

ISSN 1028-0960

Номер 11

Ноябрь 2023



ПОВЕРХНОСТЬ

*Рентгеновские, синхротронные
и нейтронные исследования*

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Номер 11, 2023

Формирование вискероподобной морфологии на поверхности углеродного волокна при магнетронном распылении	
<i>Н. Н. Андрианова, А. М. Борисов, А. С. Метель, М. А. Овчинников, В. В. Слепцов, Р. А. Цырков</i>	3
Исследование факторов, определяющих эффективность взаимодействия активированных эвтектикой Ga–In алюминиевых сплавов с водой в водородных картриджах	
<i>А. И. Низовский, А. Н. Шамаков, А. В. Куликов, Е. А. Супрун, В. И. Бухтияров</i>	9
Влияние покрытия танталом на кристаллизацию деформированных аморфных сплавов $Fe_{78}Si_{13}B_9$ и $Al_{87}Ni_8Gd_5$	
<i>В. В. Чиркова, Г. Е. Абросимова, Е. А. Першина, Н. А. Волков, А. С. Аронин</i>	16
Влияние алюминия на структуру и электрические свойства аморфных алмазоподобных кремний-углеродных пленок	
<i>А. И. Попов, А. Д. Баринов, В. М. Емец, Д. А. Зезин, Т. С. Чуканова, В. П. Афанасьев, М. А. Семенов-Шефов, В. А. Терехов, Э. П. Домашевская, М. Ю. Пресняков, М. А. Шапелина</i>	24
Подготовка поверхности термоэлементов и исследование омических пленочных контактов, сформированных на ней различными способами	
<i>М. Ю. Штерн, А. А. Шерченков, Ю. И. Штерн, М. С. Рогачев, Е. П. Корчагин</i>	33
Моделирование многослойных систем с перестраиваемыми оптическими характеристиками	
<i>Н. М. Толкач, Н. В. Вишняков, В. Г. Литвинов, А. А. Шерченков, Е. П. Трусов, В. Б. Глухенькая, Д. В. Пепеляев</i>	44
Определение толщин монослойных покрытий, подверженных ионному воздействию, методами РФЭС	
<i>В. П. Афанасьев, Л. Г. Лобанова, Д. Н. Селяков, М. А. Семенов-Шефов</i>	53
Формирование Zn-содержащих кластеров в имплантированной пленке Si_3N_4/Si	
<i>А. Н. Терещенко, В. В. Привезенцев, А. А. Фирсов, В. С. Куликаускас, В. В. Затекин, М. И. Воронова</i>	60
Размерная зависимость адсорбционных свойств кластеров никеля на поверхности оксида алюминия	
<i>Т. Т. Магкоев, Э. Надими, И. В. Тваури, В. Б. Заалишвили, О. Г. Ашхотов, И. Б. Ашхотова</i>	67
Синтез и структура нанопокровов из кобальта на пористом оксиде алюминия	
<i>Р. Г. Валеев, А. С. Алаыкин, А. Н. Бельтюков, В. В. Кривенцов</i>	72
Сверхпроводящий соленоид (7 Тл) с косвенным охлаждением криокулерами для терагерцового излучения	
<i>А. В. Брагин, А. А. Волков, В. В. Кубарев, Н. А. Мезенцев, О. А. Тарасенко, С. В. Хрущев, В. М. Цуканов, В. А. Шкаруба</i>	78
Сканирующий синхротронный рентгенофлуоресцентный микроанализ для задач геохронологии	
<i>А. В. Дарьин, Ф. А. Дарьин, Д. С. Сороколетов, Я. В. Ракишун, Д. Ю. Рогозин</i>	84
Рентгеновские трансфокаторы: перестраиваемые рентгеновские фокусирующие устройства на основе составных преломляющих линз	
<i>А. С. Нарикович, И. И. Лятуш, Д. А. Зверев, И. Б. Панормов, А. А. Лушников, А. В. Сеницын, А. А. Баранников, П. Н. Медведская, А. С. Коротков, А. А. Снугирев</i>	90
Ядерные тормозные способности для DFT-потенциалов с притягивающей ямой	
<i>П. Ю. Бабенко, А. Н. Зиновьев</i>	101
Проект экспериментальной станции X-Techno для источника синхротронного излучения “СКИФ”	
<i>В. П. Назьмов, Б. Г. Гольденберг</i>	107

Contents

No. 11, 2023

Formation of Whisker-Like Morphology on the Surface of Carbon Fiber under Magnetron Sputtering <i>N. N. Andrianova, A. M. Borisov, A. S. Metel, M. A. Ovchinnikov, V. V. Sleptsov, and R. A. Tsyrov</i>	3
Investigation of Factors Determining the Efficiency of Interaction of Aluminum Alloys Activated with the Ga–In Eutectic with Water in Hydrogen Cartridges <i>A. I. Nizovskii, A. N. Shmakov, A. V. Kulikov, E. A. Suprun, and V. I. Bukhtiyarov</i>	9
The Influence of Ta Coating on the Crystallization of Deformed Fe ₇₈ Si ₁₃ B ₉ and Al ₈₇ Ni ₈ Gd ₅ Amorphous Alloys <i>V. V. Chirkova, G. E. Abrosimova, E. A. Pershina, N. A. Volkov, and A. S. Aronin</i>	16
Influence of Aluminium on the Structure and Electrical Properties of Amorphous Diamond-Like Silicon-Carbon Films <i>A. I. Popov, A. D. Barinov, V. M. Yemets, D. A. Zezin, T. S. Chukanova, V. P. Afanas'ev, M. A. Semenov-Shefov, V. A. Terekhov, E. P. Domashevskaya, M. Yu. Presnyakov, and M. A. Shapetina</i>	24
Surface Preparation and Investigation of Ohmic Film Contacts Formed by Various Methods to Thermoelements <i>M. Yu. Shtern, A. A. Sherchenkov, Yu. I. Shtern, M. S. Rogachev, and E. P. Korchagin</i>	33
Modeling of Multilayer Structures with Tunable Optical Characteristics <i>N. M. Tolkach, N. V. Vishnyakov, V. G. Litvinov, A. A. Sherchenkov, E. P. Trusov, V. B. Glukhenkaya, and D. V. Pepelyaev</i>	44
Determination of the Thicknesses of Monolayer Coatings Exposed to Ion Bombardment by X-Ray Photoelectron Spectroscopy <i>V. P. Afanas'ev, L. G. Lobanova, D. N. Selyakov, and M. A. Semenov-Shefov</i>	53
Formation of Zn-Containing Clusters in Implanted Si ₃ N ₄ Film <i>A. N. Tereshchenko, V. V. Privezentsev, A. A. Firsov, V. S. Kulikauskas, V. V. Zatekin, and M. I. Voronova</i>	60
The Size Dependence of the Adsorption Properties of Nickel Clusters on the Surface of Aluminum Oxide <i>T. T. Magkoev, E. Nadimi, I. V. Tvauri, V. B. Zaalishvili, O. G. Ashkhotov, and I. B. Ashkhotova</i>	67
Synthesis and Structure of the Nanosized Cobalt Coatings on Porous Aluminum Oxide <i>R. G. Valeev, A. S. Alalykin, A. N. Beltiukov, and V. V. Kriventsov</i>	72
Superconducting Solenoid (7 T) Indirectly Cooled by Cryocoolers for THz Radiation <i>A. V. Bragin, A. A. Volkov, V. V. Kubarev, N. A. Mezentsev, O. A. Tarasenko, S. V. Khrushchev, V. M. Tsukanov, and V. A. Shkaruba</i>	78
Scanning Synchrotron X-Ray Fluorescence Microanalysis for Tephrochronological Studies <i>A. V. Darin, F. A. Darin, D. S. Sorokoletov, Ya. V. Rakshun, and D. Yu. Rogozin</i>	84
X-Ray Transfocators a Tunable X-Ray Focusing Apparatus Based on Compound Refractive Lenses <i>A. S. Narikovich, I. I. Lyatun, D. A. Zverev, I. B. Panormov, A. A. Lushnikov, A. V. Sinitsyn, A. A. Barannikov, P. N. Medvedskaya, A. S. Korotkov, and A. A. Snigirev</i>	90
Nuclear Stopping for DFT Potentials with Attraction Well <i>P. Yu. Babenko and A. N. Zinoviev</i>	101
The SKIF X-Techno Beamline Project <i>V. P. Nazmov and B. G. Goldenberg</i>	107

УДК 537.534:541.64

ФОРМИРОВАНИЕ ВИСКЕРОПОДОБНОЙ МОРФОЛОГИИ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ПРИ МАГНЕТРОННОМ РАСПЫЛЕНИИ

© 2023 г. Н. Н. Андрианова^{a, b}, А. М. Борисов^{a, b, c}, А. С. Метель^c, М. А. Овчинников^{a, *},
В. В. Слепцов^b, Р. А. Цырклов^b

^aНаучно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына МГУ имени М.В. Ломоносова,
Москва, 119997 Россия

^bМосковский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, 125993 Россия

^cМосковский государственный технологический университет “СТАНКИН”, Москва, 127055 Россия

*e-mail: ov.mikhail@gmail.com

Поступила в редакцию 14.01.2023 г.

После доработки 22.03.2023 г.

Принята к публикации 22.03.2023 г.

Экспериментально изучено воздействие облучения ионами водорода, гелия, азота и неона со средней энергией 0.8 кэВ на морфологию поверхности при магнетронном распылении высокомодульного углеродного волокна из полиакрилонитрила. Во всех случаях на поверхности формировался вискероподобный рельеф. Наибольшая высота вискерообразных структур получалась при облучении ионами азота и неона, наименьшая высота и пониженная плотность вискерообразных структур была при облучении ионами водорода. Сравнение с облучением углеродного волокна из полиакрилонитрила ионами инертных газов и азота с энергией 10–30 кэВ показывает, что вискероподобная морфология дополняет разнообразие ионно-индуцированных морфологий поверхности волокна. Полученные результаты обсуждены в рамках существующих моделей образования ионно-индуцированных морфологических элементов на поверхности графитоподобных материалов. Предполагается наличие порога по числу радиационных смещений, создаваемых в поверхностном слое, приводящего к наблюдаемому качественному различию ионно-индуцированной морфологии при низких и высоких энергиях ионов. Проведенные оценки профилей смещений для случая облучения ионами водорода показывают кратно меньшее число смещений, чем для других ионов, что коррелирует с наблюдаемыми в проведенном эксперименте различиями вискеризации выбранными ионами и факторами развития вискерообразных структур.

Ключевые слова: углеродное волокно, облучение ионами водорода, инертных газов, азота, магнетронное распыление, морфология поверхности, вискеры, гофры.

DOI: 10.31857/S1028096023110043, **EDN:** FRIUAG

ВВЕДЕНИЕ

Модификация поверхности углеродных волокон является актуальной проблемой при создании новых композиционных материалов [1–3]. Механические свойства композитов зависят в большой степени от адгезии между волокном и матрицей, которая, в свою очередь, определяется свойствами поверхности волокна. Для улучшения совместимости матрицы и армирующих волокон применяют вискеризацию волокон, позволяющую значительно увеличивать удельную площадь поверхности и положительно влияющую на межфазные прочностные характеристики [4, 5]. Перспективным методом вискеризации является выращивание на поверхности углеродного волокна нанотрубок и нановолокон [5–7]. Вместе с тем, известно, что вискеры эффективно форми-

руются на графитовых материалах при распылении ионами низких (около 1 кэВ) энергий [8, 9]. Можно предположить, что вискеризация углеродного волокна ионным облучением может стать серьезной альтернативой сложным и дорогим методам прививки и синтеза на поверхности нанотрубок. В настоящей работе экспериментально изучено воздействие на морфологию поверхности облучения ионами водорода, гелия, азота и неона при магнетронном распылении высокомодульного углеродного волокна из полиакрилонитрила (ПАН). Средняя энергия ионов при магнетронном разряде составляет несколько сотен эВ [10]. Полученные результаты сравниваются с модифицированием волокна ионами более высоких энергий 10–30 кэВ, когда высокодозное облучение углеродного волокна из ПАН

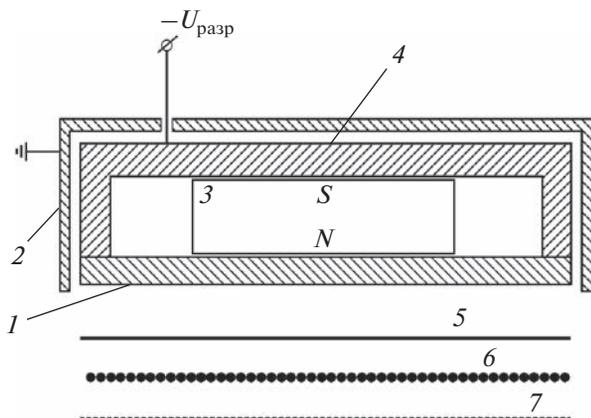


Рис. 1. Схема экспериментальной магнетронной разрядной ячейки: 1 – катод; 2 – анод; 3 – постоянный магнит; 4 – ферромагнитный корпус; 5 – титановая фольга; 6 – углеродное волокно; 7 – вольфрамовая сетка.

при температурах выше температуры динамического отжига радиационных нарушений (выше 150°C) приводит к поперечному или продольному относительно оси волокна гофрированию поверхности высотой не более $1\ \mu\text{м}$ [11–15]. Ионно-лучевое гофрирование углеродных волокон из ПАН удалось получить также на высокопроизводительных технологических ускорителях с анодным слоем при высокодозном облучении ионами гелия со средней энергией $3\ \text{кэВ}$ [16]. Высокую производительность можно также получить для систем магнетронного распыления за счет большой площади облучаемой мишени-катода и значительной плотности ионного потока на катод [17].

ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Мишенями в эксперименте служили образцы из высокомодульных углеродных волокнистых материалов марок Кулон и ВМН-4, производимые из ПАН-волокна. Ионное облучение проводили на стенде напыления проводящих покрытий SPI Module Sputter\Carbon coater 12157EQ-AX с использованием магнетронной разрядной приставки. На катод магнетрона устанавливали пластинку из титана и образец волокна, который закрепляли с помощью вольфрамовой сетки (рис. 1). Низкая теплопроводность титана обеспечивала теплоизоляцию углеродного волокна и его нагрев в процессе магнетронного разряда до температуры не менее 100°C . Напряжение разряда U_p составляло $1.1\text{--}1.4\ \text{кВ}$ при токах разряда $20\text{--}25\ \text{мА}$. Давление рабочих газов (водорода, гелия, азота и неона) в разрядной камере не превышало $2 \times 10^{-1}\ \text{Па}$. Время облучения составляло $1\text{--}2\ \text{ч}$. Анализ морфологии поверхности углеродного волокна до и после об-

лучения проводили с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Для сравнения результатов высокодозного облучения разными ионами с различными энергиями использовали универсальную дозовую характеристику радиационного воздействия – уровень радиационных смещений ν в числе смещенных атомов на атом мишени (СНА) [18]. Расчеты профиля $\nu(x)$ по глубине x проводили согласно [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные РЭМ-изображения углеродных волокон до и после ионного облучения в магнетронной распылительной системе представлены на рис. 2. Видно, что исходно гладкий рельеф поверхности волокна (рис. 2б) для всех случаев ионного облучения становится столбчато-игольчатым, вискероподобным. Наибольшая высота вискеров до $1\ \mu\text{м}$ с диаметром основания не более $0.1\ \mu\text{м}$ наблюдается при облучении ионами неона и азота (рис. 2д, 2ж). Вискеры при облучении ионами гелия получаются по высоте несколько меньшими $\sim 0.3\ \mu\text{м}$ (рис. 2в). Еще меньшими по высоте, не более $0.1\ \mu\text{м}$, получаются вискеры при облучении ионами водорода (рис. 2а). В последнем случае плотность расположения вискеров на поверхности оказалась существенно меньшей, чем для других ионов. На выделенном участке рис. 2а видно, что вискеры группируются в цепочки, перпендикулярные оси волокна. Надо отметить, что помимо столбчато-игольчатых образований на поверхности наблюдали также типичный для наклонного падения ионов на мишени волнообразный нанорельеф.

Для сравнения на рис. 2г, 2е, 2з приведены результаты воздействия ионов He^+ , N_2^+ , Ne^+ с энергией $30\ \text{кэВ}$ при температуре $\geq 400^{\circ}\text{C}$ и флуэнсе $\geq 3 \times 10^{18}\ \text{см}^{-2}$, когда высокодозное облучение углеродного волокна из ПАН приводит поперечному или продольному относительно оси волокна гофрированию поверхности [11–15]. Кардинальное различие морфологии при облучении ионами низких ($\leq 1\ \text{кэВ}$) и более высоких ($10\text{--}30\ \text{кэВ}$) энергий показывает, что вискероподобная морфология, качественно дополняя разнообразие ионно-индуцированных изменений на поверхности углеродного волокна из ПАН, предполагает существенные различия в механизмах их формирования. Рассмотрение существующих моделей показывает, что все они основаны на фундаментальном процессе образования пар Френкеля смещенный атом–вакансия в каскадах упругих атомных соударений при торможении ионов.

Закономерности и механизмы образования ионно-индуцированных вискеров на поверхно-

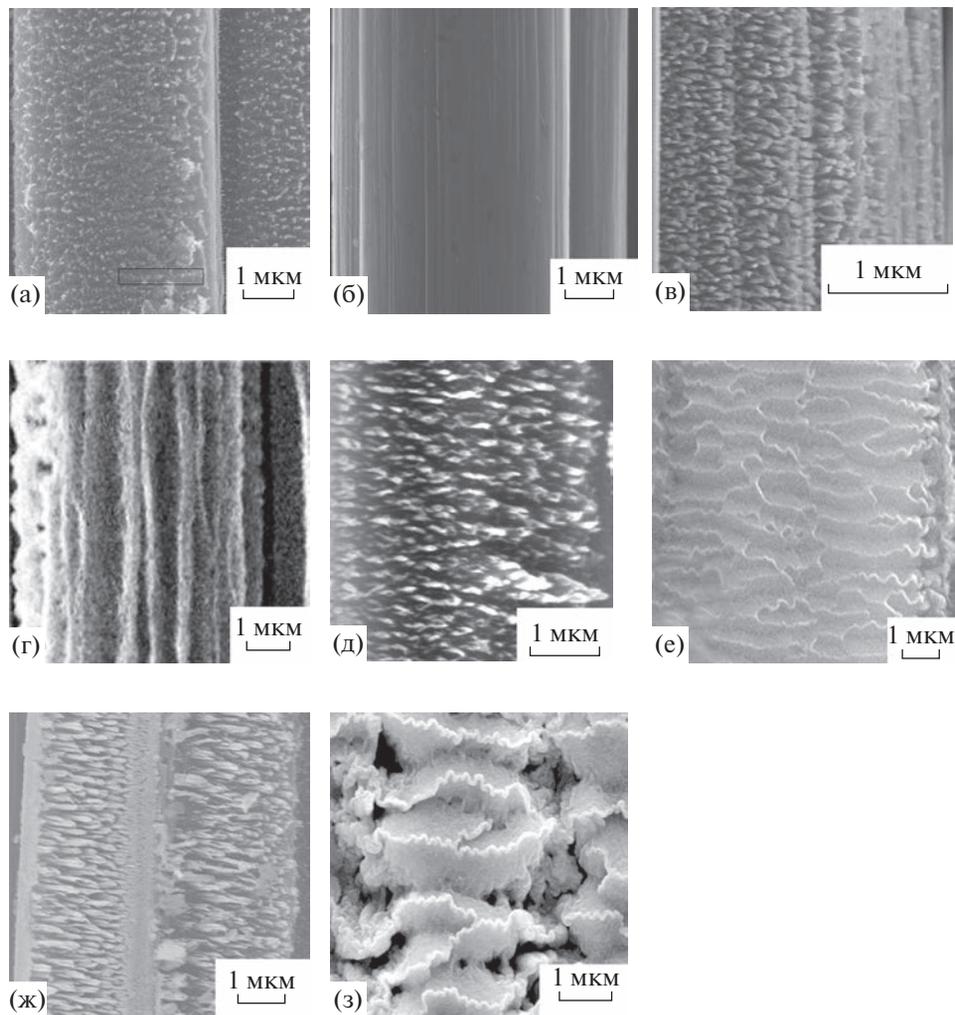


Рис. 2. РЭМ-изображения углеродного волокна из ПАН до (б) и после облучения ионами H_2 после 2-х часов магнетронного распыления (а), ионами He (в), ионами N_2 (д) и ионами Ne (ж) после первого часа магнетронного распыления. Для сравнения приведены данные по облучению ионами He^+ (г), N_2^+ (е), Ne^+ (з), с энергией 30 кэВ при температуре $\geq 400^\circ C$ и флуэнсе $\geq 3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ [8, 10, 11].

сти твердых тел при низких (около 1 кэВ) энергиях ионов анализировали в [8, 9, 20]. Для графитовых материалов в [8, 9] рассматривали механизмы образования за счет движения атомов мишени в электрическом поле, диффузионного роста кристалла на внутренних дефектах и релаксации напряжений при рекристаллизации. Процесс роста вискерообразования на графите представляли как двухстадийный, с быстрым ростом на отдельных дефектах вплоть до критической длины и диаметра и последующим ростом за счет миграции атомов углерода на поверхности. Эксперимент показал, что примеси значительно уменьшают плотность расположения вискерообразования на поверхности. Образование и рост вискерообразования на поверхности при ионно-лучевом воздействии на полупроводники исследовали в [20]. Проводили сравнение морфологии поверхности InP при распылении монокристаллическими

пучками ионов аргона с энергией от 0.1 до 15 кэВ. Было обнаружено, что уменьшение энергии ионов до ~ 1 кэВ приводит к образованию вискероподобной структуры образца. Увеличение энергии до 15 кэВ приводило к образованию конусов на поверхности. В целом, наблюдаемая вискеризация поверхности углеродного волокна при магнетронном распылении соответствует закономерностям образования вискерообразования на графитовой поверхности при облучении ионами с энергией около 1 кэВ в [8, 9], а разработанные в [9, 20] модели процесса могут использоваться для определения условий получения, заданного вискерообразного рельефа. Следует учесть, что при магнетронном распылении ионный поток на катод характеризуется сплошным спектром энергий с максимумом при $0.7 eU_p$ и ограниченной энергией ионов eU_p , где e – заряд электрона.

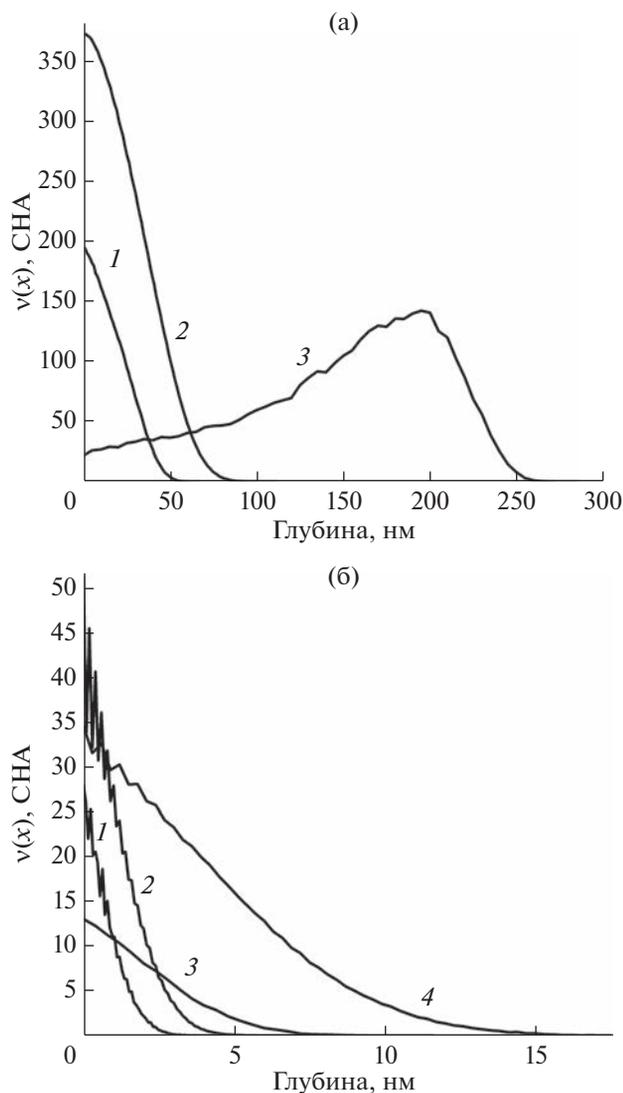


Рис. 3. Профили радиационных смещений на атом $v(x)$ для случаев облучения с энергией 30 кэВ (а) ионами N_2^+ (1) Ne^+ (2) He^+ с флуенсом $6 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (3) и с энергией 0.8 кэВ (б) ионами N_2 (1), Ne (2), H_2 (3), He (4).

