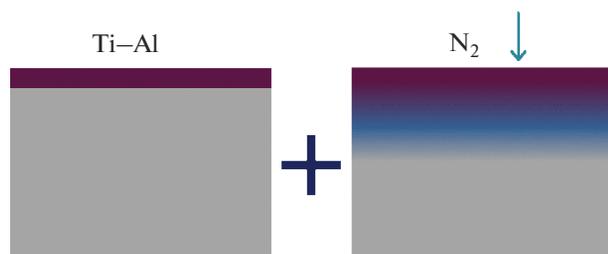


Рис. 1. Последовательность комплексной низкотемпературной модификации.

верхности для обеспечения требуемых характеристик является актуальной задачей.

В связи с вышеописанными факторами целью работы было формирование контролируемого градиента физико-механических свойств в системе подложки за счет комплексной низкотемпературной модификации поверхности в плазме повышенной плотности.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для экспериментальных исследований использовали двухфазный титановый сплав ВТ9 (Ti—88.1%, Al—6.7%, Mo—3.5%, Zr—1.7%). Комплексная модификация поверхности в едином вакуумном цикле включает следующие операции (рис. 1): ионную очистку поверхности и нагрев образца в аргоновой плазме, нанесение нитридообразующих элементов (нитридообразующего покрытия) на поверхность и низкотемпературное (не более 550°C) азотирование в плазме повышенной плотности.

Нитридообразующее покрытие наносили методом ионно-плазменного осаждения (arc-PVD) с двух катодов Ti и Al в среде аргона (30 и 60 мин) на установке ННВ 6.6–И1 (рис. 2) [31]. Расчетная толщина покрытия TiAl при 30 мин осаждения ~1.5 мкм, при 60 мин ~3 мкм [31]. Низкотемпературное комплексное модифицирование поверхности проводили в плазме повышенной плотности, формируемой при помощи плазмогенератора “ПИНК” [32, 33] в газовой смеси аргона и азота при температурах 500, 550°C в течение 1 ч. Поверхность образцов предварительно была очищена в ультразвуковой ванне, непосредственно перед осаждением покрытия образцы были подвергнуты ионной очистке и нагреву в среде аргона при напряжении смещения 800 В.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии был изучен химический состав модифицированных слоев образцов после обработки в растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV. Микротвердость измеряли методом Виккерса на поверхности образца и по глубине на поперечных шлифах на автоматическом твердо-

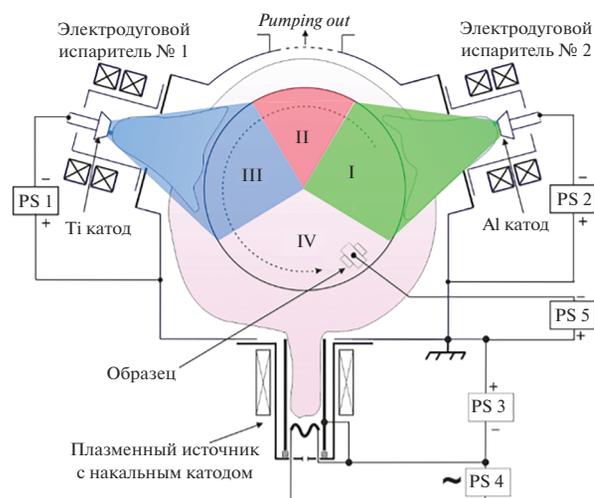


Рис. 2. Схема установки ННВ 6,6–И1.

мере EMCO—Test DuraScan 50. Измерения проводили не менее чем в пяти точках и 30 мкм по горизонтали при нагрузке 50 г с шагом 5 мкм по глубине до достижения значений микротвердости основы, что обеспечивало расстояние между отпечатками минимум 2.5 их диаметра.

Качественный фазовый состав модифицированного слоя определяли методом рентгенофазового анализа. Съемку проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV с в геометрии Брэгга–Брентано с шагом 0.02° в областях интенсивной рентгеновской дифракции и 0.1° в областях фона. Время накопления импульсов в одной точке составляло, соответственно, 10 и 5 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование влияния режимов комплексной модификации поверхностного слоя титанового сплава ВТ9 на микротвердость и глубину азотированного слоя показало, что режимы предварительного нанесения покрытия существенно влияют на характеристики азотированного слоя. На рис. 3 представлены графики распределения микротвердости по глубине поверхностного слоя титанового сплава ВТ9 в зависимости от режимов комплексной модификации (времени нанесения нитридообразующего покрытия, температуры азотирования). Микротвердость измеряли при выбранной нагрузке с целью определения интегральной твердости системы покрытие–подложка.

Анализ распределения микротвердости показал, что при всех режимах обработки наблюдается увеличение поверхностной микротвердости. Наибольшей поверхностной микротвердости и толщины упрочненного слоя достигают при меньшей толщине покрытия TiAl. Вероятно, такая зависи-

мость определяется, во-первых, демпфирующими свойствами покрытия TiAl, во-вторых, снижением скорости диффузии азота сквозь покрытие большей толщины. Данное предположение объясняется тем, что в начальный момент азотирования в связи с высокой концентрацией азота на поверхности формируется сплошная нитридная пленка, затем происходит распад и распыление нитридов, массоперенос азота вглубь покрытия и материала основы. При меньшей толщине покрытия длина диффузии азота и алюминия из покрытия в материал меньше практически в два раза, поэтому массоперенос азота с поверхности происходит интенсивнее. В дальнейших исследованиях для подтверждения зависимости планируется провести эксперимент при 5 и 15 мин нанесения нитридообразующего покрытия. Сводная информация о степени упрочнения и глубине модифицированного слоя представлена в табл. 1.

Также в скорость диффузии свой вклад вносят радиационные эффекты, возникающие при бомбардировке поверхности ионами аргона и азота, глубина распространения которых также ограничена и определяется в первую очередь энергетической составляющей, а также структурой и элементным составом материала. Бомбардировка ионами вводит множество точечных дефектов, дислокации в поверхностных слоях, формирование таких дефектов способствует повышению диффузии. В [6] было установлено, что энергия частиц при ионно-плазменном азотировании достаточна для создания дефектного слоя толщиной в несколько атомных слоев. Такой дефектный слой служит источником вакансий и дефектов внедрения. Даже если большинство этих дефектов будет уничтожено у поверхности, есть вероятность миграции вглубь материала, что в итоге приведет к увеличению коэффициента диффузии.

Анализ дифрактограмм (рис. 4) показал, что в ходе комплексной модификации на поверхности формируются нитриды титана и интерметаллидов системы титан–алюминий. Также смещение пиков α -титана в сторону меньших углов дифракции, их существенное уширение и снижение интенсивности свидетельствует о высокой степени

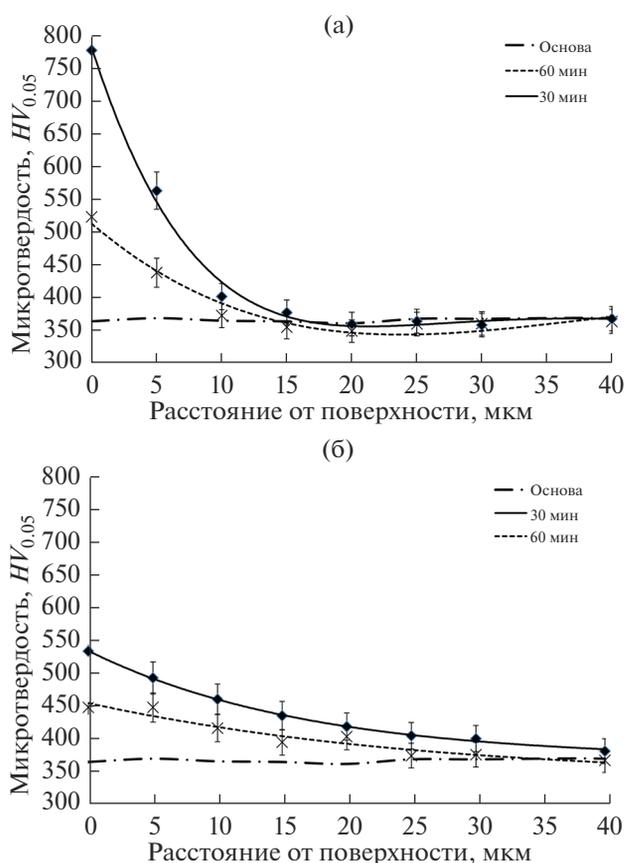


Рис. 3. Распределение микротвердости по глубине модифицированного слоя после обработки при: а – 500; б – 550°C.

дефектности в результате образования твердого раствора азота и алюминия в α -титане.

С увеличением толщины нитридообразующего покрытия характер пиков не изменяется, они отличаются только интенсивностью. В свою очередь, температура оказывает значительное влияние на фазовый состав. Комплексная модификация при температуре 500°C приводит к формированию нитридов интерметаллидов двух модификаций – AlTi_3N и Ti_2AlN (МАХ-фаза) – и низкотемпературного нитрида титана Ti_2N . В случае обработки при 550°C интенсивность и количество

Таблица 1. Изменение физико-механических свойств в зависимости от режимов модификации

Тип обработки	Шероховатость, R_a	Поверхностная микротвердость, $HV_{0.05}$	Глубина слоя, мкм	Степень упрочнения, %
Без обработки	0.083	370	—	—
TiAl 30 мин + 500°C N2	0.215	777	13	110
TiAl 60 мин + 500°C N2	0.225	527	8	42
TiAl 30 мин + 550°C N2	0.228	534	35	44
TiAl 60 мин + 550°C N2	0.245	438	23	21

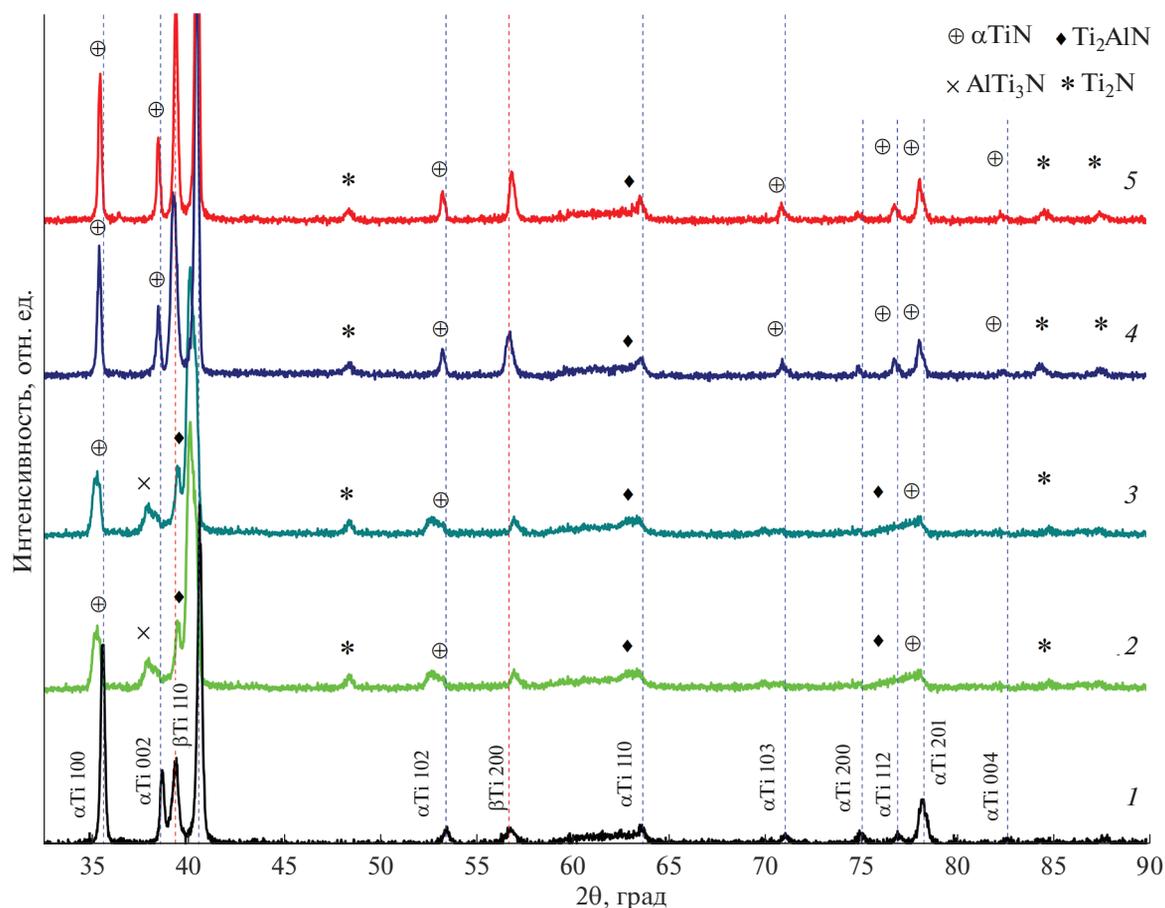


Рис. 4. Дифрактограммы исходного образца (1) и образцов после обработки в различных режимах: при 500°C в течение 30 мин (2); 500°C, 60 мин (3); 550°C, 30 мин (4); 550°C, 60 мин (5).

пиков Ti_2N увеличивается, а нитридов интерметаллидов уменьшается. Данные результаты коррелируют с измерениями микротвердости. Так, при 500°C при одной толщине нитридообразующего покрытия поверхностная твердость была выше за счет наличия нитридов интерметаллидов.

Анализ микроструктуры (рис. 5) образцов при различной толщине нитридообразующего покрытия показал, что четкая граница раздела покрытие—подложка не визуализируется. Микроструктуры поверхностного слоя и объемного материала не различаются, рост зерна и выпадение дисперсных частиц по границам зерен не наблюдаются, что характерно для низкотемпературного азотирования титановых сплавов.

Дальнейшее исследование поверхности образца, подвергнутого комплексной обработке, проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (табл. 2). Наряду с обычными элементами (Ti, Al, Zr, Mo) в обычном количестве на глубине до 5 мкм от поверхности был обнаружен градиент содержания Al от 11 до 6.7%. Градиент концентрации алюминия присут-

ствовал на поверхности всех образцов после комплексной обработки и зависел только от глубины. Следует отметить, что технические возможности использованного прибора не позволяли детектировать азот, углерод и кислород. В легированном слое Al может присутствовать в твердом растворе, находиться в свободном состоянии, быть составной частью частиц других фаз (интерметаллических соединений с титаном и их нитридов), которые были обнаружены при рентгенофазовом анализе. В виду того, что обработка происходила при предплавильных для Al температурах (500–550°C), можно ожидать, что Al будет присутствовать на дефектах решетки (дислокациях), а также на внутрифазных и межфазных границах. Для детального исследования механизмов образования нитридных, интерметаллидных фаз, МАХ-фаз и микронапряжений в поверхностном слое в процессе комплексной ионно-плазменной обработки в дальнейшем планируется провести исследование с помощью синхротронного излучения в рамках совместного проекта с ИСЭ СО РАН, г. Томск.

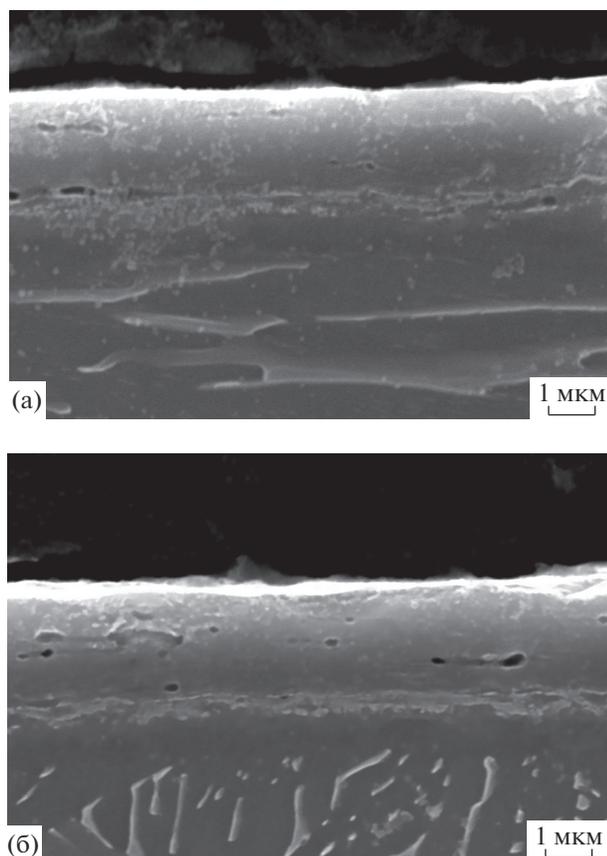


Рис. 5. Микроструктура образцов после комплексной обработки при 500°C в течение: а – 30; б – 60 мин.

Таблица 2. Изменение химического состава по глубине модифицированного слоя (мас. %)

Спектр	N	Al	Ti	Zr	Mo	Итог
TiAl 30 мин						
2(1)	0.00	9.31	84.19	3.03	3.46	100.00
2(2)	0.00	8.66	84.76	2.89	3.68	100.00
2(3)	0.00	8.06	85.71	3.06	3.18	100.00
2(4)	0.00	7.64	85.46	3.56	3.34	100.00
2(5)	0.00	7.55	86.87	2.99	2.59	100.00
2(6)	0.00	7.14	86.41	3.29	3.16	100.00
2(7)	0.00	6.94	88.09	2.67	2.30	100.00
2(8)	0.00	6.93	85.79	3.77	3.51	100.00
2(9)	0.00	6.45	87.42	2.87	3.26	100.00
2(10)	0.00	6.74	87.15	2.81	3.31	100.00
TiAl 60 мин						
2(1)	0.00	9.48	85.35	2.93	2.24	100.00
2(2)	0.00	7.95	86.02	3.35	2.68	100.00
2(3)	0.00	7.08	87.49	2.96	2.47	100.00
2(4)	0.00	6.66	86.75	3.34	3.25	100.00
2(5)	0.00	6.78	87.50	2.96	2.76	100.00
2(6)	0.00	6.76	87.18	3.32	2.74	100.00
2(7)	0.00	6.42	88.21	2.74	2.63	100.00
2(8)	0.00	6.29	88.12	3.05	2.54	100.00
2(9)	0.00	6.21	87.20	2.85	3.74	100.00

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате нанесения покрытия титана–алюминия и последующего азотирования на поверхности формируются нитридные фазы титана и интерметаллидов системы титан–алюминий. Увеличение длительности напыления нитридообразующего покрытия приводит к снижению глубины азотированного слоя и поверхностной микротвердости. Низкотемпературная ионно-плазменная обработка в сильноточном разряде не увеличивает значительно шероховатость поверхности, что позволяет использовать данную обработку как предварительную для повышения адгезионной прочности и трещиностойкости защитного покрытия и в качестве финишной операции.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-1348) с использованием оборудования ЦКП “Нанотех” ФГБОУ ВО УГАТУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гудимова Е.Ю. Структурно-фазовые состояния, формируемые путем импульсного электронно-пучкового легирования танталом поверхностных слоев никелида титана, и физико-механические свойства слоевых композитов (TiNi–Ta)/TiNi: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Томск: ИФПМ СО РАН, 2015. 225 с.
- Прокопец А.Д., Бажжи П.М., Константинов А.С., Чижико А.П., Столин П.А. // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 9. С. 986. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2109013X>
- Konovalov S.V., Ivanov Y.F., Zagulyaev D.V., Yakupov D.F., Ustinov A.M., Kosinov D.A. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. № 1. P. 183. <https://doi.org/10.1134/S1027451021010262>
- Ivanov Y.F., Gromov V.E., Konovalov S.V., Zagulyaev D.V., Petrikova E.A., Semin A.P. // Успехи физики металлов. 2018. Т. 19. № 2. С. 195. <https://doi.org/10.15407/ufm.19.02.195>
- Aliofkhaezraei M., Macdonald D.D., Matykina E., Parfenov E.V., Egorkin V.S., Curran J.A., Troughton S.C., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V., Lampke T., Simchen F., Nabavi H.F. // Appl. Surf. Sci. Adv. 2021. V. 5. P. 100121. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100121>
- Берлин Е.В., Коваль Н.Н., Сейдман Л.А. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей. М.: Техносфера, 2012. 464 с.
- Budilov V.V., Ramazanov K.N., Zolotov I.V., Khusainov Y.G., Vardanyan E.L. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 830. № 1. P. 012094. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/830/1/012094>
- Agzamov R.D., Tagirov A.F., Nikolaev A.A., Ramazanov K.N. // J. Phys.: Conf Ser. 2019. V. 1393. № 1. P. 012066. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1393/1/012066>

9. Vardanyan E.L., Ramazanov K.N., Nagimov R.S., Nazarov A.Y. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 389. P. 125657.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125657>
10. Devyatkov V.N., Ivanov Y.F., Krysinina O.V., Koval N.N., Petrikova E.A., Shugurov V.V. // Vacuum. 2017. V. 143. P. 464.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.04.016>
11. Krysinina O.V., Koval N.N., Kovalsky S.S., Shugurov V.V., Lopatin I.V., Prokopenko N.A., Petrikova E.A. // Vacuum. 2021. V. 187. P. 110123.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110123>
12. Koval N.N., Ivanov Y.F. // Russ. Phys. J. 2019. V. 62. № 7. P. 1161.
<https://doi.org/10.1007/s11182-019-01831-8>
13. Grigoriev S.N., Volosova M.A., Migranov M.S., Minin I.V., Shekhtman S.R., Suhova N.A., Gurin V.D. Pivkin P.M. // Proc. SPIE. 2021. V. 11867. P. 31.
<https://doi.org/10.1117/12.2602166>
14. Kuznetsova T., Lapitskaya V., Khabarava A., Chizhik S., Warcholinski B., Gilewicz A. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 522. P. 146508.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146508>
15. Vereschaka A., Tabakov V., Grigoriev S., Sitnikov N., Milovich F., Andreev N., Bublikov J. // Wear. 2019. V. 438. P. 203069.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.203069>
16. Калининченко А.И., Перепелкин С.С., Стрельницкий В.Е. // Вестн. рос. ун-тов. Математика. 2016. Т. 21. № 3. С. 1038.
17. Vardanyan E., Ramazanov K., Yagafarov I., Budilov V., Agzatov R. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 830. № 1. P. 012113.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/830/1/012113>
18. Budilov V., Vardanyan E., Ramazanov K. // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. V. 652. № 1. P. 012053.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/652/1/012053>
19. Ratayski U., Motylenko M., Ershova A., Šima M., Jílek M., Rafaja D. // Surf. Coat. Technol. 2018. V. 344. P. 322.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.031>
20. Emlin D.R., Plotnikov S.A., Gavrilov N.V., Trachtenberg I.S., Khatmullin I.G. // Изв. вузов. Физика. 2012. Т. 55. № 12-2. С. 66.
21. Antonov M., Afshari H., Baronins J., Adoberg E., Raadik T., Hussainova I. // Tribology Int. 2018. V. 118. P. 500.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.05.035>
22. Krella A. // Coatings. 2020. V. 10. № 10. P. 921.
<https://doi.org/10.3390/coatings10100921>
23. Tillmann W., Fehr A., Stangier D., Dildrop M. // Results Phys. 2019. V. 12. P. 2206.
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.02.048>
24. Zhang H., Li Z., He W., Ma C., Liao B., Li Y. // J. Alloys Compd. 2019. V. 809. P. 151816.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151816>
25. Колубаев А.В., Белый А.В., Буяновский И.А., Колубаев Е.А., Кукареко В.А., Сизова О.В., Хрущов М.М. // Изв. вузов. 2019. Т. 62. № 8. С. 52.
26. Белов Д.С., Сергеев В.С., Блинков И.В., Смирнов Н.И., Черногор А.В. // Трение и износ. 2021. Т. 42. № 2. С. 136.
27. Вережачка А.А., Табаков В.П. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2021. Т. 17. № 7. С. 332.
28. Погребняк А.Д., Кравченко Я.О., Бондар О.В., Жолыбеков Б., Купчишин А.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 2. С. 152.
29. Huang X., Etsion I., Shao T. // Wear. 2015. V. 338. P. 54.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.05.016>
30. Łepicka M., Grądzka-Dahlke M., Pieniak D., Pasierbiewicz K., Niewczas A. // Wear. 2017. V. 382. P. 62.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.04.017>
31. Ваданян Э.Л. Композиционные покрытия на основе интерметаллидов системы Ti–Al и технологии их нанесения из плазмы вакуумно-дугового разряда: Дис. ... канд. тех. наук: 05.16.06. М.: МАТИ, 2015.
32. Ковальский С.С., Денисов В.В., Коваль Н.Н., Лопатин И.В. // Изв. вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 9-2. С. 166.
33. Denisov V.V., Denisova Y.A., Vardanyan E.L., Ostroverkhov E.V., Leonov A.A., Savchuk M.V. // Russ. Phys. J. 2021. V. 64. № 1. P. 145.
<https://doi.org/10.1007/s11182-021-02310-9>

Low-Temperature Complex Surface Modification of Titanium Alloys

A. A. Nikolaev^{1, *}, A. Yu. Nazarov¹, E. L. Vardanyan¹, R. Sh. Nagimov¹, V. V. Denisov²

¹Ufa State Aviation Technical University, Ufa, Republic of Bashkortostan, 450008 Russia

²Institute of High Current Electronics RAS, Siberian Branch, Tomsk, 634055 Russia

*e-mail: Nikolaev.aa@ugatu.su

The results of a study of changes in microhardness and chemical composition in the surface layers of two-phase titanium alloys after complex modification in high-density plasma are presented. Complex modification of the surface in a single vacuum cycle includes the following operations: ionic surface cleaning and heating of the sample in argon plasma, deposition of nitride-forming elements on the surface, and low-temperature (no more than 550°C) nitriding in high-density plasma. The phase and elemental composition, surface layer microhardness and roughness were investigated to determine the effect of complex modification modes on surface layer characteristics. The complex modification of the surface resulted in a significant, up to two times, increase in the microhardness of the modified layer. The change in microhardness is associated with the formation of an interstitial solid solution, as well as titanium nitrides containing dispersed particles of nitrides of titanium and aluminum intermetallic compounds.

Keywords: functionally graded coatings, titanium alloy, cathode-arc deposition, diffusion, doping.

УДК 621.791.722

МИКРОСТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ VT1-0, VT6 И VT14, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПРОВОЛОЧНОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

© 2022 г. А. В. Панин^{a, b, *}, М. С. Казаченок^a, Л. А. Казанцева^a,
С. А. Мартынов^a, А. А. Панина^b, Т. А. Лобова^b

^aИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН,
Томск, 634055 Россия

^bНациональный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, 634050 Россия

*e-mail: pav@ispms.ru

Поступила в редакцию 14.04.2022 г.

После доработки 30.05.2022 г.

Принята к публикации 30.05.2022 г.

Методами оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также дифракции обратно рассеянных электронов показано, что микроструктура образцов технического титана VT1-0 и титановых сплавов VT6 и VT14, полученных методом электронно-лучевой проволочной аддитивной технологии, состоит из столбчатых первичных зерен β -фазы титана, содержащих кристаллы пакетной и пластинчатой мартенситных фаз. Согласно результатам рентгенофазового анализа, содержание остаточной β -фазы в образцах VT6 и VT14 составляет 2.9 и 10.5% соответственно. Методом энергодисперсионного анализа измерено содержание легирующих элементов в α - и β -фазах титановых сплавов. Продемонстрировано влияние легирующих элементов на параметры решетки α -фазы образцов. Различное содержание остаточной β -фазы в титановых сплавах VT6 и VT14 объяснено на основе рассмотрения электронной структуры атомов легирующих элементов. Установлено, что в образцах VT1-0 присутствуют растягивающие остаточные напряжения, в то время как остаточные напряжения в образцах VT6 и VT14 являются сжимающими. Показано, что наличие алюминия в титановых сплавах влияет на знак и величину остаточных напряжений в образцах титановых сплавов.

Ключевые слова: технической титан VT1-0, титановый сплав VT6 (Ti–6Al–4V), титановый сплав VT14 (Ti–5Al–3Mo–1.5V), электронно-лучевая проволочная аддитивная технология, микроструктура, фазовый состав, электронная микроскопия, рентгеновская дифракция, дифракция обратно рассеянных электронов, остаточные напряжения.

DOI: 10.31857/S1028096022110188

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует большой интерес к проведению фундаментальных, поисковых и прикладных исследований в области аддитивного производства металлических деталей и элементов конструкций [1–3]. Для получения изделий с контролируемой микроструктурой и геометрическими размерами более подходит технология Bed Deposition, по которой формирование нового слоя осуществляют путем предварительного нанесения порошкового материала на платформу, его разравнивания с целью получения тонкого слоя и последующего его селективного расплавления электронным или лазерным лучом [4]. В случае, когда точные геометрические размеры

не являются критичным параметром, более подходит технология Direct Deposition, при которой исходный материал (порошок или проволока) подают непосредственно в место подведения энергии [5]. Преимуществами технологии Direct Deposition являются высокая скорость 3D-печати и высокая эффективность использования расходного материала, поэтому данная технология наиболее востребована при 3D-печати крупногабаритных изделий, а также при восстановлении изношенных деталей. Достоинством проволочной аддитивной технологии также является относительная простота оборудования и широкая номенклатура проволочных материалов. В зависимости от химической активности, температуры

плавления и других физико-химических характеристик материала, послойное плавление присадочной проволоки осуществляют лазерным [6] или электронным лучом [7], а также электрической дугой [8]. При этом 3D-печать происходит в вакууме или в среде инертного газа.

Среди конструкционных материалов особое место занимают титановые сплавы, широко применяемые в различных областях промышленности благодаря их превосходным свойствам, таким как высокое отношение прочности к весу, высокая ударная вязкость, превосходная коррозионная стойкость и биосовместимость. Для аддитивного производства изделий из титановых сплавов наиболее часто используют методы электронно-лучевого и селективного лазерного сплавления. Следует отметить, что структура и фазовый состав изделий из титановых сплавов, полученных традиционными методами литья и штамповки, и аддитивным методом, существенно отличаются. Так, вследствие быстрой кристаллизации и направленного охлаждения микроструктура титановых заготовок, полученных методом 3D-печати, как правило, состоит из столбчатых первичных зерен β -фазы титана, содержащих мартенситную α' -фазу [9]. Кроме того, титановые сплавы, полученные данным методом, часто характеризуются низкой объемной долей остаточной β -фазы, поскольку быстропротекающая кристаллизация затрудняет сегрегацию легирующих элементов в процессе полиморфного превращения $\beta \rightarrow \alpha$ [10].

В случае, когда узлы и детали конструкций из титановых сплавов применяют в условиях, где не требуются высокие прочностные свойства, для их 3D-печати более подходящим методом является электронно-лучевая проволочная аддитивная технология [11]. В процессе электронно-лучевого плавления титановой проволоки толщиной 1–2 мм ширина и глубина ванны расплава могут достигать 16 и 3 мм соответственно [12], в то время как размеры ванны расплава в процессе электронно-лучевого и лазерного плавления металлических порошков оказываются существенно меньше. Вследствие относительно низкой скорости охлаждения ванны расплава поперечный размер эпитаксиальных столбчатых первичных зерен β -фазы в образцах титановых сплавов, полученных методом электронно-лучевой проволочной аддитивной технологии, может превышать 1 мм. При охлаждении ванны расплава ниже температуры полиморфного $\beta \rightarrow \alpha$ превращения в первичных зернах β -фазы образуется реечная мартенситная фаза. В титановых сплавах мартенситные рейки α -фазы толщиной от 0.2 до 2.0 мкм разделены прослойками остаточной β -фазы, собранные в пакеты и содержат высокую плотность дислокаций [13, 14]. Поскольку в процессе послойного роста нижележащие слои испытывают многократные циклы нагрева-охлаждения, то при последующем

многократном $\beta \rightarrow \alpha$ превращении в первичных зернах β -фазы может образовываться видманштеттенова структура. Пластинчатая и реечная морфология α -фазы характерна для титановых образцов, подвергнутых обработке непрерывными [15] или импульсными электронными пучками [16, 17], электроимпульсной обработке [18], электронно-лучевой сварке [19] и т.п. Кроме того, в локальных областях с высоким содержанием ванадия как стабилизирующего β -фазу элемента (содержание ванадия, однако, оказывается недостаточным для стабилизации β -фазы) могут образовываться наноразмерные кристаллиты орторомбической α'' -фазы. В общем случае, объемная доля вторых фаз (β и α'') в титановых сплавах, полученных методом 3D-печати, зависит как от концентрации легирующих элементов, так и параметров 3D-печати, оказывающих влияние на степень сегрегации стабилизаторов α - и β -фаз в твердом растворе на основе α - и β -титана.