Проведенное выше, на рис. 2, сравнение показывает, что десятикратное увеличение энергии ионов приводит к качественному изменению ионно-индуцированного рельефа. Вместо нановискеров при низких энергиях ионов при больших энергиях ионов формируются гофры высотой не более 1 мкм с поперечной или продольной ориентацией ребер относительно оси волокна в зависимости от сорта ионов. Согласно [11–15], образование гофрированной поверхности углеродных волокон из ПАН обусловлено анизотропными изменениями размеров облучаемых графитовых кристаллитов, проводящими к механиче-

ским напряжениям в поверхностном слое и их последующей релаксации с участием пластической деформации двойникованием [14, 21–23]. Характер механических напряжений (сжатие или растяжение) и их релаксация определяются формой профиля радиационных смещений в числе смещений на атом $v(x)$. На рис. 3а приведены профили смещений $v(x)$, соответствующие случаям гофрирования, показанным на рис. 2. При облучении ионами неона и азота с энергией 30 кэВ максимум смещений приходится на поверхность образца. Это приводит к поперечному гофрированию с ребрами гофров, перпендикулярными оси волокна. При продольном гофрировании ионами гелия с энергией 30 кэВ с ребрами гофров, параллельными оси волокна, максимум $v(x)$ находится под поверхностью образца на расстоянии, близком к проективному пробегу ионов. Явление гофрирования имеет порог по энергии ионов, ниже которой гофрирование поверхности не происходит. Соответствующее значение порога по числу смещений v в интервале температур облучаемой мишени 200–600°C приходится на интервал 50–75 CHA [13]. Можно предположить, что существование порога по числу v обуславливает наблюдаемое качественное различие ионно-индуцированной морфологии при низких и высоких энергиях. В пользу этого предположения говорят оценки профилей смещений, соответствующие различным условиям магнетронного распыления, представленные на рис. 3б. Видно, что максимум смещений v во всех случаях меньше пороговых значений гофрирования. Видно также, что число смещений для случая облучения ионами водородакратно меньше, чем для других ионов. Это коррелирует как с наблюдаемыми в настоящем эксперименте различиями вискеризации выбранными ионами, так и с факторами развития вискеро, описанными в [9, 18].

Таким образом, можно заключить, что фундаментальный процесс радиационных смещений при ионном облучении в зависимости от профиля смещений $v(x)$ может приводить к формированию либо нановискеров на поверхности углеродного волокна, либо к его гофрированию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально изучено воздействие на морфологию поверхности облучения ионами водорода, гелия, азота и неона при магнетронном распылении высокомолекулярного углеродного волокна из полиакрилонитрила. Средняя энергия ионов составляла 0.8 кэВ. Во всех случаях наблюдали формирование на поверхности вискероподобного рельефа. Наибольшая высота вискеро получалась при облучении ионами азота и неона,

наименьшая высота и пониженная плотность расположения вискерообразных структур была при облучении ионами водорода.

Вискерообразная морфология дополняет гофрированные виды ионно-индуцированной морфологии поверхности углеродного волокна, характерные для облучения ионами с энергиями 10–30 кэВ.

Рассмотрение образования ионно-индуцированных морфологических элементов на поверхности графитоподобных материалов в рамках существующих моделей показывает, что фундаментальный процесс радиационных смещений при ионном облучении может в зависимости от профиля смещений приводить к формированию как наноразмерных вискерообразных структур, так и к субмикронному гофрированию.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнялось при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности, проект № FSFS-2021-0006. В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования МГТУ «СТАНКИН».

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. М.: САИН-ПРЕСС, 2007. 192 с.
2. Gibson R.F. // Compos. Struct. 2010. V. 92. Iss. 12. P. 2793. <https://www.doi.org/10.1016/j.compstruct.2010.05.003>
3. Virgil'ev Yu.S., Kalyagina I.P. // Inorg. Mater. 2004. V. 40. Suppl. 1. P. S33. <https://www.doi.org/10.1023/B:INMA.0000036327.90241.5a>
4. Romanov V.S., Lomov S.V., Verpoest I., Gorbatikh L. // Carbon. 2015. V. 82. P. 184. <https://www.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.061>
5. Sager R.J., Klein P.J., Lagoudas D.C., Zhang Q., Liu J., Dai L. // Compos. Sci. Technol. 2009. V. 69. Iss. 7–8. P. 898. <https://www.doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.12.021>
6. Galan U., Lin Y., Ehlert G.J., Sodano H.A. // Compos. Sci. Technol. 2011. V. 71. Iss. 7. P. 946. <https://www.doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.02.010>
7. Liu Y., Liu X., Ma Z., He Y., Zhang X. // Carbon. 2022. V. 196. P. 128. <https://www.doi.org/10.1016/j.carbon.2022.04.069>
8. Floro J.A., Rossnagel S.M., Robinson R.S. // J. Vacuum Sci. Technol. A. 1983. V. 1. P. 1398. <https://www.doi.org/10.1116/1.572029>
9. Van Vechten J.A., Solberg W., Batson P.E., Cuomo J.J., Rossnagel S.M. // J. Crystal Growth 1987. V. 82. Iss. 3. P. 289. [https://www.doi.org/10.1016/0022-0248\(87\)90316-2](https://www.doi.org/10.1016/0022-0248(87)90316-2)
10. Рогов А.В., Мартыненко Ю.В., Белова Н.Е., Шульга В.И. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. термоядерный синтез. 2011. № 4. С. 65.
11. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Parilis E.S., Virgiliev Yu.S. // Horizons in World Physics. 2013. V. 280. P. 171.
12. Andrianova N.N., Borisov A.M., Virgil'ev Yu.S., Mashkova E.S., Nemov A.S., Pitirimova E.A., Timofeev M.A. // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2008. V. 2. № 3. P. 376. <https://www.doi.org/10.1134/S1027451008030099>
13. Andrianova N.N., Borisov A.M., Kazakov V.A., Makunin V.A., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A. // Bull. RAS: Physics. 2020. V. 84. № 6. P. 707. <https://www.doi.org/10.3103/S1062873820060039>
14. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A., Timofyev M.A., Vysotina E.A. // Vacuum. 2021. V. 188. P. 110177. <https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110177>
15. Andrianova N.N., Borisov A.M., Makunin A.V., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1396. P. 012003. <https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/1396/1/012003>
16. Andrianova N.N., Anikin V.A., Borisov A.M., Gorina V.A., Makunin A.V., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A., Cheblakova E.G., Sleptsov V.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1313. P. 012001. <https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/1313/1/012001>
17. Барченко В.Т., Колгин Е.А. Ионно-плазменные технологии в электронном производстве / Под ред. Ю.А. Быстрова. СПб.: Энергоатомиздат. Санкт-Петербургское отд-ние, 2001. 332 с.
18. Ehrhart P., Schilling W., Ullmaier H. // Encyclopedia Appl. Phys. 1996. V. 15. P. 429. <https://www.doi.org/10.1002/3527600434.eap373>
19. Avilkina V.S., Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S. // Bull. RAS. Phys. 2012. V. 76. P. 520. <https://www.doi.org/10.3103/S106287381205005X>
20. Сошников И.П., Лунев А.В., Гаевский М.Э., Нестеров С.И., Кулагина М.М., Роткина Л.Г., Барченко В.Т., Калмыкова И.П., Ефимов А.А., Горбенко О.М. // ЖТФ. 2001 № 7. С. 106.
21. Bacon D.J., Rao A.S. // J. Nucl. Mater. 1980. V. 91. P. 178. [https://www.doi.org/10.1016/0022-3115\(80\)90045-8](https://www.doi.org/10.1016/0022-3115(80)90045-8)
22. Liu D., Cherns D., Johns S., Zhou Y., Liu J., Chen W.-Y., Griffiths I., Karthik C., Li M., Kuball M., Kane J., Windes W. // Carbon. 2021. V. 173. P. 215. <https://www.doi.org/10.1016/j.carbon.2020.10.086>
23. Niwase K., Tanabe T. // J. Nucl. Mater. 1991. V. 179–181. P. 218. [https://www.doi.org/10.1016/0022-3115\(91\)90065-F](https://www.doi.org/10.1016/0022-3115(91)90065-F)

Formation of Whisker-Like Morphology on the Surface of Carbon Fiber under Magnetron Sputtering

N. N. Andrianova^{1, 2}, A. M. Borisov^{1, 2, 3}, A. S. Metel³, M. A. Ovchinnikov^{1, *},
V. V. Sleptsov², and R. A. Tsyrcov²

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

²*Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125993 Russia*

³*Moscow State University of Technology "STANKIN", Moscow, 127055 Russia*

**e-mail: ov.mikhail@gmail.com*

The effect of irradiation with hydrogen, helium, nitrogen and neon ions with an average energy of 0.8 keV on the surface morphology under magnetron sputtering of a high-modular carbon fiber made of polyacrylonitrile was studied experimentally. In all cases, a whisker-like relief was formed on the surface. The greatest height of whiskers was obtained under irradiation with nitrogen and neon ions, the lowest height and lower density of whiskers was obtained under irradiation with hydrogen ions. Comparison with irradiation of polyacrylonitrile carbon fiber with noble gas and nitrogen ions with energies of 10–30 keV shows that the whisker-like morphology complements the variety of types of ion-induced fiber surface morphology. The results obtained are discussed within the framework of existing models of formation of ion-induced morphological elements on the surface of graphite-like materials. It is assumed that there is a threshold in the number of radiation displacements created in the surface layer, leading to the observed qualitative difference in ion-induced morphology at low and high energies. The evaluations of the displacement profiles for the case of irradiation with hydrogen ions show several-fold fewer displacements than for other ions, which correlates with the observed differences in whiskering by selected ions and whisker growth factors observed in the experiment performed.

Keywords: carbon fiber, irradiation with hydrogen ions, inert gases, nitrogen, magnetron sputtering, surface morphology, whiskers, corrugations.

УДК 539.261:546.62:546.11:544.424.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКТИВИРОВАННЫХ ЭВТЕКТИКОЙ Ga–In АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ВОДОЙ В ВОДОРОДНЫХ КАРТРИДЖАХ

© 2023 г. А. И. Низовский^{a, *}, А. Н. Шмаков^{a, b}, А. В. Куликов^a, Е. А. Супрун^a, В. И. Бухтияров^a

^aИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

^bЦКП “СКИФ”, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Кольцово, Новосибирск, 630559 Россия

*e-mail: niz@catalysis.ru

Поступила в редакцию 28.01.2023 г.

После доработки 15.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Методами рентгеновской дифракции высокого разрешения с использованием синхротронного излучения, растровой электронной микроскопии показано, что наблюдаемая высокая реакционная способность коммерческих алюминиевых сплавов, активированных эвтектикой Ga–In, связана с формированием эвтектики Al–Ga–In в зернограничной области во всей массе материала. Потеря активности материалов при хранении в атмосферных условиях обусловлена окислением компонентов эвтектики. Активирование чистым галлием приводит к образованию твердых растворов AlGa_x, имеющих низкую активность в реакции с водой при нейтральном pH.

Ключевые слова: рентгеновская дифракция высокого разрешения, синхротронное излучение, водородная энергетика, эвтектика Ga–In, активированный алюминий.

DOI: 10.31857/S102809602311016X, **EDN:** WMSITE

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность развития безуглеродной энергетики в последнее время связана с динамикой планетарного климата. Эта тема является предметом постоянного обсуждения не только в научной литературе, но и средствах массовой информации. Одним из вариантов развития технологий, снижающих количество выбросов диоксида углерода, является водородная энергетика, в которой в идеальном варианте в качестве основного компонента выбросов становится вода. Тем не менее при детальном рассмотрении проблем водородной энергетики следует обратить внимание на сырьевую базу для получения главного энергоносителя – водорода. В настоящее время в качестве основного источника водорода рассматривают, как это ни парадоксально, природное органическое сырье и отходы нефтехимических производств. Малая доля водорода, необходимая для масштабного перехода к экологически чистому энергоносителю, получается путем электролиза, практически исключая использование углеродсодержащих компонентов. В большом комплексе вопросов, требующих конкретных инженерных решений, необходимо вовлечение в новую экологически чистую энергетику небольших энергопотребителей, таких как частные домовла-

дения, отдельные группы геологов, туристов, системы дистанционного мониторинга.

Очевидным решением является получение водорода в месте использования в количестве, требуемом для удовлетворения локальных энергетических затрат. Водородные топливные ячейки небольшой мощности идеально подходят в этом случае в качестве источника электрической энергии. Таким образом, возникает необходимость создания пары: водородный картридж–топливный элемент. В отечественной и зарубежной литературе в течение продолжительного времени обсуждают использование в качестве источника водорода реакции металлов с водой [1–6].

Наиболее эффективные металлы в этой реакции – литий (1.6 л/г), алюминий (1.24 л/г), магний (0.93 л/г). В соотношении стоимость–эффективность безусловным лидером в этой тройке металлов является алюминий, однако он интенсивно взаимодействует с водой или в сильнощелочной среде, или при высокой температуре и давлении, причем в виде высокодисперсных порошков [7–14]. Этот метод получения водорода давно известен и использовался для наполнения водородом метеозондов. В литературе имеется большое количество работ, связанных с повышением способности алюминия в его реакции с водой при нейтральном pH. Ранее [13–15] авторы

тоже исследовали процесс повышения реакционной способности алюминия по отношению к воде. Основная масса исследователей для получения водорода с помощью активированных продуктов на основе алюминия использует или специально приготовленные многокомпонентные алюминиевые сплавы, или применяет механохимическую обработку для получения высокодисперсных порошков [16–24]. Существует даже устоявшийся термин “алюмоводородная энергетика” [25].

Принципиальным отличием описываемого в настоящей работе метода получения активированного материала для выделения водорода из воды является обработка массивных алюминиевых конструкционных сплавов эвтектикой Ga–In без дополнительного механохимического воздействия. Выбор в качестве исходных материалов для последующей активирующей обработки конструкционных алюминиевых сплавов связан с тем, что они имеют точный химический состав и известную структуру зерна.

Целью работы было выяснение причин, приводящих к резкому повышению реакционной способности алюминия, а также изучение особенностей строения активированных продуктов на основе массивных конструкционных алюминиевых сплавов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод активирования заключается в обработке поверхности массивных образцов из конструкционных алюминиевых сплавов Д1Т, Д16Т эвтектикой Ga–In (76–24 мас. %, $T_{пл.} = 15.9^\circ\text{C}$). Образцы размером $20 \times 10 \times 3$ мм отрезали от прутков механическим способом. Высокой реакционной способности полученных продуктов достигают за счет эффекта Ребиндера, связанного с диффузией компонентов эвтектики по межзеренным границам исходного сплава [26]. Эффективность выделения водорода в реакции с водой изучали с использованием специально разработанной установки [27]. Эксперименты по исследованию активированных образцов были выполнены на станциях “Прецизионная дифрактометрия и аномальное рассеяние” и “Жесткая рентгенокопия” в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск). Экспериментальная станция “Прецизионная дифрактометрия и аномальное рассеяние” смонтирована на канале № 2 вывода синхротронного излучения (СИ) накопителя электронов ВЭПП-3 и предназначена для проведения исследований структуры и фазового состава поликристаллических материалов методами дифракции рентгеновского излучения с высоким инструментальным разрешением. В состав станции входят система коллимации, монохро-

матор, дифрактометр, радиационная защита и система автоматизации эксперимента. Апертуру входного пучка СИ формируют горизонтальные и вертикальные входные танталовые щели с размерами, соответственно, ~ 0.1 – 2.5 и 5 мм. Расстояние от точки излучения до входных щелей станции ~ 10 м. Для монохроматизации первичного “белого” пучка СИ используют совершенный плоский кристалл Si с прорезью по рабочей кристаллографической плоскости (111). Геометрические особенности кристалла позволяют получать монохроматическое излучение в диапазоне длин волн от ~ 0.07 до ~ 0.18 нм со степенью монохроматизации $\Delta\lambda/\lambda \sim (1-3) \times 10^{-4}$. Дифрактометр, установленный на станции, создан на базе двух прецизионных гониометров производства фирмы Microcontrol, обеспечивающих независимое движение образца и детектора с минимальным шагом по углу $2\theta = 0.001^\circ$. Дифрагированное излучение регистрируют с помощью сцинтилляционного детектора “сцинтиллятор NaI(Tl)–фотоумножитель ФЭУ-130”, работающего в режиме счета фотонов. Сигнал детектора поступает на вход аналого-цифрового преобразователя, который анализирует спектральный состав дифрагированного пучка. Перед детектором установлен плоский совершенный кристалл-анализатор Ge(111), ориентированный под углом Брэгга к направлению дифрагированного пучка и играющий роль узкой приемной щели, что обеспечивает высокое инструментальное разрешение дифрактометра.

Экспериментальная станция “Жесткая рентгенокопия” смонтирована на канале № 8 вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-4М и предназначена для проведения исследований различных объектов, в том числе функциональных материалов, методами, использующими жесткое рентгеновское излучение. Источником СИ на станции является девятиполюсный вигглер с максимальным полем 1.9 Тл. При энергии электронов в накопителе 4.5 ГэВ источник генерирует поток фотонов в спектральном диапазоне вплоть до 250 кэВ.

Станция “Жесткая рентгенокопия” включает в себя монохроматор, систему коллимации, устройства позиционирования образца, позиционно-чувствительный детектор MAR345 на основе рентгеновского запоминающего экрана, радиационную защиту и систему автоматизации эксперимента. Монохроматизацию излучения осуществляют с помощью двухкристального монохроматора в симметричной установке с рабочей кристаллографической плоскостью Si(111), в области длин волн $\lambda \sim 0.01$ – 0.02 нм степень монохроматизации $\Delta\lambda/\lambda \sim (1-3) \times 10^{-3}$. Рабочая энергия излучения 70 кэВ. Система коллимации формирует падающий на образец пучок размером 0.5×0.5 мм. Диапазон углов дифракции зависит от расстояния образец–детектор, которое в данном конкретном

случае составляет ~ 220 мм. Интенсивность отражений регистрировали в диапазоне углов $2\theta \sim 35^\circ$, что соответствует диапазону векторов рассеяния $\sim 35 \text{ nm}^{-1}$, т.е. значительно больше, чем весь диапазон векторов рассеяния, который захватывает стандартный лабораторный дифрактометр с излучением $\text{CuK}\alpha$.

Дифрактограммы регистрировали в геометрии “на просвет”. Позиционно-чувствительный детектор MAR345 на основе рентгеновского экрана с запоминающим фосфором BaFBr:Eu^{2+} способен регистрировать фотоны в диапазоне энергии 4–100 кэВ, имеет рабочую площадь в виде круга диаметром 345 мм, размер пикселя 100×100 мкм и время считывания/регенерации ~ 60 с; время экспозиции дифрактограммы составляло ~ 5 –10 мин в зависимости от тока в накопителе. Предварительно была получена дифрактограмма стандартного образца CeO_2 для градуировки детектора. Для получения одномерной дифракционной картины поликристаллического материала проводили интегрирование двумерной дифрактограммы по азимутальному углу. Градуировку детектора и интегрирование двумерных дифрактограмм осуществляли с использованием программного комплекса Area Diffraction Machine (ADM). Морфологию и элементный анализ поверхности образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Zeiss LEO 1430VP с энергодисперсионным анализатором Oxford Energy Microanalysis System.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Выбор методов осуществляли исходя из двух критериев. С одной стороны, необходимо исследовать особенности строения массивного материала, т.е. метод должен давать интегральную информацию. С другой – определять локальные характеристики, так как взаимодействие с эвтектикой происходит в поверхностном слое на границе зерен. Именно методы СИ дают такую уникальную возможность. При использовании жесткого рентгеновского излучения с энергией 60–80 кэВ возможно изучать массивные образцы “на просвет”, такая методика позволяет выявлять динамику фаз во всем объеме объекта. Исследование сколов образцов на станции “Прецизионная дифрактометрия и аномальное рассеяние” в мягком рентгеновском диапазоне (~ 10 кэВ) позволило изучить особенности локальной структуры зернограничной области образцов.

Очевидным критерием правильного выбора параметров процесса активирования образцов является эффективность выделения водорода. Основная масса исследователей пользуется характеристикой “скорость выделения” водорода. В данном случае использование этого термина

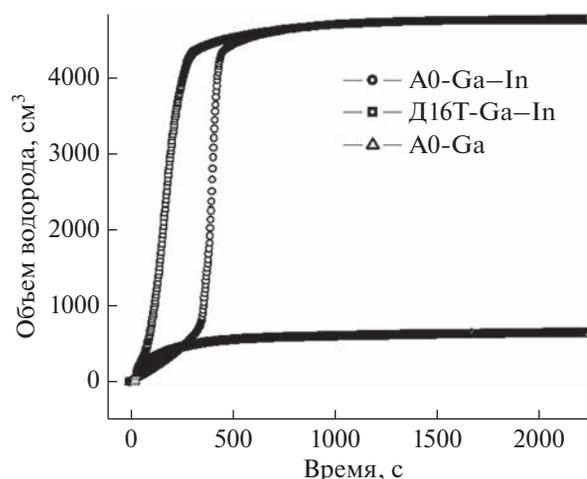


Рис. 1. Зависимость выделения количества водорода от времени в реакции с водой активированных образцов при стартовой комнатной температуре и нейтральном рН.

методически некорректно, поскольку понятие скорости химической реакции жестко завязано на такие параметры, как температура и давление. В случае взаимодействия массивных образцов с водой важные стадии реакции протекают в узких зернограничных областях с высоким градиентом температуры, давления и рН. В данном случае под термином “эффективность” понимают количество выделяемого водорода при взаимодействии определенного количества активированного продукта с водой в заданный промежуток времени, а также полноту прохождения реакции.

На рис. 1 приведены зависимости выделения количества водорода для трех образцов при стартовой комнатной температуре и нейтральном рН. Они были нормированы на величину навески активированного материала. Следует отметить, что начальный ход кривых исходных сплавов А0 и Д16Т несколько различается, однако уже при достижении 500 с кривые практически совпадают. Критически отлично поведение кривой, соответствующей взаимодействию с водой материала, активированного чистым Ga. Это отличие требует детального рассмотрения.

На рис. 2 приведены данные РЭМ. Видно, что взаимодействие эвтектики Ga–In с алюминийевыми образцами происходит путем проникновения компонентов эвтектики по границам зерен исходного сплава. Детальный элементный анализ состава с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии разных точек образца показывает преобладание Ga и In в зернограничной области. Известно значительное количество работ, посвященных этому вопросу [28, 29].

На рис. 3 приведены дифракционные картины образцов, подвергнутых активирующей обработ-

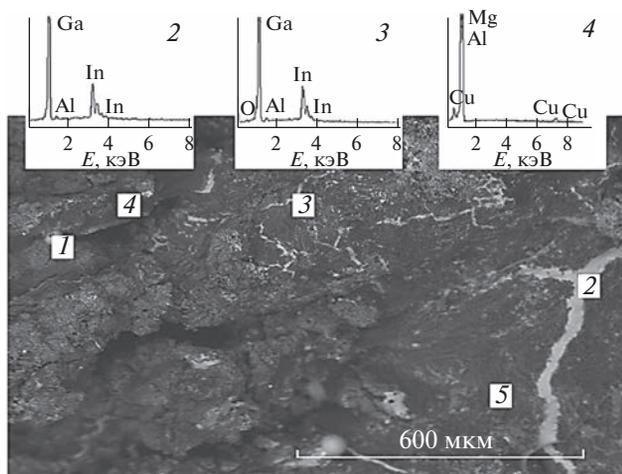


Рис. 2. РЭМ-изображение участка поверхности активированного материала Д16Т. Также приведены результаты исследования состава межзеренных границ в разных областях участка методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

ке эвтектикой Ga–In и чистым Ga. Их сравнение показывает существенные различия. На дифракционной картине образца, активированного чистым Ga, наблюдаются четкие дифракционные кольца с выраженными текстурными особенностями (рис. 2а). Для данного образца проявление текстуры полностью соответствует его предыстории, поскольку, как было отмечено выше, в качестве исходных материалов использовали шестигранные прутки сплава Д16Т. На дифракционной картине образца, активированного эвтектикой Ga–In, наблюдаются кольца, состоящие из отдельных точек, что указывает на то, что образец представляет собой набор отдельных кристаллитов (рис. 2б). Детальный анализ дифрактограмм, полученных интегрированием, показывает наличие пиков алюминия в обоих образцах, соответствующих стандартным пикам Al из базы ICDD PDF-2 (рис. 4). Отличием является пик In на дифрактограмме образца, активированного эвтектикой Ga–In. Это обстоятельство требует детального обсуждения, поскольку образцы обрабатывали эвтектикой строго заданного стехиометрического состава. На обеих дифрактограммах пики, соответствующие Ga, не наблюдались. Известно, что Ga химически подобен Al и может образовывать ряд твердых растворов $AlGa_x$ [30].