Целью настоящей работы являлся сравнительный анализ влияния стабилизирующих α - и β -фазы элементов на структуру и фазовый состав образцов титановых сплавов, полученных методом электронно-лучевой проволочной аддитивной технологии. Для сравнения были выбраны однофазный технический титан ВТ1-0 и двухфазные титановые сплавы ВТ6 и ВТ14, имеющие близкий химический состав.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Заготовки ВТ1-0, ВТ6 и ВТ14 с размерами 25 × 25 × 70 мм были получены путем электронно-лучевого плавления проволоки соответствующего состава на установке для проволочного электронно-лучевого аддитивного производства (ИФПМ СО РАН, Томск, Россия). Толщина проволоки ВТ1-0, ВТ6 и ВТ14 составляла 2.0, 1.6 и 2.0 мм соответственно. Химический состав титановых проволок, измеренный методом энергодисперсионного анализа, представлен в табл. 1. Плавление проволок ВТ1-0, ВТ6 и ВТ14 осуществляли в вакууме (1.3×10^{-3} Па) с помощью электронной пушки с плазменным катодом при ускоряющем напряжении 30 кВ. Ток пучка был равен 22 мА (при плавлении проволоки ВТ1-0) и 20 мА (при плавлении проволок ВТ6 и ВТ14). Расстояние между электронной пушкой и титановой опорной плитой составляло 630 мм. Подача проволоки осуществляли со скоростью 2 м/мин под углом 35° к поверхности опорной плиты. Стратегия 3D-печати образцов заключалась в перемещении опорной плиты относительно электронного луча по меандровой траектории с зеркально наплавленными слоями со скоростью 2.2 мм/с. Расстояние между соседними треками в пределах одного слоя составляло ~ 2 мм. После наплавки каждого слоя опорная плита опускалась

на 1.5 мм. Для дальнейших исследований из центральной части заготовок титановых сплавов с помощью электроискровой резки были вырезаны образцы $10 \times 10 \times 1$ мм.

Микроструктуру образцов ВТ1-0, ВТ6 и ВТ14 изучали с помощью оптического микроскопа Zeiss Axiovert 40 MAT, растрового электронного микроскопа (РЭМ) Argeo 8 и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM 2100, а также методом дифракции обратно рассеянных электронов с использованием приставки Oxford Instruments Nordlys. Для металлографических исследований шлифованную и полированную поверхность титановых образцов подвергали предварительному травлению в реагенте Кролла (2% HF, 2% HNO₃ и 96% H₂O). Исследование элементного состава образцов проводили методом рентгено-спектрального анализа с использованием спектрометра INCA X-Act. Фольги для ПЭМ исследований получали с использованием системы прецизионной ионной полировки (PIPS) MODEL 1051 TEM Mill (Fischione Instruments, Inc.)

Рентгенофазовый анализ 3D-напечатанных образцов ВТ1-0, ВТ6 и ВТ14 проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Дифрактограммы получали с использованием CuK_α-излучения (длина волны 1.540598 Å). Величину остаточных напряжений определяли по смещению дифракционного пика (103) α-Ti. В качестве эталона использовали прокатанные образцы ВТ1-0, ВТ6 и ВТ14, подвергнутые отжигу для снятия внутренних напряжений, параметр кристаллической решетки определяли экстраполяционным методом: первоначально с использованием двух пиков 002 и 004 определялся параметр *c*, а затем с использованием остальных пиков – параметр *a* ГПУ-структуры α-Ti. Определение объемной доли α- и β-фаз рассчитывали по сумме интенсивностей линий, относящихся к каждой из фаз.

Таблица 1. Химический состав проволок из сплавов ВТ1-0, ВТ6 и ВТ14, вес. %

Сплав	Ti	Al	V	Mo	Остальные примеси
ВТ1-0	99.2	–	–	–	0.8
ВТ6	89.6	5.3	4.2	–	0.9
ВТ14	89.1	5.7	1.6	3.2	0.4

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Структурные исследования

Микроструктура образцов ВТ1-0 состоит из столбчатых первичных зерен β-фазы, ориентированных вдоль направления роста заготовки (рис. 1а). Средние продольные и поперечные размеры столбчатых зерен составляют 30 и 2 мм соответственно. Внутри зерен обнаружены тонкие пластины α-Ti, собранные в разориентированные пакеты (рис. 1б, в). Поперечные размеры пластин α-Ti варьируются в пределах 1–2 мкм.

Структура образцов ВТ6 также состоит из столбчатых первичных зерен β-фазы, внутри которых располагаются разориентированные колонии пластин α-Ti (рис. 2а, б). Поперечные размеры столбчатых первичных зерен β-фазы и пластин α-фазы в образцах ВТ6 аналогичны размерам таковых в образцах ВТ1-0. По данным дифракции обратно рассеянных электронов, на границах пластин α-фазы выделяются мелкие глобулярные зерна остаточной β-фазы, объемная доля которой не превышает 1% (рис. 2в). Детальные ПЭМ исследования микроструктуры образцов ВТ6 продемонстрировали наличие тонких прослоек остаточной β фазы между α пластинами (рис. 2г). Плотность дислокаций внутри пластин α-Ti составляет $\rho = (6-7) \times 10^9 \text{ см}^{-2}$. Элементный состав образцов ВТ6, измеренный методом энергодисперсионного анализа, представлен в табл. 2. Видно, что содержание ванадия внутри пластин

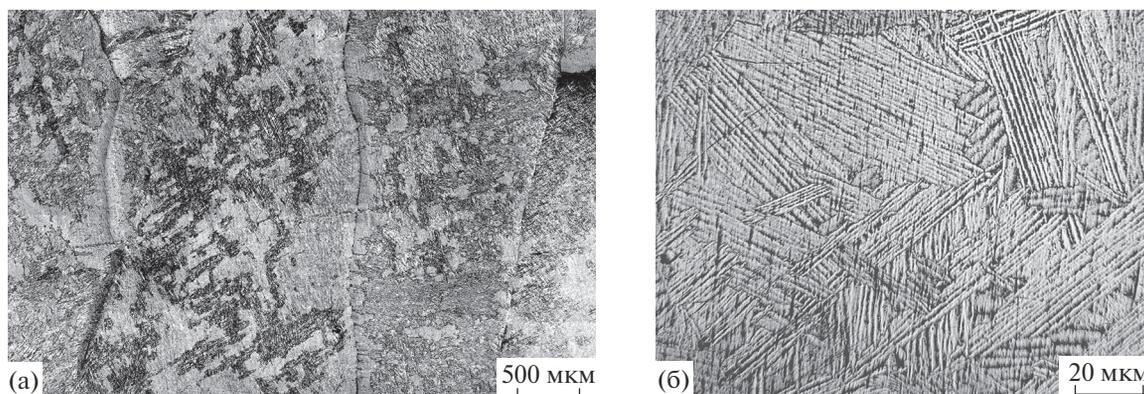


Рис. 1. Оптические изображения микроструктуры образцов ВТ1-0.

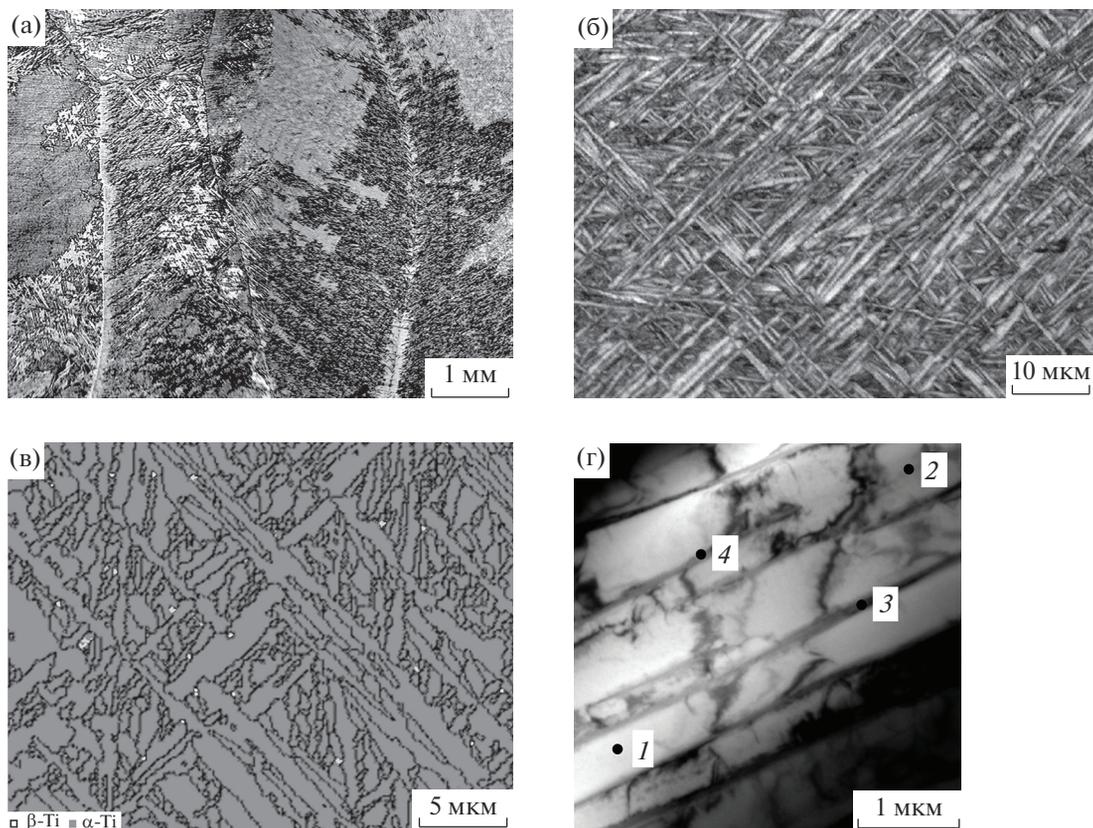


Рис. 2. Оптическое (а), РЭМ- (б) и ПЭМ-изображения (г) микроstructures, а также карта распределения фаз, полученная методом дифракции обратно рассеянных электронов (в) в образцах ВТ6.

α -фазы и прослойка β -фазы не превышает 2.6 и 23.1% соответственно.

На рис. 3а приведена зеренная микроstructure образцов ВТ14. Внутри столбчатых первичных зерен β -фазы, средний поперечный размер которых составляет 1 мм, располагаются разориентированные пластины α -Ti с поперечными размерами от 0.3 до 1.5 мкм (рис. 3б, в). Между пластинами α -фазы обнаружена остаточная β -фаза, имеющая пластинчатую или глобулярную морфологию. Согласно данным дифракции обратно рассеянных электронов, объемная доля остаточной β -фазы составляет 5%. Содержание ванадия и молибдена внутри прослойки β -фазы не превышает 5.3 и 18.9% (табл. 3).

Таблица 2. Элементный состав образцов ВТ6, измеренный в точках, указанных на рис. 2г

Элемент	Точка 1, вес. %	Точка 2, вес. %	Точка 3, вес. %	Точка 4, вес. %
Ti	87.1	87.2	72.8	73.0
Al	11.2	10.2	4.1	3.9
V	1.7	2.6	23.1	23.1

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ показал, что соотношение интенсивностей дифракционных линий в образцах ВТ1-0 (рис. 4, кривая 1) близко к соотношению интенсивностей соответствующих линий в надлежащем стандартном образце (эталоны). При этом, как видно из табл. 4, параметр a незначительно превышает, а параметр c оказывается существенно ниже табличного значения низкой температурной α -фазы ($a = 2.9511 \text{ \AA}$, $c = 4.6843 \text{ \AA}$ [20]). Величина растягивающих остаточных напряжений в образце ВТ1-0 достигает 1.2 ГПа.

На дифрактограммах образцов ВТ6 присутствуют пики, соответствующие различным кристаллографическим плоскостям α -Ti, а также выраженный дифракционный пик, соответствующий β -Ti (110) (рис. 4, кривая 2). Объемная доля β -фазы в образцах ВТ6 составляет 2.9%. Образцы ВТ6 обладают преимущественной ориентацией зерен α -фазы в направлении (101), а параметры решеток α -Ti оказываются существенно ниже их табличных значений. Необходимо отметить, что в отличие от образцов ВТ1-0, в образцах ВТ6 присутствуют остаточные сжимающие напряжения 0.6 ГПа (табл. 4).

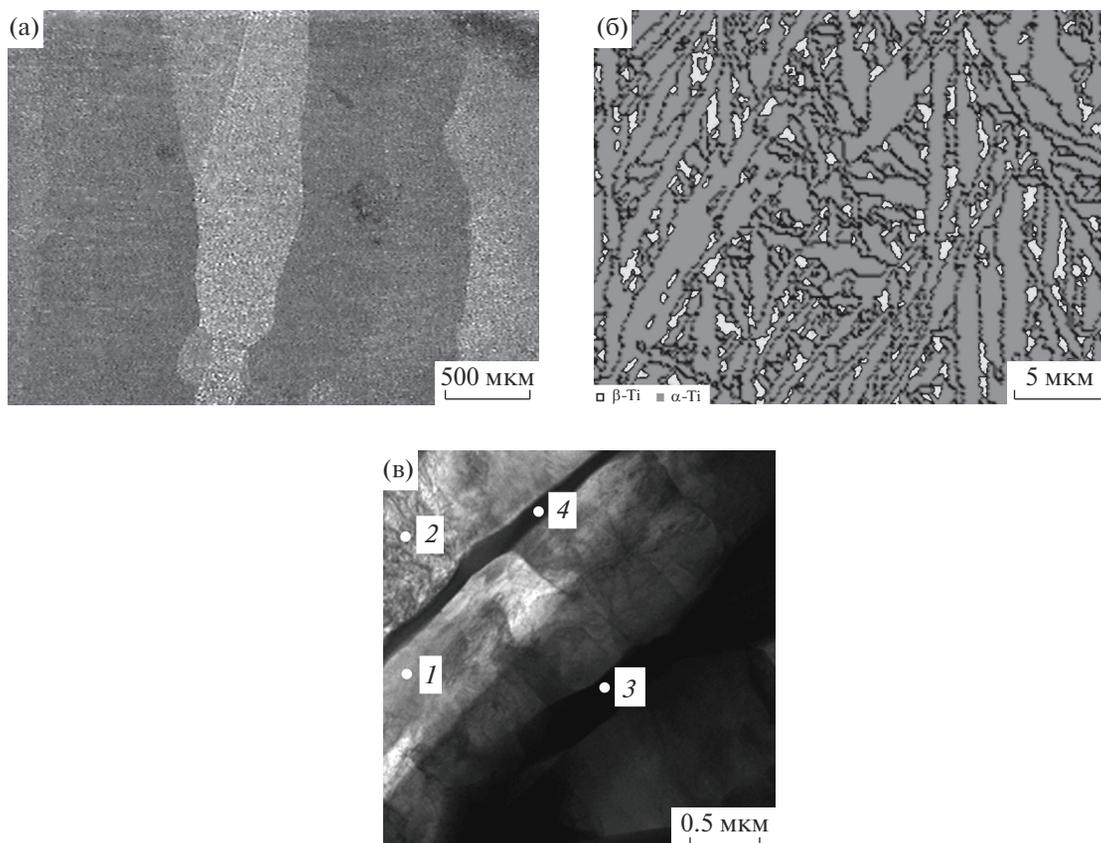


Рис. 3. Оптическое (а) и ПЭМ-изображения (в) микроstructures, а также карта распределения фаз, полученная методом дифракции обратно рассеянных электронов (б) в образцах VT14.

Как и образцы VT6, образцы VT14 имеют ярко выраженную текстуру в направлении (101) (рис. 4, кривая 3). На рентгенограмме образцов VT14 также присутствует пик, соответствующий β-Ti (110), объемная доля β-фазы достигает 10.5%. Остаточные напряжения в образцах VT14 являются сжимающими, их величина достигает 1.4 ГПа (табл. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе 3D-печати образцов VT1-0, VT6 и VT14, при кристаллизации наплавленного слоя имеет место эпитаксиальный рост столбчатых первичных зерен β-фазы, размеры которых зависят от скорости охлаждения ванны расплава. Когда температура наплавленного слоя оказывается меньше температуры β → α превращения, на границах первичных зерен β-фазы образуются зародыши α-фазы, которые прорастают в объем зерен β-фазы по определенным ориентационным соотношениям Бюргерса. Вследствие относительно низкой скорости охлаждения ванны расплава в первичных зернах β-фазы образуются колонии, которые содержат пластины α-фазы с одинаковыми ориентационными соотношениями между β- и α-фазами. При наличии стабилизирующих

β-фазу элементов в титановом сплаве пластины α-фазы разделены прослойками остаточной β-фазы. Естественно ожидать, что образцы технического титана VT1-0 и титановых сплавов VT6 и VT14, полученные в одинаковых условиях, характеризуются близкими размерами как столбчатых первичных зерен β-фазы, так и мартенситных пластин α-фазы.

Содержание остаточной β-фазы в титановых сплавах VT6 и VT14 существенно отличается. Прежде всего, необходимо отметить, что объемная доля β-фазы в образцах VT6 и VT14, определенная методом дифракции обратно рассеянных электронов, оказалась существенно меньше, чем

Таблица 3. Элементный состав образцов VT14, измеренный в точках, указанных на рис. 3б

Элемент	Точка 1, вес. %	Точка 2, вес. %	Точка 3, вес. %	Точка 4, вес. %
Ti	91.2	92.2	72.1	73.4
Al	7.2	7.3	2.2	2.0
V	0.6	0.3	4.3	3.6
Mo	1.0	0.2	21.4	21.0

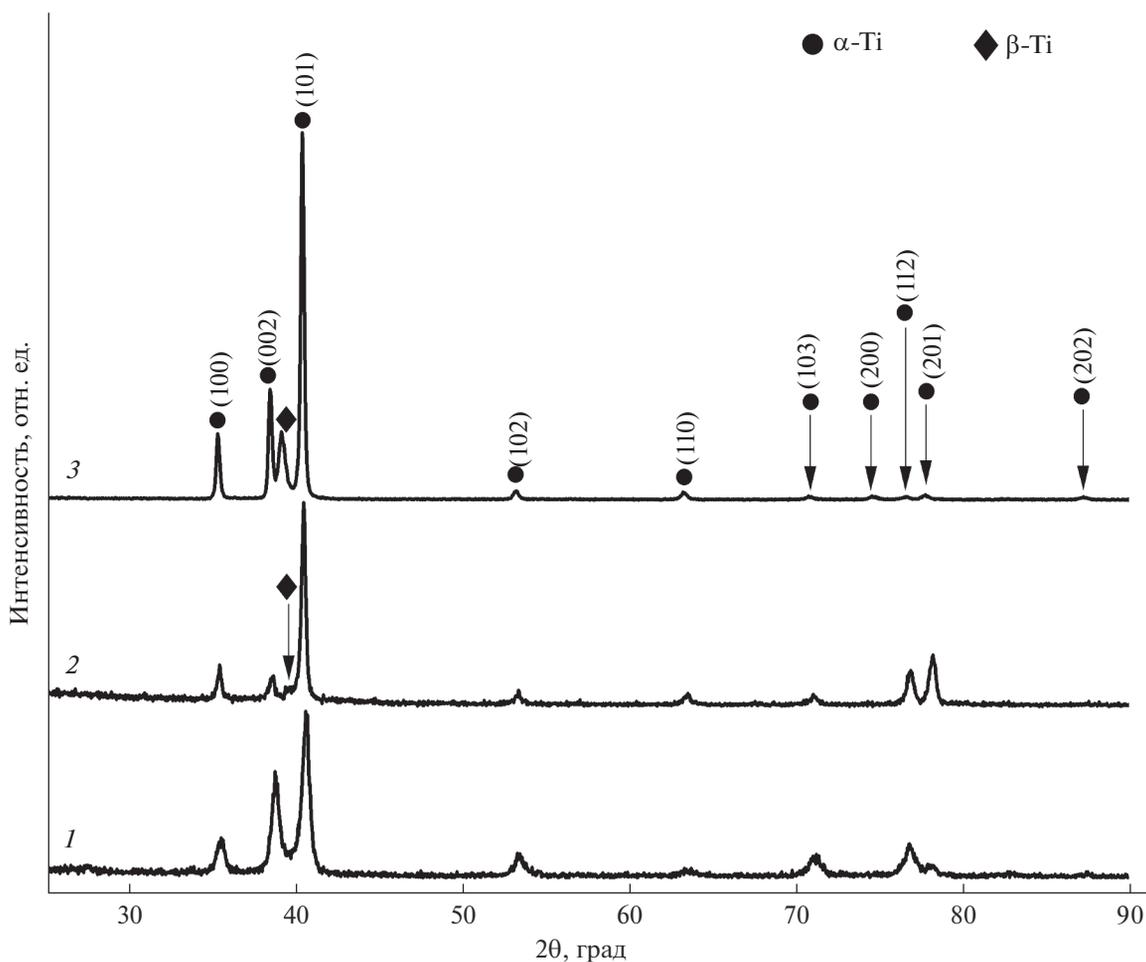


Рис. 4. Рентгенограммы образцов VT1-0 (1), VT6 (2) и VT14 (3).

аналогичная величина, определенная методом рентгеновской дифракции. Это, очевидно, связано с недостаточно высоким разрешением электронного микроскопа, которое, в свою очередь, определяет пространственное разрешение метода дифракции обратно рассеянных электронов. Необходимо отметить, что, как правило, методы дифракции обратно рассеянных электронов и рентгенофазового анализа, в том числе с исполь-

зованием синхротронного излучения, показывают одинаковое содержание β -фазы в титановом сплаве [21].

В общем случае, объемная доля остаточной β -фазы в титановых сплавах зависит от содержания стабилизирующих β -фазу элементов, а также от условий термомеханической обработки этих сплавов. Поскольку параметры 3D-печати образцов VT6 и VT14 были одинаковыми, то различное

Таблица 4. Объемная доля фаз, параметры решетки α -фазы, величина остаточных напряжений в образцах VT1-0, VT6 и VT14, определенные методом рентгеновской дифракции

		VT1-0	VT6	VT14
Объемная доля фаз, %	α -Ti	100	97.1	89.5
	β -Ti	—	2.9	10.5
Параметр решетки, Å		$a = 2.9599$ $c = 4.6369$ $c/a = 1.5666$	$a = 2.9309$ $c = 4.6692$ $c/a = 1.5907$	$a = 2.9407$ $c = 4.6786$ $c/a = 1.5988$
Остаточные напряжения, ГПа		1.2	-0.6	-1.4

количество β -фазы определяется исключительно различным содержанием стабилизирующих β -фазу элементов. Для оценки влияния легирующих элементов на стабильность β -фазы в титановых сплавах принято использовать молибденовый эквивалент [22]:

$$[\text{Mo}]_{\text{экв}}, \% \text{ вес.} = \% \text{Mo} + \% \text{Nb}/3.3 + \% \text{Ta}/4 + \\ + \% \text{W}/2 + \% \text{V}/1.4 + \% \text{Cr}/0.6 + \\ + \% \text{Mn}/0.6 + \% \text{Fe}/0.5 + \% \text{Co}/0.9 + \% \text{Ni}/0.8.$$

В исследованных титановых сплавах ВТ6 и ВТ14 суммарное содержание стабилизирующих β -фазу элементов, выраженное в молибденовом эквиваленте, имеет близкие значения (3.0 и 3.8 соответственно). В то же время, согласно данным рентгеновской дифракции, объемная доля остаточной β -фазы в исследованных образцах ВТ6 и ВТ14 составляет 2.9 и 10.5% соответственно. Различное содержание β -фазы в титановых сплавах можно объяснить с учетом электронной микроструктуры легирующих элементов.

Известно, что титан имеет две полиморфные модификации, а, именно, низкотемпературную ГПУ- и высокотемпературную ОЦК-решетки. Электронная конфигурация атома титана имеет вид $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$. При низких температурах внешние s -электроны экранируют электроны на внутренних орбиталях, не допуская взаимодействия (перекрывания) валентных d -орбиталей. Сферическая симметрия внешней $4s$ -орбитали обуславливает формирование плотноупакованной решетки титана. Увеличение энергии электронного газа при температурах выше 882°C приводит к тому, что один s -электрон переходит с $4s$ -орбитали на более высокоэнергетическую $3d$ -орбиталь. Изменение степени перекрывания d -орбиталей, приводит к увеличению степени ковалентной связи между атомами титана и обуславливает формирование ОЦК-решетки.

Атомы ванадия, электронная конфигурация которых имеет вид $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$, имеют на один d -электрон больше, чем атомы титана. При замещении части атомов титана атомами ванадия увеличивается количество электронов на d -орбиталях системы Ti–V, что приводит к увеличению степени ковалентности связи между атомами даже при отсутствии возбуждения электронной подсистемы, т.е. в отсутствие переходов электрона с $4s$ - на $3d$ -орбиталь. Как следствие, титановый сплав, легированный ванадием, может иметь высокотемпературную ОЦК-решетку даже при комнатной температуре. Электронная конфигурация другого стабилизатора β -фазы – молибдена – имеет вид $[\text{Ar}] 4d^5 5s^1$. Соответственно, атомы молибдена имеют еще больше валентных электронов на d -орбиталях по сравнению с атомами ванадия, а, следовательно, это приводит к еще большему увеличению степени ковалентности

связи между атомами титана. Именно поэтому сплавы ВТ14 характеризуются более высоким содержанием остаточной β -фазы.

В свою очередь, атомы алюминия Al ($[\text{Ar}] 3s^2 3p^1$) как стабилизирующего α -фазу элемента способны забирать валентные электроны у менее электроотрицательного титана, а, следовательно, обеспечивать сохранение низкотемпературной ГПУ-решетки при температурах выше 882°C . Как следствие, титановые сплавы ВТ6 и ВТ14 характеризуются близким содержанием алюминия, а, следовательно, близкими температурами полиморфного превращения.

Согласно результатам энергодисперсионного анализа, локальное содержание Al в пластинах α -фазы и прослойках остаточной β -фазы титанового сплава ВТ6 оказывается в два раза больше, чем в титановом сплаве ВТ14. Данный результат связан с тем, что молибден уменьшает диффузионную подвижность алюминия и, соответственно, препятствует его сегрегации в процессе $\beta \rightarrow \alpha$ превращения. Высокая концентрация алюминия в α -фазе образцов ВТ6 и ВТ14 проявляется в отклонении экспериментально измеренных параметров их кристаллической решетки от табличных значений низкотемпературной α -фазы. Хорошо известно, что наличие алюминия в ГПУ решетке титана приводит к уменьшению параметров a и c , при одновременном увеличении отношения c/a [23]. Как видно из табл. 4, в образцах ВТ6 с более высоким содержанием Al в пластинах α -фазы параметры a и c оказываются существенно меньше по сравнению с аналогичными параметрами в образцах ВТ14.

Отличительной особенностью образца ВТ1-0 является очень низкое значение параметра c , при этом параметр a остается близким к табличному значению α -фазы (табл. 4). Аналогичное уменьшение параметра c наблюдали в образцах ВТ1-0, подвергнутых криопротатке и последующему отжигу при температуре 250°C [24]. По аналогии с работой [23] можно предположить, что снижение параметра c обусловлено наличием большого количества деформационных двойников и двойников отжига, возникающих как в результате высоких растягивающих напряжений, так и в результате интенсивного прогрева образцов ВТ1-0 в процессе 3D-печати.

Хорошо известно, что высокие остаточные напряжения являются одним из недостатков металлических изделий, причем их величина и знак зависят, как правило, от параметров 3D-печати [25]. В настоящей работе, несмотря на близкие параметры 3D-печати, остаточные напряжения в образце ВТ1-0 являются растягивающими, в то время как в образцах ВТ6 и ВТ14 напряжения являются сжимающими.

Причиной возникновения высоких растягивающих напряжений в образцах ВТ1-0 является низкая жидкотекучесть титана, которая в чистом титане составляет 500 мм [26]. Краевой угол смачивания поверхности образцов технически чистого титана варьируется в пределах от 66° [27] до 87° [28]. Столь широкий разброс значений углов смачивания, очевидно, связан с различной шероховатостью исследованных образцов. Коагуляция жидкого металла в ванне расплава и последующая коалесценция капельной фракции сопровождается стягиванием пространства между боковыми поверхностями соседних капель посредством их упругой деформации. Степень деформации поверхности капель прямо пропорциональна расстоянию между каплями и обратно пропорциональна размеру капель [29].

Увеличения жидкотекучести титана можно добиться путем снижения температурного интервала кристаллизации, а также увеличения удельной теплоты кристаллизации. Распространенным способом увеличения жидкотекучести титана, а, следовательно, увеличения его литейных свойств и свариваемости является добавление алюминия, который хотя и приводит к некоторому расширению интервала кристаллизации, однако существенно увеличивает теплоту кристаллизации. Например, добавка 10% Al увеличивает теплоту кристаллизации титана от 320 до 430 кДж/кг [25]. Согласно [30], краевой угол смачивания поверхности титанового сплава ВТ6 составляет 35.5° , то есть оказывается существенно меньше краевого угла смачивания поверхности технически чистого титана.

Увеличение жидкотекучести титановых сплавах ВТ6 и ВТ14 до 600 мм [26] по сравнению с жидкотекучестью технически чистого титана позволяет не только снизить мощность электронного пучка, а, следовательно, уменьшить скорость и время охлаждения ванны расплава, но и предотвращает развитие растягивающих напряжений, обусловленных коалесценцией капельной фракции в ванне расплава. В результате в образцах ВТ6 и ВТ14 развиваются сжимающие напряжения, связанные с возникновением температурного градиента между предыдущим и последним напечатанным слоем. Механизм формирования сжимающих напряжений в образцах ВТ6, полученных методом 3D-печати, подробно описан в [14]. Как показали наши исследования, величина сжимающих напряжений в образцах ВТ6 оказалась существенно меньше, чем в образцах ВТ14. Последнее может быть связано с тем, что отоженный прокатанный образец ВТ6, который был использован в качестве эталона при определении напряжений в образцах ВТ6, характеризуется не

только отсутствием внутренних напряжений, но и более низким содержанием ванадия в α -Тi. В свою очередь, в исследованных образцах ВТ6 содержания ванадия в пластинах α -Тi оказывается существенно выше величины его предельной растворимости в α -фазе, о чем также косвенно свидетельствует низкая объемная доля β -фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено сравнение микроструктуры и фазового состава образцов технического титана ВТ1-0 и титановых сплавов ВТ6 и ВТ14, полученных методом электронно-лучевой провололочной аддитивной технологии. Методами оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также дифракции обратно рассеянных электронов показано, что образцы ВТ1-0, ВТ6 и ВТ14, полученные в одинаковых условиях, характеризуются близкими размерами как столбчатых первичных зерен β -фазы титана, так и пластин мартенситной α -фазы, собранных в пакеты. Поперечные размеры первичных зерен β -фазы достигают 2 мм, а поперечные размеры пластин α -Тi варьируются в пределах от 0.3 до 1.5 мкм. Объемная доля остаточной β -фазы в образцах титановых сплавов ВТ6 и ВТ14 составляет 2.9 и 10.5% соответственно.

Методом рентгеновской дифракции исследованы параметры решетки α -фазы в образцах ВТ1-0, ВТ6 и ВТ14. Показано, что образцы ВТ1-0 характеризуются низким значением параметра c , параметр a остается близким к табличному значению α -фазы. В образцах ВТ6 и ВТ14 параметры a и c решетки α -Тi оказываются существенно ниже их табличных значений. Наиболее низкие параметры a и c имеют образцы ВТ6, характеризующиеся максимальным содержанием Al в пластинах α -фазы.