Суммируя описанные результаты, можно отметить, что методом фазового анализа на жестком рентгеновском излучении не обнаружены какие-либо новые содержащие алюминий фазы, отличные от исходного алюминия, основная масса материала структурно не меняется. Однако наблюдаются существенные отличия в дифракционных кольцах образца, активированного эвтектикой, по сравнению с образцом, активированным чистым

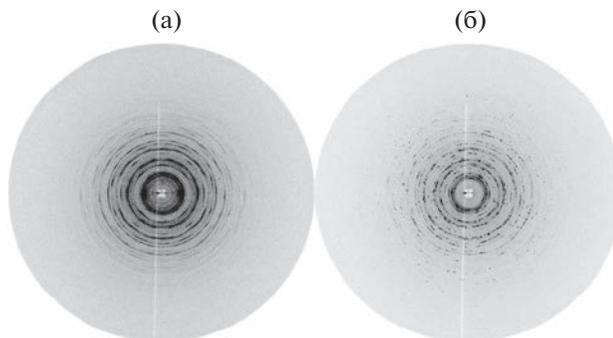


Рис. 3. Дифракционные картины (“на просвет”) коммерческого сплава Д16Т, подвергнутого активированной обработке: а – чистым Ga; б – эвтектикой Ga–In.

Ga. Изменения, проявляющиеся в виде разбиения колец на отдельные точки, указывают на выделение в образце отдельных, хорошо окристаллизованных областей с теми же структурными параметрами, что и исходный образец. То есть можно отметить, что образец изменяет свою монолитность. Это принципиально важно.

Однако различие в реакционной способности образцов (рис. 1) требует объяснения. Попробуем выяснить, существуют ли различия в строении зернограницных областей в данных образцах. Для этого обратимся к дифракционным данным, полученным с использованием мягкого рентгеновского излучения. Принципиально важным в этом случае является методика получения дифрактограмм “на отражение”, при которой толщина анализа составляет ~5–10 нм. На рис. 5 приведены дифрактограммы коммерческого сплава Д16Т, подвергнутого активированной обработке эвтектикой Ga–In и чистым Ga. Согласно рисунку

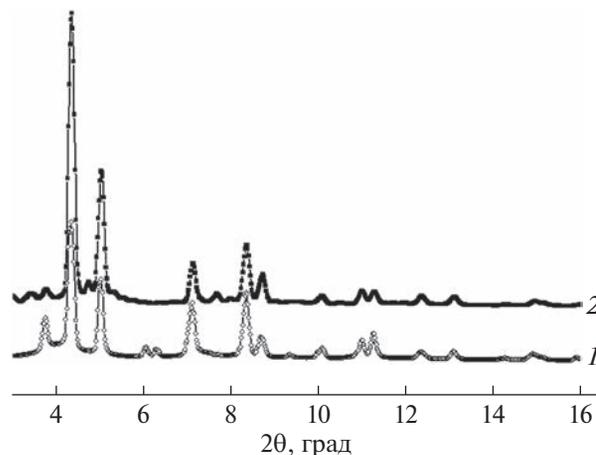


Рис. 4. Дифрактограммы (“на просвет”) коммерческого сплава Д16Т, подвергнутого активированной обработке эвтектикой Ga–In (1) и чистым Ga (2).

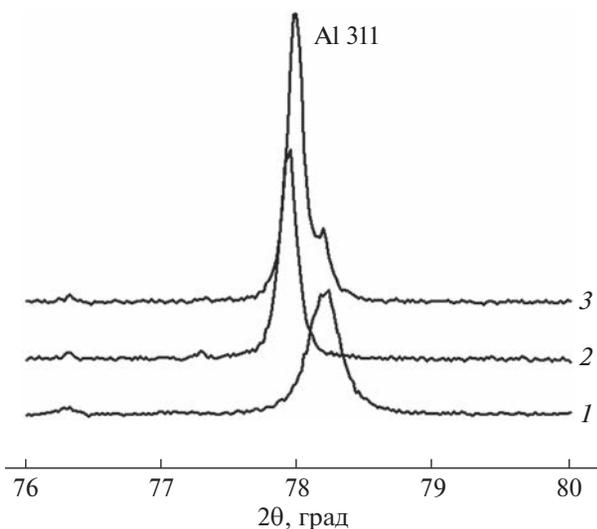


Рис. 5. Дифрактограммы (“на просвет”) исходного коммерческого сплава Д16Т (1), подвергнутого активированной обработке чистым Ga (2) и эвтектикой Ga–In (3).

ку, после активирующей обработки чистым Ga наблюдается сдвиг пика Al 311 в сторону меньших углов, что может соответствовать увеличению параметров решетки алюминия. Это неудивительно, поскольку известно, что Al может образовывать ряд твердых растворов типа $AlGa_x$. Существенно отличное поведение демонстрирует пик, соответствующий образцу, активированному эвтектикой Ga–In. Он представляет собой суперпозицию пиков исходного образца и образца твердого раствора. Однако сдвиг последнего несколько меньше, чем в предыдущем случае. Данные рис. 5 принципиально важны для понимания того, как устроен активированный материал с высокой реакционной способностью. Как следует из полученных данных, Al, активированный чистым Ga, становится твердым раствором $AlGa_x$. Его активность в реакции с водой (рис. 1) очень низкая. Высокоактивный материал содержит в себе как исходный металлический Al, так и Al, образующий в контакте с Ga твердый раствор. Это предположение хорошо согласуется с различиями в дифракционных картинах (рис. 3), на которых проявляется микротекстурирование материала. На рис. 2 отчетливо видно проникновение эвтектики Ga–In по границам зерен. То есть из-за проникновения эвтектики материал разделяется на множество микрокристаллитов, дающих отдельные дифракционные рефлексы.

Неразрешенным остается вопрос о роли именно эвтектики Ga–In в формировании высокоактивного состояния активированного материала. Сначала обратимся к рис. 1, на котором приведены кривые взаимодействия с водой. Начальный ход всех кривых различается. Не вдаваясь в тон-

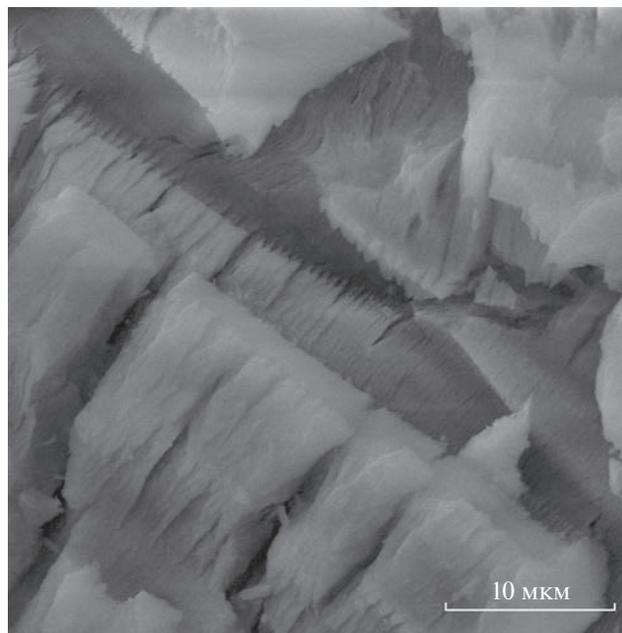


Рис. 6. РЭМ-изображение участка поверхности активированного материала, подвергнутого атмосферному воздействию.

кие детали, следует отметить, что на кривой, соответствующей материалу, активированному чистым Ga, также наблюдается участок начальной активности. Это связано с тем, что на поверхности образца после активирующей обработки остается слой жидкого Ga, который на самом деле представляет собой эвтектику Ga–Al, а в ней Al весьма подвижен. Именно это и обуславливает некоторую начальную активность активированного материала. Подвижность Al в составе твердого раствора $AlGa_x$ становится ниже. Это четко проявляется на кривых выделения водорода.

Другая ситуация наблюдается в случае активирования эвтектикой Ga–In. В образце всегда наблюдается эвтектика в межзеренных границах активированного материала. Как видно из рис. 5, Ga частично проникает в зерно исходного материала и находится в термодинамическом равновесии с Ga в составе эвтектики Ga–In. Окисление компонентов эвтектики при длительном хранении в атмосферных условиях приводит к снижению реакционной способности активированных материалов и нарушению их целостности. На рис. 6 приведено РЭМ-изображение участка поверхности активированного материала, подвергнутого атмосферному воздействию. На нем отчетливо видно разрушение по межзеренным границам. Поскольку изначально высокоактивный материал (Д16Т) имел регулярную структуру зерна с однородным распределением эвтектики по границам зерен, его разрушение также происходит одновременно по межзеренным границам. Механизм

разрушения может быть описан в рамках модели окисления элементов, входящих в состав эвтектики Al–Ga–In, если учесть, что мольный объем гидроксидов и оксидов Al и Ga существенно выше, чем соответствующих металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокоактивный материал содержит Ga–In по границам зерен в жидком состоянии. Переход Ga в зерно исходного сплава приводит к образованию твердого раствора $AlGa_x$, который неактивен в реакции с водой. Наличие эвтектики Ga–In по границам зерен способствует удержанию в ней Ga и образованию эвтектики Al–Ga–In с содержанием Al ~ 1%. Именно этот алюминий обладает высокой реакционной способностью.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390009-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Deng Z.-Y., Ferreira J.M.F., Sakka Y. // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. Iss. 12. P. 3825. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02800.x>
- Wang H.Z., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Ni M. // Renewable Sustainable Energy Rev. 2009. V. 13. Iss. 4. P. 845. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.02.009>
- Sheindlin A.E., Zhuk A.Z. // Herald Russ. Academy Sci. 2010. V. 80. Iss. 2. P. 143. <https://doi.org/10.1134/S101933161002005X>
- Sheindlin A.E., Zhuk A.Z. // Russ. J. General Chem. 2007. V. 77. P. 778. <https://doi.org/10.1134/S107036320704038X>
- Shuo X.U., Jing L.I.U. // Front. Energy. 2019. V. 13. P. 27. <https://doi.org/10.1007/s11708-018-0603-x>
- Belitskus D. // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. Iss. 8. P. 1097. <https://doi.org/10.1149/1.2407730>
- Kravchenko O.V., Semenenko K.N., Bulychev B.M., Kalmykov K.B. // J. Alloys Compd. 2005. V. 397. Iss. 1–2. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.065>
- Parmuzina A.V., Kravchenko O.V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. Iss. 12. P. 3073. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.025>
- Du Preez S.P., Bessarabov D.G. // Int. J. Electrochem. Sci. 2017. V. 12. Iss. 9. P. 8663. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.22>
- Du B.D., Wang W., Chen W., Chen D.M., Yang K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. Iss. 34. P. 21586. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.105>
- Liang J., Gao L.J., Miao N.N., Chai Y.J., Wang N., Song X.Q. // Energy. 2016. V. 113. P. 282. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.07.013>
- Liu Y., Liu X., Chen X., Yang S., Wang C. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. Iss. 16. P. 10943. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.205>
- Trenikhin M.V., Bubnov A.V., Nizovskii A.I., Duplyakin V.K. // Inorg. Mater. 2006. V. 42. Iss. 3. P. 256. <https://doi.org/10.1134/S0020168506030083>
- Nizovskii A.I., Bukhtiyarov V.I., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V., Murzin V.Y., Chernyshov A.A., Khlebnikov A.S., Senin R.A., Kazakov I.V., Vorobyov A.A. // Crystallogr. Rep. 2012. V. 57. Iss. 5. P. 693. <https://doi.org/10.1134/S1063774512050112>
- Nizovskii A.I., Matvienko A.A., Rogozhnikov V.N., Tokarev M.M., Bukhtiyarov V.I. // Mater. Today: Proc. 2020. V. 25. Iss. 3. P. 505. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.045>
- Wang H.Z., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Ni M. // Renewable Sustainable Energy Rev. 2009. V. 13. Iss. 4. P. 845. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.02.009>
- Wang W., Chen W., Zhao X.M., Chen D.M., Yang K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. Iss. 24. P. 18672. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.164>
- Liang J., Gao L.J., Miao N.N., Chai Y.J., Wang N., Song X.Q. // Energy. 2016. V. 113. P. 282. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.07.013>
- Elitzur S., Rosenband V., Gany A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. Iss.12. P. 6328. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.037>
- Nandakumar N., Arularasu M. // Int. Res. J. Eng. Technol. (IRJET). 2015. V. 2. Iss. 6. P. 1245. <https://www.irjet.net/archives/V2/i6/IRJET-V2I6187.pdf>
- Jayaraman K., Chauveau C., Gökalp I. // Energy Power Eng. 2015. V. 7. P. 426.
- Liu S., Fan M.-Q., Wang C. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. Iss. 1. P. 1014. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.029>
- Liu D., Gao Q., An Q. et al. // Crystals. 2020. V. 10. Iss. 3. P. 167. <https://doi.org/10.3390/cryst10030167>
- Liu S., Fan M.-Q., Wang C. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. Iss. 1. P. 1014. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.029>
- Шейндлин А.Е., Жук А.З. // Рос. хим. журн. 2006. Т. L. № 6. С. 105.
- Rehbinder P.A., Shchukin E.D. // Progress Surf. Sci. 1972. V. 3. Iss. 2. P. 97. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(72\)90011-1](https://doi.org/10.1016/0079-6816(72)90011-1)
- Nizovskii A.I., Kulikov A.V., Trenikhin M.V., Bukhtiyarov V.I. // Catal. Sustain. Energy. 2017. V. 4. Iss. 1. P. 62. <https://doi.org/10.1515/cse-2017-0010>
- Hugo R.C., Hoagland R.G. // Acta Mater. 2000. V. 48. Iss. 8. P. 1949. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00463-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00463-2)
- Ziebarth J.T., Woodall J.M., Kramer R.A., Go C. // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. Iss. 9. P. 5271. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.127>
- Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979. 640 с.

Investigation of Factors Determining the Efficiency of Interaction of Aluminum Alloys Activated with the Ga–In Eutectic with Water in Hydrogen Cartridges

A. I. Nizovskii^{1, *}, A. N. Shmakov^{1, 2}, A. V. Kulikov¹, E. A. Suprun¹, and V. I. Bukhtiyarov¹

¹*Bereskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*SRF "SKIF", Bereskov Institute of Catalysis SB RAS, Kolcovo, Novosibirsk, 630559 Russia*

**e-mail: niz@catalysis.ru*

Using high-resolution X-ray diffraction and synchrotron radiation, as well as scanning electron microscopy, it has been shown that the observed high reactivity of commercial aluminum alloys activated with the Ga–In eutectic is associated with the formation of the Al–Ga–In eutectic along grain boundaries in the entire material volume. The loss of material activity during storage under atmospheric conditions is due to the oxidation of the eutectic components. Activation with pure gallium leads to formation of AlGa_x solid solution, which has low activity in the reaction with water under neutral pH.

Keywords: high-resolution X-ray diffraction, synchrotron radiation, hydrogen energy, Ga–In eutectic, activated aluminum.

УДК 539.213 539.26

ВЛИЯНИЕ ПОКРЫТИЯ ТАНТАЛОМ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ДЕФОРМИРОВАННЫХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ $Fe_{78}Si_{13}B_9$ И $Al_{87}Ni_8Gd_5$

© 2023 г. В. В. Чиркова^{а, *}, Г. Е. Абросимова^{а, **}, Е. А. Першина^а, Н. А. Волков^а, А. С. Аронин^а

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, 142432 Россия

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

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

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 05.02.2023 г.

Принята к публикации 05.02.2023 г.

Методом рентгенографии исследовано влияние свободного объема на процессы кристаллизации аморфных сплавов $Fe_{78}Si_{13}B_9$ и $Al_{87}Ni_8Gd_5$. Для исследования влияния свободного объема проводили деформирования аморфных сплавов двумя способами: ультразвуковой обработкой и многократной прокаткой. После деформации на аморфные сплавы было нанесено защитное покрытие. Показано, что нанесение защитного покрытия с большей энергией образования вакансий по сравнению с энергией образования вакансий в исследуемых аморфных сплавах является эффективным способом сохранения свободного объема в аморфной фазе, поскольку в таком случае свободному объему термодинамически невыгодно мигрировать из аморфной фазы в материал покрытия. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что предварительная деформация аморфных сплавов приводит к увеличению количества свободного объема. Увеличение количества свободного объема и его сохранение с помощью защитного покрытия способствует существенному ускорению процессов кристаллизации аморфных сплавов $Fe_{78}Si_{13}B_9$ и $Al_{87}Ni_8Gd_5$. Полученные результаты расширяют существующие представления о процессах кристаллизации аморфных сплавов, а также указывают на возможность получения материалов с различными структурными характеристиками и, как следствие, с разными физико-химическими свойствами.

Ключевые слова: металлические стекла, аморфная фаза, свободный объем, деформация, кристаллизация, рентгенография, фазовые превращения.

DOI: 10.31857/S1028096023110080, EDN: WFGJLT

ВВЕДЕНИЕ

Первый аморфный сплав был получен группой Дювеза в Калифорнийском технологическом институте в 1960 г. [1]. С тех пор начался бурный рост исследований аморфных сплавов. Интерес к этим некристаллическим материалам связан с их превосходными физическими свойствами, обусловленными уникальной структурой: наличием ближнего порядка и отсутствием дальнего порядка в расположении атомов. В зависимости от состава аморфные сплавы могут обладать высокой намагниченностью насыщения, низкой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью (аморфные сплавы на основе железа или кобальта) [2, 3] или высокими прочностными характеристиками (аморфные сплавы на основе алюминия) [4].

Поскольку большинство физических свойств материалов являются структурно чувствительными, ключевым моментом в получении материалов с хорошими физическими свойствами является

исследование их структуры. Хотя в обзоре [5] подробно рассмотрены различные модели структуры аморфных сплавов, начиная от простейших одноатомных систем и заканчивая многокомпонентными аморфными сплавами различного состава, следует отметить, что на сегодня нет ни одной модели, адекватно описывающей структуру аморфных металлических сплавов и изменений в ней, происходящих при разного рода воздействиях.

Говоря о структуре аморфных сплавов, необходимо отметить следующее. Как известно, наиболее широко распространенным способом получения металлических аморфных сплавов является закалка расплава на быстро движущуюся подложку. Скорость охлаждения при закалке расплава обычно составляет 10^6 К/с. При таких скоростях охлаждения структура жидкости замораживается и образец становится аморфным. Полученный таким образом аморфный сплав характеризуется меньшей плотностью по сравнению с кристаллическим материалом того же состава. Термин “свободный объем” подразумевает увеличенное

пространство между атомами. Концепцию свободного объема предложили в 1959 году Коэн и Тернбулл для описания переноса жестких сфер в жидкости [6] и в дальнейшем усовершенствовали для описания перехода жидкость—стекло [7]. Вопросы, касающиеся распределения свободного объема в аморфных сплавах, были рассмотрены во множествах работ [8, 9]. Концепция свободного объема может быть использована в одном из важнейших направлений исследования аморфных сплавов: для описания механизмов деформации и образования полос сдвига.

В первых работах, посвященных исследованию механических свойств аморфных сплавов, было установлено, что процесс деформации аморфных сплавов существенно отличается от деформации кристаллических материалов [10]. Пластическая деформация аморфных сплавов может быть однородной или неоднородной (локализованной) [11]. Переход от однородной к локализованной деформации в зависимости от условий деформации (величина приложенного напряжения, скорость деформации, температура) был проанализирован в работе [12]. Согласно этой работе, локализованная деформация наблюдается при низких температурах и высоких величинах приложенного напряжения. В результате локализованной деформации происходит образование полос сдвига. Напротив, однородная деформация аморфных сплавов происходит при более высоких температурах и низких величинах напряжения. Автор [12] предложил модель деформации аморфных сплавов, основываясь на классической концепции свободного объема Коэна и Тернбулла. В этой модели предполагается, что деформация аморфных сплавов возникает в результате отдельных перемещений или перескоков атомов. Для того чтобы атом мог переместиться, рядом с ним должно быть достаточно большое свободное пространство. Очевидно, перемещения атомов будет облегчены в областях с большим свободным объемом.

Исследование механизмов деформации аморфных сплавов интересны не только с точки зрения механических свойств аморфных сплавов, но также и с точки зрения образования нанокристаллической структуры, формируемой в аморфной фазе. Существует ряд работ, посвященных исследованию образования нанокристаллов в процессе деформации аморфных сплавов [13–16]. При деформации образование нанокристаллов, как правило, происходит в полосах сдвига и их окрестностях, однако до сих пор не выяснено почему. Одной из возможных причин появления нанокристаллов в полосах сдвига является ускорение диффузии из-за уменьшения плотности или увеличения количества свободного объема в этих областях. По имеющимся данным, плотность аморфной фазы в полосах сдвига может уменьшаться на 1–12%

[17, 18], а коэффициент диффузии может быть на 5–6 порядков выше, чем в окружающей аморфной матрице [19]. Поскольку кристаллизация большинства аморфных сплавов происходит по механизму зарождения и роста, и этот процесс является диффузионным, величина свободного объема может играть ключевую роль в процессах кристаллизации аморфной фазы.

Многими исследователями было отмечено, что пластическая деформация приводит к увеличению количества свободного объема [20–23]. Изменение количества свободного объема зависит от степени деформации и используемого способа деформирования. Наиболее часто для деформации аморфных сплавов используют холодную прокатку, кручение под высоким давлением, в ряде работ описано применение метода барической обработки [14, 21, 22, 24–26]. В последнее время появились работы, в которых изучено влияние на аморфную структуру ультразвукового воздействия. В работах [27–31] было показано, что ультразвуковая обработка приводит к увеличению количества свободного объема в аморфных сплавах. Метод ультразвуковой обработки применялся в основном к массивным аморфным сплавам. Работы по исследованию эволюции структуры и процессов кристаллизации при ультразвуковой обработке аморфных сплавов практически отсутствуют.

При термической обработке или вылеживании количество свободного объема в аморфном сплаве уменьшается путем диффузии через его поверхность. В работе [32] было установлено, что нанесение защитного кристаллического покрытия на поверхность аморфных сплавов позволяет ограничить выход свободного объема при термообработке. Авторы [32] показали, что защитное покрытие будет эффективным препятствием, если энергия образования вакансий в материале покрытия больше энергии образования вакансий (аналога вакансий) в аморфном сплаве. В этом случае свободному объему будет термодинамически невыгодно мигрировать из аморфного сплава через покрытие на поверхность образца.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния свободного объема на процессы кристаллизации аморфных сплавов на основе железа и алюминия. Применение различных методов деформирования и разной степени деформации аморфных сплавов различного состава позволит получить новые данные о процессах кристаллизации аморфных металлических сплавов. Предположение о влиянии свободного объема проверено в условиях ограниченного выхода свободного объема из образцов, т.е. в образцах с защитным покрытием.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Аморфные сплавы на основе железа имеют высокие значения намагниченности насыщения, а сплавы на основе алюминия с добавлением переходного и редкоземельного металла являются высокопрочными при малом удельном весе [33, 34]. Так, для настоящего исследования были выбраны аморфные сплавы классического состава: $Fe_{78}Si_{13}B_9$ и $Al_{87}Ni_8Gd_5$.

Аморфные ленты сплавов $Fe_{78}Si_{13}B_9$ и $Al_{87}Ni_8Gd_5$ были получены скоростной закалкой расплава на быстро движущуюся подложку (скорость охлаждения $\sim 10^6$ К/с). Ширина лент составляла ~ 1 см, толщина 30–50 мкм. Для исследования влияния свободного объема проводили деформирование образцов двумя способами: обработкой в ультразвуковой ванне при частоте 37 кГц ($Fe_{78}Si_{13}B_9$) и многократной прокаткой с числом проходов 50–150 ($Al_{87}Ni_8Gd_5$). Величину деформации при прокатке определяли по формуле

$$\varepsilon = \Delta h/h_0, \quad (1)$$

где h_0 – исходная толщина образцы; Δh – изменение толщины образца при деформации.

После деформирования на обе поверхности образцов ($Fe_{78}Si_{13}B_9$ и $Al_{87}Ni_8Gd_5$) методом катодного распыления наносили защитное покрытие из тантала. Оценка толщины и проверка качества покрытия проведена с помощью растровой электронной микроскопии. Толщина защитного покрытия составляла ~ 100 нм. Исходные аморфные образцы, а также образцы после деформирования и нанесения покрытия подвергали изотермическому отжигу в печи сопротивления одновременно.

Структуру сплавов контролировали на каждом этапе обработки образцов (после ультразвуковой обработки, многократной прокатки, нанесения защитного покрытия, отжига) методом рентгенографии с использованием CoK_{α} - и CuK_{α} -излучения. При проведении рентгеноструктурных исследований использовали специальные подложки, не дающие собственных отражений [35]. Обработку рентгенограмм проводили с помощью программ, позволяющих проводить сглаживание и коррекцию фона. Оценка размера образующихся кристаллов выполнена по данным рентгенографии с использованием формулы Селякова–Шеррера [36]:

$$L = K\lambda/\Delta_{2\theta} \cos \theta, \quad (2)$$

где L – размер кристалла; K – безразмерный коэффициент формы частиц; λ – длина волны используемого излучения; θ – угол отражения; $\Delta_{2\theta}$ – ширина на половине высоты максимума соответствующего отражения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние защитного покрытия на кристаллизацию аморфных сплавов $Fe_{78}Si_{13}B_9$

Все полученные после закалки образцы были аморфными: на рентгенограммах присутствовали только широкие диффузные максимумы; признаков кристаллических фаз не обнаружено.

Первая серия экспериментов заключалась в сравнительном исследовании структуры, образующейся в аморфных сплавах $Fe_{78}Si_{13}B_9$ с защитным покрытием из тантала и без покрытия. После нанесения защитного покрытия образцы остались аморфными. Отжиг образцов с покрытием и без покрытия проводился одновременно.

На рис. 1а представлена рентгенограмма образца после изотермического отжига при температуре 430°C в течение 1 ч. Отжиг привел к началу кристаллизации аморфных сплавов $Fe_{78}Si_{13}B_9$. На начальной стадии кристаллизации образец содержит аморфную и кристаллическую фазу, поэтому отражение на рентгенограмме (рис. 1а) представляет собой суперпозицию диффузного рассеяния от аморфной фазы и дифракционного отражения от кристаллов. Для оценки доли кристаллической фазы проведено разделение перекрывающихся максимумов рентгенограммы с учетом данных о положении и полуширине диффузного максимума исходной аморфной фазы.

Кристаллизация аморфных сплавов на основе железа начинается с выделения кристаллов с ОЦК-решеткой (параметр решетки $a = 2.866 \text{ \AA}$). На рентгенограммах видно, что положение отражения (110) от кристаллической фазы находится не в центре диффузного максимума. Анализ полученных рентгеноструктурных данных показал, что положение наблюдаемых отражений не соответствует положениям дифракционных линий от кристаллов чистого железа, приведенных в международной базе данных ASTM [37]. Это значит, что в образцах выделяются кристаллы не чистого железа, а твердого раствора кремния в железе с ОЦК-решеткой (параметр решетки $a = 2.844 \text{ \AA}$) [38]. Следует отметить, что отличие состава образующихся кристаллов от состава аморфной фазы на данной стадии кристаллизации является важным моментом, поскольку свидетельствует о диффузионном характере фазового перехода.

На рис. 1б представлена рентгенограмма образца с защитным покрытием после изотермического отжига при температуре 430°C в течение 1 ч. Можно видеть, что в области первого диффузного максимума интенсивность отражения от кристаллической фазы (кривая 4) в образце с защитным покрытием больше, чем в образце без покрытия. Это значит, что в образце с защитным покрытием образуется большая доля кристаллической фазы. Расчет интегральных отражений

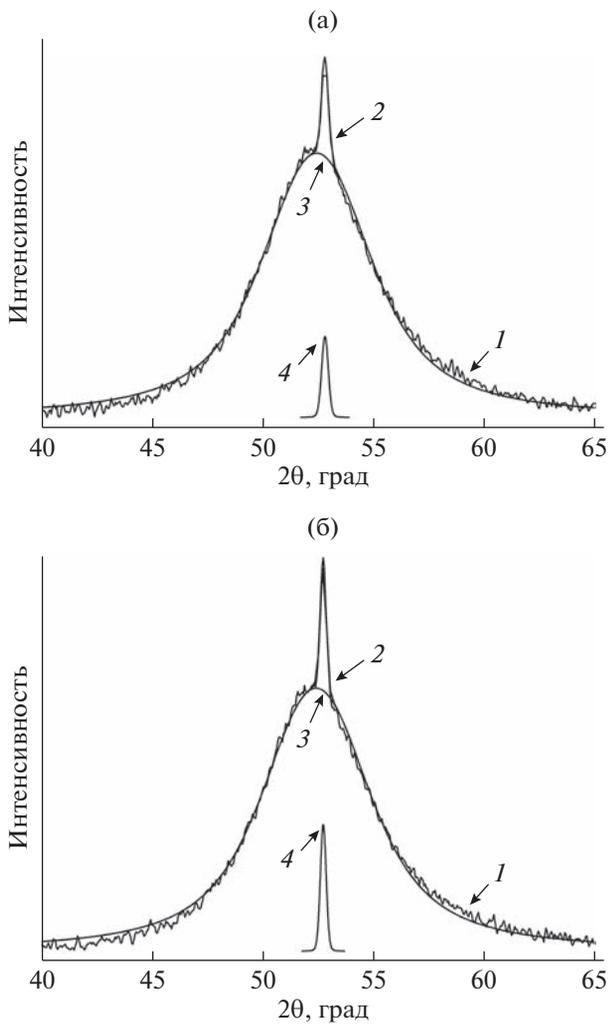


Рис. 1. Рентгенограммы образцов сплавов $Fe_{78}Si_{13}B_9$ без покрытия (а) и с покрытием (б) после изотермического отжига при $430^\circ C$ в течение 1 ч: 1 – экспериментальная кривая; 2 – рассчитанная суммарная кривая; 3 – рассеяние от аморфной фазы; 4 – отражение от кристаллической фазы.

максимумов на рентгенограммах показал, что в образце с защитным покрытием доля кристаллической фазы больше примерно в 1.5 раза.

Согласно предположению, наличие свободного объема может являться ключевым фактором, определяющим кристаллизацию аморфных сплавов. Как было отмечено ранее, плотность аморфных сплавов, полученных скоростной закалкой расплава, меньше плотности их кристаллических аналогов примерно на 2–5%. Для предотвращения уменьшения свободного объема при термообработке аморфных сплавов $Fe_{78}Si_{13}B_9$ использовано защитное покрытие, препятствующее миграции свободного объема к поверхности образца. Эффективность использования защитного покрытия зависит от материала покрытия и состава исследуемого

сплава. В исследуемом сплаве $Fe_{78}Si_{13}B_9$ энергия образования вакансий составляет 2.10×10^{29} эВ/м³ (для сплава в кристаллическом состоянии). При разупорядочении (в аморфном состоянии) энергия образования вакансий уменьшается. Для сохранения свободного объема необходимо использовать покрытие с большей энергией образования вакансий. Исползованное в работе покрытие из тантала, энергия образования вакансий которого существенно больше (2.72×10^{29} эВ/м³), действительно, способствовало сохранению свободного объема.

Поскольку в образцах с защитным покрытием образовалось больше кристаллической фазы, полученные результаты свидетельствуют о том, что защитное покрытие с большей энергией образования вакансий по сравнению с исследуемым сплавом действительно служит эффективным препятствием для выхода свободного объема.

Влияние ультразвуковой обработки на кристаллизацию аморфных сплавов $Fe_{78}Si_{13}B_9$

Вторая серия экспериментов заключалась в исследовании влияния ультразвуковой обработки на структуру аморфных сплавов. Для этого аморфные сплавы $Fe_{78}Si_{13}B_9$ подвергали ультразвуковой обработке при различных условиях, после чего на исследуемые образцы также наносили защитное покрытие из тантала. Рентгеноструктурные исследования показали, что после ультразвуковой обработки образцы остались аморфными. Затем образцы после ультразвуковой обработки с покрытием и без покрытия, а также исходные образцы с покрытием (не обработанные ультразвуком до нанесения покрытия) подвергали одновременно изотермическому отжигу.

На рис. 2 представлены рентгенограммы образцов после ультразвуковой обработки и изотермического отжига при температуре $430^\circ C$ в течение 1 ч. Из полученных рентгенограмм видно, что в образце с покрытием (кривая 1) доля кристаллической фазы становится больше по сравнению с образцом без покрытия (кривая 2), что подтверждает эффективность использования тантала в качестве покрытия.

На рис. 3 представлены рентгенограммы образцов с покрытием из тантала после изотермического отжига при температуре $430^\circ C$ в течение 1 ч. Видно, что интенсивность дифракционных отражений в образце, подвергнутом ультразвуковой обработке (кривая 1), заметно больше, чем в образце без такой обработки (кривая 2). Сравнительный анализ интенсивностей показал, что в образце, подвергнутом ультразвуковой обработке, доля кристаллической фазы примерно в 1.8 раза больше, чем в образце, не подвергнутом такой обработке.

Как указано ранее, согласно литературным данным [30, 31], ультразвуковая обработка приводит к увеличению количества свободного объема в аморфных сплавах, и это увеличение становится больше с ростом амплитуды и частоты ультразвуковых колебаний. Полученные нами результаты согласуются с данными об увеличении количества свободного объема в аморфных сплавах в процессе их ультразвуковой обработки. Как было показано выше (рис. 2), именно в образце с покрытием образуется большая доля кристаллической фазы. По сравнению с исходным аморфным сплавом в образцах с ультразвуковой обработкой наблюдается значительное ускорение процессов кристаллизации (рис. 3).

Таким образом, ультразвуковая обработка аморфных сплавов $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ способствует увеличению количества свободного объема. Нанесение защитного покрытия позволяет сохранить свободный объем в аморфных сплавах после ультразвуковой обработки, что способствует ускорению кристаллизации.

Влияние многократной прокатки на кристаллизацию аморфных сплавов $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$

Третья серия экспериментов заключалась в исследовании процессов кристаллизации деформированных аморфных сплавов $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$. В отличие от сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$, аморфный сплав $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ имеет другие упругие характеристики, которые могут влиять на образование свободного объема при деформации. Образцы аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ деформировали методом многократной прокатки. Рентгеноструктурные исследования показали, что после деформации исследуемые образцы остались аморфными. Непосредственно после деформирования на образцы наносилось защитное покрытие из тантала, после чего деформированные образцы подвергались изотермическим отжигам.

На рис. 4а представлена рентгенограмма деформированного образца с покрытием из тантала после изотермического отжига при температуре 155°C в течение 1 ч. Величина деформации составляет 40%. Появление дополнительного плеча на диффузном максимуме со стороны больших углов 2θ указывает на изменение структуры аморфной фазы. Наблюдаемое изменение диффузного максимума свидетельствует о расслоении однородной аморфной фазы с образованием двух аморфных фаз, атомы в которых имеют разный радиус первой координационной сферы (кратчайшее расстояние между атомами). Небольшое заострение вершины основного диффузного максимума указывает на начало образования кристаллической фазы.

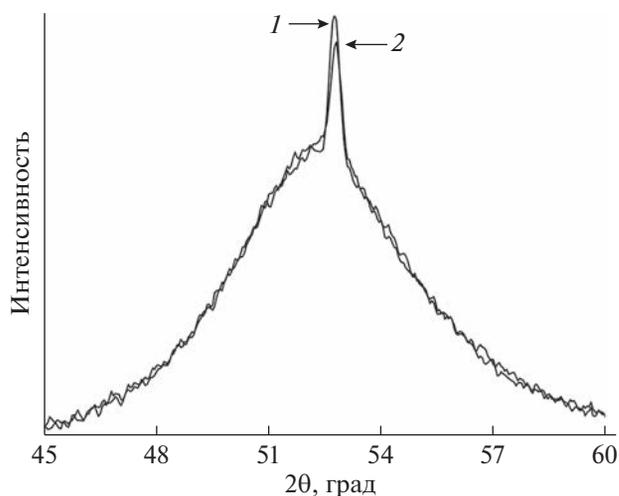


Рис. 2. Рентгенограммы образцов сплавов $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ с покрытием (1) и без покрытия (2) после ультразвуковой обработки и изотермического отжига при 430°C в течение 1 ч.

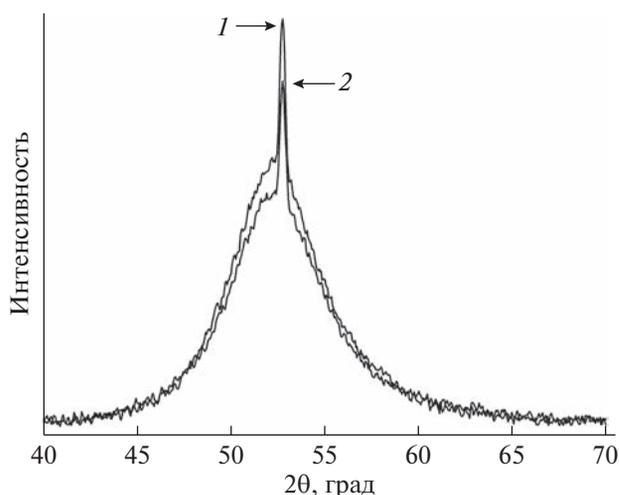


Рис. 3. Рентгенограммы образцов сплавов $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ с покрытием после изотермического отжига при 430°C в течение 1 ч: 1 — образец после ультразвуковой обработки; 2 — образец не подвергавшийся ультразвуковой обработке.

Как и предыдущих случаях, для оценки доли кристаллической фазы проводили разделение перекрывающихся максимумов. Положения отражений (111) и (200) на рентгенограмме (профили пиков описаны кривыми 5 и 6, соответственно) в точности соответствуют положениям отражений от кристаллов чистого алюминия с ГЦК-решеткой.

Появление двух аморфных фаз в процессе термической или деформационной обработки аморфных сплавов системы Al-TM-RE (TM — переходный металл, RE — редкоземельный металл) наблюдали и ранее [39]. По угловым положениям

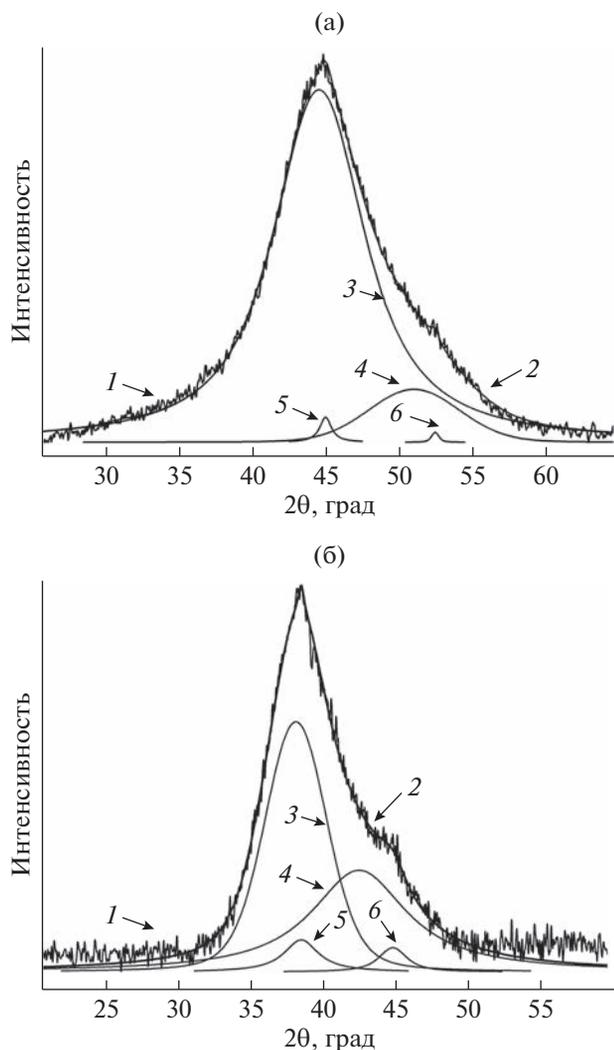


Рис. 4. Рентгенограммы образцов сплавов $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ с покрытием после изотермического отжига при температуре 155°C в течение 1 ч: (а) – образец с деформацией 40%; (б) – образец с деформацией 50%. Числами обозначены: 1 – экспериментальная кривая; 2 – суммарная кривая; 3, 4 – рассеяние от аморфных фаз; 5, 6 – отражения (111) и (200) от нанокристаллов алюминия соответственно.

диффузных отражений (рис. 4, кривые 3 и 4) и уравнению Эренфеста [40] можно определить кратчайшее расстояние между атомами (радиус первой координационной сферы). Диффузное отражение на меньших углах (кривая 3) соответствует аморфной фазе с большим радиусом первой координационной сферы (2.90 \AA). Диффузное отражение на больших углах (кривая 4) соответствует аморфной фазе с меньшим радиусом первой координационной сферы (2.55 \AA). Различные угловые положения диффузных отражений указывают на различие химического состава образующихся аморфных фаз. Исследуемый в настоящей работе сплав состоит из алюминия, ни-

кея и гадолиния; их атомные радиусы составляют 1.43 , 1.24 и 1.80 \AA , соответственно. Наименьшим по радиусу атомом в данном сплаве является никель, следовательно концентрация этого элемента больше в аморфной фазе с меньшим радиусом первой координационной сферы. Наоборот, аморфная фаза с большим радиусом первой координационной сферы содержит меньше количество никеля. Расчет интегральных интенсивностей отражений (рис. 5а) показал, что количество нанокристаллов, образующихся в аморфных сплавах $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ с деформацией 40%, невелико, а размер таких нанокристаллов, определенный по уравнению Селякова–Шеррера [36], составляет $\sim 5 \text{ нм}$.

При увеличении степени деформации сплава доля кристаллической фазы возрастает. На рис. 4б представлена рентгенограмма образца с деформацией 50% и с покрытием после изотермического отжига при температуре 155°C в течение 1 ч. Видно, что интенсивность отражений, относящихся к кристаллической фазе (кривые 5 и 6), заметно больше по сравнению с соответствующими отражениями на рис. 4а. Размер образующихся нанокристаллов в образце с деформацией 50% больше и составляет $\sim 7 \text{ нм}$.

Поскольку полосы сдвига характеризуется большим количеством свободного объема по сравнению с окружающей аморфной матрицей, в них могут быть облегчены процессы кристаллизации. Исследуемые образцы $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ подвергали многократной прокатке, поэтому общее количество свободного объема в образцах увеличилось, а нанесение защитного покрытия позволило сохранить свободный объем в сплавах после деформации. Оценка энергии образования вакансий [32] показала, что в исследуемом сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ это значение примерно в 2 раза меньше, чем в материале покрытия ($1.35 \times 10^{29} \text{ эВ/м}^3$ для $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ и $2.72 \times 10^{29} \text{ эВ/м}^3$ для тантала). В этом случае свободному объему термодинамически невыгодно уходить из аморфной фазы. Полученные результаты (рис. 4) показали, что увеличение степени деформации приводит к росту доли кристаллической фазы в аморфных сплавах $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$. Это значит, что изменение степени деформации дает возможность варьировать количество свободного объема в аморфных сплавах.

Полученные результаты подтверждают, что пластическая деформация методом многократной прокатки является одним из способов изменения количества свободного объема в аморфных сплавах. Увеличение степени деформации приводит к увеличению количества свободного объема, что способствует ускорению процессов кристаллизации в аморфных сплавах $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование влияния покрытия танталом на процессы кристаллизации аморфных сплавов $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$. Показано, что нанесение защитного покрытия с большей энергией образования вакансий является эффективным способом сохранения свободного объема в аморфной фазе. Ультразвуковая обработка и многократная прокатка исследуемых сплавов способствуют увеличению количества свободного объема в аморфной фазе. Увеличение и сохранение свободного объема приводит к существенному ускорению процессов кристаллизации аморфных сплавов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены в рамках госзадания ИФТТ РАН.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Willens R.H., Klement W., Duwez P. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. № 6. P. 1136. <https://www.doi.org/10.1063/1.1735777>
2. Morón C., Cabrera C., Morón A., Garcia A., González M. // Sens. 2015. V. 15. № 11. P. 28340. <https://www.doi.org/10.3390/s151128340>
3. Herzer G. // Acta Mater. 2013. V. 61. № 3. P. 718. <https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.040>
4. Kim Y.H., Inoue A., Masumoto T. // Mater. Trans. JIM 1991. V. 32. № 4. P. 331. <https://www.doi.org/10.2320/matertrans1989.32.331>
5. Cheng Y.Q., Ma E. // Prog. Mater. Sci. 2011. V. 56. № 4. P. 379. <https://www.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.12.002>
6. Cohen M.H., Turnbull D. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 5. P. 1164. <https://www.doi.org/10.1063/1.1730566>
7. Turnbull D., Cohen M.H. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 6. P. 30308. <https://www.doi.org/10.1063/1.1673434>
8. Ramachandrarao P., Cantor B., Cahn R.W. // J. Non-Cryst. Solids. 1977. V. 24. № 1. P. 109. [https://www.doi.org/10.1016/0022-3093\(77\)90065-5](https://www.doi.org/10.1016/0022-3093(77)90065-5)
9. Ramachandrarao P., Cantor B., Cahn R.W. // J. Mater. Sci. 1977. V. 12. № 12. P. 2488. <https://www.doi.org/10.1007/BF00553936>
10. Masumoto T., Maddin R. // Acta Metall. 1971. V. 19. № 7. P. 725. [https://www.doi.org/10.1016/0001-6160\(71\)90028-9](https://www.doi.org/10.1016/0001-6160(71)90028-9)
11. Polk D.E., Turnbull D. // Acta Metall. 1972. V. 20. № 4. P. 493. [https://www.doi.org/10.1016/0001-6160\(72\)90004-1](https://www.doi.org/10.1016/0001-6160(72)90004-1)
12. Spaepen F. // Acta Metall. 1977. V. 25. № 4. P. 407. [https://www.doi.org/10.1016/0001-6160\(77\)90232-2](https://www.doi.org/10.1016/0001-6160(77)90232-2)
13. Boucharat N., Hebert R., Rösner H., Valiev R., Wilde G. // Scr. Mater. 2005. V. 53. № 7. P. 823. <https://www.doi.org/10.1016/J.SCRIPAMAT.2005.06.004>
14. Park J.S., Lim H.K., Kim J.-H., Chang H.J., Kim W.T., Kim D.H., Fleury E. // J. Non-Cryst. Solids. 2005. V. 351. № 24–26. P. 2142. <https://www.doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2005.04.070>
15. Hebert R.J., Perepezko J.H., Rösner H., Wilde G. // Beilstein J. Nanotechnol. 2016. V. 7. P. 1428. <http://dx.doi.org/10.3762/bjnano.7.134>
16. Ma G.Z., Song K.K., Sun B.A., Yan Z.J., Kühn U., Chen D., Eckert J. // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. № 19. P. 6825. <https://www.doi.org/10.1007/s10853-013-7488-1>
17. Liu C., Roddatis V., Kenesei P., Maaß R. // Acta Mater. 2017. V. 140. P. 206. <https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.032>
18. Schmidt V., Rösner H., Peterlechner M., Wilde G., Voyles P.M. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.035501>
19. Aronin A.S., Louzguine-Luzgin D.V. // Mech. Mater. 2017. V. 113. P. 19. <https://www.doi.org/10.1016/j.mechmat.2017.07.007>
20. Zhang T., Men H. // J. Alloys Compd. 2007. V. 434–435. P. 10. <https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.149>
21. Rösner H., Peterlechner M., Kübel C., Schmidt V., Wilde G. // Ultramicroscopy. 2014. V. 142. P. 1. <https://www.doi.org/10.1016/j.ultramic.2014.03.006>
22. Абросимова Г., Аронин А., Баркалов О., Матвеев Д., Рыбченко О., Маслов В., Ткач В. // ФТТ. 2011. Т. 53. № 2. С. 215. <https://www.doi.org/10.1134/S1063783411020028>
23. Wilde G., Rösner H. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. № 25. P. 251904. <https://www.doi.org/10.1063/1.3602315>
24. Gunderov D.V., Churakova A.A., Boltynjuk E.V., Ubyivovk E.V., Astanin V.V., Asfandiyarov R.N., Valiev R.Z., Xiaoang W., Wang J.T. // J. Alloys Compd. 2019. V. 800. P. 58. <https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.043>
25. Постнова Е.Ю., Абросимова Г.Е., Аронин А.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 11. С. 5. <https://www.doi.org/10.31857/S1028096021110169>
26. Абросимова Г.Е., Аронин А.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 5. С. 91. <https://www.doi.org/10.7868/S0207352818050116>
27. Ma J., Yang C., Liu X., Shang B., He Q., Li F., Wang T., Wei D., Liang X., Wu X., Wang Y., Gong F., Guan P., Wang W., Yang Y. // Sci. Adv. 2019. V. 5. № 11. <https://www.doi.org/10.1126/sciadv.aax7256>
28. Ma J., Liang X., Wu X., Liu Z., Gong F. // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 17844. <https://www.doi.org/10.1038/srep17844>
29. Lou Y., Liu X., Yang X., Ge Y., Zhao D., Wang H., Zhang L.-C., Liu Z. // Intermetallics. 2020. V. 118. P. 106687. <https://www.doi.org/10.1016-6/j.intermet.2019.106687>
30. Lou Y., Xu S., Liu Z., Ma J. // Materials. 2020. V. 13. № 19. <https://www.doi.org/10.3390/ma13194397>
31. Li N., Xu X., Zheng Zh., Liu L. // Acta Mater. 2014. V. 65. P. 400. <https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.11.009>

32. *Chen Z.Q., Huang L., Wang F., Huang P., Lu T.J., Xu K.W.* // *Mater. Des.* 2016. V. 109. P. 179. <https://www.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.069>
33. *Abrosimova G., Aronin A., Matveev D., Pershina E.* // *Mater. Lett.* 2013. V. 97. P. 15. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.01.092>
34. *Inoue A., Ochiai T., Horio Y., Masumoto T.* // *Mater. Sci. Eng. A.* 1994. V. 179–180. P. 649. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90286-0](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90286-0)
35. *Абросимова Г.Е., Шмытько И.М.* // *Зав. лабор. диагностики материалов.* 2018. Т. 84. № 6. С. 34. <https://www.doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-6-34-37>
36. *Русаков А.А.* Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
37. PCPDFWIN. v 1.30 (1997) JCPDS-International Centre for Diffraction Data. <https://www.icdd.com>
38. *Atmani H., Grognet S., Teillet S.* // *J. Non-Cryst.* 2001. V. 290. № 2–3. P. 194. [https://www.doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00737-2](https://www.doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00737-2)
39. *Abrosimova G., Aronin A., Budchenko A.* // *Mater. Lett.* 2015. V. 139. P. 194. <https://www.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.076>
40. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высшая школа, 1980. 328 с.