Наличие алюминия оказывает существенное влияние на величину и знак остаточных напряжений в исследованных титановых сплавах. Остаточные напряжения в образцах ВТ1-0 являются растягивающими, а их величина достигает 1.2 ГПа. Образцы ВТ6 и ВТ14 характеризуются остаточными сжимающими напряжениями величиной 0.6 и 1.4 ГПа соответственно.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 21-19-00795). Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП "Нанотех" ИФПМ СО РАН и ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ (поддержан проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Herzog D., Seyda V., Wycisk E., Emmelmann C. // *Acta Mater.* 2016. V. 117. P. 371.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.019>
2. Sames W.J., List F.A., Pannala S., Dehoff R.R., Babu S.S. // *Int. Mater. Rev.* 2016. V. 61. P. 315.
<https://www.doi.org/10.1080/09506608.2015.1116649>
3. Lee J.Y., An J., Chua C.K. // *Appl. Mater. Today.* 2017. V. 7. P. 120.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apmt.2017.02.004>
4. Avrampos P., Vosniakos G-C. // *J. Manuf. Process.* 2022. V. 74. P. 332.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.12.021>
5. Ahn D.G. // *Int. J. Precis. Eng. Manuf. Green Technol.* 2021. V. 8. P. 703.
<https://www.doi.org/10.1007/s40684-020-00302-7>
6. Ayed A., Bras G., Bernard H., Michaud P., Balcaen Y., Alexis J. // *Mater. Sci. Forum.* 2021. V. 1016. P. 24.
<https://www.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.1016.24>
7. Chen Z., Ye H., Xu. H. // *J. Mater. Process. Technol.* 2018. V. 258. P. 286.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.04.008>
8. Williams S.W., Martina F., Addison A.C., Ding J., Pardo G., Colegrove P. // *Mater. Sci. Technol.* 2016. V. 7. P. 641.
<https://www.doi.org/10.1179/1743284715Y.0000000073>
9. Liu S., Shin Y.C. // *Mater. Des.* 2019. V. 164. P. 107552.
<https://www.doi.org/10.1016/j.matdes.2018.107552>
10. Galindo-Fernandez M.A., Mumtaz K., Rivera-Diaz-del-Castillo P.E.J., Galindo-Nava E.I., Ghadbeigi H. // *Mater. Des.* 2018. V. 160. P. 350.
<https://www.doi.org/10.1016/j.matdes.2018.09.028>
11. Pixner F., Warchomicka F., Peter P., Steuwer A., Colliander M.H., Pederson R., Enzinger N. // *Materials.* 2020. V.13. P. 3310.
<https://www.doi.org/10.3390/ma13153310>
12. Hayes B.J., Martin B.W., Welk B., Kuhr S.J., Ales T.K., Brice D.A., Ghamarian I., Baker A.H., Haden C.V., Harlow D.G., Fraser H.L., Collins P.C. // *Acta Mater.* 2017. V. 133 P. 120.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.025>
13. Xu J., Zhu J., Fan J., Zhou Q., Peng Y., Guo S. // *Vacuum.* 2019. V. 167. P. 364.
<https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.06.030>
14. Panin A., Martynov S., Kazachenok M., Kazantseva L., Bakulin A., Kulkova S., Perevalova O., Sklyarova E. // *Metals.* 2021. V. 11. P. 1742.
<https://www.doi.org/10.3390/met11111742>
15. Panin A.V., Kazachenok M.S., Perevalova O.B., Sinyakova E.A., Krukovsky K.V., Martynov S.A. // *Phys. Mesomech.* 2018. V. 21. № 5. P. 441.
<https://www.doi.org/10.1134/S1029959918050089>
16. Panin A.V., Kazachenok M.S., Kretova O.M., Perevalova O.B., Ivanov Yu. F., Lider A.M., Stepanova O.M., Kroening M.H. // *Appl. Surf. Sci.* 2013. № 284. P. 750.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.166>
17. Konovalov S.V., Komissarova I.A., Kosinov D.A., Ivanov Y.F., Ivanova O.V., Gromov V.E. // *Lett. Mater.* 2017. V. 7. № 3. P. 266.
<https://www.doi.org/10.22226/2410-3535-2017-3-266-271>
18. Konovalov S., Komissarova I., Ivanov Y., Gromov V., Kosinov D. // *J. Mater. Res. Technol.* 2019. V. 8. № 1. P. 1300.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.09.008>
19. Klimenov V.A., Gnyusov S.F., Potekaev A.I., Klopotov A.A., Abzaev Yu.A., Kurgan K.A., Marzol M.R., Galsanov S.V., Tsellermayer V.Ya., Marchenko E.S. // *Russ. Phys. J.* 2017. V. 60. № 6. P. 990.
<https://www.doi.org/10.1007/s11182-017-1168-6>
20. Tonkov E.Yu. High pressure phase transformations: a handbook. Switzerland: Gordon and Breach Science Publishers, 1992. 732 p.
21. Attallah M.M., Zabeen S., Cernik R.J., Preuss M. // *Mater. Charact.* 2009. V. 60. № 11. P. 1248.
<https://www.doi.org/10.1016/j.matchar.2009.05.006>
22. Lütjering G., Williams J.C. Titanium. New York: Springer, 2007. 454 p.
23. Fitzner A., Prakash D.G.L., da Fonseca J.Q., Thomas M., Zhang S.-Y., Kelleher J., Manuel P., Preuss M. // *Acta Mater.* 2016. V. 103. P. 341.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.09.048>
24. Moskalenko V.A., Betekhtin V.I., Kardashev B.K., Kadomtse A.G., Smirnov A.R., Smolyanets R.V., Narykova M.V. // *Phys. Solid State.* 2014. V. 56. P. 1590.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063783414080204>
25. Chen S-G., Gao H-J., Zhang Y-D., Wu Q., Gao Z.-H., Zhou X. // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. V. 17. P. 2950.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.02.054>
26. Илларионов А.Г. Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов: учебное пособие / Ред. Демаков С.Л. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. 137 с.
27. Herrero-Climent M., Lázaro P., Vicente Rios J., Lluch S., Marqués M., Guillem-Martí J., Gil F.J. // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2013. V. 24. № 8. P. 2047.
<https://www.doi.org/10.1007/s10856-013-4935-0>
28. Kim K., Lee B.-A., Piao X.-H., Chung H.-J., Kim Y.-J. // *J. Periodontal Implant Sci.* 2013. V. 43. № 4. P. 198.
<https://www.doi.org/10.5051/jpis.2013.43.4.198>
29. Shugurov A.R., Panin A.V. // *Technic. Phys.* V. 65. № 12. P. 1881.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063784220120257>
30. Ni Y.X., Feng B., Wang J., Lu X., Qu S., Weng J. // *J. Mater. Sci.* 2009. V. 44. P. 4031.
<https://www.doi.org/10.1007/s10853-009-3562-0>

Microstructure and Phase Composition of VT1-0, VT6 and VT14 Titanium Alloys Produced by Wire-Feed Electron Beam Additive Manufacturing

A. V. Panin^{1,2,*}, M. S. Kazachenok¹, L. A. Kazantseva¹, S. A. Martynov¹, A. A. Panina², T. A. Lobova²

¹*Institute of Strength Physics and Materials Science of the SB RAS, Tomsk, 634055 Russia*

²*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia*

**e-mail: pav@ispms.tsc.ru*

Using optical, scanning and transmission electron microscopy, as well as electron backscatter diffraction, it was shown that the microstructure of commercial pure titanium VT1-0 as well as VT6 and VT14 titanium alloys samples produced by wire-feed electron beam additive manufacturing consists of columnar prior β grains containing crystals of packet and lamellar martensite. According to X-ray diffraction data the content of residual beta phase in the VT6 and VT14 samples is equal to 2.9 и 10.5% respectively. Micro energy dispersive X-ray diffraction analysis was used to measure the content of alloying elements in α and β phases of the titanium alloys. The effect of the alloying elements on the lattice parameters of the α phase of 3D printed samples is demonstrated. The different content of the residual β phase in VT6 and VT14 titanium alloys was explained by consideration of the electronic structure of the atoms of alloying elements. It was revealed that the VT1-0 samples are characterized by tensile residual stresses, while residual stresses in VT6 and VT14 samples are compressive. It was shown that the presence of aluminum in the titanium alloys affects the sign and magnitude of residual stresses developed in 3D printed titanium alloy samples.

Keywords: commercial pure titanium VT1-0, titanium alloy VT6 (Ti–6Al–4V), titanium alloy VT14 (Ti–5Al–3Mo–1.5V), wire-feed electron beam additive manufacturing, microstructure, phase composition, electron microscopy, X-ray diffraction, electron backscatter diffraction, residual stresses.

УДК 533.537

ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ Ba^+ НА СОСТАВ, ЭЛЕКТРОННУЮ И КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ $\text{W}(111)$ И WO_2

© 2022 г. Б. Е. Умирзаков^а, Д. А. Ташмухамедова^а *, Ф. Я. Худайкулов^а^аТашкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова,
Ташкент, 100095 Узбекистан

*e-mail: fmet@mail.ru

Поступила в редакцию 17.01.2022 г.

После доработки 21.02.2022 г.

Принята к публикации 21.02.2022 г.

Показано, что при имплантации ионов Ba^+ в W в приповерхностном слое формируется механическая смесь атомов $[\text{Ba} + \text{W}]$. При энергии ионов $E_0 = 0.5$ кэВ толщина этого слоя составляет $\sim 25\text{--}30$ Å. Вследствие уменьшения работы выхода и увеличения атомной плотности ионно-имплантированных слоев максимальный коэффициент вторичной электронной эмиссии σ_m и квантовый выход фотоэлектронов Y существенно увеличиваются. При нагреве системы $[\text{Ba} + \text{W}]$ до $T = 900$ К не наблюдается образование химической связи между атомами Ba и W . В случае имплантации ионов Ba^+ в WO_2 в приповерхностном слое образуются соединения типа W-O , Ba-O и Ba-O-W . В этом случае рост σ_m и Y объясняется только уменьшением работы выхода поверхности.

Ключевые слова: механическая связь, ионная имплантация, эмиссионная эффективность, оже-спектр, квантовый выход, плазменные колебания, уровень Ферми.

DOI: 10.31857/S1028096022090205

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к получению и изучению свойств наноразмерных структур на основе тугоплавких металлов и их оксидов прежде всего связан с использованием их в создании омических контактов и барьерных слоев в больших и сверхбольших интегральных схемах, вторично-эмиссионных и термоэмиссионных катодов, зондов для сканирующих зондовых микроскопов, газовых и химических сенсоров, электрохромных материалов [1–9]. В настоящее время хорошо изучены состав, структура и физические свойства W с тонкопленочными покрытиями Cu , Ag , а также сплавов металлов группы железа [10–15]. В случае Co-W [10] высказана гипотеза, что индуцированное соосаждение происходит через поверхностный покрывающий слой с электронной проводимостью, а состав покрытия определяется поверхностной концентрацией компонентов смеси, находящихся в электрохимическом равновесии с компонентами покрывающего слоя.

В последние годы метод низкоэнергетической ионной бомбардировки широко используется для получения наноразмерных структур и модификации свойств поверхности полупроводников и диэлектрических пленок [16–18]. Получены наноразмерные фазы и пленки (слои) типа BaSi_2 , CoSi_2 , GaAlAs , BaSiO .

В [19] всесторонне изучены влияние имплантации ионов Ba^+ на состав, электронную и кристаллическую структуру, эмиссионные и оптические свойства нанопленок MoO_3 . Показано, что после ионной имплантации глубина выхода фото- и истинно вторичных электронов MoO_3 увеличивается в два и более раз. В случае W и WO_2 в основном было изучено влияние ионной бомбардировки на их состав, коэффициенты вторичной электронной и ионной эмиссии [20, 21].

В настоящей работе впервые изучено влияние адсорбции атомов и имплантации ионов Ba^+ на состав, структуру, эмиссионные и оптические свойства монокристаллического $\text{W}(111)$ и W с оксидной пленкой WO_2 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве мишени использованы стандартные монокристаллические, хорошо полированные шайбы $\text{W}(111)$ толщиной 1 мм с поверхностным диаметром 1.2 см, вырезанные из штабиков (брусков) W , полученных методом зонной плавки. Кристаллографическую ориентацию определяли по лауэграммам. Окисление W проводили в атмосфере кислорода при давлении $P_{\text{O}_2} = 10^{-3}$ Па при $T = 750\text{--}770$ К методом, предложенным в [22].

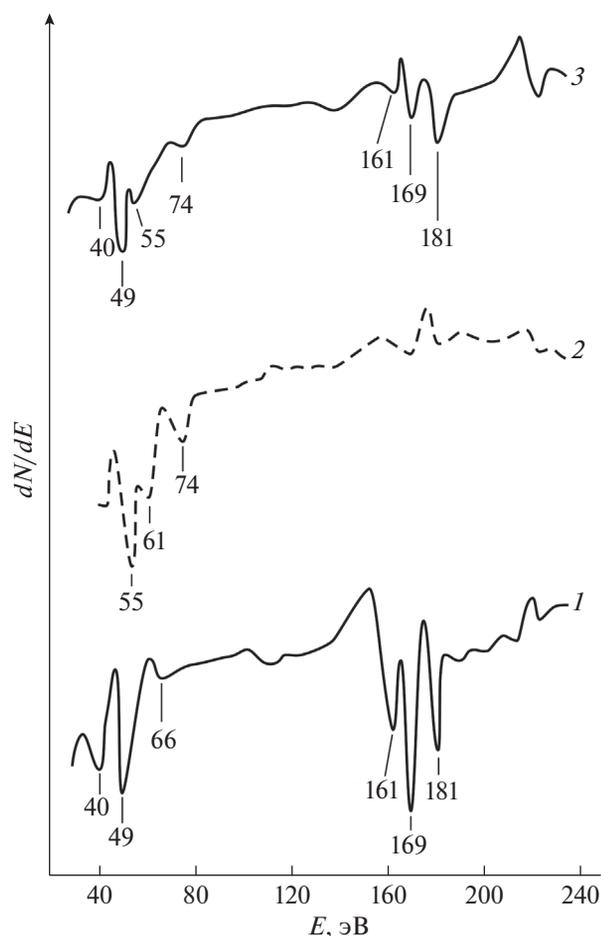


Рис. 1. Оже-спектры W(111), имплантированного ионами Ba^+ с энергией E_0 : 1 – 0 (неимплантированный W); 2 – 0.5; 3 – 5 кэВ.

Образовывались пленки WO_2 с хорошей стехиометрией. Перед ионной имплантацией W обезгаживали при $T = 2100$ К в течение 15–20 ч, WO_2 – при $T = 700$ К в течение 5–6 ч. Проводили имплантацию ионами Ba^+ с энергией 0.5–5 кэВ при дозе насыщения $D = D_{sat} = (6–8) \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Доза насыщения – это доза, при которой дальнейшее увеличение не приводит к заметному изменению состава, структуры и физических свойств ионно-имплантированных слоев. Ток ионов в пучке составляет ~ 0.1 мкА, поверхностный диаметр пучка ионов $\sim 2–3$ мм. Глубина проникновения ионов с энергией 0.5–5 кэВ изменялась в интервале от 30 до 70 Å.

Источником бария служили таблетки титаната бария. При нагревании кварцевой трубочки, заполненной таблетками $BaTi$, образуются пары бария, часть которых, попадая на поверхность раскаленной вольфрамовой спирали, ионизируется. Все технологические обработки и исследования поверхности проводили на одном и том же экспе-

риментальном приборе (типа УСУ-2) в вакууме $P \leq 10^{-7}$ Па.

Состав и электронные свойства поверхности материалов исследовали с использованием методов оже-электронной спектроскопии (ОЭС), спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ), спектроскопии упруго отраженных медленных электронов (зависимость $-\frac{dR}{dE_p}$ от энергии первичных электронов E_p), ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС). В работе использовали оже-спектрометр с малоугловым анализатором типа Юза–Рожанского. Чувствительность оже-спектрометра при обнаружении примесей составляет 0.05–0.1%. Суммарная погрешность определения положения оже-пику в спектре не превышает 0.8–1 эВ. Глубина анализа методами ОЭС и УФЭС составляет $\sim 5–10$ Å. Энергетическое положение пиков ХПЭЭ и упруго отраженных электронов определяли с погрешностью 2–3%. Профили распределения атомов Ва получены методом ОЭС в сочетании с травлением поверхности ионами Ag^+ .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены оже-спектры W(111) до и после имплантации ионами Ba^+ с $E_0 = 0.5$ и 5 кэВ. Видно, что имплантация ионов Ba^+ приводит к существенному изменению оже-спектра W. Эти изменения зависят от энергии ионов. При $E_0 = 0.5$ кэВ исчезают оже-пики W при энергии 40, 49 и 66 эВ, а интенсивности других пиков резко уменьшаются. Появляются пики бария при значениях энергии 38, 47, 55, 61 и 74 эВ, которые можно отнести к оже-переходам $N_4O_1O_3$, N_5O_1V , $N_5O_2O_2$, $N_{45}O_{23}O_{23}$ и N_4O_2V соответственно. С увеличением E_0 интенсивность оже-пику Ва уменьшается, а W – увеличивается. При $E_0 = 5.0$ кэВ в спектре присутствуют основные оже-пики W. Отметим, что пики, характеризующие атомы углерода ($E = 270$ эВ) и кислорода ($E = 506$ эВ), после ионной бомбардировки (при всех E_0) полностью исчезают. По-видимому, это связано с ионным травлением поверхности.

Аналогичные данные получены и в случае имплантации ионов Na^+ и Cs^+ в W. Анализ данных ОЭС показывает, что при имплантации ионов активных металлов в W не происходит образование химической связи между атомами легирующей примеси и подложки, а образуется только механическая смесь. Это утверждение также подтверждается результатами, полученными методами спектроскопии упруго отраженных медленных электронов и СХПЭЭ. В качестве примера на рис. 2 приведены спектры ХПЭЭ для W(111), легированного ионами Ba^+ с разной энергией при до-

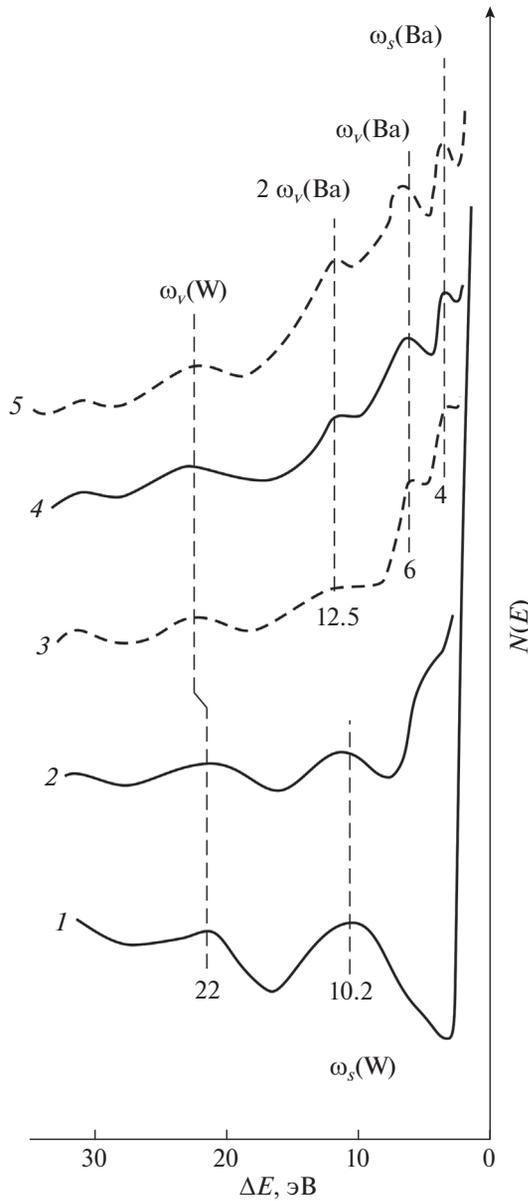


Рис. 2. Спектры ХПЭЭ W(111), имплантированного ионами Ba⁺ при дозе насыщения с энергией E₀: 1 – 0 (неимплантированный W); 2–5; 3–3; 4–1; 5–0.5 кэВ.

зе насыщения $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Видно, что при больших E_0 пики ХПЭЭ, характерные для Ba, почти незаметны. С уменьшением E_0 появляются пики ХПЭЭ бария, и растут их амплитуды. В случае $E_0 = 0.5 \text{ кэВ}$ в спектре исчезает пик при $\Delta E = 10.2 \text{ эВ}$, обусловленный возбуждением поверхностного плазмона W. Отметим, что при адсорбции Ba на W(111) этот пик исчезал при толщине пленки $\theta \approx 1$. Поэтому можно предполагать, что при легировании W ионами Ba⁺ с $E \approx 0.5 \text{ кэВ}$ на поверхности образца накапливается не менее одного монослоя Ba. Пик объемного плазмона W с $\Delta E = 22 \text{ эВ}$ обнаруживается при всех значениях

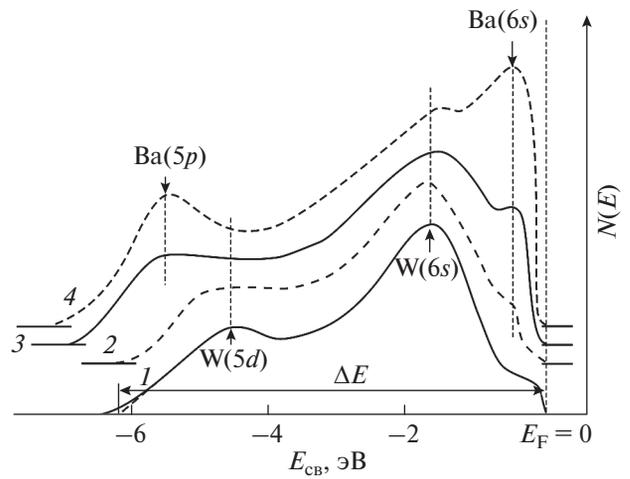


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры W, измеренные при $h\nu = 10.8 \text{ эВ}$: 1 – неимплантированного; 2 – имплантированного ионами Ba⁺ с $E_0 = 0.5 \text{ кэВ}$ при $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

E_0 . Пики ХПЭЭ бария, обусловленные возбуждением поверхностного ($h\omega_s = 4 \text{ эВ}$) и объемного ($h\omega_v = 6 \text{ эВ}$) плазменных колебаний, обнаруживаются при $E_0 \leq 3.0 \text{ кэВ}$. Отметим, что образование интерметаллического соединения типа W + Ba не наблюдается даже после отжига при $T = 1300 \text{ К}$.

На рис. 3 приведены спектры УФЭ для W(111), полученные до и после имплантации ионов Ba⁺ с $E_0 = 0.5 \text{ кэВ}$ при различных дозах. На кривых энергетического распределения фотоэлектронов легированного ионами образца наблюдаются особенности, характерные как для W, так и Ba: при низких дозах в спектре преобладают особенности матрицы, а при высоких дозах – легирующего металла. После имплантации ионов Ba⁺ дозой $6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ширина кривой энергетического распределения фотоэлектронов ΔE увеличивается на $\sim 2 \text{ эВ}$, т.е. работа выхода поверхности уменьшается на 2 эВ; площадь под кривой энергетического распределения – соответственно, квантовый выход фотоэлектронов Υ увеличивается в 1.5–2 раза; резко уменьшаются интенсивности 6s- и 5d-пиков W, и появляются пики 6s и 5p, характерные для Ba. Вследствие деформации решетки W(111) и разупорядочения приповерхностных слоев пик в ионно-легированном слое немного (на 0.1–0.2 эВ) смещается относительно нелегированного W и Ba. При $E_0 = 0.5 \text{ кэВ}$ толщина однородно легированного слоя, образованного механической смесью [Ba + W], составляла $\sim 30\text{--}35 \text{ \AA}$.

На рис. 4 приведены начальные участки оже-спектров WO₂ и WO₂, имплантированного ионами Ba⁺ с $E_0 = 1 \text{ кэВ}$ при $D = D_{\text{нас}} = 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

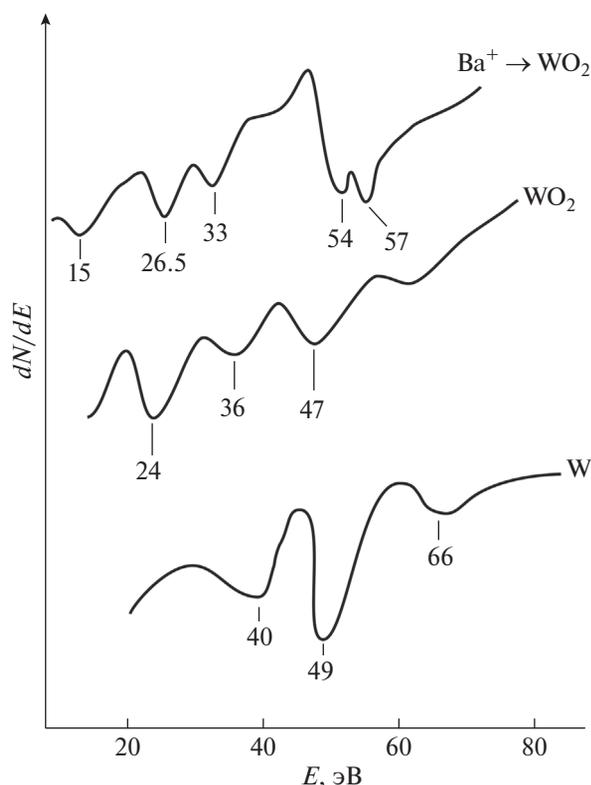


Рис. 4. Оже-спектры W, WO₂ и WO₂, имплантированного ионами Ba⁺ с E₀ = 1 кэВ при D = 2 × 10¹⁷ см⁻².

Видно, что после ионной имплантации положения и формы оже-пиков WO₂ существенно изменяются и появляются новые. Анализ спектров оже-, ХПЭЭ и фотоэлектронов показал, что эти изменения связаны с образованием соединений типа W–O, Ba–O–W, Ba–O и наличием несвязанных атомов Ba.

В табл. 1 приведены зонно-энергетические параметры, максимальное значение коэффициента вторичной электронной эмиссии σ_м и квантовый выход фотоэлектронов Y (при hν = 6 эВ) для W и WO₂, имплантированных ионами Ba⁺ с E₀ = 1 кэВ

при D = D_{нас}. Положение E_v соответствует фотоэлектронной работе выхода Φ, а E_F – термоэлектронной работе выхода еφ. Из табл. 1 видно, что после ионной имплантации все исследуемые характеристики W и WO₂ резко изменяются. Результаты ОЭС показали, что эти изменения в случае WO₂ в основном обусловлены образованием в приповерхностном слое нестехиометрических оксидов W–O, Ba–W–O и Ba–O, оценочные концентрации которых составляют ~25–30, 40–45 и 30–35 ат. % соответственно.

Такой состав до глубины 30–40 Å существенно не изменяется. В этих оксидах содержатся различного рода дефекты, обусловленные наличием несвязанных атомов O, Ba и W. Поэтому среднее значение E_g и эмиссионная эффективность ионно-имплантированного слоя WO₂ будут несколько ниже, чем у не имплантированного WO₂. Рост σ_м и Y в основном объясняется уменьшением работы выхода еφ, которое обусловлено покрытием поверхности WO₂ слоем оксида бария толщиной ~0.3–0.4 монослоя.

ВЫВОДЫ

Имплантация ионов Ba⁺ в W с E₀ = 0.5–5 кэВ приводит к обогащению приповерхностных слоев W атомами Ba, и в этих слоях не наблюдается образование интерметаллического соединения типа [Ba + W] вплоть до дозы насыщения. Однако коэффициент вторичной электронной эмиссии σ_м и квантовый выход фотоэлектронов Y увеличиваются, что объясняется уменьшением работы выхода еφ поверхности и изменением электронной плотности ионно-имплантированных слоев. При имплантации ионов Ba⁺ в WO₂ наблюдается образование химических соединений типа W–O, Ba–W–O и Ba–O. Установлено, что образование этих соединений приводит к уменьшению эмиссионной эффективности приповерхностных слоев WO₂, и увеличение значений σ_м и Y объясняется уменьшением работы выхода поверхности.

Таблица 1. Зонно-энергетические параметры для W и WO₂, имплантированных ионами Ba⁺ с E₀ = 1 кэВ при D = D_{нас}

Объекты исследования	E _v , эВ	E _F , эВ	χ, эВ	E _g , эВ	σ _м	Y
W(111)	4.3	4.3	4.3	0	1.4	2.1 × 10 ⁻⁵
Ba ⁺ → W(111)	2.3	2.3	2.3	0	2.9	13.6 × 10 ⁻⁵
WO ₂	5.9	3.8	2.7	3.2	3.15	4 × 10 ⁻³
Ba ⁺ → WO ₂	5.6	3.1	2.9	2.7	4.8	21 × 10 ⁻³

Примечание. E_v – потолок валентной зоны, E_F – уровень Ферми, E_g – ширина запрещенной зоны, χ – средство к электрону, σ_м – максимальное значение коэффициента вторичной электронной эмиссии, Y – квантовый выход фотоэлектронов (при hν = 6 эВ).

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang Y.A., Cao Y.W., Loo B.N., Yao J.N. // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. P. 9392. <https://doi.org/10.1021/jp9825922>
2. Суровой Э.П., Борисова Н.В. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. С. 2120. <https://doi.org/10.1134/S0036024408110198>
3. Миннеханов А.А., Вахрина Е.В., Константинова Е.А., Кашкаров П.К. // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. Вып. 4. С. 270. <https://doi.org/10.1134/S0021364018040100>
4. Абдуллин Х.А., Азаткалиев А.А., Габдуллин М.Т., Калкозова Ж.К., Мукашев Б.Н., Серикканов А.С. // ФТТ. 2019. Т. 61. Вып. 1. С. 163. <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.01.46907.158>
5. Patrick T. Moseley // Meas. Sci. Technol. 2017. V. 28. № 8. P. 082001. <https://doi.org/10.1088/1361-6501/aa7443>
6. Minkyu Cho, Inkyu Park // J. Sensor Sci. Technol. 2016. V. 25. P. 103. <https://doi.org/10.5369/JSST.2016.25.2.103>
7. Зуев В.В., Романов Р.И., Фоминский В.Ю., Демин М.В., Григорьев В.В., Неволин В.Н. // ФТП. 2015. Т. 49. Вып. 9. С. 1262.
8. Alice Lee-Sie Eh, Alvin Wei Ming Tan, Xing Cheng, Shlomo Magdassi, Pooi See Lee // En. Technol. 2018. V. 6. P. 33. <https://doi.org/10.1002/ente.201700705>
9. Белявский С.С., Цыцару Н.И., Дикусар А.И. // Электронная обработка материалов. 2010. № 2. С. 9.
10. Шульман А.И., Белевский С.С., Ющенко С.П., Дикусар А.И. // Электронная обработка материалов. 2014. Т. 50. № 1. С. 8.
11. Бозуш Н.В., Хмыль А.А., Кушнер Л.К. // Докл. БГУИР. 2017. № 5(107). С. 54.
12. Шурдумов Г.К., Карданова Ю.Л., Буздов К.А., Шурдумов Б.К. // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. 23. С. 291. <https://doi.org/10.15372/KhUR20150313>
13. Prashant K., Bhave N.S., Kharat R.B. // Mater. Lett. 2005. V. 59. № 24–25. P. 3149.
14. Белевский С.С., Готеляк А.В., Силкин С.А., Дикусар А.И. // Электронная обработка материалов. 2018. Т. 54. № 2. С. 9. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1228850>
15. Belevskii S.S., Bobanova Zh.I., Buravets V.A. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. № 9. P. 1427. <https://doi.org/10.1134/S107042721609007X>
16. Эргашов Ё.С., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентген, синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 4. С. 104. <https://doi.org/10.7868/S0207352817040084>
17. Эргашов Ё.С., Ташмухамедова Д.А., Раббимов Э. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 4. С. 38. <https://doi.org/10.7868/S0207352815040083>
18. Болтаев Х.Х., Содикжанов Ж.Ш., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 12. С. 1884. <https://doi.org/10.21883/JTF.2017.12.45214.2233>
19. Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Гулямова С.Т., Аллаярова Г.Х. // ЖТФ. 2020. Т. 90. Вып. 5. С. 831. <https://doi.org/10.21883/JTF.2020.05.49186.338-19>
20. Мухторов З.Э., Исаханов З.А., Умирзаков Б.Е. // Электронная техника. Сер. 1. Вып. 2(529). С. 81.
21. Алиев А.А., Ахроров С.К. // Поверхность. 1991. № 9. С. 31.
22. Аллаярова Г.Х., Ташмухамедова Д.А., Джаббарганов Р., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 1. С. 93. <https://doi.org/10.31857/S1028096021010040>

Effect of Implantation of Ba⁺ Ions on the Composition, Electronic and Crystal Structure of W(111) and WO₂ Surfaces

B. E. Umirzakov¹, D. A. Tashmukhamedova¹*, F. Ya. Khudayqulov¹

¹Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, Tashkent, 100095 Uzbekistan

*e-mail: fmet@mail.ru

It is shown that upon implantation of Ba⁺ ions in W, a mechanical mixture of [Ba + W] atoms is formed in the surface layer. At an ion energy $E_0 = 0.5$ keV, the thickness of this layer is $\sim 25\text{--}30$ Å. Due to a decrease in the work function and an increase in the atomic density of ion-implanted layers, the maximum coefficient of secondary electron emission σ_{\max} and the photoelectron quantum yield Y increase significantly. When the [Ba + W] system is heated to $T = 900$ K, the formation of a chemical bond between the Ba and W atoms is not observed. In the case of implantation of Ba⁺ ions in WO₂, compounds of the W–O, Ba–O, and Ba–O–W types are formed in the surface layer. In this case, the growth of σ_m and Y is explained only by a decrease in the work function of the surface.