The Influence of Ta Coating on the Crystallization of Deformed $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ and $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ Amorphous Alloys

V. V. Chirkova^{1, *}, G. E. Abrosimova^{1, **}, E. A. Pershina¹, N. A. Volkov¹, and A. S. Aronin¹

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

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

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

The influence of the free volume on the crystallization processes of $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ and $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ amorphous alloys was studied by X-ray diffraction. To study the influence of the free volume, two methods of amorphous alloys deformation were carried out: ultrasonic treatment and multiple rolling. After deformation, a protective coating was applied to the amorphous alloys. It is shown that the deposition of a protective coating with a higher vacancy formation energy compared to the vacancy formation energy in the amorphous alloys under study is an effective way to maintain the free volume in the amorphous phase, since it is thermodynamically unfavorable for the free volume to migrate from the amorphous phase into the coating material. Experimental data indicate that the preliminary deformation of amorphous alloys leads to an increase in the amount of free volume. An increase in the amount of free volume and its maintenance by protective coating contributes to a significant crystallization acceleration of $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ and $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ amorphous alloys. The results obtained expand the existing ideas about the processes of crystallization of amorphous alloys and indicate the possibility of developing materials with different structural characteristics and, consequently, with different physico-chemical properties.

Keywords: metallic glasses, amorphous phase, free volume, deformation, crystallization, X-ray diffraction, phase transformations.

УДК 519.213

ВЛИЯНИЕ АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

© 2023 г. А. И. Попов^{a, b, *}, А. Д. Баринов^{a, b, **}, В. М. Емец^a, Д. А. Зезин^{a, b}, Т. С. Чуканова^a, В. П. Афанасьев^a, М. А. Семенов-Шефов^a, В. А. Терехов^c, Э. П. Домашевская^c, М. Ю. Пресняков^d, М. А. Шапетина^e

^aНациональный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, 111250 Россия

^bИнститут нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва, 119991 Россия

^cВоронежский государственный университет, Воронеж, 394006 Россия

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

^eМосковский педагогический государственный университет, Москва, 119991 Россия

*e-mail: popovai2009@gmail.com

**e-mail: barinovad@mpei.ru

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 20.02.2023 г.

Принята к публикации 20.02.2023 г.

Исследовано влияние слабо образующего карбида металла – алюминия – на фазовый состав, структуру и электрофизические свойства аморфных алмазоподобных кремний-углеродных пленок. Проведено сравнение полученных результатов с влиянием на те же характеристики карбид-образующих переходных металлов – титана и гафния. Показано, что влияние алюминия и переходных металлов на структуру и свойства кремний-углеродных пленок принципиально различно. Введение алюминия в широком диапазоне концентраций, в отличие от переходных металлов, не приводит к образованию в пленках нанокристаллической фазы. Концентрационные зависимости электропроводности при введении алюминия имеют плавный, монотонный характер, а при введении переходных металлов – ярко выраженный перколяционный, а абсолютные значения изменений электропроводности различаются на порядки. Проведенный комплекс исследований позволил сделать заключение, что причины указанных различий обусловлены взаимодействием вводимых металлов с разными химическими элементами пленки. Атомы переходных металлов взаимодействуют, в основном, с атомами углерода с образованием высокопроводящих нанокристаллов карбидов. В противоположность этому атомы алюминия в основном взаимодействуют с атомами кислорода и формируют аморфную фазу оксида алюминия.

Ключевые слова: аморфные кремний-углеродные пленки, алюминий, переходные металлы, структура, фазовый состав, электропроводность, диэлектрические потери.

DOI: 10.31857/S1028096023110171, EDN: LXCJUQ

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные алмазоподобные кремний-углеродные пленки, получаемые разложением кремнийорганических прекурсоров, содержат в своем составе, наряду с атомами углерода, значительное количество атомов кремния и кислорода. Их наличие в структурной сетке снижает механические напряжения в материале и увеличивает стабильность аморфного состояния [1]. В свою очередь, снижение напряжений улучшает адгезию этих пленок по сравнению с широко используемыми алмазоподобными пленками аморфного углерода, а высокая стабильность аморфного состояния исходной кремний-углеродной структурной сет-

ки позволяет вводить в них большое количество примесей (например, металлов более 30 ат. % [2]) при сохранении аморфного состояния исходной кремний-углеродной структурной сетки. Последнее дает возможность управлять различными свойствами материала в широких пределах, что обеспечивает создание покрытий с необходимыми механическими, трибологическими [3, 4], биологическими [5], электрическими [6, 7] и другими свойствами. В [8] показано, что использование методов структурной и химической модификации свойств алмазоподобных кремний-углеродных пленок позволило изменить их электропроводность на 12 порядков. В качестве элементов для модификации кремний-углеродных пленок, как правило, используют

переходные металлы, хорошо образующие карбиды. В процессе создания таких соединений возникает наноконструктивная структура, состоящая из диэлектрической аморфной матрицы и обладающих высокой электропроводностью нанокристаллов карбида металла. Вместе с тем, влияние других групп металлов на свойства кремний-углеродных пленок изучено недостаточно. В настоящей работе исследовано влияние на структуру и свойства аморфных алмазоподобных кремний-углеродных пленок металла, имеющего слабое сродство к углероду, а именно алюминия. Проведено сравнение полученных результатов с таковыми для переходных металлов — титана и гафния.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Объектами исследования являлись металлосодержащие аморфные алмазоподобные кремний-углеродные пленки, изготовленные плазмохимическим разложением полифенилметилсилоксана (PPMS) [9] в переменном электрическом поле с одновременным магнетронным распылением металла на установке, описанной в [10]. Частота электрического поля составляла 112 кГц. Полифенилметилсилоксан состоит из цепочечных молекул $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, имеющих несимметричное относительно оси цепочки строение с ответвлениями в виде фенильных и CH_3 -групп. В [11] было показано, что полученные плазмохимическим разложением полифенилметилсилоксана кремний-углеродные пленки содержат молекулы или, по крайней мере, фрагменты молекул полифенилметилсилоксана. Для получения металлосодержащих пленок одновременно с плазмохимическим разложением полифенилметилсилоксана проводят магнетронное распыление металла. В этом случае в зависимости от положения подложек относительно плазматрона и магнетрона, возможно получение набора образцов с различным содержанием металла в едином технологическом цикле. Образцы изготовили на подложках из монокристаллического кремния и металла. В последнем случае, для проведения электрофизических измерений на поверхности пленки формировали алюминиевый электрод. Толщина пленок составляла от 1 до 3 мкм.

Исследования структуры, фазового и элементного состава образцов проводили методами электронной микроскопии высокого разрешения и дифракции на просвечивающем электронном микроскопе STEM/TEM Titan 80-300 и методом рентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе Vega II SBU с энергодисперсионным детектором Inca x-Act. Рентгеновская спектроскопия осуществлена двумя методами: методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на установках Versa Probe II ULVAC-PHI и Kratos Axis Ultra DLD и методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной

спектроскопии — на рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500.

Исследования электрофизических и диэлектрических свойств при различных температурах, проводили на установке для комплексного измерения диэлектрических свойств материалов Novoscontrol Alpha-A и на автоматизированной системе электрофизических измерений ASEС-03Е. Исследования проводили при напряжениях от 1 до 5 В, соответствующих омической области вольтамперных характеристик.

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ И ДИФРАКЦИЯ

Зависимость химического состава кремний-углеродных пленок от содержания в них алюминия в широком диапазоне концентраций последнего представлено на рис. 1. Видно, что увеличение концентрации алюминия в пленках приводит, в основном, к уменьшению содержания в них углерода, однако концентрация кремния и кислорода изменяется значительно меньше. Поскольку работа магнетрона при получении металлосодержащих пленок обуславливает необходимость присутствия в рабочей камере аргона, концентрация последнего в образцах также контролировали, однако в пленках она составила менее 1%.

Для определения фазового состава алюминийсодержащих кремний-углеродных пленок были проведены исследования методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) и электронной дифракции. Примеры ПЭМВР-изображений поперечного среза кремний-углеродных пленок с 18 ат. % алюминия при разных увеличениях представлены на рис. 2а и 2б. Для сравнения на рис. 2 с показано типичное изображение поперечного среза пленки с 15 ат. % переходного металла (титана). На вставках при-

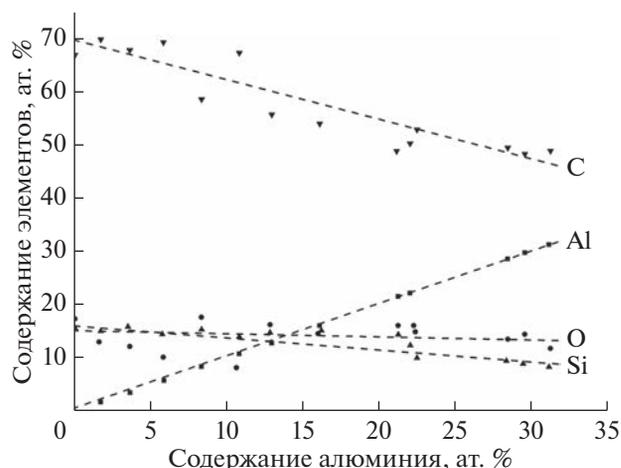


Рис. 1. Зависимость концентрации основных химических элементов в кремний-углеродных пленках от содержания алюминия.

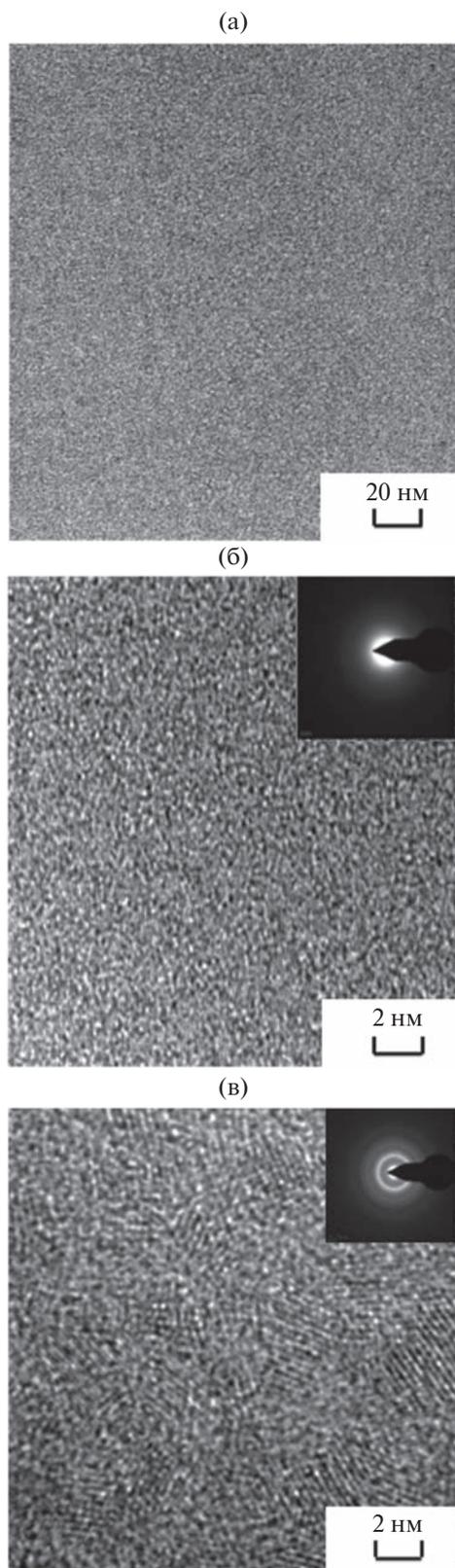


Рис. 2. ПЭМВР-изображения поперечного среза кремний-углеродных пленок с 18 ат. % алюминия с разным увеличением (а, б) и с 15 ат. % титана (в). На вставках приведены соответствующие электронограммы.

ведены дифрактограммы, полученные от этих образцов.

Из сравнения рис. 2а–2в видно, что поведение алюминия и титана в аморфных алмазоподобных кремний-углеродных пленках принципиально различается. В алюминий-содержащих пленках во всем исследованном диапазоне концентраций металла отсутствует нанокристаллическая фаза. Даже в режиме атомарного разрешения (рис. 2б) в образцах отсутствуют области с упорядоченным расположением атомов (нанокристаллы). Отсутствие кристаллической фазы при всех концентрациях алюминия также подтверждается результатами дифракционных исследований: дифрактограммы представляют собой диффузные гало, типичные для аморфной фазы.

В отличие от этого, при введении в кремний-углеродные пленки переходных металлов (титана, гафния [12], молибдена [7], тантала [13] и других) при концентрациях металла выше 2–4 ат. % в аморфных пленках наблюдается кристаллическая фаза карбида металла с размерами кристаллов в несколько нм. На изображении поперечного среза кремний-углеродной пленки с 15 ат. % титана (рис. 2в) видны области с упорядоченным расположением атомов (нанокристаллы). Электронограммы от этих областей имеют достаточно выраженные рефлексы. Минимальная концентрация металла, при которой наблюдаются нанокристаллы, определяется размерами последних и различна для разных металлов [7].

Анализ электронограмм, полученных от нанокристаллов в пленках, содержащих переходные металлы (титан, гафний, молибден, вольфрам), а также фурье-анализ изображений нанокристаллов в танталсодержащих пленках [7, 12, 13], показали, что во всех случаях нанокристаллы представляют собой карбид металла с химической формулой MeC .

РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Как показано выше, исследования кремний-углеродных пленок с металлами методом электронной микроскопии высокого разрешения совместно с дифракционными исследованиями показали отсутствие каких-либо кристаллических включений в пленках с алюминием и образование нанокристаллов карбидов металла при введении в пленку переходного металла. Для получения информации о химических связях, возникающих при введении атомов алюминия в кремний-углеродные пленки, были проведены исследования образцов методом РФЭС. Для сравнения в тех же режимах были проведены аналогичные исследования пленок с титаном при близких концентрациях металла.

Фотоэлектронные спектры кремний-углеродной пленки с 2.18 ат. % титана представлены на рис. 3. Обзорные спектры РФЭС (рис. 3а) получе-

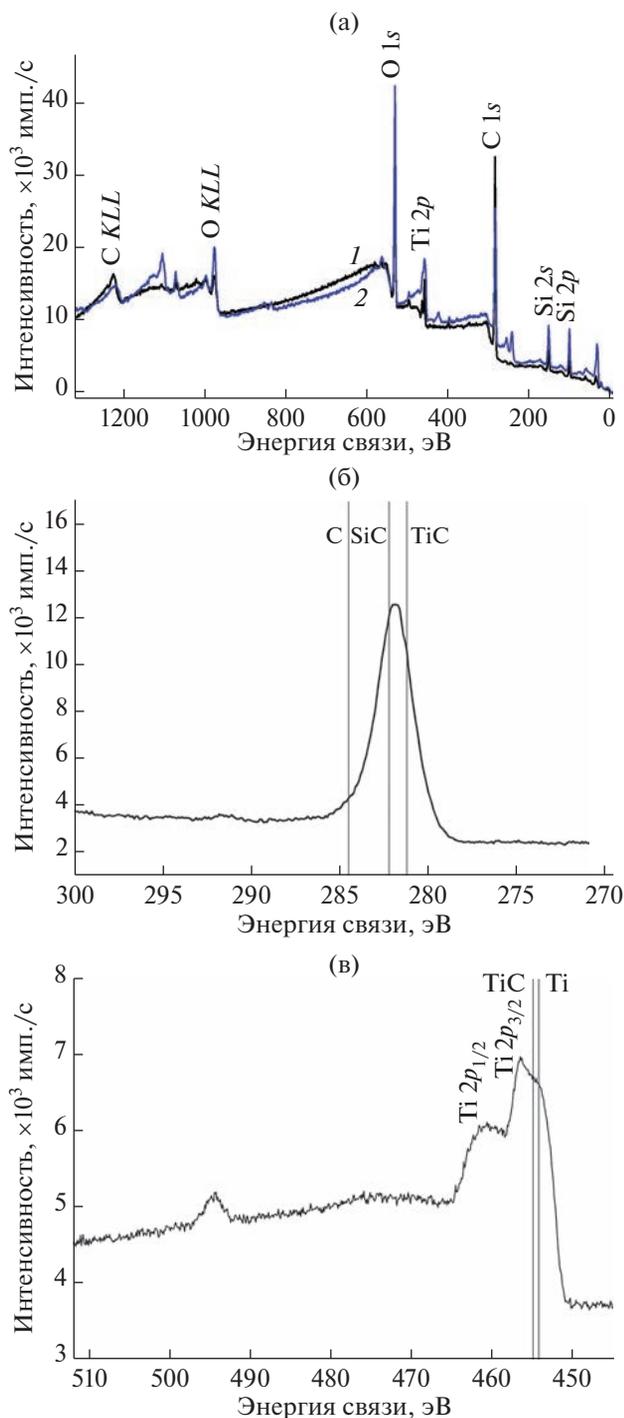


Рис. 3. Обзорный спектр РФЭС (а) и спектры в области энергий связи атомов углерода C 1s (б) и атомов титана Ti 2p (в) образца, содержащего 2.18 ат. % Ti, до (1) и после очистки ионами аргона (2).

ны непосредственно после помещения образца в установку и после удаления приповерхностного слоя путем травления образцов ионами аргона (энергия ионов составляла 2 кэВ, размер области очистки 2×2 мм) до стабилизации химического

состава образцов. Как видно из сравнения спектров, травление поверхности привело к появлению ряда дополнительных пиков и к изменению интенсивностей некоторых существующих пиков (например, углерода), что обусловлено очисткой. Далее в настоящей работе приведены РФЭС-спектры образцов после травления поверхности.

Спектр с высоким разрешением в области энергий связи атомов углерода C 1s показан на рис. 3б. На рис. 3 также показаны положения пиков для энергии связей в чистом углероде и в соединениях TiC и SiC [14]. Как видно из рисунка, пик C 1s в исследуемом образце сдвинут по отношению к пику чистого углерода в область меньших энергий, где расположены пики карбида титана и карбида кремния. Пик в области энергий связей атомов титана Ti 2p (рис. 3в) также сдвинут по отношению к пику чистого титана в сторону положения пика TiC. Приведенные данные согласуются с результатами исследований методами электронной микроскопии и свидетельствуют о том, что при введении в кремний-углеродную пленку атомов переходного металла – титана – последние образуют химические связи с атомами углерода.

Аналогичные результаты были получены при введении в алмазоподобные кремний-углеродные пленки и других переходных металлов – тантала, молибдена, гафния. В [15] было показано, что частичным исключением из этого правила является вольфрам, при введении которого образуется как нанокристаллы карбида вольфрама, так и аморфная фаза оксида вольфрама.

Как было указано выше, в отличие от переходных металлов, введение в кремний-углеродные пленки до 25 ат. % алюминия не приводит к образованию кристаллической фазы. Результаты РФЭС пленок с алюминием (3.66 ат. % Al) представлены на рис. 4. Пик Al 2p (рис. 4б) имеет относительно большую ширину (69–75 эВ) и неправильную форму, что свидетельствует о том, что он состоит из нескольких сигналов. В диапазоне энергий, при которых расположен данный пик, расположены энергии связей чистого алюминия, оксида алюминия, карбида алюминия. Однако форма пика не удовлетворяет критерию Релея. В связи с этим достоверно разделить этот пик составляющие, а соответственно, и определить химические связи атомов алюминия не представляется возможным.

Пик C 1s сдвинут относительно энергии связи в чистом углероде в область меньших энергий, а положение его максимума близко к энергиям связей углерода в карбиде кремния (282.5 эВ) и карбиде алюминия (282.4 эВ) (рис. 4в). Поэтому, исходя из положения пика C 1s, невозможно достоверно определить, какому из двух упомянутых видов связей он соответствует.

Положение пика O 1s (рис. 4г) находится в области энергии связи в оксидах алюминия, что позволяет сделать вывод о наличии оксида алю-

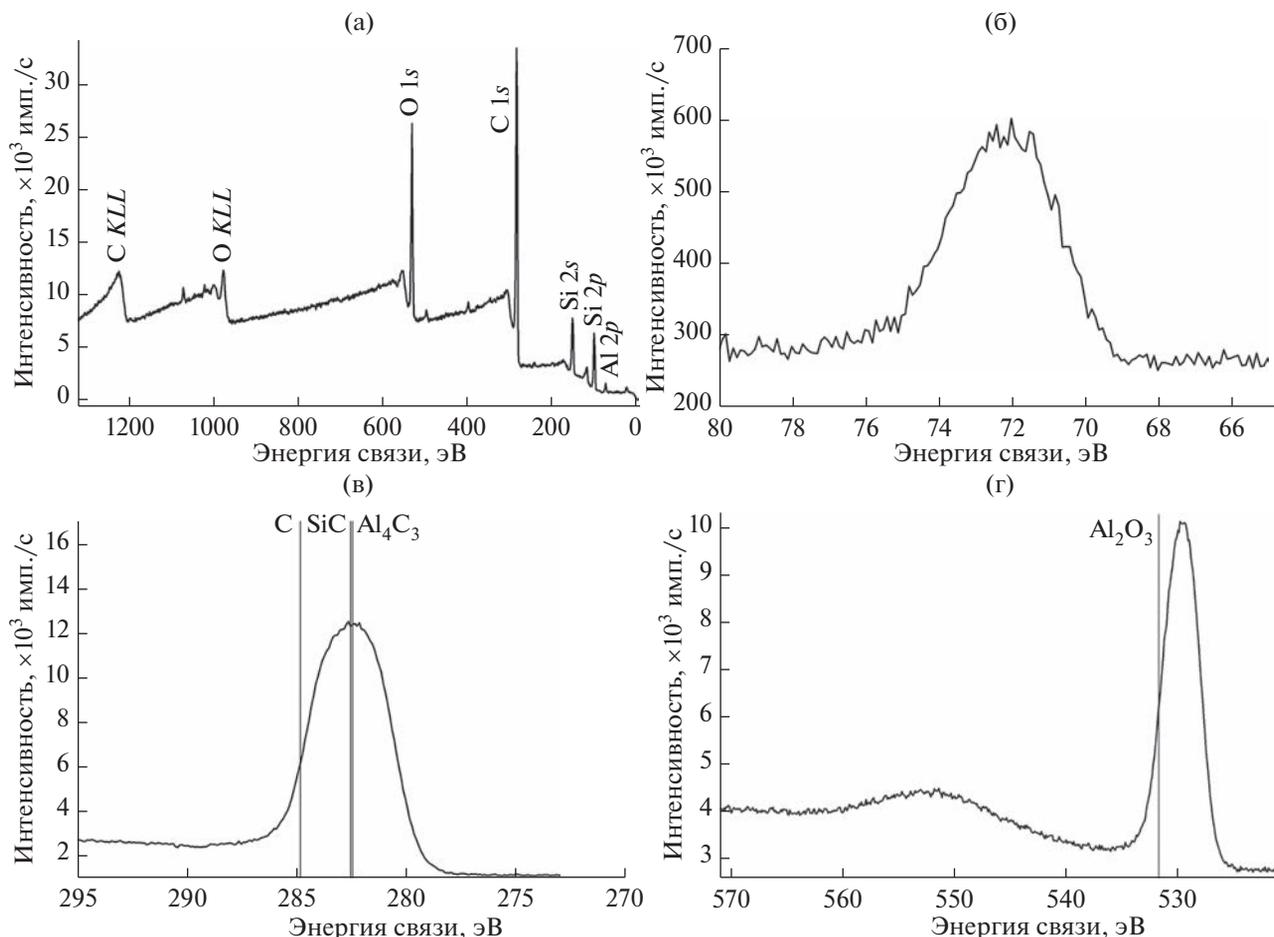


Рис. 4. Обзорный спектр РФЭС (а) и спектры в областях энергий связей атомов алюминия Al 2p (б), атомов углерода C 1s (в) и атомов кислорода O 1s (г) образца, содержащего 3.66 ат. % алюминия.

миния в исследованном объекте. Некоторый сдвиг пика относительно энергии связей в Al_2O_3 может быть обусловлен наличием в образце оксидов нестехиометрического состава AlO_x с $x < 1.5$.

Таким образом, результаты исследований методом РФЭС свидетельствуют, что при введении в пленку атомов переходных металлов последние взаимодействуют с атомами углерода из исходной кремний-углеродной сетки с образованием соответствующих карбидов. В отличие от этого в пленках, содержащих алюминий, образуется фаза оксида алюминия. Вместе с тем результаты РФЭС не дают возможности достоверно определить наличие или отсутствие в этих пленках соединений алюминия с углеродом. Для ответа на этот вопрос были проведены исследования образцов методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Исследовали пленки с достаточно большим содержанием алюминия (18 и 25 ат. % Al). Были получены рентгеновские эмиссионные $L_{2,3}$ -спектры в области энергий химических связей атомов кремния и атомов алюминия (рис. 5).

Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры приведены на рис. 5а. Для оценки фазового состава образцов был проведен расчет спектров моделей с различным соотношением концентраций химических связей кремния с углеродом и кислородом. В качестве эталонных использовали спектры карбида кремния и диоксида кремния. Лучшее совпадение с экспериментальными спектрами показали модели, в которых 65–70% атомов кремния образуют химические связи с углеродом, а 30–35% – с кислородом. Спектры этих моделей изображены на рис. 5 а пунктирной линией. Погрешность приведенных данных, рассчитанная по близости экспериментальных и рассчитанных из модели спектров, не превышает 5%.

Рентгеновские эмиссионные спектры Al $L_{2,3}$ для эталонных образцов чистого алюминия и Al_2O_3 , а также для исследуемых кремний-углеродных пленок с алюминием представлены на рис. 5б. Из их сравнения следует, что главный максимум в спектрах, исследуемых образцов находится между главными максимумами спектров алюминия и

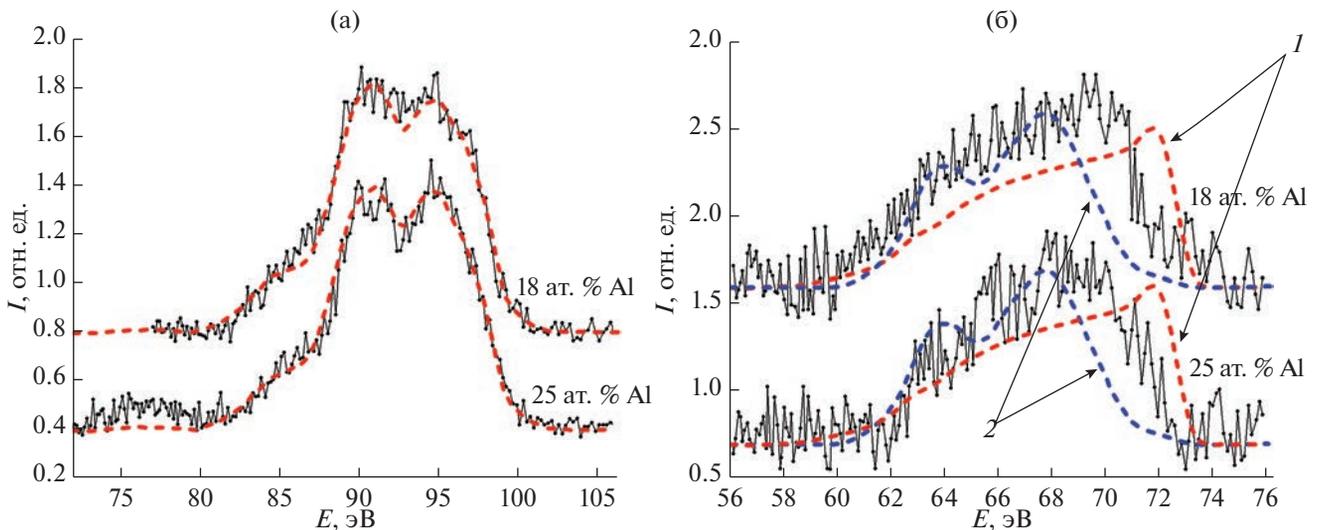


Рис. 5. Рентгеновские эмиссионные $L_{2,3}$ -спектры алюминий-содержащих пленок в области энергий химических связей атомов кремния (а) и атомов алюминия (б). Пунктирными линиями показаны спектры модельных образцов, в которых 65–70% атомов кремния образуют химические связи с углеродом, а 30–35% — с кислородом (а) и спектры эталонных образцов чистого Al (1) и Al_2O_3 (2) (б).

Al_2O_3 . Это может быть связано с наличием в исследуемых пленках оксидов AlO_x с $x \leq 1.5$.

Таким образом, результаты рентгеновской спектроскопии кремний-углеродных пленок с алюминием позволяют сделать вывод об образовании химических связей атомов кислорода с алюминием и атомов кремния с углеродом и кислородом. Однако ни один из использованных методов рентгеновской спектроскопии не дал однозначных подтверждений наличия или отсутствия в пленках карбида алюминия. С другой стороны, слабое сродство углерода к алюминию [16], а также отмеченное в [17] отсутствие пиков карбида алюминия в РФЭС-спектрах аморфных пленок углерода с алюминием позволяют с большой степенью вероятности предположить, что при введении в кремний-углеродные пленки алюминия, существенного количества химических связей Al–C не образуется.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кроме прямых экспериментов, информацию о формах вхождения металла в кремний-углеродную пленку могут дать косвенные методы, в частности исследование влияния металла на электрофизические свойства материала. В связи с этим сравним влияние алюминия и переходных металлов на электропроводность и диэлектрические свойства аморфных алмазоподобных кремний-углеродных пленок.

Концентрационная зависимость электропроводности алюминий-содержащих пленок представлена на рис. 6. На этом же рисунке приведены аналогичные зависимости для титан- и гафний-

содержащих пленок из работы [12]. Видно, что характер зависимостей для пленок с алюминием и пленок с переходными металлами коренным образом отличаются друг от друга. Концентрационные зависимости пленок с переходными металлами имеют явно выраженный перколяционный характер. В отличие от этого электропроводность пленок с алюминием монотонно возрастает с увеличением концентрации металла. Кроме вида зависимостей, отличаются и абсолютные значения изменений электропроводности. Так, при изменении концентрации переходного металла от 1 до 11 ат. % электропроводность возрастает на 6–7 порядков. Однако такое же изменение концентрации алюминия вызывает рост электропроводности всего лишь в пределах двух порядков величины.

Рост электропроводности с увеличением концентрации переходного металла в кремний-углеродных пленках в области до порога перколяции объясняется возрастанием объема высокопроводящей фазы карбида металла и увеличением плотности локализованных состояний вследствие заимствования атомов углерода из кремний-углеродной структурной сетки при формировании карбидов металла [18].

Согласно структурным исследованиям, результаты которых изложены выше, при введении алюминия в кремний-углеродные пленки образуется аморфная фаза оксида алюминия. Поскольку оксиды алюминия являются диэлектриком, то образование этой фазы не может вызвать рост электропроводности образца. С другой стороны, образование оксидов алюминия сопровождается изъятием атомов кислорода из кремний-углеродной пленки. Как было отмечено выше, кремний-

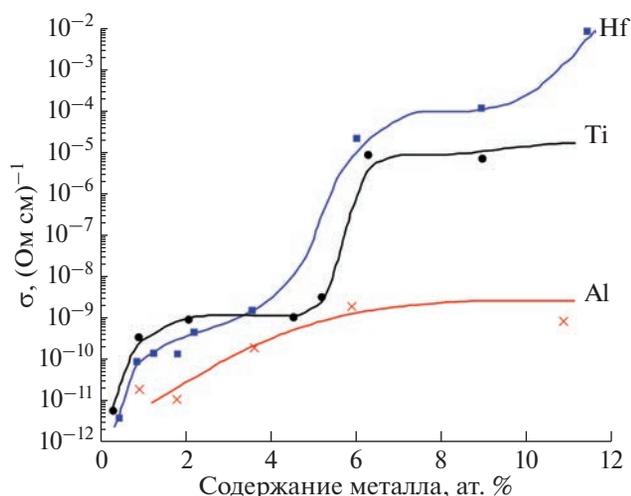


Рис. 6. Зависимость электропроводности кремний-углеродных пленок σ от концентрации в них титана, гафния и алюминия.

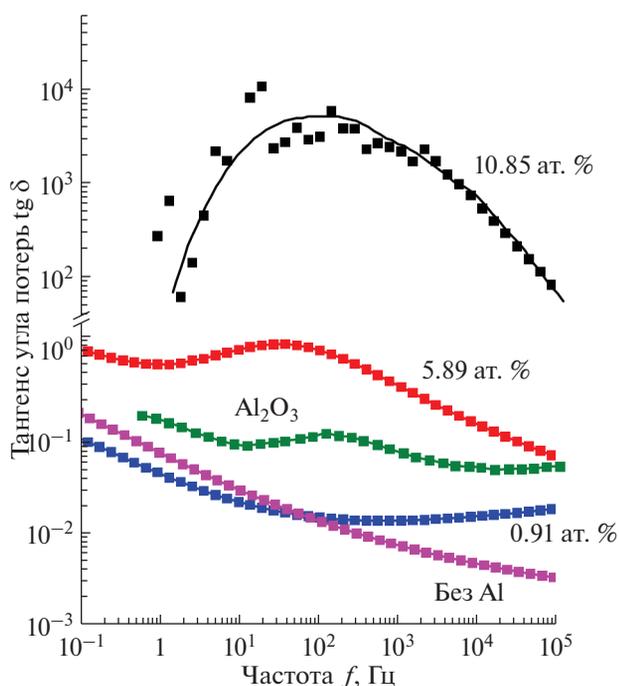


Рис. 7. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь кремний-углеродных пленок при разной концентрации алюминия и пленки Al_2O_3 .

углеродные пленки содержат молекулы или фрагменты молекул полифенилметилсилоксана. Атомы кислорода в этих молекулах являются мостиковыми атомами, соединяющими повторяющиеся элементы молекулы. Поэтому изъятие атомов кислорода при образовании оксидов алюминия должно приводить к дефрагментации молекул кремний-углеродной пленки и, следовательно, к

росту оборванных связей и концентрации локализованных состояний. В свою очередь, учитывая прыжковый характер проводимости в исследуемых объектах [19], увеличение концентрации локализованных состояний в хвостах зон приводит к росту электропроводности.

Исследования диэлектрических свойств металлосодержащих пленок показали, что с увеличением концентрации алюминия более 1–2 ат. % действительная часть диэлектрической проницаемости возрастает, так же как это наблюдали в случае переходных металлов в том же диапазоне концентраций [12]. Следует отметить, что обоих случаях скорость возрастания увеличивается с понижением частоты измерений. Такой вид зависимости характерен для материалов с релаксационной поляризацией. На рис. 7 представлены частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь кремний-углеродных пленок с содержанием алюминия 0.91, 5.89 и 10.85 ат. % при комнатной температуре. На том же рисунке приведены зависимости для пленки без металла [12] и для пленки Al_2O_3 (при 50°C) [20]. Как видно из рис. 7, добавление в пленку 0.91 ат. % алюминия несколько увеличивает тангенс угла диэлектрических потерь в области частот 10^3 – 10^6 Гц. Введение в пленку 5.89 ат. % алюминия приводит к росту тангенса угла диэлектрических потерь во всем диапазоне частот и к появлению широкого максимума в области 20–200 Гц. Увеличение концентрации алюминия до 10.85 ат. % вызывает существенный рост абсолютных значений тангенса угла диэлектрических потерь, а максимум при частотах 30–50 Гц становится более выраженным.

Сравнивая описанные кривые, полученные при комнатной температуре, с кривой для Al_2O_3 , полученной в [20] при 50°C , можно отметить близкое положение рассматриваемых максимумов. А учитывая, что по данным [20] с увеличением температуры положение максимума сдвигается в сторону больших частот, можно утверждать, что наблюдаемый при 20°C максимум для кремний-углеродных пленок с алюминием и максимум на кривой для пленки Al_2O_3 обусловлены одним и тем же видом релаксаторов. Значительно большие значения тангенса угла диэлектрических потерь пленок при высоком содержании алюминия, по сравнению с Al_2O_3 , объясняется как увеличением токов сквозной проводимости за счет роста электропроводности материала, так и повышением концентрации релаксаторов вследствие дефрагментации молекул при изъятии из них атомов кислорода.

Таким образом, исследования диэлектрических свойств алюминий-содержащих кремний-углеродных пленок также подтверждают образование в них оксидной фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что влияние алюминия и переходных металлов на структуру и электрофизические свойства аморфных алмазоподобных кремний-углеродных пленок принципиально различаются. Так, введение алюминия в эти объекты не приводит к образованию в них нанокристаллической фазы во всем диапазоне исследованных концентраций. В случае же введения переходных металлов при концентрациях выше 2–4 ат. % в пленках возникают кристаллы размером в несколько нм. Причина указанных различий заключается в том, что атомы переходных металлов взаимодействуют, в основном, с атомами углерода, забирая их из исходной структурной сетки пленки, с образованием нанокристаллов карбида металла. В противоположность этому, при введении алюминия происходит в основном взаимодействие атомов металла с кислородом, присутствующим в структурной сетке, с образованием аморфной фазы оксида алюминия AlO_x с $x \leq 1.5$.

Различия в структуре и фазовом составе пленок, в свою очередь, определяют и электрофизические свойства материалов. Зависимости электропроводности пленок от концентрации рассматриваемых металлов различаются как качественно, так и количественно. В случае переходных металлов эти зависимости имеют явно выраженный перколяционный характер с изменениями абсолютных значений электропроводности (в случае титана и гафния) на 6–7 порядков при увеличении концентрации металла до 10–11 ат. %. В случае же введения алюминия концентрационные зависимости электропроводности имеют плавный, монотонный характер с изменением абсолютных значений в пределе двух порядков величины в том же интервале концентраций. Эти изменения обусловлены ростом плотности локализованных состояний в кремний-углеродной структурной сетке за счет изъятия атомов кислорода в результате образования оксидной фазы AlO_x . Образование оксида алюминия в алюминий-содержащих пленках так же подтверждается результатами исследования диэлектрических свойств материала. На частотных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь образцов с содержанием алюминия более 5 ат. % наблюдается максимум при частотах, близких к частоте, на которой расположен максимум на аналогичной зависимости для оксида алюминия.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00864, <https://rscf.ru/project/22-29-00864/>

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Meškiniš Š., Tamulevičienė A.* // Mater. Sci. 2011. V. 17. № 4. P. 358.
<https://doi.org/10.5755/j01.ms.17.4.770>
2. *Vencatraman C., Goel A., Lei R., Kester D., Outten C.* // Thin Solid Films. 1997. V. 308–309. P. 173.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00384-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00384-2)
3. *Mangolini F., Krick B.A., Jacobs T.D.B., Khanal S.R., Streller F., McClimon J.B., Hilbert J., Prasad S.V., Scharf T.W., Ohlhausen J.A., Lukes J.R., Sawyer W.G., Carpick R.W.* // Carbon. 2018. V. 130. P. 127.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.12.096>
4. *Zavedeev E.V., Zilova O.S., Shupegin M.L., Barinov A.D., Arutyunyan N.R., Roch T., Pimenov S.M.* // Appl. Phys. A. 2016. V. 122. P. 961.
<https://doi.org/10.1007/s00339-016-0508-7>
5. *Bociaga D., Sobczyk-Guzenda A., Szymanski W., Jędrzejczak A., Jastrzebska A., Olejnik A., Swiatek L., Jastrzebski K.* // Vacuum. 2017. V. 143. P. 395.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.06.027>
6. *Величко М.А., Гладких Ю.П.* // Науч. ведомости Белгородского НИУ: Сер. Математика. Физика. 2016. № 6 (227). Вып. 42. С. 115.
7. *Barinov A.D., Popov A.I., Presnyakov M.Yu.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 7. P. 690.
<https://doi.org/10.1134/S0020168517070019>
8. *Popov A.I., Barinov A.D., Presniakov M.Y.* // J. Nano-electronics Optoelectronics. 2015. V. 9. № 6. P. 787.
<https://doi.org/10.1166/jno.2014.1678>
9. *Frolov V.D., Pimenov S.M., Zavedeev E.V., Konov V.I., Lubnín E.N., Kirpienko G.G.* // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2007. V. 1. № 3. P. 3203.
<https://doi.org/10.1134/S1027451007030135>
10. *Шупегин М.Л.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 2. С. 28.
11. *Белогорохов А.И., Додонов А.М., Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н., Смирнов А.П., Шупегин М.Л.* // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2007. № 1. С. 69.
12. *Попов А.И., Баринин А.Д., Емец В.М., Кастро Арта Р.А., Колобов А.В., Кононов А.А., Овчаров А.В., Чуканова Т.С.* // ФТТ. 2021. Т. 63. № 11. С. 1844.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2021.11.51586.132>
13. *Пресняков М.Ю., Попов А.И., Усольцева Д.С., Шупегин М.Л., Васильев А.Л.* // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 7–8. С. 59.
<https://doi.org/10.1134/S1995078014050139>
14. *Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S.W., Powell C.J.* // NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. Version 4.1. 2012.
<https://doi.org/10.18434/T4T88K>
15. *Попов А.И., Афанасьев В.П., Баринин А.Д., Бодиско Ю.Н., Грязев А.С., Мирошникова И.Н., Пресняков М.Ю., Шупегин М.Л.* // Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед. 2019. № 9. С. 49.
<https://doi.org/10.1134/S0207352819090129>
16. *Jansson U., Lewin E.* // Thin Solid Films. 2013. V. 536. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/J.TSF.2013.02.019>

17. Bouabibsa I., Lamri S., Sanchette F. // *Coatings*. 2018. V. 8. Iss. 10. P. 370. <https://doi.org/10.3390/coatings8100370>
18. Попов А.И., Баринов А.Д., Емец В.М., Чуканова Т.С., Шупегин М.Л. // *ФТТ*. 2020. Т. 62. Вып. 10. С. 1612. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2020.10.49905.116>
19. Popov A. *Disordered Semiconductors: Physics and Applications* (2nd Edition). Pan Stanford Publishing, 2018. 330 p. <https://doi.org/10.1201/b22346>
20. Борисова Т.М., Каспро Р.А. // *Труды МФТИ*. 2013. Т. 5. № 1. С. 21.

Influence of Aluminium on the Structure and Electrical Properties of Amorphous Diamond-Like Silicon-Carbon Films

A. I. Popov^{1,2,*}, A. D. Barinov^{1,2,**}, V. M. Yemets¹, D. A. Zezin^{1,2}, T. S. Chukanova¹, V. P. Afanas'ev¹,
M. A. Semenov-Shefov¹, V. A. Terekhov³, E. P. Domashevskaya³,
M. Yu. Presnyakov⁴, and M. A. Shapetina⁵

¹*National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, 111250 Russia*

²*Institute of Nanotechnology of Microelectronics RAS, Moscow, 119991 Russia*

³*Voronezh State University, Voronezh, 394006 Russia*

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

⁵*Moscow State Pedagogical University, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: popovai2009@gmail.com

**e-mail: barinovad@mpei.ru

This article studies the influence of aluminium, a weak-carbide-forming metal, on phase composition, structure, and electro physical properties of amorphous diamond-like silicon-carbon films. The results of this study are compared with the influence on the same characteristics of strong-carbide-forming transition metals – titanium and hafnium. It is shown that the effects of aluminium and transition metals on the structure and properties of silicon-carbon films are fundamentally different. The addition of aluminium in a wide range of concentrations, in contrast to transition metals, does not lead to formation of a nano-crystalline phase in the films. The dependence of electrical conductivity on the aluminium concentration is smooth and monotonic, but in the case of transition metals, it has a pronounced percolation form. In addition, the absolute values of changes in electrical conductivity differ by orders of magnitude. The performed studies allowed us to conclude that the reasons for these differences are due to the interaction of metals with different chemical elements of the film. Transition metal atoms interact mainly with carbon atoms to form nanocrystals of highly conductive carbides. In contrast, aluminium atoms mainly interact with oxygen atoms and form an amorphous phase of aluminium oxide.

Keywords: silicon-carbon films, aluminium, transition metals, structure, phase composition, electrical conductivity, dielectric losses.

УДК 621.793.02:621.362.1

ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОМИЧЕСКИХ ПЛЕНОЧНЫХ КОНТАКТОВ, СФОРМИРОВАННЫХ НА НЕЙ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

© 2023 г. М. Ю. Штерн^а, А. А. Шерченков^а, Ю. И. Штерн^а, М. С. Рогачев^{а, *}, Е. П. Корчагин^а

^аНациональный исследовательский университет “МИЭТ”, Москва, 124498 Россия

*e-mail: m.s.rogachev88@gmail.com

Поступила в редакцию 15.01.2023 г.

После доработки 21.03.2023 г.

Принята к публикации 21.03.2023 г.

Предложены способы и установлены критерии подготовки поверхности наноструктурированных термоэлектрических материалов для нанесения тонко- и толсто пленочных омических контактов. Установлены параметры механического и химического способов обработки поверхности термоэлектрических материалов перед нанесением контактов. Исследованы шероховатость и морфология поверхности образцов термоэлектрических материалов и полученных пленок. Установлены критерии и оптимальные значения шероховатости поверхности термоэлектрических материалов. Определены режимы получения тонко- и толсто пленочных контактов. Тонко пленочные контакты (толщиной до 300 нм) получали магнетронным напылением Ni. Толсто пленочные контакты формировали химическим и электрохимическим осаждением Ni. Полученные пленки содержали различное количество никеля в составе. Удельное электрическое сопротивление пленок Ni, полученных химическим осаждением, значительно выше, чем для пленок Ni, полученных электрохимическим осаждением. Удельное контактное сопротивление системы металл–термоэлектрический материал в случае нанесения пленок Ni магнетронным напылением оказалось наименьшим среди рассмотренных образцов. А в случае нанесения контактов химическим осаждением сравнимо с таковым для пленок Ni, сформированных электрохимическим осаждением. Адгезионная прочность пленок Ni, полученных различными способами, имеет высокие значения, превосходящие отраслевой стандарт для пленочных покрытий в микроэлектронике. По электрофизическим свойствам и адгезионной прочности все полученные омические контакты удовлетворяют требованиям, предъявляемым к конструкции эффективных термоэлементов.