Keywords: mechanical coupling, ion implantation, emission efficiency, Auger spectrum, quantum yield, plasma oscillations, Fermi level.

УДК 546.47:666.3.032.4

СИНТЕЗ КЕРАМИКИ ZnO:Al МЕТОДОМ ШЛИКЕРНОГО ЛИТЬЯ**© 2022 г. А. Ш. Асваров^a, А. Х. Абдуев^b, А. К. Ахмедов^c,
А. Э. Муслимов^{a, *}, В. М. Каневский^a**^a*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Москва, 119333 Россия*^b*Российский университет дружбы народов, Инженерная академия,
Москва, 115419 Россия*^c*Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН,
Махачкала, 367015 Россия***e-mail: amuslimov@mail.ru*

Поступила в редакцию 12.02.2022 г.

После доработки 20.04.2022 г.

Принята к публикации 20.04.2022 г.

Исследован процесс синтеза керамики оксида цинка, легированного алюминием (ZnO:Al), из исходной смеси коммерческих порошков оксидов цинка и алюминия с низкой удельной поверхностью (не более 5 м²/г), заключающийся в предварительном формировании шликера и последующем высокотемпературном спекании в открытой атмосфере. Установлено, что пористость шликерной заготовки, плотность спеченной керамики и степень преимущественной укладки зерен в ней зависят как от длительности помола шликера, так и от его показателя кислотности. Продемонстрировано, что при оптимизации условий ликерного литья возможно получение проводящей керамики ZnO:Al с плотностью более 97% относительно стандартной плотности ZnO, что приемлемо при синтезе керамических мишеней, предназначенных для формирования терморегулирующих энерго-сберегающих покрытий.

Ключевые слова: ZnO, низкая удельная поверхность Al, керамика, шликер, спекание, легирование, прозрачный электрод, мишень.

DOI: 10.31857/S1028096022110048**ВВЕДЕНИЕ**

Прозрачные проводящие слои на основе оксида цинка, легированного элементами III группы периодической таблицы (уровень легирования обычно находится в пределах 1–5 ат. %), получили широкое распространение в качестве функциональных слоев в многослойных энергосберегающих терморегулирующих покрытиях архитектурного стекла [1], прозрачных электродов различных оптоэлектронных устройств, в частности тонкопленочных солнечных преобразователей [2]. По ряду технологических и коммерческих соображений основным методом получения слоев на основе оксида цинка в многослойных энергосберегающих покрытиях в настоящее время является метод магнетронного реактивного распыления металлических трубчатых мишеней в окислительной атмосфере [3]. Однако сложность стабилизации рабочих режимов при реактивном распылении делает актуальным поиск относительно простых технологий замены металлических мишеней оксидными керамическими, обеспечивающими

при их распылении в инертной атмосфере стабильность разряда, высокую скорость осаждения и приемлемые характеристики слоев [4].

Традиционным методом синтеза оксидных керамических мишеней является одноосное прессование порошковых смесей заданного состава и гранулометрии с последующим их спеканием в открытой атмосфере [5]. В настоящее время интенсивно развиваются и новые перспективные технологии получения мишеней, такие как горячее и холодное изостатические прессование, искровое плазменное спекание, обеспечивающие высокие характеристики синтезируемой керамики [6, 7]. Однако высокая стоимость оборудования делает актуальным поиск низкокзатратных технологий синтеза. В первую очередь это касается мишеней, используемых в крупномасштабных производствах, таких как формирование терморегулирующих покрытий архитектурного стекла. В этом ключе одним из наиболее коммерчески привлекательных методов синтеза керамических мишеней представляется шликерное литье, кото-

рое позволяет получать достаточно плотные и однородные заготовки, в том числе сложной трубчатой формы, без применения высоких давлений [8–12].

В [9] на основании исследований зависимости плотности керамики ZnO:Al от соотношения вносимых в состав шликера органических компонентов (полиакриловой кислоты и полиэтиленгликоля), а также от величины pH шликера была проведена оптимизация процесса шликерного литья с целью достижения высокой плотности синтезируемой керамики.

При использовании в шликере на основе ZnO:Al в качестве дефлокулянта полиакрилата аммония и полиакриловой эмульсии в качестве связующего были получены плотные заготовки, после отжига которых в открытой атмосфере при температуре 1100°C была получена электропроводящая керамика, характеризующаяся отсутствием в своем составе нежелательной вторичной фазы шпинели $ZnAl_2O_4$ [10].

Авторами [11] показано, что процесс спекания шликерной заготовки ZnO:Al, полученной с использованием субмикронных оксидных порошков, можно интенсифицировать путем введения в спекаемую систему малых добавок оксида кремния. Керамические мишени ZnO:Al с добавкой 0.05 мас. % SiO_2 характеризовались высокой однородностью, ультранизкой пористостью (менее 0.2%) и малым удельным сопротивлением (менее 5×10^{-3} Ом · см).

Проведенные исследования показывают целесообразность и перспективность применения шликерных методов синтеза керамических мишеней на основе ZnO для формирования прозрачных электродов методом магнетронного распыления на постоянном токе. Однако стоит отметить, что в [8–10] в качестве исходных реагентов использовали ультрадисперсные порошки с высокой по данным, полученным методом Брунауэра–Эммета–Теллера, удельной поверхностью ($10 \text{ м}^2/\text{г}$ и более).

В настоящей работе в качестве исходных реагентов для изготовления шликера брали коммерческие порошки оксидов цинка и алюминия с удельной поверхностью, не превышающей $5 \text{ м}^2/\text{г}$. С использованием методов рентгеновской дифракции и электронной микроскопии исследовано влияние условий формирования шликера на структуру синтезированной керамики.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исходная керамическая смесь включала в себя субмикронный порошок оксида цинка чистотой

99.95% и удельной поверхностью не более $5 \text{ м}^2/\text{г}$ (Grillo Zinkoxid GmbH, Германия) и микронный порошок оксида алюминия чистотой 99.9% (Лен-Реактив, Россия) в необходимом соотношении $Zn : Al = 98 : 2$. Морфология исходных порошков представлена на рис. 1. В качестве дефлокулянта была использована полиакриловая кислота со средней молекулярной массой 5000, в качестве связующего – полиэтиленгликоль массой 40000.

Шликеры требуемой вязкости формировали путем смешивания исходных смесей с водой в течение фиксированного времени в шаровой мельнице. Шликер включал 70% твердой фазы. Его вязкость контролировали вискозиметром ВЗ-246. Показатель кислотности pH варьировали путем внесения в состав шликера хлорида аммония. Шликер, прошедший помол в шаровой мельнице с мелющими телами из Al_2O_3 , заливали в гипсовые формы. Были подготовлены четыре шликера, различающихся длительностью помола $t_{\text{обр}}$ и величиной pH.

После низкотемпературных этапов сушки и выгонки органических добавок измеряли открытую пористость образцов [12] и далее керамические заготовки подвергали двухчасовому высокотемпературному отжигу на воздухе при 1400°C. Скорость выхода на режим отжига составляла $100^\circ\text{C}/\text{ч}$.

Рентгенофазовый анализ проводили на шлифованных срезах спеченных образцов керамики (рис. 1в), параллельных плоскости основания литейной гипсовой формы, с использованием порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-7000 с источником излучения CuK_α (Япония). Морфологию спеченных образцов исследовали на свежеприготовленных сколах с использованием растворного электронного микроскопа (РЭМ) (Leo-1450, Карл Цейсс, Германия). Открытую пористость заготовок и плотность спеченных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания с помощью аналитических весов Adventurer Analytical AX 124 (OHAUS, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки влияния времени помола и величины pH шликера на характеристики керамики ZnO:Al были измерены коэффициент открытой пористости $K_{\text{оп}}$ шликерных заготовок после сушки, определяемый как отношение объема открытых пор к объему образца, а также относительная плотность спеченных образцов $\rho_{\text{отн}}$, определяемая как отношение измеренной плотности спеченного керамического образца к стандартной плотности ZnO ($\rho_0 = 5.61 \text{ г}/\text{см}^3$). Результаты изме-

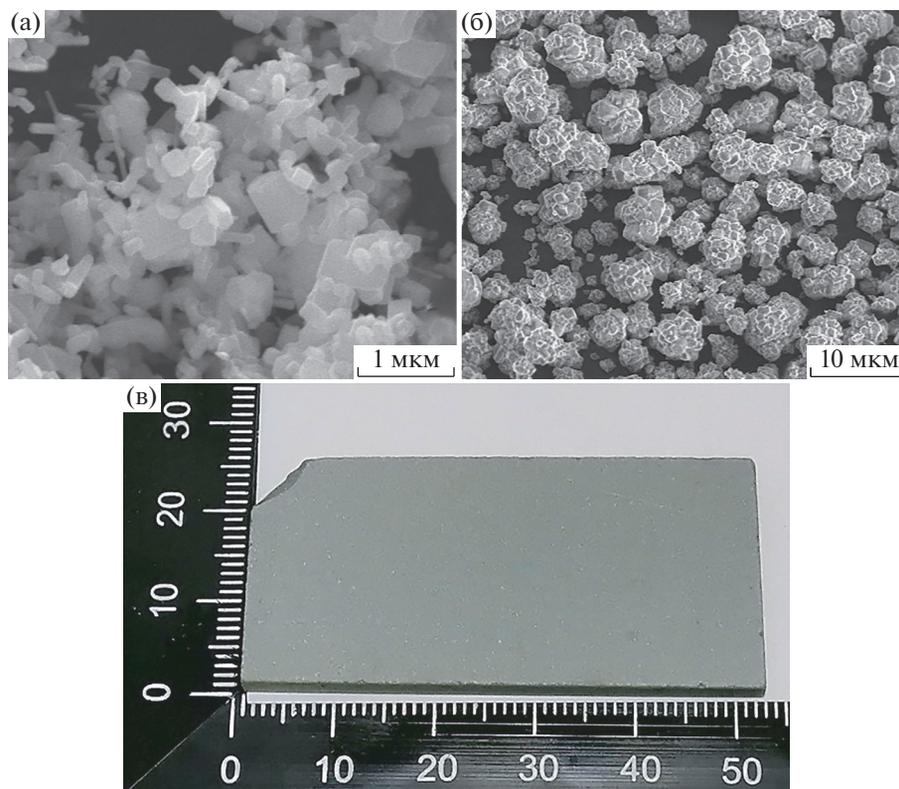


Рис. 1. РЭМ-изображения исходных порошков ZnO (а), Al₂O₃ (б) и внешний вид отшлифованного среза спеченного керамического образца ZnO:Al (в).

рений приведены в табл. 1. Как видно из приведенных в таблице данных, уменьшение величины рН шликера и увеличение длительности его помола способствует снижению открытой пористости шликерных заготовок и, как следствие, нелинейному росту плотности спеченной керамики, что находится в согласии с литературными данными о механизмах спекания агломерированных дисперсных сред [9, 13]. Однако при увеличении длительности помола до 32 ч монотонный характер зависимости пористости заготовки от длительности помола нарушается – образец, полученный из шликера 4, характеризуется более высоким коэффициентом открытой пористости заготовки и, как следствие, низкой плотностью спеченной керамики.

На рис. 2 приведены РЭМ-изображения сколов спеченных керамик. Можно видеть, что замкнутые поры, расположенные как внутри зерен, так и на их границах, присутствуют во всех спеченных образцах. Количество и размер пор в образцах керамики коррелируют с данными об их относительной плотности $\rho_{отн}$ (табл. 1). Наименьшее количество пор и их минимальный размер наблюдаются в керамике с относительной плотностью $\rho_{отн} = 0.971$, полученной из шликера 3. В образцах керамики, полученных из шликеров с более высоким значением рН и/или меньшим временем помола (шликеры 1 и 2), увеличивается как число пор, так и их средний размер. В то же время в образце керамики, полученной из шликера 4 и имеющей максимальную исходную пори-

Таблица 1. Данные измерений открытой пористости заготовок $K_{оп}$ и относительной плотности спеченных керамик $\rho_{отн}$ в зависимости от показателя кислотности рН и длительности помола шликера

Номер шликера	рН	$t_{обр}$, ч	$K_{оп}$	$\rho_{отн}$
1	10.0	8	0.149 ± 0.003	0.942 ± 0.003
2	9.0	8	0.142 ± 0.003	0.948 ± 0.003
3	9.0	16	0.138 ± 0.003	0.971 ± 0.003
4	9.5	32	0.166 ± 0.003	0.945 ± 0.003

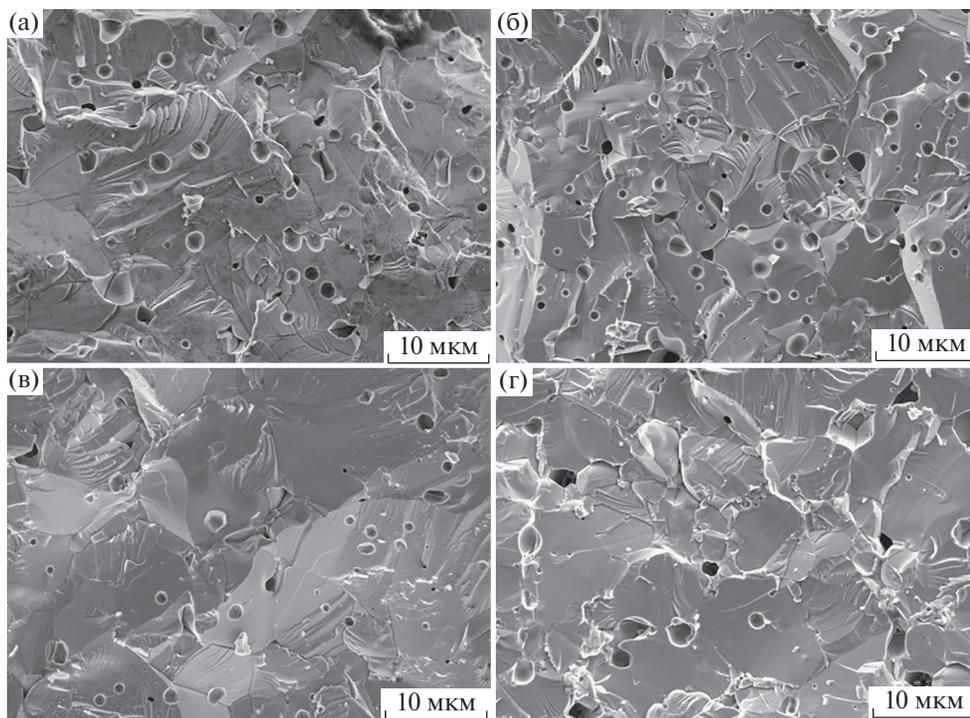


Рис. 2. РЭМ-изображения сколов спеченных керамических образцов ZnO:Al, синтезированных с использованием различных шликеров: а – шликер 1; б – шликер 2; в – шликер 3; г – шликер 4.

стость заготовки, а также относительную плотность после спекания, близкую к плотности образцов 1 и 2, концентрация пор ниже, однако они большего размера и расположены преимущественно на границах зерен.

Ранее в [14] было показано, что согласно модели роста зерен, в ходе уплотнения на промежуточной стадии спекания исходная пористость заготовки влияет на распределение пор по размерам в спеченном образце – спекание более пористой заготовки приводит к формированию в конечной керамике более крупных пор, однако их концентрация при этом снижается.

Отсутствие на представленных РЭМ-изображениях композиционного контраста может свидетельствовать об отсутствии локализованной самостоятельной примесной фазы в керамике, т.е. примесь алюминия растворяется в кристаллической решетке ZnO в ходе высокотемпературного отжига [10]. О растворении примеси алюминия в ZnO также свидетельствует тот факт, что в результате отжига шликерных заготовок на воздухе цвет всех керамических образцов изменяется от белого до однородного серо-зеленого (рис. 1в), а их удельная электропроводность после отжига больше 10^4 См/м, что приемлемо при их использовании в качестве мишени для магнетронного распыления на постоянном токе.

Исследование спеченных образцов методом рентгеновской дифракции показало (рис. 3), что в керамических образцах, приготовленных из шликеров 1, 2 и 3, присутствует единственная фаза – ZnO со структурой вюрцита (карточка PDF № 00-036-1451), а в образце, полученном из шликера 4, наряду с рефлексами ZnO обнаруживаются незначительные рефлексы, которые можно отнести к фазе шпинели $ZnAl_2O_4$ (карточка PDF № 98-000-9559). Можно предположить, что длительная обработка шликера в шаровой мельнице приводит к увеличению содержания Al_2O_3 за счет частичного намола материала мелющих тел. Такой намол может привести к тому, что содержание примеси в системе заметно превысит значительную предельную растворимость Al в ZnO. Согласно [15] предельная растворимость Al в ZnO не превышает 3 моль. %.

На представленных дифрактограммах видно, что также меняется интенсивность рефлекса 002 по сравнению с соседними рефлексами 100 и 101 при переходе от одного образца к другому. Так как дифрактограммы всех образцов снимали с поверхности, параллельной плоскости основания литейной гипсовой формы, по отклонению соотношения I_{100}/I_{002} от стандартного значения можно судить о формирующейся на этапе заливки текстуры в шликере [16]. Согласно данным,

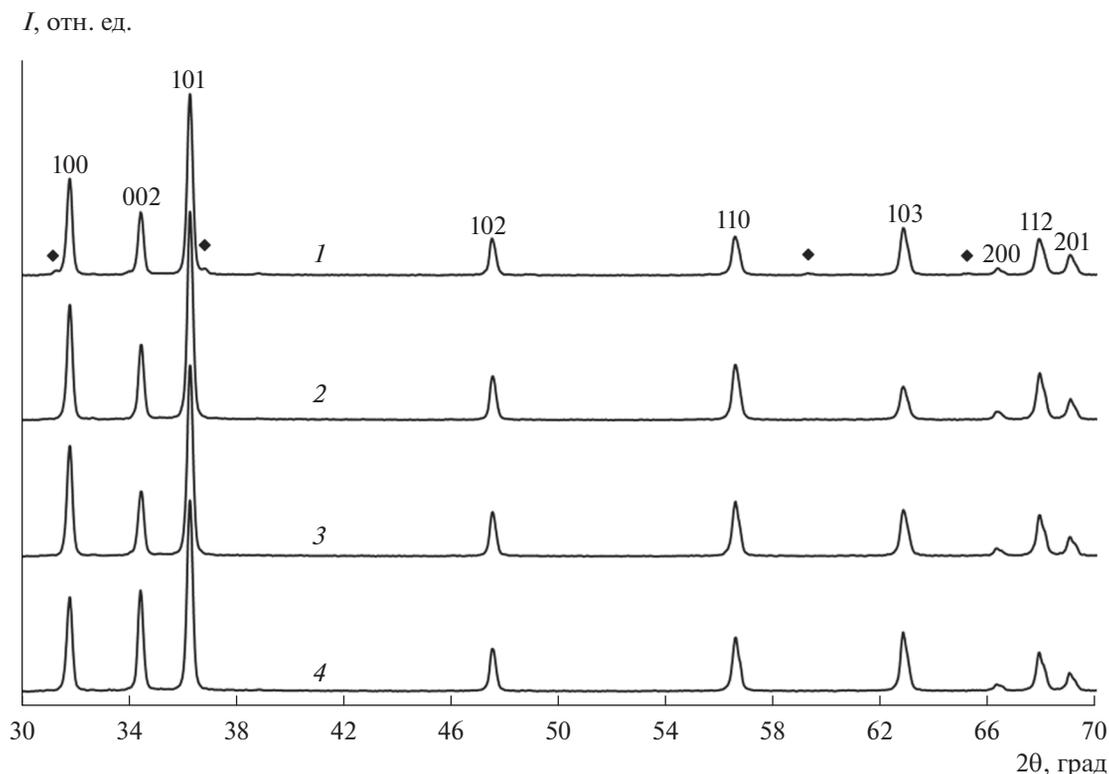


Рис. 3. Дифрактограммы спеченных керамических образцов, синтезированных с использованием различных шликеров. Нумерация кривых соответствует нумерации шликеров; незначительные рефлексы, отмеченные знаком ◆ на дифрактограмме 4, относятся к фазе шпинели $ZnAl_2O_4$.

представленным в табл. 2, при высоком значении показателя кислотности (шликер 1) соотношение $I_{100}/I_{002} = 0.907$ значительно меньше стандартного значения 1.295. При снижении кислотности шликера это соотношение становится больше стандартного значения. В то же время с увеличением времени помола шликера степень отклонения соотношения I_{100}/I_{002} от стандартного уменьшается. Данное явление можно объяснить влиянием по-

казателя кислотности шликера на преимущественную укладку микрочастиц ZnO , имеющих анизотропную форму (рис. 1а). В случае высокого рН при заливке шликера микрочастицы ZnO укладываются так, что ось c кристаллитов преимущественно направлена перпендикулярно плоскости основания литейной формы. При снижении рН проявляется преимущественная ориентация оси c в плоскости, параллельной основа-

Таблица 2. Данные измерений спеченных керамических образцов методом рентгеновской дифракции

№ шликера	hkl	I , имп.	I_{100}/I_{002} *	2θ , град	Параметры решетки, нм	c/a **
1	100	764	0.907	31.741	$a = 0.3252 \pm 0.0002$ $c = 0.5213 \pm 0.0002$	1.6029
	002	842		34.375		
2	100	955	1.718	31.745	$a = 0.3252 \pm 0.0002$ $c = 0.5208 \pm 0.0002$	1.6015
	002	556		34.410		
3	100	1011	1.511	31.743	$a = 0.3252 \pm 0.0002$ $c = 0.5209 \pm 0.0002$	1.6018
	002	669		34.402		
4	100	833	1.520	31.746	$a = 0.3252 \pm 0.0002$ $c = 0.5211 \pm 0.0002$	1.6024
	002	548		34.391		

* Стандартное значение $I_{100}/I_{002} = 1.295$ (PDF № 00-036-1451).

** Стандартное значение $c_0/a_0 = 1.6021$, где $a_0 = 0.3250$ нм, $c_0 = 0.5207$ нм.

нию литейной формы. В свою очередь, с увеличением времени помола анизотропия формы микрочастиц ZnO должна уменьшаться, и влияние показателя кислотности на преимущественную укладку должно снижаться.

В табл. 2 также представлены данные об угловом положении рефлексов 100 и 002 и вычисленные значения параметров a и c гексагональной кристаллической решетки ZnO и их отношение c/a . Сравнивая между собой отношения I_{100}/I_{002} и c/a в зависимости от характеристик шликера, можно сделать вывод, что наблюдаемые вариации значений c/a и их отклонения от табличного значения (PDF № 00-036-1451), по-видимому, обусловлены в первую очередь анизотропной укладкой микрочастиц ZnO в исходных шликерных заготовках и связанным с этим различием влияния сжимающих макронапряжений, возникающих в ходе спекания, на параметр c .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс получения проводящей керамики ZnO:Al (2 ат. %) методом шликерного литья в гипсовые формы с последующим высокотемпературным отжигом в открытой атмосфере. Изучение связи технологических параметров шликера с финальной микроструктурой спеченной керамики выявило влияние показателя кислотности шликера на преимущественную укладку частиц ZnO анизотропной формы при заливке шликера в форму. Время помола шликера снижает такое влияние и увеличивает плотность шликерной заготовки. Продемонстрировано, что при pH 9 и времени помола 16 ч в результате двухчасового отжига при 1400°C формируется проводящая керамика ZnO:Al (2 ат. %) плотностью около 5.45 г/см³ ($\rho_{\text{отн}} > 97\%$). Такая плотность достаточна для мишеней, используемых при магнетронном осаждении функциональных слоев энергосберегающих покрытий и прозрачных электродов тонкопленочных преобразователей солнечной энергии в промышленных масштабах. Принимая во внимание известные преимущества шликерного метода формования керамики, можно заключить, что полученные результаты делают актуальным проведение дальнейших работ по оптимизации процесса получения высокоплотных проводящих керамических мишеней на основе ZnO.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственных заданий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН и Дагестанскому федеральному исследова-

тельскому центру с использованием оборудования АЦКП ДФИЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun K., Tang X., Yang Ch., Jin D. // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. P. 19597. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.207>
2. Pietruszka R., Witkowski B.S., Ozga M., Gwozdz K., Placzek-Popko E., Godlewski M. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2021. V. 12. P. 766. <https://doi.org/10.3762/bjnano.12.60>
3. Linss V. // *Surf. Coat. Technol.* 2016. V. 290. P. 43. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.09.051>
4. Bingel A., Fuchsel K., Kaiser N., Tünnermann A. // *Adv. Opt. Techn.* 2014. V. 3. P. 103. <https://doi.org/10.1515/aot-2013-0044>
5. Abduev A.K., Asvarov A.S., Akhmedov A.K., Zobov M.E., Kramynin S.P. // *Tech. Phys. Lett.* 2015. V. 41. P. 124. <https://doi.org/10.1134/S1063785015020029>
6. Liu H., Gao M., Yang B., Chen H., Zhang H., Zhang H. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 6311. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.103>
7. Akhmedov A.K., Abduev A.K., Asvarov A.S., Muslimov A.E., Kanevsky V.M. // *Tech. Phys. Lett.* 2019. V. 45. P. 773. <https://doi.org/10.1134/S1063785019080030>
8. Sun Y.H., Xiong W.H., L Ch.H.i, Yuan L. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. P. 2168. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03178.x>
9. Sun Y.-H., Xiong W.-H., Li Ch.-H. // *Trans. Nonferrous Met. Soc. Chin.* 2010. V. 20. P. 624. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60189-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60189-8)
10. Wu M.-W., Liu D.-S., Sua Y.-H. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. V. 32. P. 3265. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.030>
11. Xu J.-W., Yang Z.-P., Wang H., Yang L., Yuan Ch. // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2015. V. 26. P. 3819. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-2908-4>
12. Nakanishi K. // *Handbook of Sol-Gel Science and Technology* / Ed. Klein L., Aparicio M., Jitianu A. Cham: Springer, 2016. https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7_38-1
13. O'Donnell R.G., Yousuff M., Palamara J. // *J. Aust. Ceram. Soc.* 2012. V. 48. P. 133.
14. Occhionero M.A., Halloran J.W. // *Materials Science Research* / Ed. Kuczynski G.C., Miller A.E., Sargent G.A. Boston: Springer, 1984. Vol. 16. P. 89. [https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2761-5_7\(1984\)](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2761-5_7(1984))
15. Zhang Y., Wang W., Tan R., Yang Y., Zhang X., Cui P., Song W. // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2012. V. 9. P. 374. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2011.02666.x>
16. Li J., Da N., Jiang M., Hun K., Kwang K., Shim B. // *Ceram. Int.* 2007. V. 33. P. 107. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.08.005>

Synthesis of ZnO:Al Ceramics by the Slip Casting Method

A. Sh. Asvarov¹, A. Kh. Abduev², A. K. Akhmedov³, A. E. Muslimov¹, *, V. M. Kanevsky¹

¹*Institute of Crystallography, FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 119333 Russia*

²*RUDN University, Academy of Engineering, Moscow, 115419 Russia*

³*Institute of Physics, Dagestan Federal Research Center RAS, Makhachkala, 367015 Russia*

*E-mail: amuslimov@mail.ru

The process of synthesizing Al-doped ZnO (ZnO:Al) ceramics from an initial mixture of commercial zinc and aluminum oxide powders with a low specific surface area (not more than 5 m²/g), which consists in preliminary slip formation and subsequent high-temperature sintering in an open atmosphere, has been studied. It has been established that the porosity of the slip blank, the density of the sintered ceramics, and the degree of preferential stacking of grains in it depend both on the duration of the grinding of the slip and on its pH index. It has been demonstrated that by optimizing the slip casting conditions, it is possible to obtain conductive ZnO:Al ceramics with a density of more than 97% relative to the standard ZnO density, which is acceptable in the synthesis of ceramic targets intended for the formation of thermally controlled energy-saving coatings.

Keywords: Al-doped ZnO, ceramics, slip, sintering, doping, transparent electrode, target.

УДК 530.182:538.971:535.016

НЕЛИНЕЙНЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВОЛНЫ ВБЛИЗИ ГРАНИЦЫ ГРАДИЕНТНОГО СЛОЯ И СРЕДЫ С МЕНЯЮЩИМСЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ЗНАКОМ КЕРРОВСКОЙ НЕЛИНЕЙНОСТИ

© 2022 г. С. Е. Савотченко^{a, b, *}^aБелгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Белгород, 308012 Россия^bБелгородский юридический институт МВД России им. И.Д. Путилина,
Белгород, 308024 Россия

*e-mail: savotchenkose@mail.ru

Поступила в редакцию 11.02.2022 г.

После доработки 10.03.2022 г.

Принята к публикации 10.03.2022 г.

Рассмотрен контакт среды, в которой показатель преломления линейно убывает в зависимости от расстояния с нелинейной средой, где знак керровской нелинейности может меняться скачком при достижении напряженности электрического поля порогового значения. Установлено, что вдоль такого контакта могут распространяться поверхностные волны трех типов в зависимости от знака нелинейности и диапазона значений эффективного показателя преломления. Получены явные аналитические выражения для распределения напряженности электрического поля в поперечном относительно плоскости контакта направлении, которые являются точными решениями сформулированных нелинейных уравнений. Показано, что в слое с градиентом показателя преломления возможно формирование соответствующих волноводным модам распределений электрического поля с несколькими максимумами интенсивности.

Ключевые слова: нелинейная оптика, ступенчатая нелинейность, керровская нелинейность, градиент показателя преломления.

DOI: 10.31857/S1028096022110218

ВВЕДЕНИЕ

Большой прикладной и теоретический интерес вызывают исследования закономерностей локализации световых полей вдоль границ сред с различными оптическими свойствами [1, 2]. В частности, бурное развитие фотоники привело к возможности использования фотонных кристаллов и оптических волокон для проектирования различных оптоэлектронных устройств и волноводных структур [3, 4].

Волноводные свойства границ разделов оптических сред в первую очередь обусловлены возможностью распространения вдоль них поверхностных электромагнитных волн, в том числе оптического диапазона [5]. Несмотря на то, что свойства нелинейных поверхностных волн исследуют на протяжении многих лет [6–9], остаются малоизученными проблемы, которые связаны с появлением новых материалов, обладающих уникальными оптическими свойствами, а также возможностями сочетаний их различных контактов.

Настоящая работа посвящена теоретическому изучению новых поверхностных волн, распространяющихся вдоль контакта среды с пространственным градиентом показателя преломления, в которой диэлектрическая проницаемость линейно убывает в слое конечной толщины (градиентный слой [10, 11]), с нелинейной средой, в которой диэлектрическая проницаемость, зависящая от квадрата напряженности электрического поля (среда с керровской нелинейностью [12]), может менять знак коэффициента керровской нелинейности с ростом напряженности поля [13–15].

Модели нелинейности со скачкообразным изменением оптических характеристик среды использовали ранее неоднократно для описания самолокализации световых импульсов [16–18], поверхностных волн [19, 20] и эффектов самоотражения в приповерхностных слоях полупроводниковых кристаллов [21]. Локализованные состояния в средах со скачкообразным изменением диэлектрической константы в зависимости от поля изучали в [22–24]. Поверхностные волны в средах

со скачкообразным изменением квадратичной зависимости от поля без изменения знака нелинейного отклика рассматривали в [25–27]. Физические основы возможности скачкообразного изменения диэлектрических характеристик полупроводниковых кристаллов в определенном частотном диапазоне изложены в [28–31].

Недавно появилась работа [32], в которой теоретически показана возможность распространения поверхностной волны вдоль градиентного слоя с экспоненциальной зависимостью показателя преломления, покрытого слоем с керровской самофокусирующей нелинейностью. В [33] описано распространение поверхностной волны вдоль градиентного слоя с линейной зависимостью показателя преломления, контактирующего со средой, в которой с ростом напряженности электрического поля появляется самофокусирующий нелинейный отклик керровского типа. В отличие от [33] в настоящей работе будут описаны три новых типа поверхностных волн, возникающих при условии, что покрытие градиентного слоя изначально обладало нелинейным откликом определенного знака, который может меняться скачком с ростом напряженности электрического поля. Сформулированная в рамках предложенной теории модель волноводной структуры позволила получить точные решения нелинейных уравнений и описать их основные свойства в явном аналитическом виде.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Будем рассматривать поперечные поверхностные волны, распространяющиеся вдоль контакта среды с показателем преломления, линейно убывающим по глубине (градиентный слой) [34, 35], со средой с керровской нелинейностью (нелинейный кристалл), в которой с ростом напряженности электрического поля скачкообразно изменяется знак коэффициента нелинейности на противоположный [13–15].

Выберем координаты так, чтобы плоскость контакта сред находилась в плоскости xu и ось z была ей перпендикулярна. Тогда компонента напряженности электрического поля будет иметь вид: $E_y(x, z) = E(z) \exp\{i(kx - \omega t)\}$, где k – волновое число, ω – частота волны, а поперечное плоскости контакта распределение поля определяется из уравнения:

$$E''(z) = (k^2 - \varepsilon(z, |E|) \omega^2 / c^2) E(z), \quad (1)$$

где c – скорость света. К уравнению добавляются условия непрерывности поля и его производной в плоскости контакта и при $z = -z_s$, где поле совпадает с пороговым значением поля переключения E_s , т.е. $|E(-z_s)| = E_s$, а также требование исчез-

новения поля на бесконечности $|E(z)| \rightarrow 0$ при $|z| \rightarrow \infty$.

Пусть градиентный слой располагается в полупространстве $z > 0$, а нелинейная среда – в $z < 0$. Тогда диэлектрическую проницаемость ε в (1) можно определить следующим образом:

$$\varepsilon(z, |E|) = \begin{cases} \varepsilon_G(z), & z > 0 \\ \varepsilon_N(|E|), & z < 0, \end{cases} \quad (2)$$

где изменение диэлектрической проницаемости от значения ε_0 до $\varepsilon_0 - \Delta\varepsilon$ при удалении на характерное расстояние a от плоскости контакта происходит по линейному закону:

$$\varepsilon_G(z) = \varepsilon_0 - \Delta\varepsilon z/a, \quad (3)$$

а изменение диэлектрической проницаемости в нелинейной среде зависит от квадрата напряженности электрического поля и от порогового значения поля переключения:

$$\varepsilon(|E|) = \begin{cases} \varepsilon_1 - \alpha_1 |E|^2, & |E| < E_s \\ \varepsilon_2 + \alpha_2 |E|^2, & |E| > E_s, \end{cases} \quad (4)$$

где $\varepsilon_{1,2}$ – невозмущенные диэлектрические положительные константы, $\alpha_{1,2}$ – положительные коэффициенты керровской нелинейности. Функция (4) описывает скачкообразное переключение с дефокусирующей нелинейности на фокусирующую с ростом напряженности электрического поля. Также будем рассматривать случай переключения с фокусирующей нелинейности на дефокусирующую, и тогда вместо (4) будем использовать выражение

$$\varepsilon(|E|) = \begin{cases} \varepsilon_1 + \alpha_1 |E|^2, & |E| < E_s \\ \varepsilon_2 - \alpha_2 |E|^2, & |E| > E_s. \end{cases} \quad (5)$$

Вблизи контакта в нелинейной среде, где $|E| > E_s$, образуется зона конечной ширины (оптический домен) с оптическими характеристиками, отличающимися от остальной области нелинейной среды. Искомое поле представим в виде:

$$E(z) = \begin{cases} E_G(z), & z > 0 \\ E_{N1}(z), & |E| < E_s \\ E_{N2}(z), & |E| > E_s. \end{cases} \quad (6)$$

Тогда уравнение (1) разбивается на три в разных областях с учетом обозначений (6):

$$\frac{d^2 E_G}{dz^2} + p_0^2 E_G - b^2 z E_G = 0, \quad (7)$$

$$\frac{d^2 E_{N1}}{dz^2} - q_1^2 E_{N1} \mp g_1 E_{N1}^3 = 0, \quad (8)$$

$$\frac{d^2 E_{N2}}{dz^2} - q_2^2 E_{N2} \pm g_2 E_{N2}^3 = 0, \quad (9)$$

где верхние знаки в (8) и (9) соответствуют (4), а нижние – (5),

$$b^2 = (\Delta\varepsilon/z_0)(\omega/c)^2, \quad (10)$$

$$p_0^2 = (\varepsilon_0 - n^2)(\omega/c)^2, \quad (11)$$

$$q_{1,2}^2 = (n^2 - \varepsilon_{1,2})(\omega/c)^2, \quad (12)$$

и $n = ck/\omega$ – эффективный показатель преломления, $g_{1,2} = \alpha_{1,2}(\omega/c)^2/2 > 0$. Граничные условия для уравнений (7)–(9) имеют вид:

$$E_G(0) = E_{N2}(0), \quad E'_G(0) = E'_{N2}(0), \quad (13)$$

$$E_{N1}(-z_s) = E_{N2}(-z_s) = E_s, \quad E'_{N1}(-z_s) = E'_{N2}(-z_s). \quad (14)$$

Далее будем рассматривать поверхностные волны, определяемые решениями уравнений (7)–(9) при условиях (13), (14), для которых значение напряженности поля в плоскости контакта сред должно превосходить пороговое значение поля переключения $E_0 = E_G(0) = E_{N2}(0)$, т.е. $E_0 > E_s$.

Отметим, что исчезающее при $z \rightarrow +\infty$ решение уравнения (7) выражается через функцию Эйри $\text{Ai}(z)$, исчезающее при $z \rightarrow -\infty$ решения уравнений (8), (9) солитоноподобной формы выражаются через гиперболические функции в зависимости от знака коэффициента нелинейности.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВОЛНЫ ВДОЛЬ КОНТАКТА СО СРЕДОЙ С ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕМ ДЕФОКУСИРУЮЩЕЙ НЕЛИНЕЙНОСТИ НА ФОКУСИРУЮЩУЮ

Из уравнений (7), (8) следует, что при $\max\{\varepsilon_1, \varepsilon_2\} < n^2 < \varepsilon_0$ и $\alpha_{1,2} > 0$ поверхностная волна в системе с диэлектрической проницаемостью (4) имеет вид:

$$E_G(z) = E_{Gm} \text{Ai}(b^{2/3}z + \delta), \quad (15)$$

где $\delta = -(\varepsilon_0 - n^2)\xi^2$, $\xi = (\omega a/c\Delta\varepsilon)^{1/3}$,

$$E_{N1}(z) = -\frac{q_1}{\sqrt{g_1}} \text{csch}(q_1(z - z_1)), \quad (16)$$

$$E_{N2}(z) = \frac{q_2}{\sqrt{g_2}} \text{sch}(q_2(z - z_2)). \quad (17)$$

Подставив (15)–(17) в граничные условия (13), (14), можно получить следующие параметры поверхностной волны:

$$E_{Gm} = \frac{1}{\text{Ai}(\delta)} \sqrt{\frac{2(n^2 - \varepsilon_2 - \varepsilon_{\text{Geff}})}{\alpha_2}}, \quad (18)$$

$$z_1 = \frac{c}{\omega\sqrt{n^2 - \varepsilon_1}} \text{arsh} \sqrt{\frac{n^2 - \varepsilon_1 \alpha_1 + \alpha_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2 \alpha_1}} - z_s, \quad (19)$$

$$z_2 = \frac{c}{\omega\sqrt{n^2 - \varepsilon_2}} \text{arth} \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{Geff}}}{n^2 - \varepsilon_2}}, \quad (20)$$

$$z_s = \frac{c}{\omega\sqrt{n^2 - \varepsilon_2}} \text{arth} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{n^2 - \varepsilon_2} \frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}} - z_2, \quad (21)$$

где $\varepsilon_{\text{Geff}} = (\text{Ai}'(\delta)/\xi \text{Ai}(\delta))^2$, также фиксированное значение поля переключения:

$$E_s = \sqrt{2 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\alpha_1 + \alpha_2}}. \quad (22)$$

Таким образом, переключение с дефокусирующей нелинейности на фокусирующую происходит при достижении напряженности электрического поля, определяемого диэлектрическими постоянными и коэффициентами керровской нелинейности кристалла.

Проанализируем влияние параметров волноводной системы на профили локализации поля поверхностной волны в поперечном относительно плоскости контакта направлении. Коэффициенты керровской нелинейности и невозмущенные диэлектрические постоянные нелинейного кристалла считаем фиксированными. Основными варьируемыми параметрами рассматриваемой волноводной системы являются характерное расстояние a , на котором убывает показатель преломления в градиентной среде (толщина градиентного слоя), величина убывания $\Delta\varepsilon$, а также эффективный показатель преломления n . Первые два параметра входят во все характеристики волны в виде отношения $a/\Delta\varepsilon$, обозначаемое ξ . Поэтому достаточно проанализировать поведение характеристик волны, например, в зависимости только от a . Увеличение значения a будет эквивалентно уменьшению значения $\Delta\varepsilon$. Данные параметры являются характеристиками среды и не могут варьироваться в ходе эксперимента в отличие от эффективного показателя преломления, значение которого определяется углом падения луча, возбуждающего поверхностную волну.

На рис. 1 представлены профили поверхностных волн в зависимости от расстояния от плоскости контакта при различных значениях параметров системы. В рассматриваемой волноводной системе могут существовать волны с одним максимумом интенсивности, которые будем называть первой (или основной) волноводной модой, а также с несколькими максимумами и минимумами, которые будем называть модами порядка k , где k – число экстремумов интенсивности. Порядок моды определяется эффективным показателем преломления и характерной шириной градиентного слоя. Наличие многомодовых волноводных состояний является основным отличием от случая поверхностных волн в средах с переключением диэлектрической проницаемости в зависи-

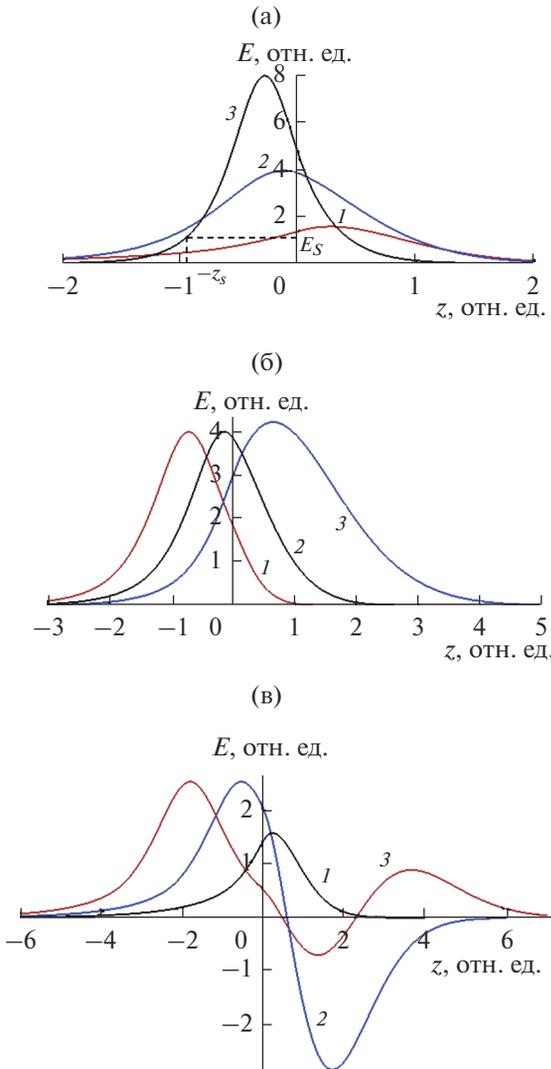


Рис. 1. Поверхностная волна (15)–(17) при фиксированных параметрах $c = 1$, $\omega = 1$, $\epsilon_0 = 6$, $\Delta\epsilon = 5$, $\epsilon_1 = 1.1$, $\epsilon_2 = 0.1$, $\alpha_1 = 3.5$, $\alpha_2 = 0.5$: а – $a = 1$, $n = 1.3$ (1), 2 (2), 4 (3); б – $n = 2$, $a = 0.2$ (1), 1 (2), 4 (3); в – $n = 1.3$, $a = 1$ (1), 3 (2), 5.47 (3).

мости от напряженности электрического поля, которые рассматривали в [33].

Увеличение эффективного показателя преломления при остальных фиксированных параметрах системы приводит к существенному росту максимума интенсивности электрического поля (рис. 1а). Также наблюдается смещение положения максимума из градиентной среды в нелинейный кристалл.

Увеличение характерной ширины градиентного слоя a при остальных фиксированных параметрах системы приводит к незначительному росту максимума интенсивности электрического поля (рис. 1б). При этом он смещается из нелинейного кристалла в градиентную среду.

На рис. 1в показано формирование двух- (кривая 2) и трехмодовых (кривая 3) волновых состояний при увеличении характерной ширины градиентного слоя a при одном и том же угле падения возбуждающего луча (эффективном показателе преломления). Мода второго порядка (кривая 2) характеризуется резким падением до минимума интенсивности поля в зоне градиента показателя преломления, то время как наибольшая интенсивность поля наблюдается в оптическом домене нелинейного кристалла. Мода третьего порядка (кривая 3) характеризуется одним максимумом интенсивности в нелинейном кристалле, одним максимумом и одним минимумом в зоне градиента показателя преломления. Формирование многомодовых поверхностных состояний обусловлено градиентом показателя преломления и было описано в [33].

Из полученных выражений следует, что поверхностная волна, описываемая (15)–(21), существует при $\epsilon_1 > \epsilon_2$. Выражение (21) определяет положение границы оптического домена в зависимости от оптических характеристик нелинейной среды и эффективного показателя преломления. Из (21) следует, что поверхностная волна данного типа существует не при всех значениях эффективного показателя преломления, а только при $n > n_{\min}$, которое соответствует корням уравнения:

$$\left(\frac{\text{Ai}'(\delta)}{\text{Ai}(\delta)} \right)^2 = \xi^2 (\epsilon_1 - \epsilon_2) \frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}. \quad (23)$$

На рис. 2 представлена зависимость минимального значения эффективного показателя преломления от параметра ξ для первой моды. С одной стороны, корень уравнения (23) с увеличением характерной ширины градиентного слоя a монотонно возрастает от ϵ_1 , достигая значения насыщения $n_{\infty \min}^2$. С другой стороны, уравнение (23) при заданном значении n определяет минимальную характерную ширину градиентного слоя a_{\min} , при которой будут возникать волны рассматриваемого типа.

На рис. 3 представлены зависимости ширины оптического домена (21) в нелинейном кристалле от эффективного показателя преломления для первой моды. Положение границы домена в поле переключения, рассчитанное по (22), отмечены на рис. 1а. Только для первой моды отмечается максимум ширины домена.

На рис. 4 показана динамика ширины домена при формировании мод второго, третьего и четвертого порядков. Начиная со второго порядка ширина оптического домена монотонно возрастает с увеличением эффективного показателя преломления. Следует отметить наличие запрещенных диапазонов (первый запрещенный диапазон отмечен закрашенной областью на рис. 4а)

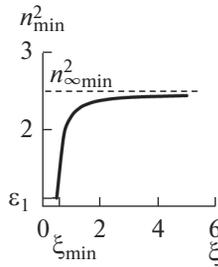


Рис. 2. Зависимость минимального значения эффективного показателя преломления, определяемого уравнением (23), от ξ для первой моды при значениях параметров $c = 1, \omega = 1, \epsilon_0 = 6, \Delta\epsilon = 5, \epsilon_1 = 1.1, \epsilon_2 = 0.1, \alpha_1 = 3.5, \alpha_2 = 0.5$.

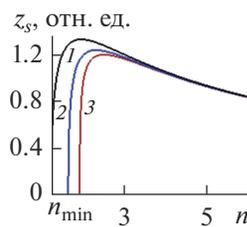


Рис. 3. Зависимость ширины домена (21) от эффективного показателя преломления для первой моды при значениях параметров $c = 1, \omega = 1, \epsilon_0 = 6, \Delta\epsilon = 5, \epsilon_1 = 1.1, \epsilon_2 = 0.1, \alpha_1 = 3.5, \alpha_2 = 0.5$ и a : 1 (1); 2 (2); 4 (3).

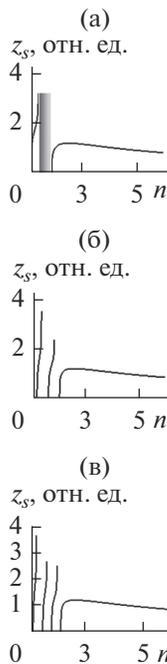


Рис. 4. Зависимость ширины домена (21) от эффективного показателя преломления при фиксированных параметрах $c = 1, \omega = 1, \epsilon_0 = 6, \Delta\epsilon = 5, \epsilon_1 = 1.1, \epsilon_2 = 0.1, \alpha_1 = 3.5, \alpha_2 = 0.5$ для мод порядков: а – второго при $a = 3$; б – третьего при $a = 6$; в – четвертого при $a = 8$.

в интервале значений $n_{\min}^2 < n^2 < \epsilon_0$, ширина которых уменьшается с ростом порядка моды, а их количество меньше порядка моды на единицу. С увеличением порядка моды ширина оптического домена растёт.

На рис. 5 представлены зависимости ширины оптического домена (21) в нелинейном кристалле от характерной ширины градиентного слоя a для первой моды, а на рис. 6 – для моды четвертого порядка. Для всех порядков мод ширина оптического домена монотонно убывает с ростом характерной ширины градиентного слоя начиная с минимального значения a_{\min} , при котором возможно распространение волны данного типа. Запрещенные интервалы (закрашенные области на рис. 6) значений характерной ширины градиентного слоя не меняются с ростом порядка моды.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВОЛНЫ ВДОЛЬ КОНТАКТА СО СРЕДОЙ С ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕМ ФОКУСИРУЮЩЕЙ НЕЛИНЕЙНОСТИ НА ДЕФОКУСИРУЮЩУЮ В ПЕРВОМ ДИАПАЗОНЕ

Далее рассмотрим поверхностные волны в системе с диэлектрической проницаемостью (2), тогда из уравнений (7), (8) следует, что при $\max\{\epsilon_1, \epsilon_2\} < n^2 < \epsilon_0$ и $\alpha_{1,2} > 0$ поверхностная волна в слое с градиентом показателя преломления определяется выражением (15), а в нелинейном полупространстве:

$$E_{N1}(z) = \frac{q_1}{\sqrt{g_1}} \operatorname{sch}(q_1(z - z_1)), \quad (24)$$

$$E_{N2}(z) = -\frac{q_2}{\sqrt{g_2}} \operatorname{csch}(q_2(z - z_2)). \quad (25)$$

Подставив (15), (24), (25) в граничные условия (13), (14), можно получить следующие параметры поверхностной волны:

$$E_{Gm} = \frac{1}{\operatorname{Ai}(\delta)} \sqrt{\frac{2(\epsilon_{\text{Geff}} + \epsilon_2 - n^2)}{\alpha_2}}, \quad (26)$$

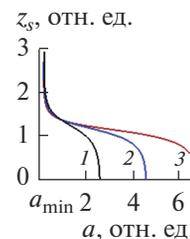


Рис. 5. Зависимость ширины домена (21) от характерного расстояния a для первой моды при значениях параметров $c = 1, \omega = 1, \epsilon_0 = 6, \Delta\epsilon = 5, \epsilon_1 = 1.1, \epsilon_2 = 0.1, \alpha_1 = 3.5, \alpha_2 = 0.5$ и n : 1.8 (1); 2 (2); 2.1 (3).

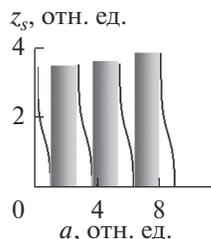


Рис. 6. Зависимость ширины домена (21) от характерного расстояния a для моды четвертого порядка при фиксированных параметрах $c = 1, \omega = 1, \epsilon_0 = 6, \Delta\epsilon = 5, \epsilon_1 = 1.1, \epsilon_2 = 0.1, \alpha_1 = 3.5, \alpha_2 = 0.5, n = 1.3$.

$$z_1 = \frac{c}{\omega\sqrt{n^2 - \epsilon_1}} \operatorname{arch} \sqrt{\frac{n^2 - \epsilon_1 \alpha_1 + \alpha_2}{\epsilon_1 - \epsilon_2 \alpha_1}} - z_s, \quad (27)$$

$$z_2 = \frac{c}{\omega\sqrt{n^2 - \epsilon_2}} \operatorname{arsh} \sqrt{\frac{n^2 - \epsilon_2}{\epsilon_{\text{Geff}} + \epsilon_2 - n^2}}, \quad (28)$$

$$z_s = \frac{c}{\omega\sqrt{n^2 - \epsilon_2}} \operatorname{arsh} \sqrt{\frac{n^2 - \epsilon_2 \alpha_1 + \alpha_2}{\epsilon_1 - \epsilon_2 \alpha_2}} - z_2, \quad (29)$$

а также фиксированное значение напряженности поля переключения:

$$E_s = \sqrt{2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\alpha_1 + \alpha_2}}, \quad (30)$$

откуда следует, что для существования поверхностной волны данного типа теперь должно выполняться условие $\epsilon_2 > \epsilon_1$.

Так же как для волн, описанных выше, для поверхностных волн данного типа существует ограничение допустимых значений эффективного показателя преломления, которые определяются из условия:

$$\epsilon_{\text{Geff}} - n^2 \geq (\epsilon_2 - \epsilon_1) \frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} - \epsilon_2. \quad (31)$$

Динамика изменения профиля поверхностной волны обсуждаемого типа отличается от динамики профиля волны, рассмотренной выше. Для первой моды единственный максимум интенсивности находится в градиентном слое (рис. 7а). Его высота сильно растет при незначительном уменьшении эффективного показателя преломления. Даже незначительное увеличение ширины градиентного слоя приводит теперь к ощутимому росту максимума интенсивности первой моды (рис. 7б). Профили мод первого, второго и третьего порядков приведены на рис. 7в. Максимумы интенсивности снижаются с увеличением порядка моды для данного типа волн.

Оказалось, что в случае волноводной структуры из градиентного слоя, контактирующего с нелинейной фокусирующей средой, в которой с ро-

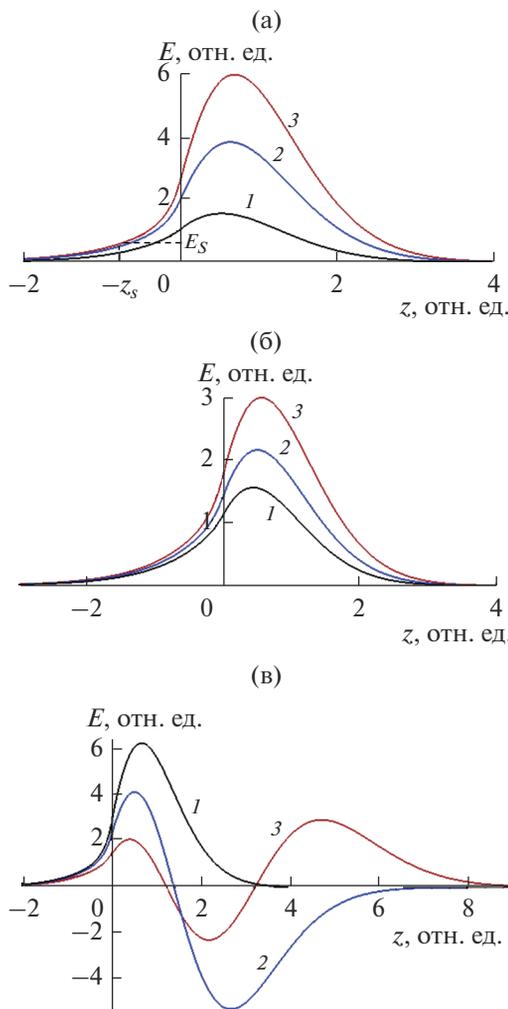


Рис. 7. Поверхностная волна (15), (24), (25) при фиксированных параметрах $c = 1, \omega = 1, \epsilon_0 = 6, \Delta\epsilon = 5.5, \epsilon_1 = 0.1, \epsilon_2 = 1.1, \alpha_1 = 0.5, \alpha_2 = 3.5$: а - $a = 2, n = 1.6$ (1), 1.5 (2), 1.45 (3); б - $n = 1.4, a = 1.5$ (1), 1.6 (2), 1.7 (3); в - $n = 1.3, a = 1$ (1), 3 (2), 5.47 (3).

стом напряженности электрического поля вблизи границы раздела формируется дефокусирующий слой толщиной z_s , в нелинейной среде максимум интенсивности не наблюдается ни при каких значениях параметров.

Увеличение эффективного показателя преломления приводит к монотонному убыванию ширины домена (29) (рис. 8). Ни рис. 9 приведена динамика ширины домена (29) при формировании мод второго, третьего и четвертого порядков. Увеличение глубины градиентного слоя a приводит к монотонному росту ширины домена (29) (рис. 10). Можно сказать, что наблюдается тенденция, противоположная динамике ширины домена (21).

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВОЛНЫ
ВДОЛЬ КОНТАКТА СО СРЕДОЙ
С ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕМ ФОКУСИРУЮЩЕЙ
НЕЛИНЕЙНОСТИ НА ДЕФОКУСИРУЮЩУЮ
ВО ВТОРОМ ДИАПАЗОНЕ

Теперь рассмотрим поверхностные волны в системе с диэлектрической проницаемостью (2), описываемые уравнениями (7), (8) при $\epsilon_1 < n^2 < \min\{\epsilon_0, \epsilon_2\}$ и $\alpha_{1,2} > 0$. Тогда поверхностная волна в слое с градиентом показателя преломления определяется выражением (15), вне оптического домена – выражением (24), а в домене:

$$E_{N2}(z) = \frac{q_t}{\sqrt{g_2}} \text{th}(q_t(z - z_2)), \quad (32)$$

где $q_t = (\epsilon_2 - n^2)^{1/2} \omega / \sqrt{2c}$.

Подставив (15), (24), (32) в граничные условия (13), (14), можно получить следующие параметры поверхностной волны:

$$n^2 = \epsilon_2 - \epsilon_t, \quad (33)$$

$$E_{Gm} = \frac{\sqrt{\epsilon_{Gt} + 2\epsilon_t} - \sqrt{\epsilon_{Gt}}}{\sqrt{2\alpha_2 \text{Ai}(\delta_t)}}, \quad (34)$$

$$z_1 = \frac{c}{\omega \sqrt{\epsilon_2 - \epsilon_1 - \epsilon_t}} \times \text{arch} \left(\frac{1}{E_s} \sqrt{\frac{2}{\alpha_1}} (\epsilon_2 - \epsilon_1 - \epsilon_t) \right) - z_s, \quad (35)$$

$$z_2 = -\frac{c}{\omega \sqrt{\epsilon_t}} \text{arsh} \sqrt{\frac{\epsilon_t}{\epsilon_{Gt}}}, \quad (36)$$

$$z_s = \frac{c}{\omega \sqrt{\epsilon_t}} \text{arth} \left(E_s \sqrt{\frac{\alpha_2}{\epsilon_t}} \right) - z_2, \quad (37)$$

где $\delta_t = -(\epsilon_0 + \epsilon_t - \epsilon_2)\xi^2$, $\epsilon_{Gt} = (\text{Ai}'(\delta_t)/\xi \text{Ai}(\delta_t))^2$,

$$\epsilon_t = E_s \sqrt{\alpha_2 [2(\epsilon_2 - \epsilon_1) - (\alpha_1 + \alpha_2)E_s^2]}.$$

Принципиальное отличие волны данного типа от рассмотренных выше состоит в том, что эффективный показатель преломления не является произвольным, а его значение определяется параметрами среды и полем переключения в соответствии с выражением (33). Кроме того, поле переключения остается варьируемым параметром и не связано с характеристиками нелинейной среды, как это было в случае волн, рассмотренных выше. Такое отличие характерно для волн во втором диапазоне и было отмечено в [13–15]. Зависимость эффективного показателя преломления (33) от поля переключения немонотонная (рис. 11), а ее форма определяется оптическими параметрами нелинейной среды. В частности, возникает запрещенный диапазон напряженности поля переключения, ограниченный значением $E_{s\max}$, ко-

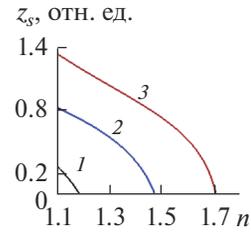


Рис. 8. Зависимость ширины домена (29) от эффективного показателя преломления для первой моды при значениях параметров $c = 1$, $\omega = 1$, $\epsilon_0 = 6$, $\Delta\epsilon = 5.5$, $\epsilon_1 = 0.1$, $\epsilon_2 = 1.1$, $\alpha_1 = 0.5$, $\alpha_2 = 3.5$ и a : 1 (1); 1.5 (2); 2.3 (3).

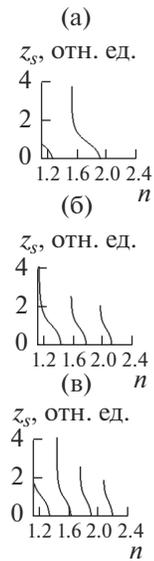


Рис. 9. Зависимость ширины домена (29) от эффективного показателя преломления при $c = 1$, $\omega = 1$, $\epsilon_0 = 6$, $\Delta\epsilon = 5.5$, $\epsilon_1 = 0.1$, $\epsilon_2 = 1.1$, $\alpha_1 = 0.5$, $\alpha_2 = 3.5$ для мод порядков: а – второго при $a = 4$; б – третьего при $a = 8$; в – четвертого при $a = 10$.

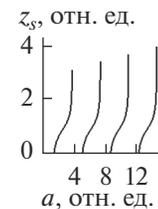


Рис. 10. Зависимость ширины домена (29) от характерного расстояния a для моды четвертого порядка при $c = 1$, $\omega = 1$, $\epsilon_0 = 6$, $\Delta\epsilon = 5.5$, $\epsilon_1 = 0.1$, $\epsilon_2 = 1.1$, $\alpha_1 = 0.5$, $\alpha_2 = 3.5$, $n = 1.5$.

торое совпадает с величиной (30), т.е. поле переключения не должно превышать величину (30). Минимум зависимости (33) наблюдается при $E_{s\min} = E_{s\max}/2^{1/2}$. Отсюда вытекает сужение интер-

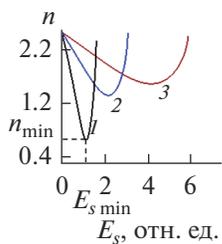


Рис. 11. Зависимость эффективного показателя преломления (33) от поля переключения при: $\epsilon_1 = 0.1$, $\epsilon_2 = 5.1$, $\alpha_1 = 0.5$, $\alpha_2 = 3.5$ (1); $\alpha_1 = 0.6$, $\alpha_2 = 0.5$ (2); $\alpha_1 = 0.2$, $\alpha_2 = 0.1$ (3).

вала допустимых значений эффективного показателя преломления: $n_{\min}^2 < n^2 < \min\{\epsilon_0, \epsilon_2\}$, где

$$n_{\min} = n(E_s = E_{s \min}) = \epsilon_2 - (\epsilon_2 - \epsilon_1) \sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}}. \quad (38)$$

Форма профиля поля волны, определяемой (15), (24), (32), вблизи границы раздела в данном диапазоне значений эффективного показателя преломления существенно отличается от рассмотренных выше случаев (рис. 12). В случае первой моды глубина проникновения поля в нелинейную среду при определенных значениях параметров системы может быть существенно больше, чем в градиентный слой (рис. 12а, 12б, кривые 1). При этом напряженность поля незначительно снижается по всей ширине приповерхностного оптического домена до значения переключения.

Уменьшение напряженности поля переключения приводит к существенному снижению глубины локализации поля в нелинейной среде, однако слабо влияет на глубину локализации поля в градиентном слое (рис. 12а). Максимум интенсивности поля, находящийся в градиентном слое вблизи границы раздела, незначительно смещается. Увеличение ширины градиентного слоя также приводит к существенному снижению глубины локализации поля в нелинейной среде и практически не меняет глубину локализации поля в градиентном слое (рис. 12б). Высота максимума интенсивности поля снижается. Значения максимумов интенсивности возрастают с увеличением порядка моды для данного типа волн (рис. 12в), т.е. интенсивность поля в моде старших порядков может быть в разы выше, чем вблизи границы раздела. Такое формирование профиля поля старших мод отличает данный тип волн от рассмотренных выше.

Увеличение поля переключения приводит к монотонному убыванию ширины домена (37) (рис. 13). Увеличение ширины градиентного слоя a вызывает монотонное уменьшение ширины домена (37) (рис. 14) в отличие от ширины до-

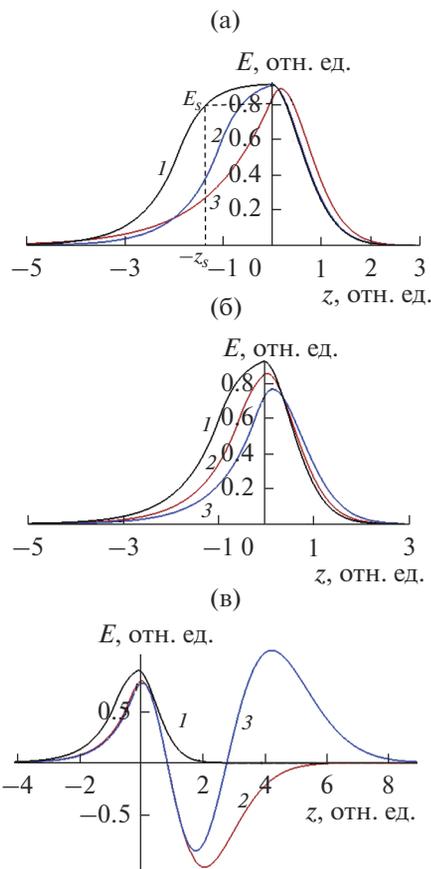


Рис. 12. Поверхностная волна (15), (24), (32) при фиксированных параметрах $c = 1$, $\omega = 1$, $\epsilon_0 = 6$, $\Delta\epsilon = 5$, $\epsilon_1 = 0.1$, $\epsilon_2 = 5.1$, $\alpha_1 = 0.5$, $\alpha_2 = 3.5$: а – $a = 0.7$, $E_s = 0.52$ (1), 0.55 (2), 0.85 (3); б – $E_s = 0.6$, $a = 0.65$ (1), 0.75 (2), 0.95 (3); в – $E_s = 0.6$, $a = 0.7$ (1), 3.7 (2), 6.5 (3).