Ключевые слова: термоэлектрические материалы, омические контакты, подготовка поверхности, способы получения пленок, удельное и контактное электрические сопротивления, адгезионная прочность.

DOI: 10.31857/S1028096023110183, **EDN:** WGPHRM

ВВЕДЕНИЕ

Производство и преобразование энергии относятся к важнейшим направлениям развития целого ряда областей науки и техники. Однако глобальный растущий спрос на энергию сдерживается ограниченными ресурсами ископаемого топлива. Кроме того, беспокойство по поводу влияния ископаемого топлива на окружающую среду из-за воздействия парниковых газов, таких как диоксид углерода, значительно и постоянно растет. Эти проблемы стимулируют повышенный интерес к альтернативным и возобновляемым источникам энергии [1]. Одним из решений этих проблем является использование термоэлектрического преобразования энергии [2–7].

Термоэлектрические устройства, используют для прямого преобразования тепловой энергии в

электрическую и наоборот. Термоэлектрическим генераторам, работающим на эффекте Зеебека и преобразующим тепловую энергию в электрическую, находят применение там, где нужны надежные источники электроэнергии с большой удельной мощностью, длительным сроком эксплуатации и не требующие обслуживания. Для работы термоэлектрических генераторов могут использоваться самые разнообразные источники тепла, в частности бесполезно теряемое (бросовое) тепло, доля которого превышает 60% от вырабатываемой в мире энергии. Термоэлектрические устройства, работающие на эффекте Пельтье и активно используемые для получения и регулирования низких температур, перспективны в качестве тепловых насосов для отопления и кондиционирования помещений [8, 9].

Эффективность термоэлементов (ТЭ), работающих на эффектах Пельтье и Зеебека, являющихся основой любого термоэлектрического устройства, существенным образом определяется качеством омических контактов [10–13]. ТЭ состоит из двух ветвей, изготавливаемых из термоэлектрических материалов (ТЭМ) с *n*- и *p*-типами проводимости. Контакты в ТЭ выполняют следующие функции: являются омическими контактами на ТЭМ; а также диффузионными барьерами, предотвращающими взаимную диффузию соединяемых материалов, и обеспечивают необходимую адгезию контактов к ТЭМ. Последняя функция имеет важное значение, так как является лимитирующим фактором механической прочности ТЭ. Поэтому адгезионная прочность контактов в ТЭ должна быть не ниже 8 МПа [14–17].

В простых ТЭ, ветви которых состоят из одной секции, изготовленной из определенного ТЭМ, контакты используют для коммутации этих ветвей. В многосекционных ТЭ контакты необходимы для коммутации не только ветвей, но и секций, из которых формируют ветви. Секции изготавливают из различных ТЭМ, имеющих максимальную эффективность при рабочих температурах. Поэтому роль контактов в многосекционных ТЭ значительно усиливается [15, 18, 19].

Перспективным способом формирования омических контактов в ТЭ является вакуумное напыление металлических пленок толщиной порядка 1 мкм. Этот способ обеспечивает низкое значение контактного сопротивления и может быть использован в совокупности с другими методами, например, химическим и электрохимическим осаждением контактных слоев [15, 16, 18, 20, 21]. Однако для реализации соединения ветвей и секций в ТЭ, работающих при повышенных температурах, например, пайкой или с помощью эвтектических сплавов, требуется увеличение толщины пленочных контактов. Это необходимо для предотвращения разрушения материала контакта в процессе коммутации при повышенных температурах. Экспериментально установлено [19], что толщина контактного слоя должна быть не менее 5 мкм. Необходимо отметить, что при такой толщине контакта существенно усиливаются его барьерные функции. Получить такую толщину вакуумным напылением без существенных внутренних напряжений в пленке, которые снижают адгезионную прочность, сложно. Перспективными способами получения толстопленочных (до 20 мкм) контактов, являются химическое и электрохимическое осаждение металлических пленок [13, 17, 22–25].

Важно отметить, что в процессе создания контактов, состояние поверхности ТЭМ, на которой формируются контактные слои, является решающим фактором и определяет их контактное со-

противление и адгезионную прочность [13–16, 20, 26–28]. Величины сопротивления омических контактов в ТЭ, приведенные к единице площади, не должны превышать 10^{-8} Ом м² [15, 17, 19, 20, 29–33]. Омический контакт – это контакт металл–полупроводник, в котором не проявляется потенциальный барьер на границе раздела. Результаты расчета зависимости контактного сопротивления от концентрации носителей, предложенные в работе [34], показывают, что при концентрации носителей заряда $N \geq 10^{19}$ см⁻³ сопротивление контакта определяется, в основном, туннельными процессами и быстро уменьшается по мере повышения степени легирования примесями. ТЭМ, на поверхности которых формируют контакты при изготовлении ТЭ, имеют высокую степень легирования, концентрация носителей превышает 10^{19} см⁻³. Это, в некоторой степени, облегчает задачу изготовления омических контактов к ТЭ, но предъявляет повышенные требования к подготовке поверхности.

Подготовка поверхности ТЭМ в зависимости от способов формирования контактов может включать несколько стадий: механическую обработку; химическое травление; электрохимическую полировку и финишную очистку перед непосредственным нанесением пленки. На начальной стадии проводят механическую обработку поверхности с целью удаления нарушенного при резке ТЭМ слоя, а также получения необходимой шероховатости. Важно отметить, что с одной стороны, шероховатость поверхности ТЭМ увеличивает площадь соприкосновения контактного слоя и ТЭМ. Это должно повышать адгезионную прочность. Однако высокая шероховатость приводит к деформации наносимого контактного слоя и, как следствие, снижению адгезии и увеличению контактного сопротивления. Шероховатость поверхности ТЭМ не должна превышать толщину контактного слоя [15, 16]. Оптимально, если шероховатость не превышает 2/3 толщины контактного слоя. В многослойных контактных системах шероховатость не должна превышать толщину первого слоя, формируемого непосредственно на поверхности ТЭМ [15–17, 19]. Указанные условия механической обработки необходимо соблюдать при любых способах нанесения пленочных контактов.

Механическую обработку поверхности ТЭМ выполняют при всех способах нанесения пленочных контактов. Однако подготовку поверхности после механической обработки проводят индивидуально для каждого из способов формирования контактов. При вакуумном нанесении контактов после механической обработки для снижения шероховатости проводят полирующее электрохимическое травление, в процессе которого происходит равномерное удаление нарушенного по-

верхностного слоя ТЭМ и дополнительное снижение шероховатости. Затем, перед вакуумным нанесением тонких пленок, непосредственно в вакуумной камере проводят финишную очистку поверхности ТЭМ. При химическом и электрохимическом способах формирования контактов, после механической обработки проводят химическое травление поверхности ТЭМ, которое способствует очистке поверхности от оксидов и адсорбирующих загрязнений.

Цель настоящей работы установить влияние подготовки поверхности ТЭМ и условий формирования тонкопленочных и толстопленочных контактов на их электрофизические свойства и адгезионную прочность, а также исследовать морфологию и состав формируемых пленок.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для измерения шероховатости поверхности образцов и толщины формируемых пленок Ni использовали профилометр Tencor P-7 (KLA Instruments). Для исследования морфологии поверхности пленок использовали оптический микроскоп Eclipse L200N (Nikon). Исследование элементного состава пленок проводили на растровом электронном микроскопе JSM 6480LV (JEOL), снабженном приставкой для энергодисперсионной спектроскопии INCA ENERGY Dry Cool. С помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) получали энергодисперсионные рентгеновские спектры состава пленок, а также проводили картирование элементов по РЭМ-изображению пленок. Исследования адгезионной прочности наносимых пленок проводили методом прямого отрыва на установке Force Gauge PCE-FM50 (PCE Instruments). Для оптимизации процесса измерения с помощью фотолитографии на металлических пленках, нанесенных на образцы, формировались контактные площадки размером 1 мм². Погрешность измерений не превышала 5%. Для определения удельного контактного сопротивления использована методика и измерительный стенд, описанные в [35]. Поверхностное сопротивление пленки ($R_{\text{пов}}$) измеряли четырехзондовым методом на установке RM3000 (Jandel). На основании полученных данных проводили расчет удельного сопротивления (ρ) осажденного Ni по формуле: $\rho = R_{\text{пов}}/h$, где h – толщина пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Подготовка поверхности ТЭМ и получение тонкопленочных контактов

На первой стадии подготовки поверхности был использован безабразивный способ механической обработки ТЭМ на стеклянных притироч-

ных пластинах, представленный нами в [14]. После механической обработки образцы ТЭМ отмывали в растворителе Нефрас С2-80/120 и затем в деионизированной воде для удаления остатков отработанного ТЭМ и минерального масла. С помощью профилометра проводили исследования шероховатости (H) и расчет параметра R_a , который определяет среднее арифметическое абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины измерений (200 мкм).

ТЭМ, чаще всего используемые для изготовления ТЭ делают на основе Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , PbTe , GeTe , SiGe , они обладают низкой твердостью (кроме ТЭМ на основе SiGe), что в значительной степени затрудняет механическую обработку [14]. Поэтому, в качестве примера, в настоящей работе представлены результаты обработки поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$ (0.11 мас. % $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$), обладающего минимальной из указанных выше ТЭМ твердостью. Разработка способов подготовки поверхности и нанесения пленочных контактов проводили на наноструктурированных ТЭМ, обладающих максимальной термоэлектрической эффективностью [19, 36–38]. Наноструктурированные ТЭМ получали искровым плазменным спеканием нанодисперсного порошка (с преобладанием частиц от 10 до 100 нм).

В качестве примера, на рис. 1а представлены результаты сканирования шероховатости поверхности образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$ (0.11 мас. % $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$) после механической обработки в пределах базовой длины измерений. Образцы были подготовлены для вакуумного нанесения Ni толщиной 300 нм, поэтому поверхность ТЭМ обрабатывали до шероховатости, не превышающей 120 нм. Подобные результаты обработки поверхности были получены также для всех указанных выше ТЭМ. Параметр R_a поверхности ТЭМ не превышал 70 нм для SiGe и 120 нм для ТЭМ на основе Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , PbTe , GeTe , что необходимо, для вакуумного нанесения пленок толщиной более 200 нм.

Для пленок малой толщины, получаемых вакуумным напылением, после механической обработки необходимо проводить полирующее электрохимическое травление, в процессе которого происходит равномерное удаление поверхностного слоя ТЭМ и уменьшение шероховатости. Полирующее травление также способствует очистке поверхности от оксидов и адсорбирующих загрязнений. Например, при полировке низкотемпературных (рабочие температуры до 400 К) и среднетемпературных (рабочие температуры до 600 К) ТЭМ на основе Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 , в качестве растворителя в растворе используют водные растворы щелочей. Введение в состав раствора комплексообразователя (винной кислоты) повышает растворимость продуктов реакции. Хорошие результаты получены при использовании для элект-

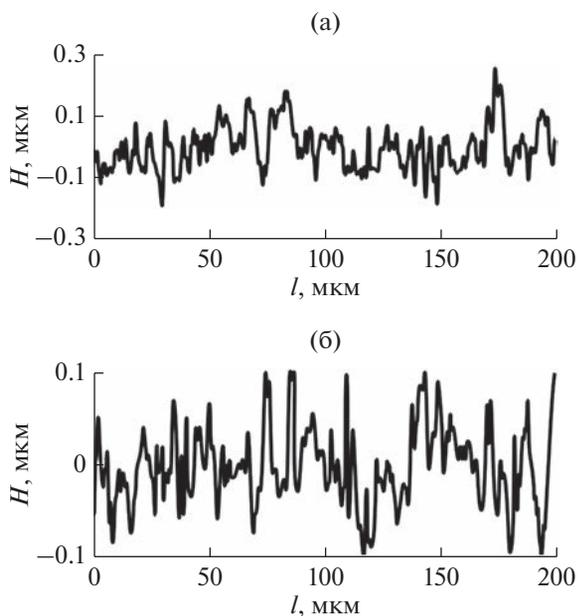


Рис. 1. Шероховатость поверхности образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ (0.11 мас. % $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$) после механической обработки (а) и после полирующего травления (б).

трохимического полирующего травления раствора, содержащего следующие ингредиенты. Для образцов ТЭМ p -типа на основе SbTe : KOH – 85–95 г/л; $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ – 60–70 г/л; остальное – деионизованная вода. Для образцов ТЭМ n -типа на основе BiTe : NaOH – 70–80 г/л; $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ – 60–70 г/л; остальное – деионизованная вода. Плотность тока при обработке материала p -типа – 20 А/дм², время процесса – 6 мин. Для образцов n -типа плотность тока 22 А/дм², время процесса – 8 мин. При электрохимическом травлении не удается полностью удалить продукты реакции с поверхности образцов ТЭМ. С целью интенсификации процесса очистки поверхности, после электрохимического травления, применяется ультразвуковая (50 кГц) обработка образцов в суспензии из абразивного порошка и водного раствора винной кислоты (100 г/л). В результате электрохимического травления достигается шероховатость (параметр R_a), порядка 50 нм. Для примера, на рис. 1б представлена шероховатость поверхности образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ (0.11 мас. % $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$) после механической обработки и полирующего травления в пределах базовой длины измерений.

Перед вакуумным нанесением тонких пленок, непосредственно в вакуумной камере, проводят финишную очистку поверхности ТЭМ. При использовании в настоящей работе магнетронном напылении металлических контактов перед загрузкой в камеру напылительной системы образцы промывали в изопропиловом спирте (Kontakt IPA) с последующей сушкой азотом. Формирова-

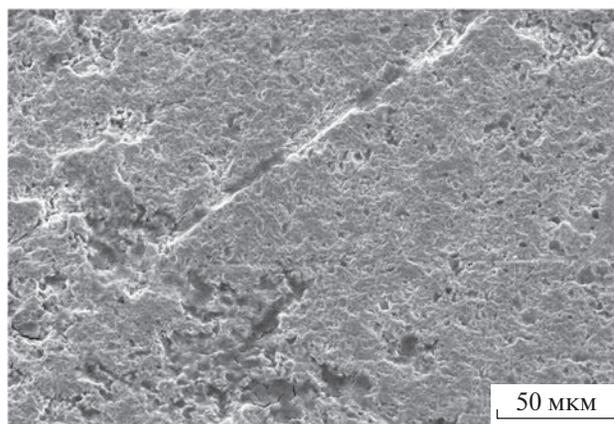


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности никелевого покрытия на образце ТЭМ.

ние контактов осуществляли с использованием высоковакуумной системы напыления Angstrom EvoVac 34. Непосредственно в камере проводили вакуумно-термический отжиг образцов при начальном давлении 7×10^{-8} Торр и температуре 200°C с целью удаления остатков воды и других загрязнений. После отжига проводили очистку поверхности образцов ТЭМ бомбардировкой ионами аргона в течение 30 с. В процессе вакуумно-термического отжига при помощи квадруполя SRS RGA 200, входящего в состав напылительной системы, были исследованы испарения с поверхности ТЭМ. Обнаружены пары воды, азота, а также углекислого газа.

В качестве материала контактных слоев в настоящей работе был использован Ni , обладающий совокупностью свойств, которые удовлетворяют требованиям к контактам в ТЭ [15, 18, 29, 30, 39]. Напыление никелевых контактов проводили ионно-плазменным методом после ионной очистки и достижения в камере рабочих параметров давления (вакуума). Режимы напыления были следующие: давление в камере – 7×10^{-8} Торр; материал – Ni (99.99%); скорость напыления – 2 Å/с; давление газа, Ar – 2×10^{-3} Торр; температура – 200°C. В результате получали равномерное однородное никелевое покрытие толщиной 300 нм. РЭМ-изображение поверхности пленки Ni представлено на рис. 2. Толщину пленки контролировали с помощью профилометра, однородность – с помощью РЭМ.

Подготовка поверхности и получение пленочных контактов химическим и электрохимическим осаждением никеля

В случае использования химического осаждения для нанесения контактов основное ограничение состоит в том, что шероховатость подложки не должна превышать толщину осаждаемого слоя

металла, которая составляет несколько мкм. Оптимальная шероховатость поверхности образцов ТЭМ, пригодных для электрохимического осаждения, не должна превышать 350 нм. Это необходимо для предотвращения образования пор на поверхности ТЭМ из-за высокой плотности тока на ее выступах при высокой шероховатости. Однако, чтобы исключить внутренние напряжения в пленке, подготавливали поверхность с шероховатостью, не превышающей порядка 1.0 мкм. Высокая шероховатость не снижает качество пленки при химическом осаждении даже в том случае, когда нанесение контактов выполняют на предварительно напыленный слой Ni толщиной 300 нм. Это связано с тем, что дополнительный слой Ni выполняет только функции катализатора и морфология его поверхности не снижает адгезионную прочность контакта в целом. На рис. 3 представлено трехмерное изображение этой поверхности, полученное с помощью оптического профилометра (Eclipse L200N, Nikon). Выявлено, что механическая обработка поверхности от центра к периферии образца оказалась неравномерной. Однако шероховатость поверхности (R_a) составляет 250 нм, изменяется незначительно и не влияет на результаты эксперимента.

После механической подготовки поверхности при химическом и электрохимическом осаждении Ni проводили химическую обработку образцов ТЭМ, которая заключалась в декапировании и травлении. В процессе декапирования удаляется только поверхностный слой оксида на ТЭМ, а сам материал и его рельеф не изменяются. В случае травления происходит растворение как поверхностного оксидного слоя, так и самого материала, что влечет изменение рельефа поверхности. Изменение рельефа в большинстве своем зависит от состава и текстуры ТЭМ, а также состава используемого раствора для травления. Например, основная сложность при обработке ТЭМ на основе BiSbTe и BiTeSe заключается в наличии висмута в составе обрабатываемого материала, что осложняет подбор составов для декапирования и травления. Следует отдавать предпочтение тем кислотам, которые могут растворить поверхностный оксид и в то же время не образовывать соединений, склонных к гидролизу. Поэтому использовали раствор HNO_3 вследствие хорошей растворимости образующихся оксидов. Однако в этом случае необходимо учитывать возможность увеличения шероховатости ТЭМ при травлении вследствие различной скорости травления элементов составляющих ТЭМ. Тем не менее, низкая концентрация HNO_3 и ограничение времени обработки существенно снижает скорость травления. Снижение массы образца в результате взвешивания находится на уровне погрешности измерений. Таким образом, определена опти-

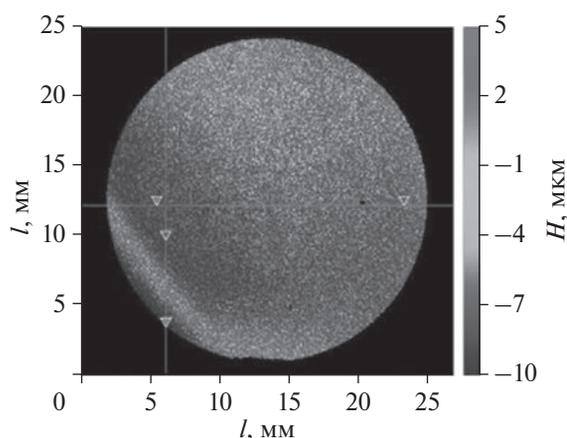


Рис. 3. 3D-изображение поверхности образца $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ (0.11 мас. % $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$).

мальная концентрация HNO_3 на уровне 15–25%, которая позволяет провести очистку поверхности без существенного изменения ее рельефа.

В случаях с высокой шероховатостью поверхности целесообразно использование растворов с высокой скоростью травления, позволяющих активно взаимодействовать с выступами на поверхности и уменьшать ее шероховатость. Для этих целей использовали хромовый ангидрид, содержащий 90 г/л CrO_3 и 200 мл/л концентрированной H_2SO_4 .

В настоящей работе проводили химическое и электрохимическое осаждение никелевых контактов непосредственно на поверхность ТЭМ или на предварительно напыленный слой Ni толщиной 300 нм. Применение такого слоя необходимо в двух случаях. Во-первых, при использовании гипофосфитного раствора не происходит химического осаждения металла на поверхности ТЭМ. Это связано с низкой каталитической активностью ТЭМ и низкой восстанавливающей способностью гипофосфита. Во-вторых, применение никелевого подслоя при электрохимическом и химическом осаждении в борогидридном растворе обусловлено повышением адгезионной прочности покрытий.

В случае использования дополнительного слоя Ni поверхность ТЭМ обрабатывали 20% раствором HNO_3 в течение 10 с, с последующей промывкой в дистиллированной воде. Обработку поверхности ТЭМ без дополнительного слоя Ni проводили в течение 1 мин в 20% растворе HNO_3 . Перед химическим осаждением использовали в зависимости от шероховатости поверхности как 20% HNO_3 , так и раствор на основе хромового ангидрида. Время обработки варьировали от 1 до 5 мин в зависимости от необходимой шероховатости. Затем образцы ТЭМ промывали в дистиллирован-

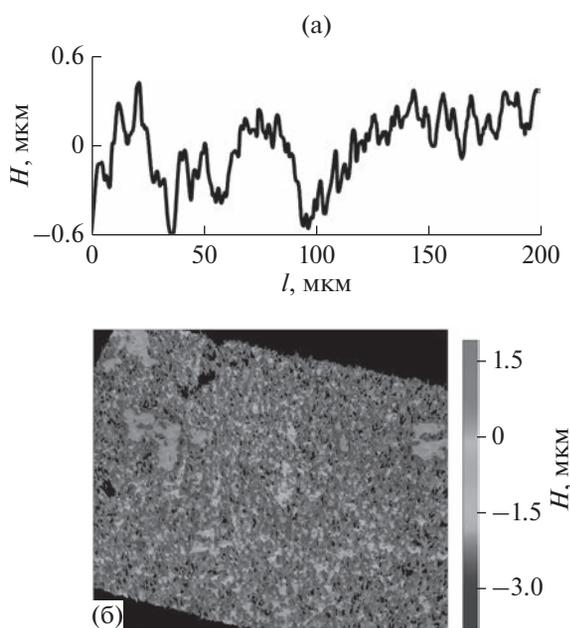


Рис. 4. Профиль (а) и трехмерное изображение поверхности (б) образца ТЭМ $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ (0.11 мас. % $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$) после механической обработки и травления в растворе HNO_3 .

ной воде в течение 1 мин при использовании HNO_3 , в случае хромового ангидрида — в течение 1–2 мин, не менее, чем в двух ваннах.

На рис. 4а приведен профиль поверхности в пределах базовой длины измерения, а на рис. 4б представлено трехмерное изображение поверхности об-

Таблица 1. Растворы и условия для химического осаждения никелевых контактов

Компоненты и условия	Раствор № 1 (гипофосфитный)	Раствор № 2 (борогидридный)
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	—	25 г/л
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	23 г/л	—
NaH_2PO_2	35 г/л	—
NH_4Cl	50 г/л	—
NH_4OH	50 мл/л	—
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	96 г/л	—
NaNO_3	0.05 г/л	—
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	75 г/л
NaOH	—	70 мл/л
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	—	55 г/л
NaBH_4	—	1.2 г/л
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	—	0.005 г/л
pH	10–11	10–13
Температура, °C	85–90	85–90

разца ТЭМ $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ (0.11 мас. % $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$) после механической обработки и травления в растворе HNO_3 . После химического травления шероховатость поверхности (R_a) увеличилась с 250 до 273 нм (рис. 4а). С помощью трехмерного изображения можно оценить максимальную шероховатость поверхности на большой площади образца порядка 0.1 мм^2 .