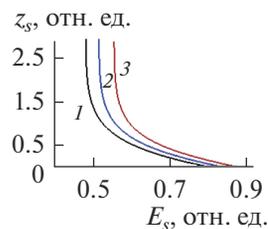


Рис. 13. Зависимость ширины домена (37) от поля переключения для первой моды при параметрах $c = 1$, $\omega = 1$, $\epsilon_0 = 6$, $\Delta\epsilon = 5$, $\epsilon_1 = 0.1$, $\epsilon_2 = 5.1$, $\alpha_1 = 0.5$, $\alpha_2 = 3.5$ и a : 0.75 (1); 0.7 (2); 0.65 (3).

мена (29) при таких же знаках нелинейности, но другом диапазоне значений эффективного показателя преломления. На рис. 15 приведена зависимость ширины домена (37) для мод до четвертого порядка. Так же, как и во всех случаях рассмотренных выше типов волн, образуются запрещенные диапазоны ширины градиентного слоя, при которых данные типы волн не существуют, причем

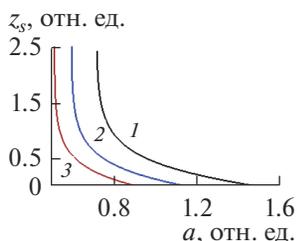


Рис. 14. Зависимость ширины домена (37) от характерного расстояния a для первой моды при значениях параметров $c = 1, \omega = 1, \epsilon_0 = 6, \Delta\epsilon = 5, \epsilon_1 = 0.1, \epsilon_2 = 5.1, \alpha_1 = 0.5, \alpha_2 = 3.5$ и E_3 : 0.5 (1); 0.6 (2); 0.7 (3).

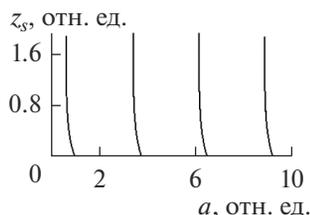


Рис. 15. Зависимость ширины домена (37) от характерного расстояния a для моды четвертого порядка при значениях параметров $c = 1, \omega = 1, \epsilon_0 = 6, \Delta\epsilon = 5, \epsilon_1 = 0.1, \epsilon_2 = 5.1, \alpha_1 = 0.5, \alpha_2 = 3.5$ и $E_3 = 0.6$.

ширина запрещенных диапазонов одинакова при фиксированном порядке моды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе теоретически описаны новые типы поперечных электрических поверхностных волн, распространяющихся вдоль границы раздела между оптическим слоем с постоянным градиентом показателя преломления и нелинейной средой, в которой с ростом напряженности электрического поля происходит смена знака керровской нелинейности на противоположный. Рассмотрены случаи переключения дефокусирующей нелинейности на фокусирующую и два случая переключения фокусирующей нелинейности на дефокусирующую в двух различных диапазонах значений эффективного показателя преломления. Найдены три типа поверхностных волн, представляющих собой точные аналитические решения нелинейных уравнений.

Показано, что формируется оптический домен вблизи границы раздела в нелинейной среде. В градиентной среде возможны случаи немонотонного затухания профиля поля при удалении от границы раздела, соответствующие волноводным модам старших порядков. Отмечено наличие запрещенных диапазонов значений эффективного показателя преломления, а также ширины градиентного слоя, при которых данные типы волн не

существуют, причем ширина запрещенных диапазонов одинакова при фиксированном порядке моды для всех полученных типов волн.

Проанализировано влияние параметров системы на распределение профиля волн вблизи границы раздела и максимумы интенсивности напряженности электрического поля в поверхностной волне. В частности, показано, что увеличение характерной ширины градиентного слоя при остальных фиксированных параметрах системы в случае первой моды волн первого типа приводит к незначительному росту максимума интенсивности электрического поля и смещению его положения из нелинейного кристалла в градиентную среду. В случае волн второго типа наблюдается резкий рост высоты максимума интенсивности, а в случае волн третьего типа существенно уменьшается глубина локализации поля в нелинейной среде, причем в градиентном слое она меняется незначительно. Для волн, распространяющихся вдоль контакта со средой с переключением фокусирующей нелинейности на дефокусирующую в обоих диапазонах, максимумы интенсивности поля всегда расположены в градиентном слое, в отличие от волн, распространяющихся с переключением дефокусирующей нелинейности на фокусирующую, когда возможны случаи расположения максимума интенсивности основной моды как в нелинейном оптическом домене, так и в градиентном слое.

Полученные результаты расширяют теоретические представления о локализации световых пучков в средах с распределенными в пространстве показателями преломления и в оптически нелинейных кристаллах, а также могут быть полезными для разработки различных оптических устройств, в том числе волноводных систем.

Конфликт интересов: автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Surface Waves: New Trends and Developments / Ed. Ebrahimi F. IntechOpen, 2018. 154 p.
2. Kivshar Yu.S., Agrawal G.P. Optical Solitons: from Fibers to Photonic Crystals. San Diego: Academic Press, 2003. 540 p.
3. Dragoman D., Dragoman M. Advanced Optoelectronic Devices, Berlin: Springer, 1999. 424 p.
4. Chen J., Rong K. // Mater. Chem. Front. 2021. V. 5. P. 4502. <https://doi.org/10.1039/D0QM01118E>
5. Leble S. Waveguide Propagation of Nonlinear Waves. Berlin: Springer, 2019. 288 p.
6. Ахмедиев Н.Н., Корнеев В.И., Кузьменко Ю.В. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. С. 107.
7. Михалаке Д., Назмитдинов Р.Г., Федянин В.К. // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 1989. Т. 20. С. 198.

8. *Kartashov Y.V., Malomed B.A., Torner L.* // Rev. Modern Phys. 2011. V. 83. P. 247.
9. *Mihalache D.* // Romanian Rep. Phys. 2021. V. 73. P. 403.
10. *Touam T., Yergeau F.* // Appl. Opt. 1993. V. 32. P. 309.
11. *Chatterjee S., Chaudhuri P.R.* // J. Basic Appl. Phys. 2014. V. 3. P. 1.
12. *Čada M., Qasymeh M., Pištora J.* // Wave Propagation Theories and Applications. IntechOpen, 2013. P. 175.
13. *Savotchenko S.E.* // Romanian Rep. Phys. 2020. V. 72. P. 412.
14. *Savotchenko S.E.* // Solid State Commun. 2021. V. 325. P. 114165.
15. *Savotchenko S.E.* // Opt. Quantum Electronics. 2021. V. 53. P. 365.
16. *Kaplan A.E.* // IEEE J. Quantum Electronics. 1985. V. QE-21. P. 1538.
17. *Enns R.H., Rangnekar S.S., Kaplan A.E.* // Phys. Rev. A. 1987. V. 35. P. 466.
18. *Enns R.H., Rangnekar S.S., Kaplan A.E.* // Phys. Rev. A. 1987. V. 36. P. 1270.
19. *Хаджи П.И., Федоров Л.В.* // ЖТФ. 1991. Т. 61. С. 110.
20. *Белецкий Н.Н., Гасан Е.А.* // ФТТ. 1994. Т. 36. С. 647.
21. *Ляхомская К.Д., Хаджи П.И.* // ЖТФ. 2000. Т. 70. С. 86.
22. *Savotchenko S.E.* // J. Optics. 2020. V. 22. P. 065504.
23. *Савотченко С.Е.* // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. С. 3.
24. *Савотченко С.Е.* // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. С. 43.
25. *Савотченко С.Е.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 7. С. 79.
26. *Savotchenko S.E.* // Eur. Phys. J. B. 2020. V. 93. P. 182.
27. *Савотченко С.Е.* // Оптика и спектроскопия. 2021. Т. 129. С. 201.
28. *Хаджи П.И., Шибаршина Г.Д., Ротару А.Х.* Оптическая бистабильность в системе когерентных экситонов и биэкситонов в полупроводниках. Кишинев: Штиинца, 1988. 121 с.
29. *Хаджи П.И., Русанов А.М., Гайван С.Л.* // Квантовая электроника. 1999. Т. 27. С. 262.
30. *Коровай А.В., Хаджи П.И.* // Квантовая электроника. 2001. Т. 31. С. 937.
31. *Хаджи П.И., Коровай А.В.* // Квантовая электроника. 2002. Т. 32. С. 711.
32. *Hussein A.J., Taya S.A., Vigneswaran D., Udiyakumar R., Upadhyay A., Anwar T., Amiri I.S.* // Results Phys. 2021. V. 20. P. 103734.
33. *Savotchenko S.E.* // Optik. 2022. V. 252. P. 168542.
34. *Adams M.J.* An Introduction to Optical Waveguides. Chichester: Wiley, 1981. 401 p.
35. *Chen C.-L.* Foundations for Guided-Wave Optics. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. 462 p.

Nonlinear Surface Waves near the Interface between the Graded-Index Layer and the Medium with the Sign of the Kerr Nonlinearity Varying Depending on the Electric Field

S. E. Savotchenko^{1, 2, *}

¹*Belgorod V.G. Shukhov State Technological University, Belgorod, 308012 Russia*

²*Belgorod I.D. Putilin Law Institute of the Ministry of Internal Affairs of Russia, Belgorod, 308024 Russia*

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

We consider the contact of a medium in which the refractive index linearly decreases depending on the distance with a nonlinear medium, where the sign of the Kerr nonlinearity can change abruptly when the electric field strength reaches a threshold value. It has been established that the surface waves of three types can propagate along such a contact, depending on the sign of the nonlinearity and the range of values of the effective refractive index. Explicit analytical expressions are obtained for the distribution of the electric field strength in the direction with respect to the contact plane, which are exact solutions of the formulated nonlinear equations. It is shown that the formation of electric field distributions corresponding to waveguide modes with several intensity maxima is possible in the layer with a refractive index gradient.

Keywords: nonlinear optics, stepwise nonlinearity, Kerr nonlinearity, refractive index gradient.

УДК 539.125.5

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ С УЛЬТРАХОЛОДНЫМИ НЕЙТРОНАМИ НА РЕАКТОРЕ ПИК

© 2022 г. А. К. Фомин^а, *, А. П. Серебров^а^аПетербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова,
НИЦ “Курчатовский институт”, Гатчина, 188300 Россия

*e-mail: fomin_ak@npi.nrcki.ru

Поступила в редакцию 12.01.2022 г.

После доработки 28.03.2022 г.

Принята к публикации 28.03.2022 г.

Работа посвящена моделированию комплекса для исследования на базе высокоинтенсивного источника ультрахолодных нейтронов на реакторе ПИК. В качестве конвертора холодных нейтронов в ультрахолодные использован сверхтекучий гелий. Разработана модель в рамках метода Монте-Карло, включающая в себя источник, нейтроноводную систему и экспериментальные установки с учетом их реального расположения в главном зале реактора. В результате моделирования получено, что в закрытой камере источника можно получить плотность ультрахолодных нейтронов 3.5×10^3 п/см³. При помощи расчетов получены значения чувствительности измерительных установок по поиску электрического дипольного момента нейтрона и по измерению времени жизни нейтрона на реакторе ПИК. Для эксперимента по поиску электрического дипольного момента нейтрона получено, что плотность ультрахолодных нейтронов в камерах спектрометра может составить 200 п/см³, что в 50 раз лучше, чем на источнике в Институте Лауэ-Ланжевена. Для эксперимента по измерению времени жизни нейтрона получено, что показания нейтронного детектора могут быть увеличены в 16 раз по сравнению с аналогичными измерениями на реакторе в Институте Лауэ-Ланжевена. Это говорит о возможности достичь статистической точности результата измерения 0.2 с при аналогичной длительности измерений.

Ключевые слова: ультрахолодные нейтроны, электрический дипольный момент нейтрона, время жизни нейтрона.

DOI: 10.31857/S1028096022110085

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа посвящена развитию исследований с использованием ультрахолодных нейтронов (УХН) (с энергией $\sim 10^{-7}$ эВ). Благодаря этому их можно хранить в материальных и магнитных ловушках, что дает широкие возможности для осуществления ряда прецизионных экспериментов [1]. В НИЦ “Курчатовский институт” – ПИЯФ создается комплекс для проведения исследований с использованием УХН [2]. На канале ГЭК-4 реактора ПИК будет расположен высокоинтенсивный источник УХН на основе сверхтекучего гелия. На нем будет возможно проводить исследования фундаментальных взаимодействий, включающие в себя поиск электрического дипольного момента (ЭДМ) нейтрона и эксперименты по измерению времени жизни нейтрона.

Поиск ЭДМ нейтрона является одной из первоочередных задач в фундаментальной физике. Первые эксперименты проводили на нейтронных пучках, дальнейшее продвижение в этой области связано с использованием УХН [1]. Важность за-

дачи определяется тем, что она прямым образом связана с проблемой нарушений СР-инвариантности. Элементарные частицы могут обладать ЭДМ только в случае нарушения пространственной и временной симметрий. В настоящее время экспериментальный предел определения величины ЭДМ нейтрона составляет $|d_n| < 1.8 \times 10^{-26}$ е · см (уровень достоверности 90%) [3].

Улучшение точности измерения времени жизни нейтрона позволит проверить справедливость теоретических моделей нуклеосинтеза в ранней Вселенной и справедливость Стандартной модели элементарных частиц. Данная проблема также связана с нейтринной физикой, так как эффективность нейтринных детекторов зависит от сечения реакции обратного бета-распада нейтрона. Среднемировое значение времени жизни нейтрона в 2020 году составило 879.4 ± 0.6 с [4].

Настоящее исследование посвящено разработке компьютерной модели движения нейтронов в рамках метода Монте-Карло, включающей в себя источник УХН и экспериментальные установки

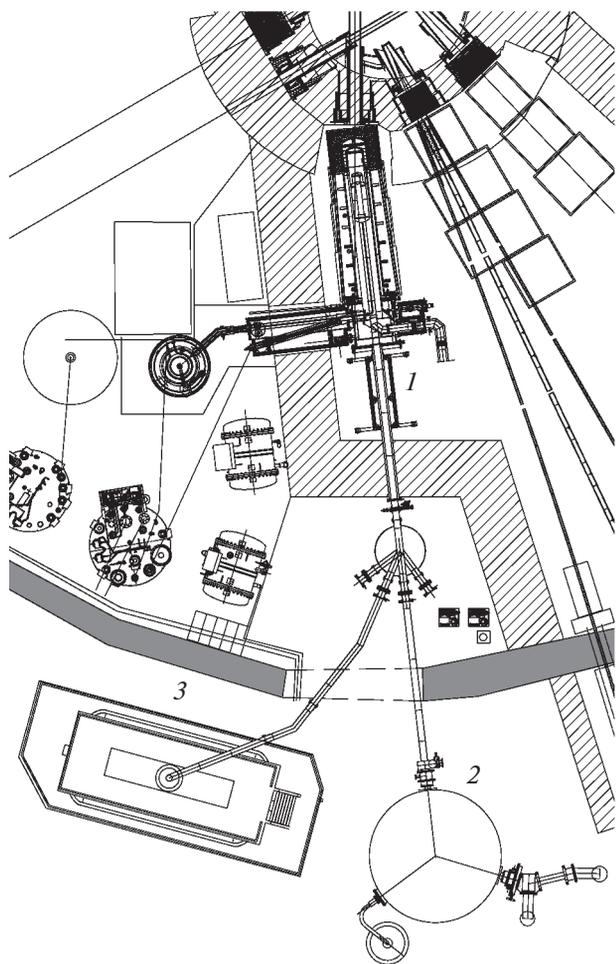


Рис. 1. Общий вид комплекса исследований с УХН на реакторе ПИК: 1 – источник УХН; 2 – установка для поиска ЭДМ нейтрона; 3 – установка для измерения времени жизни нейтрона.

учетом их реального расположения на реакторе (рис. 1). В модели рассчитана траектория каждого нейтрона от момента появления в источнике до прохода по нейтронной системе в установку для поиска ЭДМ нейтрона или установку для измерения времени жизни нейтрона. При перемещении нейтронов учтены все возможные потери: бета-распад, потери в сверхтекучем гелии, потери при соударениях со стенками. Благодаря расчетам, выполненным в настоящей работе, с использованием модели можно получить абсолютные значения плотности УХН в экспериментальных установках и определить чувствительность этих установок.

ИСТОЧНИК УХН НА ОСНОВЕ СВЕРХТЕКУЧЕГО ГЕЛИЯ

Задача создания мощных источников УХН крайне важна, так как сейчас точность экспери-

ментов с УХН ограничена статистической точностью измерений [5]. Ранее измерения с использованием УХН проводили в Институте Лауэ-Ланжевена (ILL, Гренобль, Франция). Источник УХН на реакторе ILL был запущен в 1986 году [6]. На нем УХН были получены от источника холодных нейтронов с помощью замедления на турбине, где за счет отражения нейтрона от убегающей лопасти происходит процесс дополнительного уменьшения скорости частиц. Плотность УХН составила 40 см^{-3} [6].

В качестве конвертора холодных нейтронов в ультрахолодные на источнике реактора ПИК используют сверхтекучий гелий [7–9]. Этот способ получения ультрахолодных нейтронов является очень перспективным из-за низкого поглощения нейтронов с малой энергией в ^4He . Это свойство сверхтекучего гелия позволяет не только замедлить нейтроны, но и осуществлять длительное хранение УХН [10].

Объем камеры источника составляет 35 л. Камера изготовлена из нержавеющей стали, внутренняя стенка покрыта сплавом $^{58}\text{NiMo}$. Внутреннее покрытие камеры служит для удерживания нейтронов со скоростями ниже граничной внутри камеры. Значение граничной скорости зависит от материала покрытия. Граничная скорость нейтронов, соответствующая выбранному сплаву $^{58}\text{NiMo}$, равна 7.8 м/с; коэффициент потерь составляет 3×10^{-4} [11].

Время хранения нейтронов в сверхтекучем гелии падает с увеличением его температуры и составляет 100 с при температуре 1 К. УХН получают в сверхтекучем гелии из холодных нейтронов с длиной волны 9 Å. Нейтроны со скоростью ниже граничной накапливаются в камере до плотности, определяемой временем хранения в камере, и могут быть выведены через нейтронный канал. При плотности потока холодных нейтронов $\Phi = 10^9 \text{ н/см}^2 \cdot \text{Å}$ количество УХН, получаемых за 1 с в сверхтекучем гелии, составляет 100 н/см^3 [12]. В результате моделирования получено, что в закрытой камере источника при температуре 1 К и коэффициенте потерь на внутреннем покрытии стенок камеры 3×10^{-4} можно получить плотность УХН $3.5 \times 10^3 \text{ см}^{-3}$.

Комплекс для исследований с УХН на реакторе ПИК будет оснащен гравитационным спектрометром с опускаемым поглотителем. Принцип его действия основан на следующем. УХН подвержены воздействию гравитации и двигаются по параболическим траекториям с максимальной высотой подъема ограниченной их начальной энергией. Меняя положение поглотителя нейтронов с определенным шагом можно получить интегральный и дифференциальный энергетические спектры УХН. На рис. 2 представлены

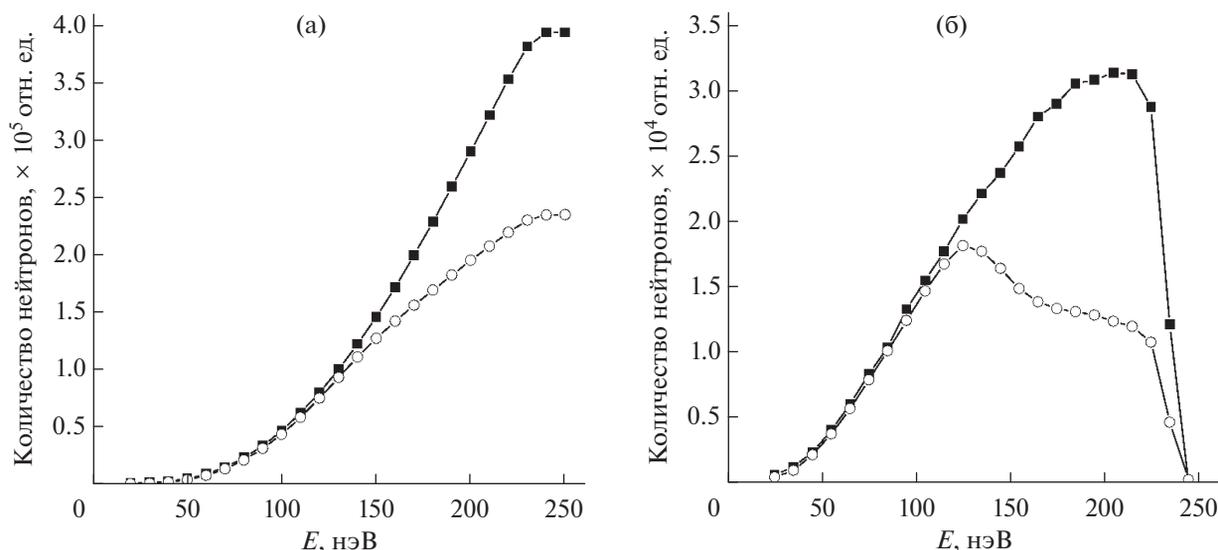


Рис. 2. Интегральный (а) и дифференциальный (б) энергетические спектры нейтронов при измерениях при помощи гравитационного спектрометра: при сплошном напылении на внутреннюю поверхность камеры источника (■) и при напылении с пробелами в размере 1% площади поверхности (○).

результаты моделирования процедуры измерения спектра в источнике УХН. Шаг перемещения поглотителя составлял 10 см. Рассмотрены варианты, когда напыление на внутреннюю поверхность камеры источника проведено без пробелов и для сравнения – вариант напыления с пробелами в размере 1% площади поверхности. Видно, что при несплошном напылении происходит излом спектра вблизи граничной скорости, соответствующей нержавеющей стали (6.2 м/с). Таким образом, при помощи спектрометра можно оперативно отслеживать работу источника во времени, в частности, целостность внутреннего покрытия камеры.

ЭКСПЕРИМЕНТ ПО ПОИСКУ ЭДМ НЕЙТРОНА

Первые эксперименты по измерению ЭДМ нейтрона с использованием УХН были проведены в ПИЯФ [13, 14]. Тогда же была впервые предложена двухкамерная схема спектрометра с реверсируемым электрическим полем. В дальнейшем измерения были продолжены в ИЛЛ и был получен предел определения величины ЭДМ нейтрона $|d_n| < 5.5 \times 10^{-26} e \cdot \text{см}$ (уровень достоверности 90%) [15]. После этого конструкция спектрометра была модернизирована. Новая схема спектрометра, описанная ниже, позволяет заполнять камеры хранения нейтронами, а также осуществлять их выпуск после удержания через центральный электрод. Это сокращает количество участков нейтроновода с изгибом и, следовательно, уменьшает потери нейтронов на этих участках (рис. 3). Разработана модель заполнения нейтро-

нами камер ЭДМ-спектрометра на реакторе ПИК для оценки абсолютного значения плотности УХН в рамках метода Монте-Карло.

Согласно модели, УХН попадают из источника в ЭДМ-спектрометр при помощи прямого нейтроновода диаметром 140 мм, который при подходе к камерам переходит в 2 нейтроновода сечением 25×85 мм. Общая длина нейтроноводной системы составляет около 13 м. На внутренней стенке камеры источника и нейтроноводов напылен сплав $^{58}\text{NiMo}$, которому соответствует граничная скорость нейтронов 7.8 м/с и коэффициент потерь 3×10^{-4} . Цилиндрические ловушки спектрометра радиусом 263 мм и высотой 76 мм покрыты бериллием (граничная скорость нейтронов 6.8 м/с; коэффициент потерь 1.2×10^{-4}). На рис. 4 показана динамика заполнения камер ЭДМ-спектрометра с установкой в нейтроноводе одной или двух алюминиевых мембран, которые предназначены для разделения объемов таким образом, чтобы нарушение вакуума в одном из них не повлияло бы на вакуум в другом. В процессе работы один источник может обеспечивать УХН несколько экспериментальных установок. Перенаправление потоков нейтронов происходит с помощью разветвителя пучка. Соответственно, необходима установка двух мембран для каждой экспериментальной установки: перед (относится к источнику УХН) и после разветвителя (к установке). Толщина алюминиевых мембран составляла 100 мкм (граничная скорость 3.2 м/с). В результате расчетов методом Монте-Карло получено, что на источнике УХН на реакторе ПИК

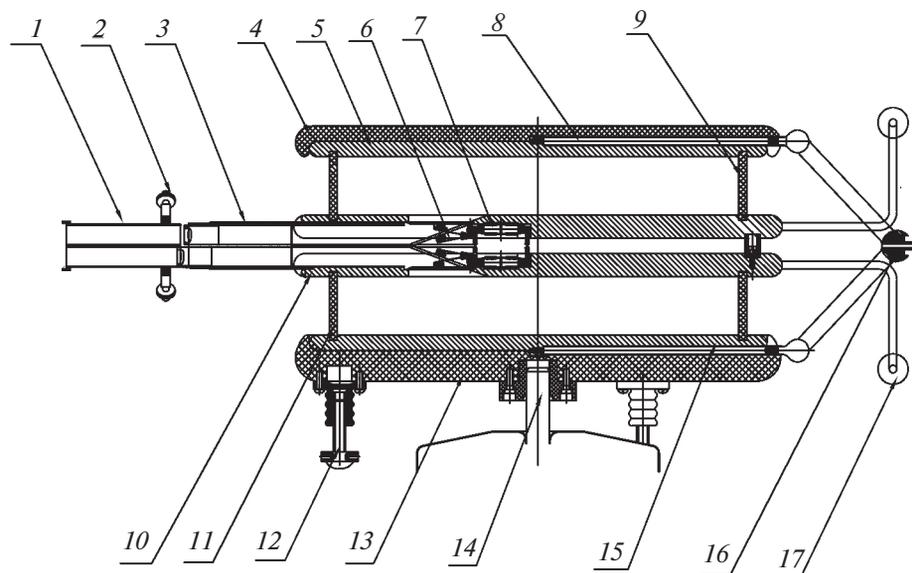


Рис. 3. Схема нового варианта ЭДМ-спектрометра: 1 – нейтронный проводник металлический, 2 – держатель нейтронного провода, 3 – нейтронный проводник стеклянный, 4 – изолятор верхний, 5 – электрод «высоковольтный» верхний, 6 – шторки, 7 – привод шторки, 8 – электрический контакт, 9 – кольцо (изолятор) верхнее, 10 – электрод «земляной», 11 – кольцо (изолятор) нижнее, 12 – опора, 13 – изолятор нижний, 14 – центровка и экран, 15 – электрод «высоковольтный» нижний, 16 и 17 – контакты электрические.

может быть достигнута плотность УХН в камерах ЭДМ-спектрометра ~ 200 п/см³.

Статистическая точность измерений ЭДМ определяется формулой

$$\delta d_n = h / 4\pi\alpha ET\sqrt{N},$$

где α – параметр качества резонансной кривой; E – напряженность электрического поля; T – время хранения нейтронов в резонансных усло-

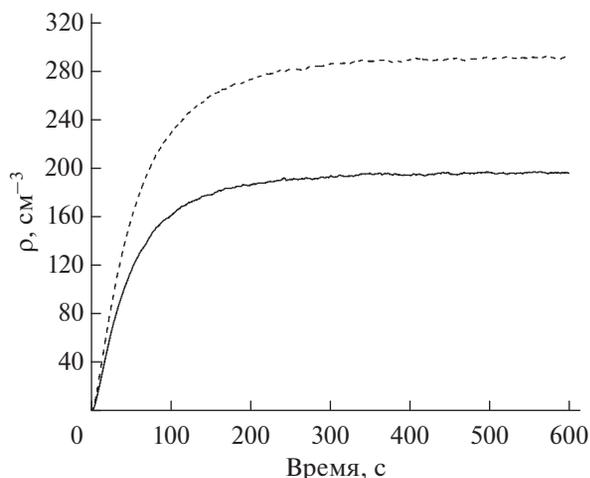


Рис. 4. Динамика заполнения камер ЭДМ-спектрометра: пунктирная линия – нейтронный провод с одной разделительной мембраной, сплошная линия – нейтронный провод с двумя мембранами.

виях; N – полный счет нейтронов за время эксперимента. Чувствительность установки во время измерений на реакторе в ИЛЛ составила $\delta d_n \sim 1.7 \times 10^{-25} e \cdot \text{см/день}$ при плотности УХН на входе в спектрометр 4 п/см³. Далее была разработана новая методика подготовки рабочих поверхностей высоковольтных камер удержания УХН, которая позволяет увеличить напряженность электрического поля от 12–14 до 27 кВ/см [16]. После этого чувствительность установки улучшается до $\delta d_n \sim 1 \times 10^{-25} e \cdot \text{см/день}$ на реакторе в ИЛЛ. При плотности УХН в камерах спектрометра 200 п/см³ на реакторе ПИК может быть достигнута чувствительность $\delta d_n \sim 1 \times 10^{-27} e \cdot \text{см/год}$. Обнаружение ЭДМ нейтрона или выявление нового экспериментального предела его величины на таком уровне может стать решающим фактором при выборе теории, адекватно описывающей явления нарушения CP-симметрии.

ЭКСПЕРИМЕНТ ПО ИЗМЕРЕНИЮ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ НЕЙТРОНА

В настоящее время интерес к измерениям времени жизни нейтрона велик, в том числе, из-за того, что результаты экспериментов по измерению времени жизни нейтронов, выполненных при разных условиях, расходятся [17]. Существует два принципиально разных способа изменить время жизни нейтрона. В «пучковых» экспериментах регистрируют продукты распада нейтрона при пролете сквозь экспериментальную установ-

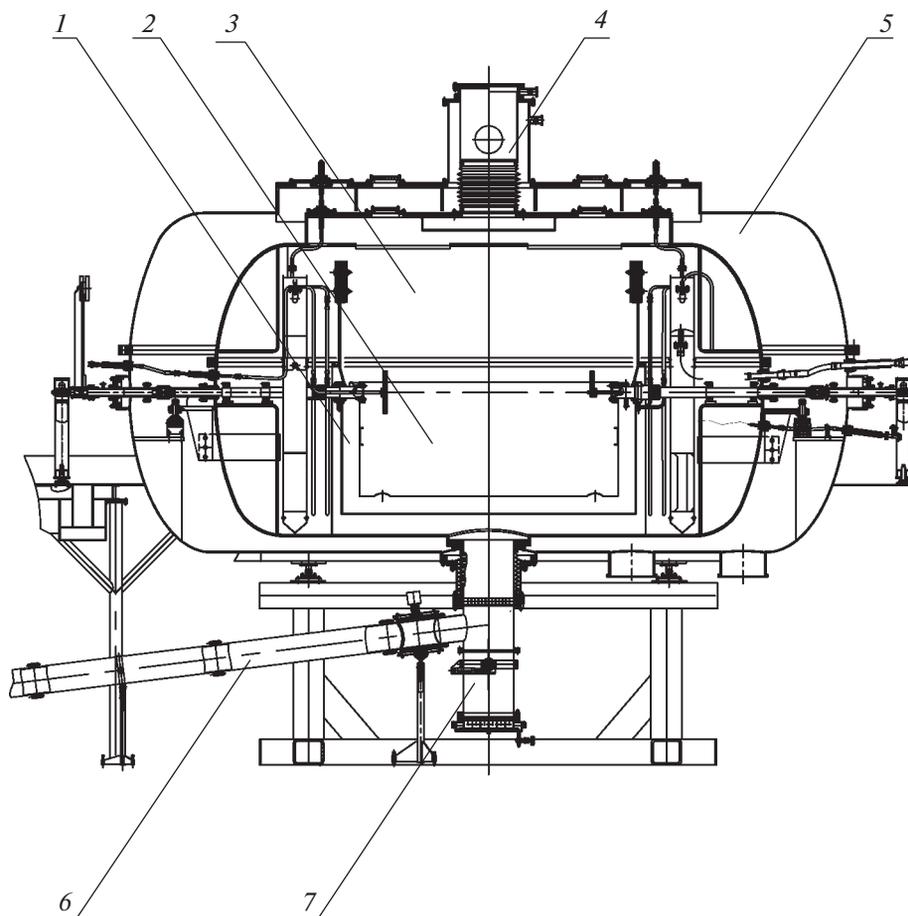


Рис. 5. Принципиальная схема установки для измерения времени жизни нейтрона: 1 – ловушка УХН; 2 – вставка в нижнем положении; 3 – внутренний вакуумный сосуд; 4 – клапан откачки внутреннего сосуда; 5 – внешний вакуумный сосуд; 6 – нейтронный канал от источника УХН; 7 – нейтронный канал к детектору.

ку. В экспериментах с хранением УХН измеряют количество нейтронов после хранения в ловушке в течение фиксированного времени. Однако эксперименты с хранением в магнитных ловушках [18, 19] находятся в согласии с экспериментами с хранением УХН в материальных ловушках. Для разрешения противоречия необходимо повторение “пучкового” эксперимента [20, 21], а так же проведение новых экспериментов с применением различных методик [22–24].

Одной из возможностей измерения времени жизни нейтрона на реакторе ПИК является применение большой гравитационной ловушки [25]. Измерения на этой установке уже проводили на реакторе в ИЛЛ, было получено значение времени жизни нейтрона $\tau_n = 881.5 \pm 0.7_{\text{стат}} \pm 0.6_{\text{сист}}$ с. Схема экспериментальной установки, которая представляет собой вакуумную криогенную гравитационную ловушку УХН, с указанием основных элементов представлена на рис. 5. Для получения абсолютных показаний детектора нейтронов разработана модель эксперимента на реакторе ПИК,

которая включает в себя всю экспериментальную процедуру от заполнения ловушки нейтронами до их “слива” на детектор после удержания.

При измерениях УХН хранятся в ловушке 1, которая представляет собой часть цилиндра со стенками на торцах. Для изменения частоты соударений УХН в ловушке используют опускаемую вставку 2, которая представляет собой часть цилиндрической поверхности. Цилиндрические поверхности ловушки и вставки имеют общую горизонтальную ось, вокруг которой осуществляют независимые повороты ловушки и вставки. Низкий коэффициент поглощения нейтронов стенками обеспечен при помощи покрытия поверхностей ловушки и вставки безводородным фторполимером с низким сечением захвата нейтронов. Параметры процесса измерений представлены в табл. 1. Внешний вакуумный сосуд 5 создает защитный вакуум. Внутренний вакуумный сосуд 3 заполняется нейтронами из источника через нейтронный канал 6 в течение 200 с. В это время ловушка УХН 1 находится в повернутом положении (угол поворота

Таблица 1. Параметры измерительного процесса

Цикл	t , с	θ_{trap} , град	θ_{abs} , град	E_{trap} , нЭВ
Наполнение	200	90	5	0
Мониторирование	300	5	5	65.4
Удержание	300; 1600	0	0	71.7
Слив 1	300	15	0	53.2
Слив 2	300	24	0	42.5
Слив 3	400	90	0	0

$\theta_{\text{trap}} = 90^\circ$). Затем ловушку поворачивают в положение $\theta_{\text{trap}} = 5^\circ$ (вниз) для захвата УХН. После этого закрывают затвор нейтроновода наполнения b и открывают затвор нейтроновода к детектору УХН 7. Затем начинается мониторинг, которое длится 300 с. Во время мониторинга ловушку покидают нейтроны с энергией превышающей ее гравитационный барьер E_{trap} при удержании. Для удаления таких нейтронов также используют титановый поглотитель, установленный на оси вставки и который можно поворачивать вместе с ней. При наполнении и мониторинге он повернут на угол $\theta_{\text{abs}} = 5^\circ$. После мониторинга происходит поворот ловушки в положение удержания $\theta_{\text{trap}} = 0^\circ$ и поглотителя в положение $\theta_{\text{abs}} = 0^\circ$. Для определения времени хранения УХН в ловушке удержание проводили с временами $t_1 = 300$ с или $t_2 = 1600$ с. После удержания ловушку последовательно поворачивают три раза для “слива” УХН через нейтроновод 7, ведущий к детектору.

В результате моделирования получена временная диаграмма показаний нейтронного детектора

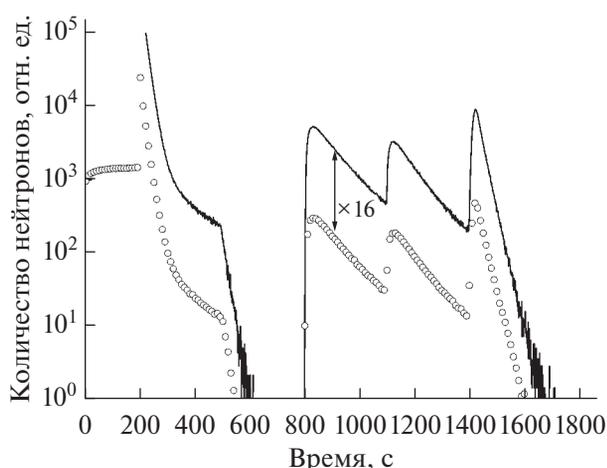


Рис. 6. Временная диаграмма показаний нейтронного детектора при измерениях без вставки в большой гравитационной ловушке. Сплошная линия — расчет для реактора ПИК; \circ — экспериментальные данные, полученные на реакторе в ILL.

(рис. 6). Для сравнения на ней также показаны показания нейтронного детектора, полученные при проведении аналогичного эксперимента на реакторе в ILL. Как видно, счет детектора при “сливах” на реакторе ПИК больше в 16 раз, что говорит о возможности достичь статистической точности результата измерения 0.2 с при одинаковой длительности измерений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана компьютерная модель комплекса для исследований с УХН на реакторе ПИК. В результате моделирования методом Монте-Карло получено, что в закрытой камере источника при температуре сверхтекучего гелия 1 К и коэффициенте потерь для материала напыления внутренних стенок камеры 3×10^{-4} можно получить плотность УХН 3.5×10^3 н/см³. Для эксперимента по поиску ЭДМ нейтрона с помощью двухкамерного магниторезонансного спектрометра получено, что плотность УХН в камерах спектрометра может составить 200 н/см³, что в 50 раз лучше, чем на источнике УХН в ILL. При такой плотности является достижимой чувствительность измерений 1×10^{-27} е · см/год, что улучшит существующий предел измерений ЭДМ нейтрона более чем на порядок. Для эксперимента по измерению времени жизни нейтрона на установке с большой гравитационной ловушкой УХН получено, что показания нейтронного детектора при “сливах” больше в 16 раз по сравнению с экспериментом на реакторе в ILL, что является показателем возможности достичь статистической точности результата измерения 0.2 с при равной длительности измерений.

БЛАГОДАРНОСТИ

При проведении расчетов был использован Центр обработки данных реактора ПИК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серебров А.П. // УФН. 2015. Т. 185. № 11. С. 1179. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0185.201511c.1179>

2. Kovalchuk M.V., Voronin V.V., Grigoriev S.V., Serebrov A.P. // *Crystallography Reports*. 2021. V. 66. P. 195.
<https://doi.org/10.1134/S1063774521020061>
3. Abel C., Afach S., Ayres N.J., Baker C.A., Ban G., Bison G., Bodek K., Bondar V., Burghoff M., Chanel E., Chowdhuri Z., Chiu P.-J., Clement B., Crawford C.B., Daum M., Emmenegger S., Ferraris-Bouchez L., Fertl M., Flaux P., Franke B., Fratangelo A., Geltenbort P., Green K., Griffith W.C., van der Grinten M., Grujić Z.D., Harris P.G., Hayen L., Heil W., Henneck R., Hélaine V., Hild N., Hodge Z., Horras M., Jaydjiev P., Ivanov S.N., Kasprzak M., Kermaidic Y., Kirch K., Knecht A., Knowles P., Koch H.-C., Koss P.A., Komposch S., Kozela A., Kraft A., Krempel J., Kuźniak M., Lauss B., Lefort T., Lemiére Y., Leredde A., Mohanmurthy P., Mchedlishvili A., Musgrave M., Naviliat-Cuncic O., Pais D., Piegsa F.M., Pierre E., Pignol G., Plonka-Spehr C., Prashanth P.N., Quémener G., Rawlik M., Rebreyend D., Rienäcker I., Ries D., Rocchia S., Rogel G., Rozpedzik D., Schnabel A., Schmidt-Wellenburg P., Severijns N., Shiers D., Tavakoli Dinani R., Thorne J.A., Virost R., Voigt J., Weis A., Wursten E., Wyszyński G., Zejma J., Zenner J., Zsigmond G. // *Phys. Rev. Lett.* 2020. V. 124. P. 081803.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.081803>
4. Zyla P.A. et al. (Particle Data Group) // *Prog. Theor. Exp. Phys.* 2020. V. 2020. P. 083C01.
5. Bison G., Daum M., Kirch K., Lauss B., Ries D., Schmidt-Wellenburg P., Zsigmond G., Brenner T., Geltenbort P., Jenke T., Zimmer O., Beck M., Heil W., Kahlenberg J., Karch J., Ross K., Eberhardt K., Geppert C., Karpuk S., Reich T., Siemensen C., Sobolev Y., Trautmann N. // *Physical Review C*. 2017. V. 95. P. 045503.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevC.95.045503>
6. Steyerl A., Nagel H., Schreiber F.-X., Steinhauser K.-A., Gähler R., Gläser W., Ageron P., Astruc J.M., Drexel W., Gervais G., Mampe W. // *Phys. Lett. A*. 1986. V. 116. P. 347.
[https://doi.org/10.1016/0375-9601\(86\)90587-6](https://doi.org/10.1016/0375-9601(86)90587-6)
7. Serebrov A.P., Fomin A.K. // *Tech. Phys.* 2015. V. 60. P. 1238.
<https://doi.org/10.1134/S106378421508023X>
8. Serebrov A.P., Fomin A.K., Onegin M.S., Kharitonov A.G., Prudnikov D.V., Lyamkin V.A., Ivanov S.A. // *Tech. Phys. Lett.* 2014. V. 40. P. 10.
<https://doi.org/10.1134/S1063785014010118>
9. Serebrov A.P., Vassiljev A.V., Varlamov V.E., Geltenbort P., Gridnev K.A., Dmitriev S.P., Dovator N.A., Egorov A.I., Ezhov V.F., Zherebtsov O.M., Zinoviev V.G., Ivochkin V.G., Ivanov S.N., Ivanov S.A., Kolomensky E.A., Konoplev K.A., Krasnoschekova I.A., Lasakov M.S., Lyamkin V.A., Martemyanov V.P., Murashkin A.N., Neustroev P.V., Onegin M.S., Petelin A.L., Pirozhkov A.N., Polyushkin A.O., Prudnikov D.V., Ryabov V.L., Samoylov R.M., Sbitnev S.V., Fomin A.K., Fomichev A.V., Zimmer O., Cherniy A.V., Shoka I.V. // *Phys. Atomic Nuclei*. 2016. V. 79. P. 293.
<https://doi.org/10.1134/S1063778816030145>
10. Golub R., Pendlebury J.M. // *Phys. Lett. A*. 1977. V. 62. P. 337.
[https://www.doi.org/10.1016/0375-9601\(77\)90434-0](https://www.doi.org/10.1016/0375-9601(77)90434-0)
11. Ignatovich V.K., *The Physics of Ultracold Neutrons*. Clarendon, Oxford, 1990.
12. Serebrov A.P., Mityuklyayev V.A., Zakharov A.A., Erykalov A.N., Onegin M.S., Fomin A.K., Ilatovskiy V.A., Orlov S.P., Konoplev K.A., Krivshitch A.G., Samsonov V.M., Ezhov V.F., Fedorov V.V., Keshyshev K.O., Boldarev S.T., Marchenko V.I. // *Nucl. Instr. Meth. A*. 2009. V. 611. P. 276.
13. Altarev I.S., Borisov Yu.V., Brandin A.B., Egorov A.I., Ezhov V.F., Ivanov S.N., Lobashov V.M., Nazarenko V.A., Porsev G.D., Ryabov V.L., Serebrov A.P., Taldaev R.R. // *Nucl. Phys. A*. 1980. V. 341. P. 269.
[https://doi.org/10.1016/0375-9474\(80\)90313-9](https://doi.org/10.1016/0375-9474(80)90313-9)
14. Altarev I.S., Borisov Yu.V., Borovikova N.V., Brandin A.B., Egorov A.I., Ezhov V.F., Ivanov S.N., Lobashev V.M., Nazarenko V.A., Ryabov V.L., Serebrov A.P., Taldaev R.R. // *Phys. Lett. B*. 1981. V. 102. P. 13.
[https://doi.org/10.1016/0370-2693\(81\)90202-1](https://doi.org/10.1016/0370-2693(81)90202-1)
15. Serebrov A.P., Kolomenskiy E.A., Pirozhkov A.N., Krasnoschekova I.A., Vassiljev A.V., Polyushkin A.O., Lasakov M.S., Murashkin A.N., Solovov V.A., Fomin A.K., Shoka I.V., Zherebtsov O.M., Geltenbort P., Ivanov S.N., Zimmer O., Alexandrov E.B., Dmitriev S.P., Dovator N.A. // *Phys. Rev. C*. 2015. V. 92. P. 055501.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevC.92.055501>
16. Lasakov M.S., Pirozhkov A.N., Serebrov A.P. // *Tech. Phys.* 2019. V. 64. P. 436.
<https://doi.org/10.1134/S1063784219030162>
17. Serebrov A.P., Fomin A.K. // *Phys. Procedia*. 2011. V. 17. P. 199.
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.06.037>
18. Ezhov V.F., Andreev A.Z., Ban G., Bazarov B.A., Geltenbort P., Glushkov A.G., Knyazkov V.A., Kovrizhnykh N.A., Krygin G.B., Naviliat-Cuncic O., Ryabov V.L. // *JETP Lett.* 2018. V. 107. P. 671.
<https://doi.org/10.1134/S0021364018110024>
19. Pattie R.W., Callahan N.B., Cude-Woods C., Adamek E.R., Broussard L.J., Clayton S.M., Currie S.A., Dees E.B., Ding X., Engel E.M., Fellers D.E., Fox W., Geltenbort P., Hickerson K.P., Hoffbauer M.A., Holley A.T., Komives A., Liu C.-Y., MacDonald S.W.T., Makela M., Morris C.L., Ortiz J.D., Ramsey J., Salvat D.J., Saunders A., Seestrom S.J., Sharapov E.I., Sjue S.K., Tang Z., Vanderwerp J., Vogelaar B., Walstrom P.L., Wang Z., Wei W., Weaver H.L., Wexler J.W., Womack T.L., Young A.R., Zeck B.A. // *Science*. 2018. V. 360. P. 627.
<https://doi.org/10.1126/science.aan8895>
20. Yue A.T., Dewey M.S., Gilliam D.M., Greene G.L., Laptov A.B., Nico J.S., Snow W.M., Wietfeldt F.E. // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 111. P. 222501.
21. Hoogerheide S.F., Caylor J., Adamek E.R., Anderson E.S., Biswas R., Chavali S.M., Crawford B., DeAngelis C., Dewey M.S., Fomin N., Gilliam D.M., Grammer K.B., Greene G.L., Haun R.W., Ivanov J.A., Li F., Mulholland J., Mumm H.P., Nico J.S., Snow W.M., Valette D., Wietfeldt F.E., Yue A.T. // *EPJ Web Conf.* 2019. V. 219. P. 03002.
<https://doi.org/10.1051/epjconf/201921903002>
22. Materne S., Picker R., Altarev I., Angerer H., Franke B., Gutsmedel E., Hartmann F.J., Müller A.R., Paul S., Stoeppler R. // *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A*. 2009. V. 611. P. 176.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2009.07.055>
23. Leung K.K.H., Geltenbort P., Ivanov S., Rosenau F., Zimmer O. // *Phys. Rev. C*. 2016. V. 94. P. 045502.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevC.94.045502>

24. *Hirota K., Ichikawa G., Ieki S., Ino T., Iwashita Y., Kitaguchi M., Kitahara R., Koga J., Mishima K., Mogi T., Morikawa K., Morishita A., Nagakura N., Oide H., Okabe H., Otono H., Seki Y., Sekiba D., Shima T., Shimizu H.M., Sumi N., Sumino H., Tomita T., Uehara H., Yamada T., Yamashita S., Yano K., Yokohashi M., Yoshioka T.* // Prog. Theor. Exp. Phys. 2020. V. 2020. P. 123C02.
<https://doi.org/10.1093/ptep/ptaa169>
25. *Serebrov A.P., Kolomensky E.A., Fomin A.K., Krasnoshchekova I.A., Vassiljev A.V., Prudnikov D.M., Shoka I.V., Chechkin A.V., Chaikovskiy M.E., Varlamov V.E., Ivanov S.N., Pirozhkov A.N., Geltenbort P., Zimmer O., Jenke T., Van der Grinten M., Tucker M.* // Phys. Rev. C. 2018. V. 97. P. 055503.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevC.97.055503>

Simulation of an Experimental Program with Ultracold Neutrons at the PIK Reactor

A. K. Fomin^{1,*}, A. P. Serebrov¹

¹*Petersburg Nuclear Physics Institute named by B.P. Konstantinov of National Research Centre "Kurchatov Institute", Gatchina, Leningradskaya oblast, 188300 Russia*

**e-mail: fomin_ak@pnpi.nrcki.ru*

The work is devoted to simulation a complex of research with ultracold neutrons at the PIK reactor. The complex is being built on the basis of a high-intensity source of ultracold neutrons at the GEK-4 channel. Superfluid helium is used as a converter of cold neutrons into ultracold ones. A program of fundamental research is planned at the source. A Monte Carlo model has been developed, which includes a source, a neutron guide system and experimental installations, taking into account their real location in the main hall of the reactor. As a result of simulation, it was found that in a closed source chamber it is possible to obtain an ultracold neutron density of $3.5 \times 10^3 \text{ n/cm}^3$. With the help of calculations, the sensitivities of measuring installations for the search for the electric dipole moment of the neutron and for the measurement of the neutron lifetime at the PIK reactor were obtained. For the experiment on the search for the electric dipole moment of the neutron, it was found that the density of ultracold neutrons in the chambers of the spectrometer can be 200 n/cm^3 , which is 50 times better than at the source at the Institut Laue-Langevin. For the experiment on measuring the neutron lifetime, it was found that the count of the neutron detector during emptyings can be increased by a factor of 16 compared to measurements at the reactor at the Institut Laue-Langevin.

Keywords: ultracold neutrons, neutron electric dipole moment, neutron lifetime.

УДК 621.039

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО МИШЕНИ КОМПАКТНОГО ИСТОЧНИКА НЕЙТРОНОВ ПРОЕКТА DARIA

© 2022 г. Л. Н. Латышева^а, Н. М. Соболевский^{а, *}, Э. А. Коптелов^а^аИнститут ядерных исследований РАН, Москва, 117312 Россия

*e-mail: sobolevs@inr.ru

Поступила в редакцию 17.02.2022 г.

После доработки 08.03.2022 г.

Принята к публикации 10.03.2022 г.

Методом Монте-Карло рассчитаны потоки нейтронов, испускаемых из мишеней различной геометрии и состава под действием пучка протонов низкой энергии (13 МэВ). Мишенью служит тонкий слой бериллия толщиной 1–2 мм либо трехмерная конструкция, включающая бериллий, медь и полиэтилен. Приводятся энергетические спектры нейтронов. Проведено сравнение с расчетами других авторов.

Ключевые слова: проект DARIA, пучок протонов, компактная мишень, выход нейтронов, энерговыделение, бериллий, медь, полиэтилен, метод Монте-Карло, транспортный код, МАГАТЭ.

DOI: 10.31857/S1028096022110127

ВВЕДЕНИЕ

Разработка компактных источников нейтронов на базе новых технологий линейных ускорителей (проект DARIA) в настоящее время широко обсуждается и рассматривается как актуальное направление нейтронной физики (например, <https://www.atomic-energy.ru/news/2019/10/08/98067>). Преимуществом этого проекта является отсутствие делящихся элементов, что обеспечивает экологическую чистоту и снимает необходимость серьезной охраны.

В настоящей работе при моделировании нейтронобразующей мишени учтены следующие соображения. Исходя из требования компактности габариты мишени не должны заметно превышать ~10 см по всем координатным осям. Мишенное устройство должно включать несущий элемент в виде достаточно толстого слоя металла, например, меди, который может также служить поглотителем протонов пучка. В целях замедления образующихся нейтронов, если это требуется, мишенное устройство может включать замедлитель, например, полиэтилен, как внешнюю оболочку сборки мишени.

Моделирование методом Монте-Карло выхода нейтронов из мишенных устройств под действием пучка протонов проводили с использованием разработанного в ИЯИ РАН транспортного кода SHIELD [1]. Информацию о коде SHIELD можно найти на сайте <http://www.inr.ru/shield/>,

где описаны история его развития, физические модели и архитектура, а также области применения кода с подробным списком публикаций. Транспортный код SHIELD успешно применяется при моделировании процесса взаимодействия адронов и ядер со сложными макроскопическими мишенями [4–12], что является необходимым этапом широкого круга исследований в фундаментальной и прикладной ядерной физике.

Энергию протонов E_p в расчетах предполагали не выше 20–30 МэВ, фактически $E_p = 13$ МэВ. В качестве мишени рассматривали разные геометрические конфигурации, в частности тонкий слой бериллия толщиной 1–2 мм.

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ КОНФИГУРАЦИЯ МИШЕНИ В ВИДЕ СЛОЯ БЕРИЛЛИЯ

Тонкий слой бериллия является адекватным источником нейтронов для компактных мишенных устройств, так как при взаимодействии протонов, а также других заряженных частиц с ядром Ве-9 образуются один–два нейтрона. Информацию о конкретных ядерных реакциях с образованием нейтронов можно найти в базе данных EXFOR на сайте МАГАТЭ (<https://www-nds.iaea.org/exfor/>).

В случае мишени в виде слоя бериллия вычисляли отдельно полный выход нейтронов из слоя, а также выход “вперед”, через переднюю поверх-

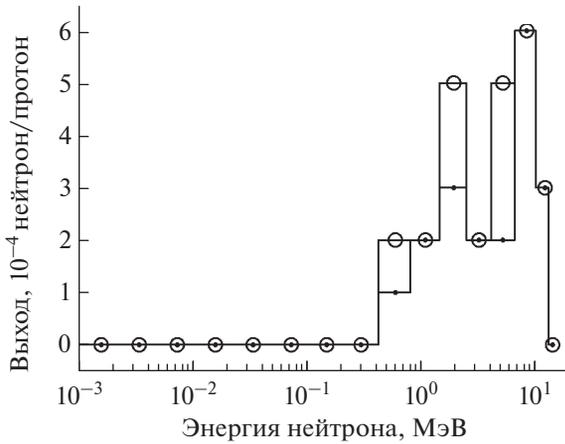


Рис. 1. Полный выход нейтронов (кружки) и выход вперед (точки) из слоя бериллия толщиной 0.126 см при энергии протонов 13 МэВ.

ность по направлению пучка протонов. Для слоя бериллия толщиной 0.126 см полный выход нейтронов при энергии протонов $E_p = 13$ МэВ и выход вперед равны, соответственно, 25 и 19 нейтронов на 10^4 первичных протонов, или $0.0025n/p$ и $0.0019n/p$.

Энергетические спектры полного выхода нейтронов и выхода вперед для слоя бериллия толщиной 0.126 см согласно коду SHIELD представлены на рис. 1. Данные для мишени в виде слоя бериллия представляют интерес для сравнения с результатами работы [2]. Приведем оценку выхода нейтронов на основе рис. 4 в [2] и сравним с полученными результатами. Исходные данные для сравнения: 1 Кл = 6.24×10^{18} элементарного электрического заряда (каждый протон в пучке несет один элементарный заряд). Размерность оси ординат на рис. 4 в [2] представлена как “Neutron Yield, $n/(mC \times 10^{-12})$ ”. При энергии протона 13 МэВ и толщине слоя бериллия в пределах 1–2 мм ордината на рис. 4 [2] составляет 25. Отсюда можно вычислить выход нейтронов NY из слоя бериллия на один протон:

$$NY = 25[n/(6.24 \times 10^{18} \times 10^{-3} \times 10^{-12})] = (25/6.24) \times 10^{-3} n = 0.004n.$$

Таким образом, выход нейтронов согласно рис. 4 [2] равен 0.004 нейтрона на протон. То есть выход нейтронов согласно [2] равен $0.004n/p$ и, следовательно, имеет тот же порядок величины, что и в расчетах по коду SHIELD: $0.0025n/p$ и $0.0019n/p$. Различие в величине выхода нейтронов не превышает полутора—двух раз и можно объяснить использованием для расчетов разных транспортных кодов (SHIELD и RHITS), а также деталями задания входных данных для расчета.

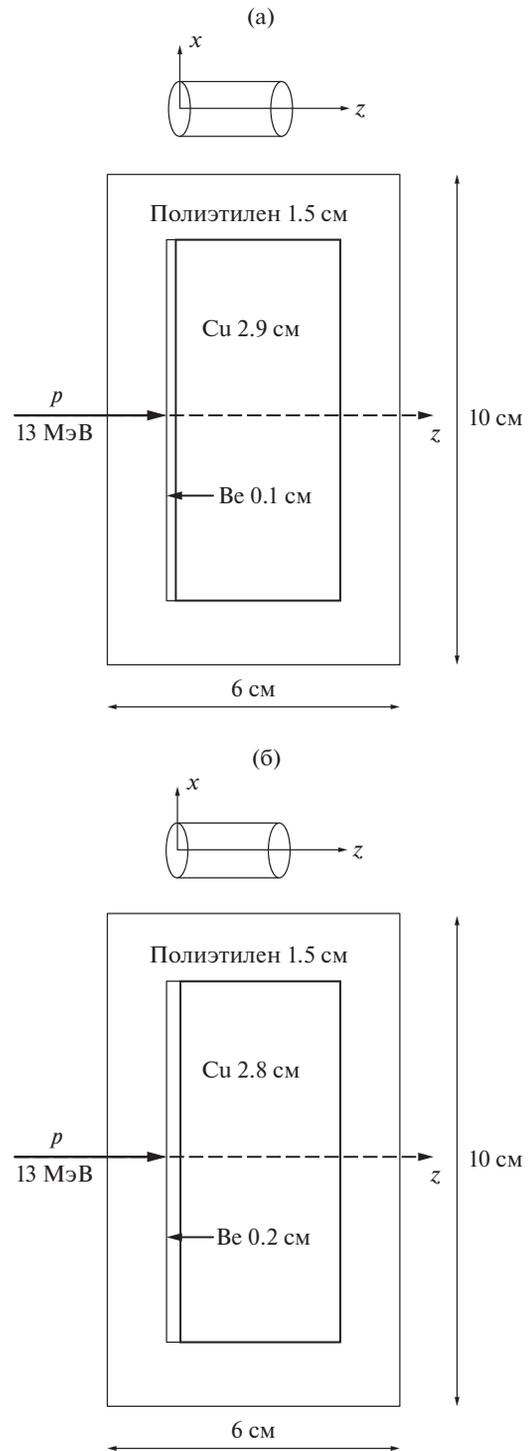


Рис. 2. Конфигурация мишени при толщине слоя Be 1 (а) и 2 мм (б).

ДРУГИЕ БОЛЕЕ СЛОЖНЫЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ КОНФИГУРАЦИИ МИШЕНИ

Геометрия и химический состав компактной мишени был выбран исходя из понимания задач и

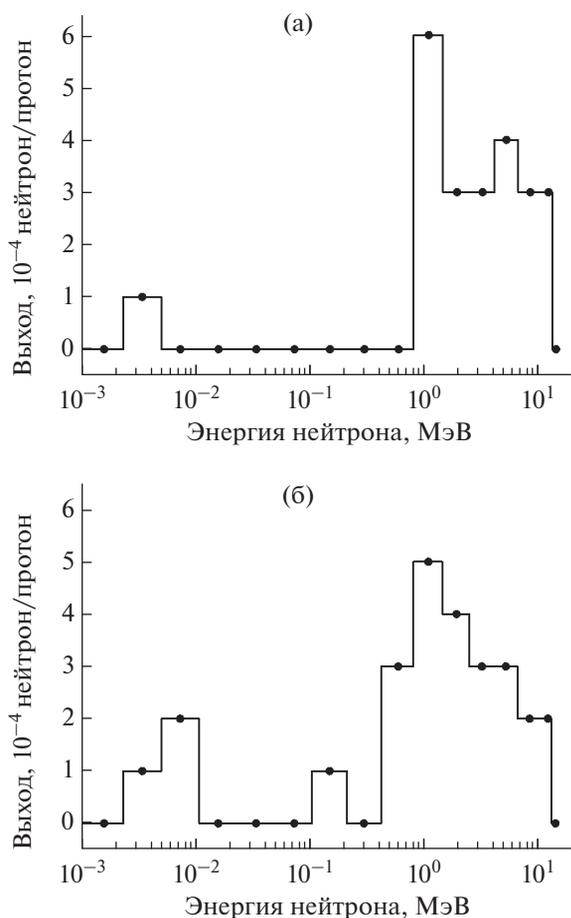


Рис. 3. Спектры выхода нейтронов, соответствующие толщине слоя Be 1 (а) и 2 мм (б), при энергии протонов 13 МэВ. Выходы равны, соответственно, 0.0023 и 0.0026 нейтронов на протон.

целей Проекта DARIA, а также в результате обсуждения с сотрудниками ИЯИ РАН, участвующими в Проекте. Было принято, что габариты компактной мишени не должны превышать 10 см. Была предусмотрена полиэтиленовая оболочка для замедления нейтронов, если требуется, а также толстый слой меди в качестве несущего элемента мишенного устройства и, при необходимости, поглотителя протонов пучка.

Была принята геометрия мишени в виде цилиндра. Диаметр цилиндра 10 см, его высота вдоль оси Z 6 см. Ось Z совпадает с осью точечного пучка протонов с энергией 13 МэВ, который входит непосредственно в слой бериллия (минуя полиэтилен) (рис. 2). Внутри цилиндрической мишени находятся: слой полиэтилена толщиной 1.5 см (плотность 0.78 г/см³), цилиндрический слой бериллия толщиной 0.1 или 0.2 см и радиусом 3.5 см, цилиндрический объем меди толщиной 2.9 или 2.8 см и радиусом 3.5 см. Энергетические спектры выхода нейтронов из мишеней представлены на рис. 3.

Было также вычислено энерговыделение в каждом материале мишени для обоих вариантов конфигурации мишени, показанных на рис. 2. Результаты представлены в табл. 1 и 2. Длина пробега протона $E_p = 13$ МэВ до остановки в бериллии равна 0.2321 г/см², или 0.1256 см ([3], стр. 95). Поэтому при толщине слоя бериллия 1 мм часть протонов проходит сквозь бериллий в медь.

Таблица 1. Энерговыделение в каждом материале мишени на 10^4 первичных протонов с энергией 13 МэВ при толщине слоя Be 1 мм

Материал	Ионизационные потери, МэВ	Ядра отдачи, МэВ	Энергия возбуждения, МэВ
CH ₂ N	0.168750×10^2	0	0
Be	0.754683×10^5	0.229731×10^3	0
Cu	0.543181×10^5	0.423659×10^1	0.6632×10^2
Сумма	0.129803×10^6	0.233967×10^3	0.6632×10^2

Таблица 2. Энерговыделение в каждом материале мишени на 10^4 первичных протонов с энергией 13 МэВ при толщине слоя Be 2 мм

Материал	Ионизационные потери, МэВ	Ядра отдачи, МэВ	Энергия возбуждения, МэВ
CH ₂ N	0.225372×10^2	0	0
Be	0.129782×10^6	0.280651×10^3	0
Cu	0	0	0
Сумма	0.129804×10^6	0.280651×10^3	0

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено моделирование методом Монте-Карло мишенных устройств Проекта DARIA. Представлены числовые данные о выходе нейтронов для разных конфигураций мишени при энергии протонов $E_p = 13$ МэВ, а также энергетические спектры нейтронов. Сравнение с данными [2] о выходе нейтронов из тонкого слоя бериллия показывает согласие по порядку величины. Различие в величине выхода не превышает полутора—двух раз и может объясняться использованием для расчетов разных транспортных кодов (SHIELD и PHITS), а также деталями задания входных данных для расчета.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-15-2021-1358 от 12 октября 2021 г.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dementyev A.V., Sobolevsky N.M.* // *Rad. Measur.* 1999. V. 30. Iss. 5. P. 553. [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(99\)00231-0](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(99)00231-0)
2. *Subbotina V.V., Pavlov K.A., Kovalenko N.A., Konik P.I., Voronin V.V., Grigoriev S.V.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2021. V. 1008. P. 165462. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2021.165462>
3. *Немец О.Ф., Гофман Ю.В.* Справочник по ядерной физике. Киев: Наук. думка, 1975. 416 с.
4. *Соболевский Н.М., Латышева Л.Н., Кузнецов Н.В., Панасюк М.И., Подзолко М.В.* // *Космические исследования.* 2021. Т. 59. С. 306. <https://doi.org/10.31857/S0023420621030109>
5. *Norbury J.W., Latysheva L., Sobolevsky N.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2019. V. 947. P. 162576. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.162576>
6. *Gavrilov S.A., Latysheva L.N., Lebedev S.G., Sobolevsky N.M., Feschenko A.V.* // *J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2018. V. 12. Iss. 5. P. 1041. <https://doi.org/10.1134/S1027451018050257>
7. *Rybakov A.S., Demikhov E.I., Kostrov E.A., Litvin V.S., Sobolevsky N.M., Latysheva L.N., Borisenko N.G.* // *Laser Particle Beams.* 2019. V. 37. P. 25. <https://doi.org/10.1017/S0263034619000077>
8. *Latysheva L.N., Sobolevsky N.M., Koptelov E.A., Ilic R.D.* // *J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2019. V. 9. P. 1126. <https://doi.org/10.1134/S1027451015060142>
9. *Titarenko Yu.E., Batyaev V.F., Pavlov K.V. et al.* // *Atomic En.* 2014. V. 117. P. 19. <https://doi.org/10.1007/s10512-014-9882-4>
10. *Gudowska I., Kempe J., Sobolevsky N.* // *Rad. Protect. Dosimetry.* 2006. V. 122. P. 483. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncl472>
11. *Gudowska I., Kopeck M., Sobolevsky N.* // *Rad. Protect. Dosimetry.* 2007. V. 126. P. 652. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncm132>
12. *Norbury J.W., Slaba T.C., Aghara S. et al.* // *Life Sci. Space Res.* 2019. V. 22. P. 98. <https://doi.org/10.1016/j.lssr.2019.07.003>

Monte Carlo Simulation of the DARIA Project Compact Neutron Source Target

L. N. Latysheva¹, N. M. Sobolevsky¹, *, E. A. Koptelov¹

¹*Institute for Nuclear Research RAS, Moscow, 117312 Russia*

**e-mail: sobolevs@inr.ru*

The Monte Carlo method is used to calculate the fluxes of neutrons emitted from targets of various geometry and composition under the action of a low-energy (13 MeV) proton beam. The target is a thin beryllium layer 1–2 mm thick or a three-dimensional structure including beryllium, copper, and polyethylene. The energy spectra of neutrons are given. A comparison with the calculations of other authors is presented.

Keywords: DARIA project, proton beam, compact target, neutron yield, energy release, beryllium, copper, polyethylene, Monte Carlo method, transport code, IAEA.

УДК 004.62

МОДУЛЬ СБОРА И ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ С СЕТЕВЫМ ИНТЕРФЕЙСОМ ДЛЯ МНОГОПРОВОЛОЧНЫХ ПРОПОРЦИОНАЛЬНЫХ КАМЕР С ЛИНИЕЙ ЗАДЕРЖКИ

© 2022 г. М. А. Голубев^а, *, Т. В. Савельева^а, О. Н. Гапон^а,
М. Р. Колхидашвили^а, А. О. Полюшкин^а, В. А. Соловей^а

^аНИИ “Курчатовский институт” – ПИЯФ, Гатчина, 188300 Россия

*e-mail: golubev_ma@npi.nrcki.ru

Поступила в редакцию 29.01.2022 г.

После доработки 25.02.2022 г.

Принята к публикации 25.02.2022 г.

Разработан и испытан прототип модуля сбора и предварительной обработки данных с сетевым интерфейсом для позиционно-чувствительных детекторов на основе многопроволочной пропорциональной камеры с линией задержки. Устройство представляет собой плату собственного производства с входами, в том числе, для прерывателя пучка (чоппера), монитора нейтронного пучка и спин-флиппера. На плате размещены четырехканальный преобразователь время–код, который оцифровывает задержки между импульсами и одноплатный компьютер с процессором, совмещенным с программируемой логической интегральной схемой. Разработано оригинальное программное обеспечение для этого одноплатного компьютера, которое собирает и передает “сырые” данные эксперимента в цифровом виде (координаты, времяпролетный счет нейтронов и прочее) по сети клиенту, а также клиент и пользовательский интерфейс будущего детектора. Для сбора данных, веб-сервера и веб-клиента использованы язык прошивки, программируемой логической интегральной схемы Verilog, языки программирования C и JavaScript соответственно. В будущем проверенная схема, реализованная в более компактном виде, станет неотъемлемой частью детекторов нейтронов на ряду с многопроволочной пропорциональной камерой с линиями задержки для двух координат и пятиканальным блоком аналоговой обработки сигналов. Работа с модулем, а в будущем – с детектором нейтронов, осуществляется по локальной сети в веб-браузере или альтернативном клиенте. Веб-клиент для веб-браузера позволяет накапливать статистику и просматривать двумерное изображение с детектора в течение эксперимента, а также двигаться по двумерным изображениям отдельных временных каналов для времяпролетных экспериментов и сохранять все данные в распространенном текстовом формате CSV, доступном для просмотра в электронных таблицах офисных пакетов.

Ключевые слова: многопроволочная пропорциональная камера, линия задержки, программируемая логическая интегральная схема, детектор нейтронов, дифференциальная нелинейность, веб-интерфейс, локальная сеть, обработка данных, программное обеспечение, электроника, передача данных.

DOI: 10.31857/S1028096022110097

ВВЕДЕНИЕ

Многопроволочные пропорциональные камеры с линией задержки являются наиболее надежным и экономически эффективным решением для детектирования нейтронов [1]. За изобретение многопроволочных пропорциональных камер в 1992 году Жоржу Шарпаку была присуждена Нобелевская премия [2].

Детектор нейтронов представляет собой камеру с газовой смесью, содержащей ^3He . Внутри параллельно тонким (десятки мкм толщиной) проволокам анодов с двух сторон расположены катодные сетки. Вблизи тонких проволок из-за малого радиуса и приложенной разности потен-

циалов возникает сильное ($\sim 10^4$ В/м) электрическое поле [1–3]. В месте попадания частицы в детектор происходит реакция $^3\text{He} + n \rightarrow p + ^3\text{He} + 764$ кэВ [1]. Ионы и электроны дрейфуют к электродам, и около анода с возрастанием напряженности электрического поля происходит лавинный разряд и усиление сигнала [1–3]. На соответствующих электродах возникают электрические импульсы. Состав, давление газовой смеси и разность потенциалов подбирают таким образом, чтобы электронная лавина затухала, и можно было различить, на какой проволоке произошло событие, а импульсы сигнала имели приемлемую длительность [3]. Тот факт, что на обоих катодных

сетях возникают сигналы, можно использовать для пространственной локализации события по двум координатам, сделав одну катодную сетку из горизонтальных параллельных проволок, а вторую из вертикальных [3]. Линия задержки из индуктивностей, задерживающих импульсы на небольшие интервалы времени (в описываемом проекте порядка нескольких нс), объединяющая выводы электродов и разделяющая сигналы с электродов по времени, позволяет уменьшить число используемых усилителей сигнала [4]. Однако в некоторых работах [5] наоборот, увеличивают число используемых усилителей сигнала с целью сокращения времени регистрации частицы и регистрации одновременных событий, разбив детектор на сегменты, таким образом уменьшив полное время задержки линий задержки отдельных сегментов.

Дальнейшая обработка сигналов требует оцифровки задержек между сигналами, чтобы восстановить координаты зарегистрированного нейтрона. За начало координат выбрана середина детектора, что соответствует середине линии задержки. Разность задержек между сигналом “старт” и сигналами с разных концов линии задержки представляют собой координату частицы (для двумерного случая – общий старт и две координаты от двух линий задержки). Наиболее популярные способы оцифровки – это преобразователи время–код или комбинация преобразователя время–амплитуда с аналого–цифровым преобразователем [5]. Для преобразователя время–код сигналы усиливают и преобразуют к логическому виду методом привязки к постоянной части амплитуды. Этот метод позволяет уменьшить влияние шума при регистрации импульсов на ошибку определения момента времени прихода импульса. Форму сигнала преобразуют в биполярный импульс разностью постоянной доли амплитуды и значения амплитуды отстающего по фазе как с помощью аналоговой схемотехники [6], так и с помощью цифровой обработки сигналов в современных решениях [7]. Детектируемый момент времени в точке пересечения такого биполярного импульса с “нулем” имеет значительно меньшую ошибку в сравнении, например, с детектированием момента прихода импульса по порогу срабатывания [8].

УСТРОЙСТВО МОДУЛЯ

Рассмотрим отдельно модуль и его программное обеспечение. Задачу измерения и оцифровки задержек между импульсом “старт” в момент зарождения электронной лавины и четырьмя импульсами, прошедшими линии задержки и содержащими информацию о координате события, в нашем устройстве решает микросхема – четырехканальный преобразователь время–код с общим стартом. Одноплатный компьютер ALTERA

INTEL с процессором архитектуры ARM и программируемой логической интегральной схемой (ПЛИС) на одном кристалле позволяет читать сигналы, переданные по цифровой шине данных этой микросхемы через наборы контактов GPIO, и производить всю необходимую предварительную обработку “сырых” данных [9]. Адаптация программного обеспечения для аналогичного одноплатного компьютера другого производителя возможна, однако потребует как существенной переработки проектов исходного кода, так и изменения формы и расположения контактов печатной платы модуля. Благодаря сетевому Ethernet-интерфейсу одноплатного компьютера, с устройством можно работать по локальной сети без установки драйверов и привязки к операционной системе пользователя, в отличие от решений на основе периферийных устройств [10–12].

Модуль оснащен восемью логическими входами: “старт”, X_{L-Stop} , X_{R-Stop} , Y_{U-Stop} , Y_{D-Stop} , “чоппер”, “монитор”, “флиппер”. Последние три предназначены для считывания сигналов с прерывателя нейтронного пучка, монитора нейтронного потока и спин-флиппера соответственно. Спин-флиппер – это устройство, которое меняет направление спинов нейтронов в пучке по одной из координатных осей на противоположное; он может быть во включенном или выключенном состоянии, о чем говорят показания на логическом входе. Эта конфигурация (рис. 1) позволяет получать данные с использованием времяпролетного режима набора данных. В зависимости от времяпролетной базы и конструкции прерывателя нейтронного пучка, возможны измерения с использованием тепловых нейтронов, однако более точные оценки подходящих спектров энергий нейтронов следует делать на основе значений, приведенных ниже. Кроме того, существует возможность модификации прошивки ПЛИС для изменения периода прерывания пучка T и ширины временного канала Δt с сохранением условия $\Delta t/T \sim 10^{-4}$.

Микросхема TDC-GPX (time digital converter) [13], на базе которой выполнен четырехканальный преобразователь время–код, оцифровывает задержки по времени между импульсом “старт” и импульсами X_{L-Stop} , X_{R-Stop} , Y_{U-Stop} , Y_{D-Stop} с разрешением 0.1 нс. По мере поступления данных в цифровом виде их считывает по цифровой шине данных микросхемы программный автомат ПЛИС одноплатного компьютера через наборы контактов GPIO0 и GPIO1.

Разности $X_{L-Stop} - X_{R-Stop}$ и $Y_{U-Stop} - Y_{D-Stop}$ представляют собой координаты точки детектирования частицы двумерным детектором с началом координат в центре детектора. Чтобы исключить ложные срабатывания, следует проверять соответствие измеренных сумм задержек между сигналом “старт” (T_{Start}) и четырьмя каналами

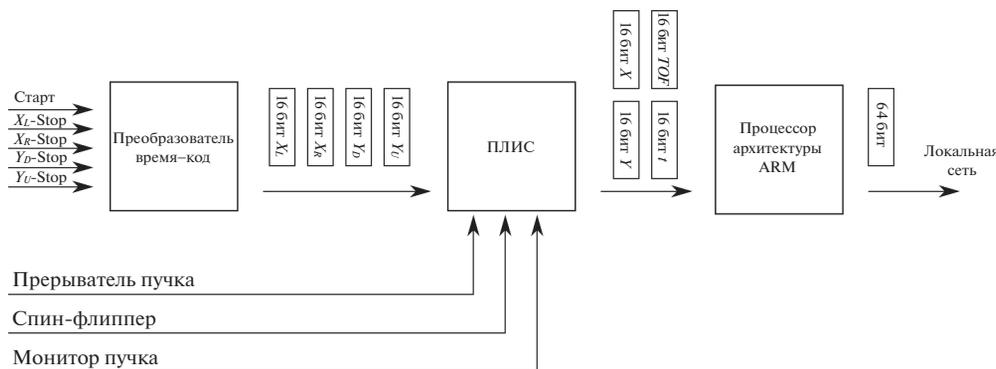


Рис. 1. Блок-схема модуля сбора и предварительной обработки данных.

временам полной задержки горизонтальной T_{XDL} и вертикальной T_{YDL} линий задержки: $|X_{L-Stop} + X_{R-Stop} - 2T_{Start} - T_{XDL}| < \epsilon_{XDL}$, $|Y_{U-Stop} + Y_{D-Stop} - 2T_{Start} - T_{YDL}| < \epsilon_{YDL}$ [11]. Перед такой проверкой добавлена возможность программно задать точность этих величин отбрасыванием нужного числа “младших битов” (ϵ_{XDL} , ϵ_{YDL}).

Размеры итогового двумерного изображения можно представить в виде $W \times H$, где $W = 100T'_{XDL} / 2^{4+N}$ – ширина в пикселях; $H = 100T'_{YDL} / 2^{4+N}$ – высота в пикселях; N – число отбрасываемых бит от 0 до 9 (0 соответствует пятну $\epsilon_{DL} = 1.6$ нс для соответствующей линии задержки); T'_{XDL} и T'_{YDL} – целочисленные значения времени полной задержки линий задержки, округленные до десятков нс. Такие параметры были выбраны для упрощения программного кода и могут быть усовершенствованы в будущих версиях программы.

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ МОДУЛЯ

Программа-сервер выполняется в операционной системе встраиваемого компьютера Debian GNU/Linux для архитектуры armhf с специфичными изменениями [14, 15]. Программная часть разработана с использованием языков программирования BASH (для скриптов установки операционной системы и сборки прошивки и программы-сервера); Verilog (язык прошивки ПЛИС); С (многопоточная программа-сервер для GNU/Linux); JavaScript (универсальный веб-клиент); ++ (программа-клиент для операционной системы Windows).

В прошивке ПЛИС реализованы два режима передачи данных: отладочный 16-битный и рабочий 14-битный. В обоих режимах при детектировании частицы по сети клиенту отправляется четыре 16-битных “слова”. В отладочном режиме четырем “словам” соответствуют 16-битные значе-

ния задержек $X_{L-Stop} - T_{Start}$, $X_{R-Stop} - T_{Start}$, $Y_{U-Stop} - T_{Start}$, $Y_{D-Stop} - T_{Start}$. В рабочем режиме первые два “слова” содержат значения выражений $2^{13} + X_{L-Stop} - X_{R-Stop}$ и $2^{13} + Y_{U-Stop} - Y_{D-Stop}$, соответствующие координатам частицы. Третье “слово” это 14-битное значение временного канала (скорости) частицы, полученное с помощью времяпролетного счетчика. Логическая единица на входе “чоппер” обнуляет времяпролетный счетчик (14 бит), младший разряд которого соответствует 5.12 мкс (минимальная ширина временного канала для времяпролетного счетчика). Четвертое “слово” содержит 12-битное значение счетчика реального времени, младший разряд которого соответствует 80 мс, а точнее $20 \times 2^{22} = 83886080$ нс. Биты 13 и 14 необходимы для проверки, заполнен ли счетчик входа “монитор” и значения входа “флиппер” соответственно. Импульсы со входа “монитор” считает 32-битный счетчик с возможностью уменьшения числа бит. Вход “флиппер” предназначен для добавления к “сырым” данным показателя состояния спин-флиппера (включен/выключен). “Старшие” два бита каждого “слова” для этого режима содержат порядковый номер “слова” (нумерация с нуля).

Устройство подключают к персональному компьютеру или локальной сети с помощью разъема Ethernet. Управление устройством осуществляют специальными GET-запросами протокола HTTP, что позволяет удовлетворить ограничениям исполнения кода в веб-браузерах и создать универсальный веб-клиент. Достаточно набрать IP-адрес устройства в браузере, чтобы открыть пользовательский веб-интерфейс. Внешний вид веб-интерфейса представлен на рис. 2. Слева показаны элементы управления, справа – гистограммы статистики импульсов от задержки с шириной временного канала 0.1 нс. В данном случае импульсы были заданы генератором импульсов, а значения задержек совпали с результатами проверки осциллографом.

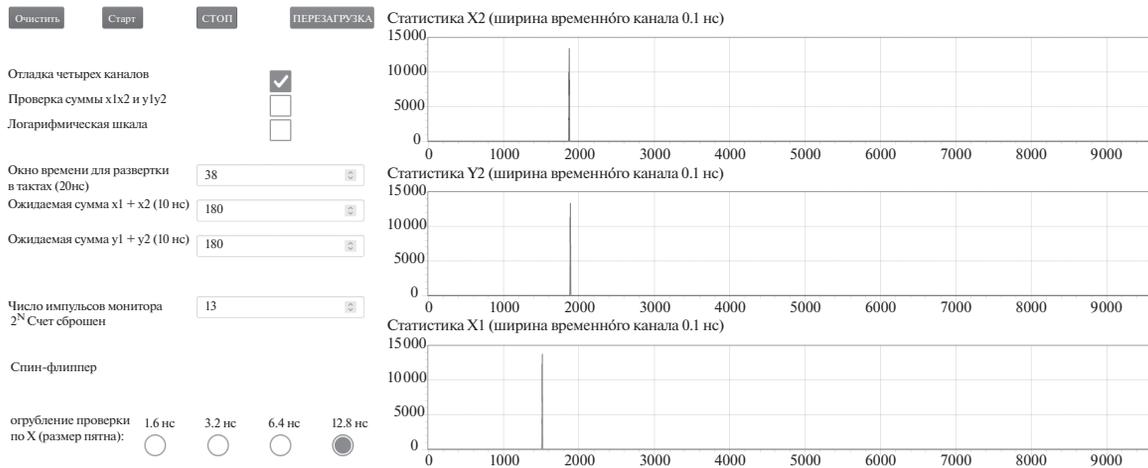


Рис. 2. Веб-интерфейс детектора нейтронов: элементы управления (слева); простая проверка преобразователя время–код сигналами с постоянной задержкой (справа).

В пользовательском веб-интерфейсе можно переключаться между двумя режимами, запускать и останавливать измерения, сохранить набранные данные статистики в виде текстового файла в формате CSV. В рабочем режиме можно наблюдать двумерное изображение “тепловой карты” статистики с двумерного детектора (“горячие” области соответствуют большему числу нейтронов, попавших в них) и времяпролетные данные, а также двигаться по трехмерному времяпролетному массиву (временной канал, двумерное изображение).

Кроме того, была разработана программа-клиент для ОС Windows. Однако есть возможность разработать собственный клиент при необходимости более эффективной или нестандартной обработки данных. Разработка собственного клиента подразумевает работу с HTTP. Объем данных, передаваемых по сети за эксперимент, может достигать нескольких ТБ, поэтому следует обрабатывать их так, чтобы получать только нужную статистическую информацию, сократив массив размером в число зарегистрированных частиц до массива временных каналов линий задержки и времяпролетного счета со статистикой зарегистрированных частиц.

Программа-сервер выдает накопленные в кольцевом буфере данные по запросу. При частоте импульсов на входе “старт” порядка 10^6 кольцевой буфер переполнится через 16 с, что приведет к потере данных. Таким образом, клиент в режиме измерений должен регулярно запрашивать данные. Это обстоятельство связано с ограниченностью ресурсов операционной системы одноплатного компьютера и выбором HTTP. Прошивка ПЛИС разработана на языке Verilog в виде независимых модулей. Программа-сервер, выполняемая в операционной системе Debian GNU/Linux

одноплатного компьютера с процессором ARM, написана с использованием двух потоков с общим кольцевым буфером. Один регулярно проверяет кольцевой буфер на четверть мс внутри ПЛИС и перемещает данные из него в кольцевой буфер программы, которого уже может хватить на 16 с и больше. Во втором независимом потоке реализован “легковесный” HTTP-сервер с программным интерфейсом поверх HTTP и возможностью передачи файла веб-клиента для браузера. При его разработке удалось существенно сэкономить ресурсы операционной системы одноплатного компьютера.

Параметры, передаваемые программе-серверу, записываются непосредственно в конфигурационные регистры прошивки ПЛИС. Программа-сервер и прошивка ПЛИС взаимодействуют по шине Avalon, адресное пространство парамет-

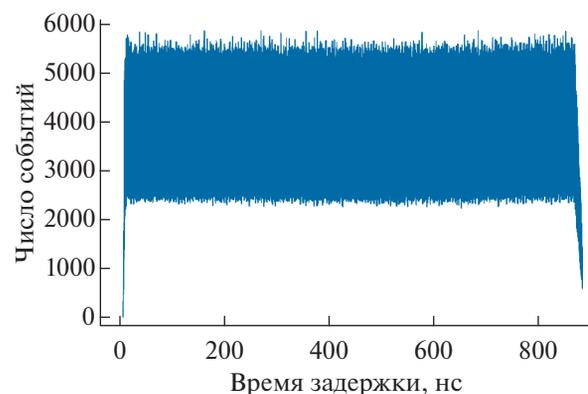


Рис. 3. Сплошной временной спектр задержек между входами “старт” и одним из входных каналов с дифференциальной нелинейностью чет–нечет.

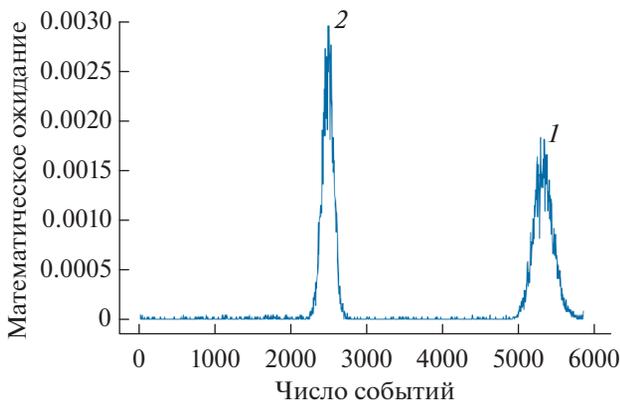


Рис. 4. Временной спектр при ширине временного канала 0.1 нс. Пример дифференциальной нелинейности чет–нечет в “младшем” значащем бите: сигнал распределен между четными (1) и нечетными (2) каналами.

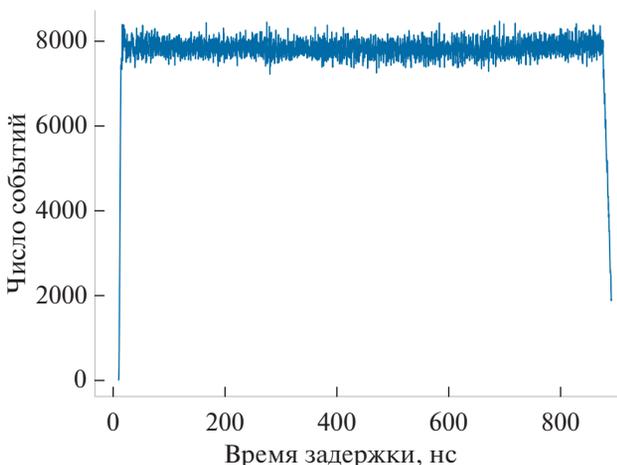


Рис. 5. Сплошной временной спектр задержек между входами “старт” и одним из входных каналов с удвоенной временной шириной (0.2 нс) и отбраковкой “младшего” бита.

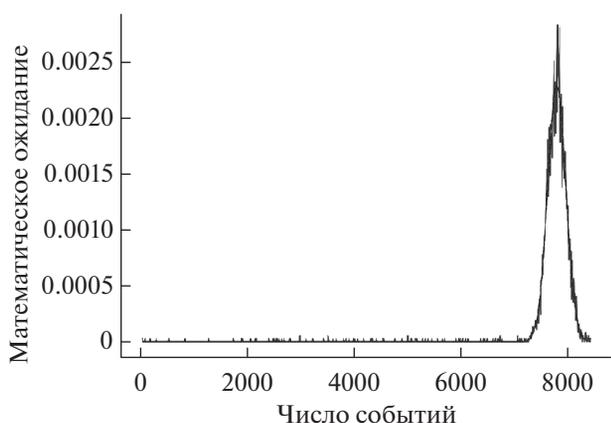


Рис. 6. Гистограмма попарно объединенных четных и нечетных временных каналов при ширине временного канала 0.2 нс (серым) и результатом моделирования функцией Гаусса (черным).

ров и кольцевой памяти прошивки доступно внутри адресного пространства операционной системы одноплатного компьютера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В НИЦ “Курчатовский институт” – ПИЯФ разработан и испытан прототип модуля сбора и предварительной обработки данных с сетевым интерфейсом для позиционно-чувствительных многопроволочных пропорциональных камер с линией задержки, который в будущем может стать частью детекторов нейтронов. Модуль способен обрабатывать поток данных со скоростью порядка 10^5 частиц/с. Время обработки одного события порядка 10^{-6} с и варьируется в зависимости от линии задержки.

На входы устройства “старт” и один из каналов подавали сигналы от двух генераторов импульсов с немного различными частотами, при этом события во временных каналах накапливались равномерно (рис. 3). Была обнаружена ярко выраженная дифференциальная нелинейность чет–нечет в “младшем” значащем бите (рис. 4). Следует отметить, что в четных временных каналах значения были меньше, чем в нечетных, и в среднем отличались постоянным множителем. Для того чтобы справиться с этой проблемой было решено удвоить ширину временного канала до 0.2 нс, попарно объединив четные и нечетные каналы (рис. 5).

Значение среднеквадратичного отклонения моделирования [16] гистограммы значений временных каналов (рис. 6) функцией Гаусса можно принять за дифференциальную нелинейность (неоднородность) преобразователя время–код [17], оно составило 2.18%. Для исследования интегральной нелинейности и геометрической точности [18] будущего детектора недостает подключения входов, согласованного с готовыми линиями задержки, однако это не входило в задачи настоящего исследования. Вычисления на основе данных из CSV-файла и построение графиков проведены с помощью самостоятельно разработанного скрипта на свободно распространяемом языке Python версии 3.8 и его библиотек NumPy, SciPy и Matplotlib.

БЛАГОДАРНОСТИ

Результаты получены при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования, соглашение № 075-10-2021-115 от 13 октября 2021 г. (внутренний номер 15. СИН.21.0021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Orban J., Rosta L., Nagy A.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2013. V. 528. P. 012044. <https://org.doi/10.1088/1742-6596/528/1/012044>
2. *Шарпак Ж.* // Успехи физических наук. 1993. Т. 10. С. 57.
3. *Fourme R.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1997. V. 392. Iss. 1–3. P. 1. [https://org.doi/10.1016/S0168-9002\(97\)00284-2](https://org.doi/10.1016/S0168-9002(97)00284-2)
4. *Charpak G., Bouclier R., Bressani T., Favier J., Zupančič Č.* // Nucl. Instrum. Methods. 1968. V. 65. P. 217. [https://org.doi/10.1016/0029-554X\(68\)90568-5](https://org.doi/10.1016/0029-554X(68)90568-5)
5. *de Raad Iseli C., Reimann T., Golding F., Boulin C., Epstein A., Beloeuvre E., Gabriel A., Koch M.H.J.* // Nucl. Instrum. Methods. 2001. V. 467–468. P. 1152. [https://org.doi/10.1016/S0168-9002\(01\)00579-4](https://org.doi/10.1016/S0168-9002(01)00579-4)
6. *Gál J., Bibok G.* // Nucl. Instrum. Methods. 1979. V. 163. Iss. 2–3. P. 535. [https://org.doi/10.1016/0029-554X\(79\)90145-9](https://org.doi/10.1016/0029-554X(79)90145-9)
7. *Fallu-Labruyere A., Tan H., Hennig W., Warburton W.K.* // Nucl. Instrum. Methods. 2007. V. 579. № 1. P. 247. <https://org.doi/10.1016/j.nima.2007.04.048>
8. *Аликов Б.А., Борейко В.Ф., Егшин И.Н., Йорданов А.Б., Орманджиев С.И., Янакиев К.Д.* // Сообщения объединенного института ядерных исследований Дубна. 1980. Вып. 13-80-797.
9. DE0-Nano-SoC Kit/Atlas-SoC Kit (2014) Terasic Inc. <https://www.terasic.com.tw/cgi-bin/page/archive.pl?Language=English&No=941>
10. *Соловей В.А., Савельева Т.В., Колхидашвили М.Р., Гапон О.Н.* // Приборы и техника эксперимента. 2019. Т. 5. С. 145. <https://org.doi/10.1134/S0032816219050112>
11. *Levchanovski F.V., Gebauer B., Litvinenko E.I., Nikiforov A.S., Prikhodko V.I., Schulz Ch., Wilpert Th.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2004. V. 529. P. 413. <https://org.doi/10.1016/j.nima.2004.05.023>
12. *Levchanovsky F.V., Litvinenko E.I., Nikiforov A.S., Gebauer B., Schulz Ch., Wilpert Th.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2006. V. 569. Iss. 3. P. 900. <https://org.doi/10.1016/j.nima.2006.09.091>
13. TDC-GPX (2007) Acam Mess Electronic, Germany. https://acam-e.ru/pdf/DB_GPX_e.pdf
14. Install Debian on Terasic DE0-NANO-SoC (2016) MS-Cheminformatics. <https://ms-cheminfo.com/?q=node/103>
15. Creating SD Card Image Manually. (2014). <https://rocketboards.org/foswiki/Documentation/GS-RD131SdCard>
16. Fit a gaussian function (2012). <https://stackoverflow.com/questions/11507028/fit-a-gaussian-function>
17. *de Andrade Filho L.M., Barbosa A.F., Lima H.P., Marinho Jr., Marinho P.R.B.* // IEEE Transactions Nuclear Sci. 2005. V. 52. Iss. 4. P. 932. <https://org.doi/10.1109/TNS.2005.852693>
18. *Tang S.W., Ma P., Duan L.M., Sun Z.Y., Lu C.G., Yang H.R., Hu R.J., Huang W.X., Xu H.S.* // Chinese Phys. C. 2013. V. 37. Iss. 6. P. 066002. <https://org.doi/10.1088/1674-1137/37/6/066002>

Data Acquisition and Processing Module with a Network Interface for MWPC Detectors with a Delay Line Readout

M. A. Golubev^{1,*}, T. V. Saveleva¹, O. N. Gapon¹, M. R. Kolkhidashvili¹,
A. O. Polyushkin¹, V. A. Solovei¹

¹NRC “Kurchatov Institute” – PNPI, Gatchina, 188300 Russia

*e-mail: golubev_ma@pnpi.nrcki.ru

Prototype of a data acquisition and processing module with a network interface for two-dimensional multi-wire proportional chamber detectors with delay line readout has been developed and tested. The device consists of printed circuit board with inputs including neutron beam chopper input, neutron beam monitor input and spin-flipper state input. On the printed circuit board placed four channel time digital converter chip which is responsible for digitizing delay time between impulses and single board computer with hard processor system and field programmable gate array on single crystal. Developed original software for the single board computer which provide data acquisition and send raw experiment data in digital form (coordinates, time of flight count etc.) to the client over the network and the client with user interface of the future neutron detector. For data acquisition, web-server and web-client used field programmable gate array firmware Verilog language, programming languages C and JavaScript accordingly. In future tested scheme with the software will be traced to become a more compact printed circuit board which will be part of the neutron detectors as well as multi-wire proportional chamber with 2D delay line readout and five channels analog signal processing module. It is possible to manage the device with its user interface over local area network in a web-browser or alternative client as well as the whole neutron detector in future. Web-client for web-browsers is able to count statistics and show 2D image while experiment goes, also it is possible to navigate over 2D images in time-of-flight time-channels and save data as simple CSV-format files which can be opened in spreadsheets of an office software package.

Keywords: multi-wire proportional chamber, delay line, field programmable gate array, neutron detector, differential non-linearity, web interface, local area network, data processing, software, hardware, data transfer.