Нанесение никелевых контактных слоев химическим осаждением отличается простотой реализации, высокой скоростью нанесения и возможностью формирования толстых пленок. Химическое формирование пленок возможно при контактном выделении металла на покрываемой поверхности или осаждением металлов по реакции диспропорционирования, а также с помощью специально добавленных в раствор восстановителей. Иммерсионное осаждение Ni непосредственно на ТЭМ невозможно в связи с более высокими значениями окислительно-восстановительных потенциалов компонентов ТЭМ. Металлизация по реакции диспропорционирования возможна лишь в случае существования у осаждаемого металла устойчивых катионов с более высокой степенью окисления. Поэтому наиболее перспективно формирование никелевых контактных слоев с помощью восстановителей. Состав растворов и условия химического осаждения никелевых контактов представлены в табл. 1 [40, 41].

Основной проблемой осаждения Ni с помощью восстановителей является необходимость протекания процесса непосредственно на поверхности образцов, а не в объеме раствора. Покрываемый материал образцов (в нашем случае ТЭМ), а также осаждаемая пленка, должны характеризоваться хорошим химическим сродством и являться катализаторами процесса. Как было указано выше, осаждение Ni из гипофосфитного раствора проходило только на предварительно напыленном никелевом слое. Непосредственно на ТЭМ осаждение пленки не происходило. В случае нанесения покрытия из раствора на основе борогидрида восстановление Ni протекало на образцах ТЭМ без дополнительного слоя Ni и с ним, что обусловлено более высокой восстановительной способностью борогидрида. Однако в этом случае получалось неравномерное и неоднородное покрытие из-за повышенного водородообразования и саморазложения раствора. Для оптимизации состава в раствор борогидридного электролита добавили 0.005 г/л бихромата калия. Это снизило водородообразование и увеличило стабильность раствора.

Электрохимическое осаждение Ni проходило не только на предварительно напыленном слое, но и непосредственно на ТЭМ. Электрохимическое осаждение пленок Ni осуществлялось из кислых растворов на основе его сульфата [42–44].

Состав раствора и условия осаждения представлены в табл. 2.

Осаждение проводили в гальваностатическом режиме с использованием источника питания постоянного тока (2260В-30-36, Keithley) с точностью стабилизации тока $\pm 5\%$ и мультиметра (DMM6500, Keithley). На рис. 5 приведены трехмерные изображения поверхности пленки Ni после химического осаждения в гипофосфитном растворе и электрохимического осаждения. На рис. 5 показана поверхность пленки со ступенькой, сформированной с помощью фотолитографии, для определения толщины пленки, а также профилограммы поверхности пленки.

Выяснено, что полученное покрытие равномерное и однородное, с шероховатостью на уровне 400 нм. РЭМ-изображение поверхности никелевого покрытия на образцах ТЭМ представлено на рис. 6.

Исследование состава и свойств никелевых контактов, полученных различными способами

Известно [15, 34], что при магнетронном напылении металла получают пленки с высоким его содержанием (не менее 99%), поэтому в этом случае состав пленок не исследовали. Элементный состав пленок, осажденных химическим и

Таблица 2. Состав раствора и условия электрохимического осаждения Ni

Компоненты и условия	Раствор № 3
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	250 г/л
NaCl	12 г/л
H_3BO_3	39 г/л
Температура, °C	20–25
Плотность тока	1 А/дм ²

электрохимическим способами, определяли с помощью РЭМ. На рис. 7 приведен энергодисперсионный спектр пленки Ni, полученный электрохимическим осаждением на поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ (0.11 мас. % $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$) с предварительно напыленным слоем Ni. Результаты исследования элементного состава пленок, полученных химическим и электрохимическим осаждением, приведены в табл. 3.

По результатам элементного анализа можно заключить, что пленка, полученная методом электрохимического осаждения, была наиболее чистой (92.7 ат. % содержания Ni). В пленках, полученных способами химического осаждения, содержание основного компонента (Ni) ниже и составляет 86.9 и 68.2 ат. % для борогидридного и гипофос-

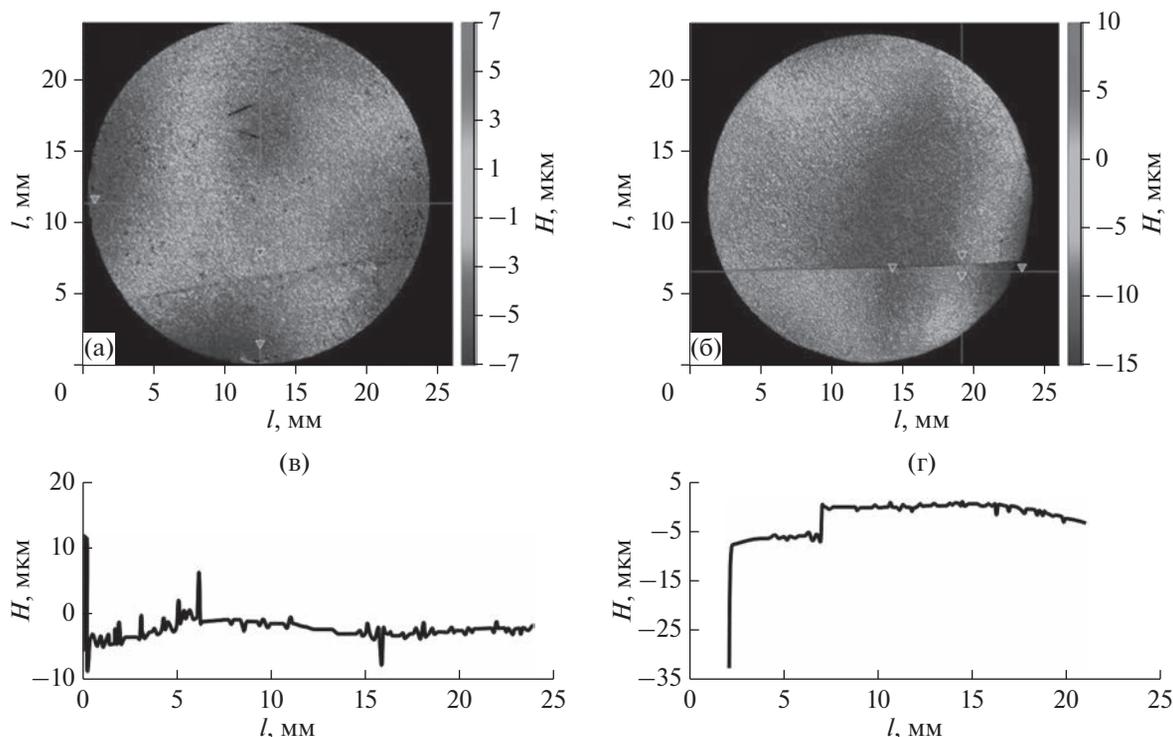


Рис. 5. 3D-изображения поверхности пленки никеля после осаждения из гипофосфитного раствора (а) и после электрохимического осаждения (б), профилограммы поверхности пленки никеля после осаждения из гипофосфитного раствора (в) и после электрохимического осаждения (г).

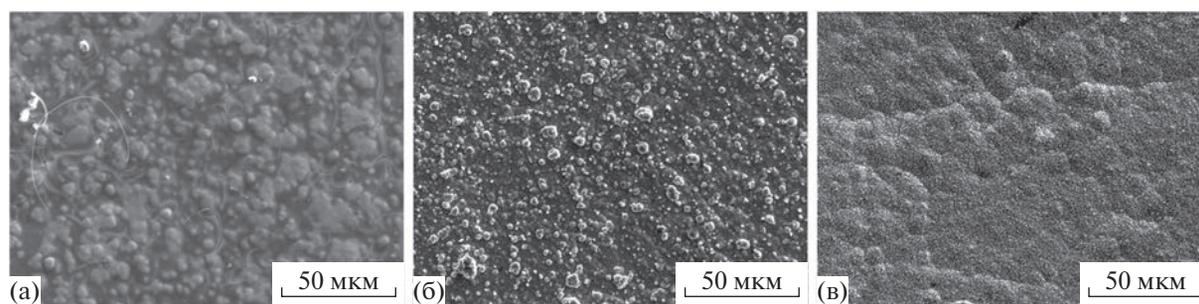


Рис. 6. РЭМ-изображение поверхности никелевого покрытия, полученного химическим осаждением из гипофосфитного электролита (а), химическим осаждением из борогидридного электролита (б), электрохимическим осаждением (в).

Таблица 3. Элементный состав пленок Ni, полученных различными способами

Элемент	Растворы		
	№ 1	№ 2	№ 3
	ат. %	ат. %	ат. %
Ni	68.2	86.9	92.7
C	12.7	9.2	7.3
O	7.3	3.9	—
P	11.8	—	—

фитного растворов соответственно. Это объясняется протеканием побочных процессов при осаждении, в частности, восстановлением фосфора.

Состав пленки оказывает основное влияние на удельное электрическое сопротивление, определение которого проводили следующим образом. Поверхностное сопротивление пленки Ni измеряли четырехзондовым методом на установке Jandel RM3000. Затем, с учетом толщины пленки, рассчитывали удельное сопротивление. При расчетах использовали следующие данные по толщине

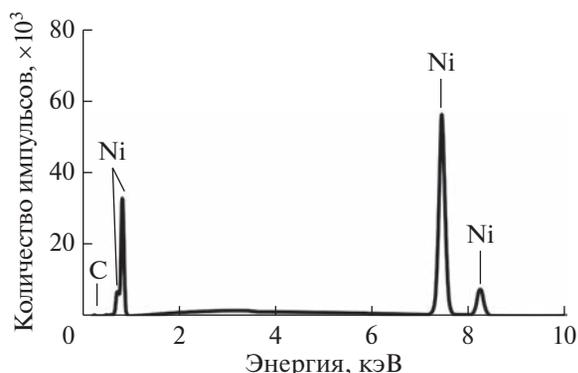


Рис. 7. Энергодисперсионный рентгеновский спектр пленки Ni, полученной электрохимическим осаждением на образце ТЭМ с дополнительным слоем Ni.

нам пленок Ni, полученных из растворов: № 1 – 6 мкм; № 2 – 20 мкм; № 3 – 12 мкм.

Удельное электрическое сопротивление для напыленных пленок составляет 7.1×10^{-8} Ом м; для пленок, полученных электрохимическим осаждением – 7.5×10^{-8} Ом м. Для пленок, полученных химическим осаждением Ni, это значение выше и составляет: 12.6×10^{-8} Ом м для пленок, полученных в растворе № 1 и 9.4×10^{-8} Ом м для пленок, полученных в растворе № 2, что обусловлено наличием примесей в составе пленки.

Удельное контактное сопротивление измеряли с помощью разработанной нами методики [35]. Результаты измерений приведены в табл. 4. Контактное сопротивление в основном определяется чистотой и шероховатостью поверхности, то есть зависит от способов ее обработки.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при наличии предварительно напыленного слоя Ni контактное сопротивление меньше. В тоже время, при качественной подготовке поверхности ТЭМ, контактное сопротивление без дополнительного слоя Ni имело также низкие значения, соответствующие лучшим результатам, полученным в работах [13, 15, 22]. Состав растворов, используемых для химической обработки поверхности ТЭМ, незначительно влиял на контактное сопротивление.

Измерение адгезионной прочности (F) проводили с использованием метода прямого отрыва на пленках, сформированных различными способами и с различной обработкой поверхности. Измерения проводили на ТЭМ: $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (3 мас. % $\text{Te}_{\text{изб}}$ и 0.09 мас. % Pb) с p -типом проводимости и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ (0.11 мас. % $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$) с n -типом проводимости. Результаты измерений представлены в табл. 5.

В результате исследований установлены близкие значения адгезионной прочности для ТЭМ n - и p -типов. Максимальная адгезионная прочность 16.95–18.76 МПа достигнута на пленках, полученных химическим осаждением Ni, как в гипофосфитном, так и в борогидридном электролите.

Таблица 4. Удельное контактное сопротивление

Способы получения пленок Ni	Напыление	Из раствора № 1	Из раствора № 2			Из раствора № 3	
			20% HNO ₃	20% HNO ₃	H ₂ SO ₄ , CrO ₃	20% HNO ₃	
Обработка поверхности	Вакуум-термический отжиг	20% HNO ₃	20% HNO ₃		H ₂ SO ₄ , CrO ₃	20% HNO ₃	
Наличие дополнительного слоя Ni	—	Есть	Есть	—	—	Есть	—
$\rho_k, 10^{-9} \text{ Ом м}^2$	0.9	1.5	1.4	2.7	1.6	1.5	1.8

Таблица 5. Результаты измерения адгезионной прочности

Способы получения пленок Ni		Напыление	Из раствора № 1	Из раствора № 2			Из раствора № 3	
				20% HNO ₃	20% HNO ₃	H ₂ SO ₄ , CrO ₃	20% HNO ₃	
Обработка поверхности		Вакуум-термический отжиг	20% HNO ₃	20% HNO ₃		H ₂ SO ₄ , CrO ₃	20% HNO ₃	
Наличие дополнительного слоя Ni		—	есть	есть	—	есть	есть	—
F, МПа	p	14.45	18.76	17.05	13.89	16.28	10.36	7.72
	n	14.27	18.27	16.95	14.02	15.95	9.87	7.55

Адгезионная прочность при использовании одного способа осаждения выше на поверхности ТЭМ с предварительно нанесенным слоем Ni. Полученные результаты объясняются следующим образом. Высокая шероховатость поверхности образцов ТЭМ (однако существенно меньшая толщины контакта) определяет увеличенную площадь фактического контакта ТЭМ и пленки, что увеличивает механическую составляющую адгезионной прочности [16]. Кроме того, наличие дополнительного слоя, полученного магнетронным напылением при осаждении частиц Ni, обладающих высокой энергией, увеличивает адгезионную прочность. Также увеличивает адгезию образование интерметаллических соединений при температуре напыления 200°C и, соответственно, наличие химических связей в приграничной области контакта [14–16]. Важно также отметить, что использование в структуре контакта напыленного металлического подслоя позволяет применять разработанные способы химического и электрохимического осаждения металлических контактов на любых ТЭМ.

Таким образом, результаты исследований показали, что по электрофизическим свойствам и адгезионной прочности все полученные омические контакты удовлетворяют требованиям, предъявляемым к конструкции эффективных термоэлементов, которые могут быть использованы для изготовления термоэлектрических устройств различного назначения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложены способы и установлены критерии подготовки поверхности наноструктурированных ТЭМ для нанесения тонко- и толстопленочных

омических контактов вакуумным напылением, химическим и электрохимическим осаждением металлов. Для всех способов формирования контактов использована безабразивная механическая обработка поверхности ТЭМ, с помощью которой достигается ее минимальная шероховатость. Для дальнейшего снижения шероховатости предложен способ электрохимической полировки. Установлены критерии и оптимальные значения шероховатости поверхности ТЭМ для каждого из способов нанесения металлических контактов. Шероховатость поверхности должна быть меньше толщины формируемого металлического контакта.

Перед вакуумным напылением никелевых контактов проводили вакуум-термический отжиг и бомбардировку поверхности ионами аргона. В случае химического и электрохимического осаждения Ni проводили химическую обработку поверхности ТЭМ растворами HNO₃ и хромового ангидрида. Тонкопленочные никелевые контакты получали магнетронным напылением. Установлены режимы вакуумного напыления. Предложены составы растворов и условия химического и электрохимического осаждения пленок Ni, которое проводили непосредственно на поверхность ТЭМ и на предварительно напыленный слой Ni. Для химического осаждения Ni использовали гипофосфитный и борогидридный растворы. Электрохимическое осаждение пленок Ni осуществляли из кислых растворов на основе его сульфата. Полученные пленки содержали различное количество никеля в составе.

Удельное электрическое сопротивление пленок, полученных электрохимическим осаждением, было ниже, чем у пленок, полученных химическим осаждением. Минимальное удельное

контактное сопротивление системы металл–ТЭМ выявлено в системах, где пленка Ni нанесена на магнетронным напылением.

Значения адгезионной прочности пленок Ni, полученных химическим осаждением, превышали этот параметр у пленок Ni, полученных вакуумным напылением и электрохимическим осаждением.

Важно также отметить, что использование в структуре контакта предварительно напыленного металлического слоя позволяет применять разработанные способы химического и электрохимического осаждения металлических контактов на любых ТЭМ. По электрофизическим свойствам и адгезионной прочности все полученные омические контакты удовлетворяют требованиям, предъявляемым к конструкции эффективных термоэлементов, которые могут быть использованы для изготовления термоэлектрических устройств различного назначения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-19-00312).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Farhat O., Faraj J., Hachem F., Castelain C., Khaled M.* // *Cleaner Engineer. Technol.* 2022. V. 6. P. 100387. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100387>
2. *Champier D.* // *Energy Convers. Manag.* 2017. V. 140. P. 167. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.02.070>
3. *He R., Schierring G., Nielsch K.* // *Adv. Mater. Technol.* 2018. V. 3. Iss. 4. P. 1700256. <https://doi.org/10.1002/admt.201700256>
4. *Shi X.-L., Zou J., Chen Z.-G.* // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. № 15. P. 7399. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00026>
5. *Lv S., Qian Z., Hu D., Li X., He W.* // *Energies.* 2020. V. 13. № 12. P. 3142. <https://doi.org/10.3390/en13123142>
6. *Urban J.J., Menon A.K., Tian Z., Jain A., Hippalgaonkar K.* // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 125. Iss. 18. P. 180902. <https://doi.org/10.1063/1.5092525>
7. *He J., Tritt T.M.* // *Science.* 2017. V. 357. Iss. 6358. P. eaak9997. <https://doi.org/10.1126/science.aak9997>
8. *Sherchenkov A.A., Shtern Yu.I., Mironov R.E., Shtern M.Yu., Rogachev M.S.* // *Nanotechnologies in Russia.* 2015. V. 10. № 11–12. P. 827. <https://doi.org/10.1134/S1995078015060117>
9. *Twaha S., Zhu J., Yan Y., Li B.* // *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2016. V. 65. P. 698. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.034>
10. *Liu W., Bai S.* // *J. Materiomics.* 2019. V. 5. Iss. 3. P. 321. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.04.004>
11. *Tang H., Bai H., Yang X., Cao Y., Tang K., Zhang Z., Chen S., Yang D., Su X., Yan Y., Tang X.* // *J. Alloy. Compd.* 2021. V. 896. P. 163090. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163090>
12. *Vikhor L.M., Anatyshuk L.I., Gorskyi P.V.* // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 126. Iss. 16. P. 164503. <https://doi.org/10.1063/1.5117183>
13. *Joshi G., Mitchell D., Ruedin J., Hoover K., Guzman R., McAleer M., Wood L., Savoy S.* // *J. Mater. Chem. C.* 2019. V. 7. Iss. 3. P. 479. <https://doi.org/10.1039/C8TC03147A>
14. *Shtern M.Yu., Karavaev I.S., Shtern Y.I., Kozlov A.O., Rogachev M.S.* // *Semiconductors.* 2019. V. 53. № 13. P. 1848. <https://doi.org/10.1134/S1063782619130177>
15. *Shtern M., Rogachev M., Shtern Y., Gromov D., Kozlov A., Karavaev I.* // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 852. P. 156889. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156889>
16. *Штерн М.Ю., Козлов А.О., Штерн Ю.И., Рогачев М.С., Корчагин Е.П., Мустафоев Б.Р., Дедкова А.А.* // *Физика и техника полупроводников.* 2021. Вып. 12. С. 1097. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.12.51689.01>
17. *Korchagin E., Shtern M., Petukhov I., Shtern Y., Rogachev M., Kozlov A., Mustafiov B.* // *J. Electronic Mater.* 2022. V. 51. P. 5744. <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09860-9>
18. *Gromov D.G., Shtern Yu.I., Rogachev M.S., Shulyat'ev A.S., Kirilenko E.P., Shtern M.Yu., Fedorov V.A., Mikhailova M.S.* // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. № 11. P. 1132. <https://doi.org/10.1134/S0020168516110030>
19. *Штерн М.Ю.* // *Физика и техника полупроводников.* 2021. Вып. 12. С. 1105. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.12.51690.02>
20. *Sharma P.A., Brumbach M., Adams D.P., Ihlefeld J.F., Lima-Sharma A.L., Chou S., Sugar J.D., Lu P., Michael J.R., Ingersoll D.* // *AIP Adv.* 2019. V. 9. Iss. 1. P. 015125. <https://doi.org/10.1063/1.5081818>
21. *Chen L.-W., Wang C., Liao Y.-C., Li C.-L., Chuang T.-H., Hsueh C.-H.* // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 762. P. 631. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.251>
22. *Feng H., Zhang L., Zhang J., Gou W., Zhong S., Zhang G., Geng H., Feng J.* // *Materials.* 2021. V. 13. № 5. P. 1130. <https://doi.org/10.3390/ma13051130>
23. *Chen L., Mei D., Wang Y., Li Y.* // *J. Alloy. Compd.* 2019. V. 796. P. 314. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.293>
24. *Korchagin E.P., Shtern M.Yu., Petukhov I.N., Shtern Yu.I., Rogachev M.S., Kozlov A.O., Mustafiov B.R., Dedkova A.A.* // *Rus. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. P. 536. <https://doi.org/10.1134/S1070427222040097>
25. *Bonin L., Bains N., Vitry V., Cogley A.* // *Ultrasonics.* 2017. V. 77. P. 61. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2017.01.021>

26. Sakamoto T., Taguchi Y., Kutsuwa T., Ichimi K., Kasatani S., Inada M. // *J. Electronic Mater.* 2016. V. 45. P. 1321.
<https://doi.org/10.1007/s11664-015-4022-z>
27. Kashi S., Keshavarz M.K., Vasilevskiy D., Masut R.A., Turenne S. // *J. Electronic Mater.* 2012. V. 41. P. 1227.
<https://doi.org/10.1007/s11664-011-1895-3>
28. Shtern Y.I., Mironov R.E., Shtern M.Y., Sherchenkov A.A., Rogachev M.S. // *Acta Physica Polonica A.* 2016. V. 129. № 4. P. 785.
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.129.785>
29. Zhu X., Cao L., Zhu W., Deng Y. // *Adv. Mater. Interfaces.* 2018. V. 5. Iss. 23. P. 1801279.
<https://doi.org/10.1002/admi.201801279>
30. Gupta R.P., Xiong K., White J.B., Cho K., Alshareef H.N., Gnade B.E. // *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157. № 6. P. H666.
<https://doi.org/10.1149/1.3385154>
31. Liu W., Wang H., Wang L., Wang X., Joshi G., Chen G., Ren Zh. // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. Iss. 42. P. 13093.
<https://doi.org/10.1039/c3ta13456c>
32. De Boor J., Gloanec C., Kolb H., Sottong R., Ziolkowski P., Mueller E. // *J. Alloy. Compd.* 2015. V. 632. P. 348.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.149>
33. Ferrario A., Battiston S., Boldrini S., Sakamoto T., Miorin E., Famengo A., Miozzo A., Fiameni S., Iida T., Fabrizio M. // *Materials Today: Proceedings.* 2015. V. Iss. 2. P. 573.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.05.078>
34. Зу С. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984. 456 с.
35. Штерн М.Ю., Караваев И.С., Рогачев М.С., Штерн Ю.И., Мустафоев Б.Р., Корчагин Е.П., Козлов А.О. // *Физика и техника полупроводников.* 2022. Вып. 1. С. 31.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2022.01.51808.24>
36. Shtern M.Yu., Sherchenkov A.A., Shtern Yu.I., Rogachev M.S., Babich A.V. // *Nanobiotechnol. Rep.* 2021. V. 16. № 3. P. 363.
<https://doi.org/10.1134/S2635167621030174>
37. Dmitriev A.V., Zvyagin I.P. // *Physics-Uspekhi.* 2010. V. 53. № 8. P. 789.
<https://doi.org/10.3367/UFNe.0180.201008b.0821>
38. Tan G., Zhao L.-D., Kanatzidis M.G. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 19. P. 12123.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00255>
39. Liu W., Wang H., Wang L., Wang X., Joshi G., Chen G., Ren Z. // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. P. 13093.
<https://doi.org/10.1039/C3TA13456C>
40. Свиридов В.В. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск: Университет, 1987. 243 с.
41. Мамаев В.И. Функциональная гальванотехника: учебное пособие. Киров: ФГБОУ ВПО "ВятГУ", 2013. 208 с.
42. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. М.: Техносфера, 2006. 216 с.
43. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / М.: Машиностроение, 1991. 384 с.
44. Gamburg Y.D., Zangari G. Theory and practice of metal electrodeposition. New York: Springer, 2011. 378 p.

Surface Preparation and Investigation of Ohmic Film Contacts Formed by Various Methods to Thermoelements

M. Yu. Shtern¹, A. A. Sherchenkov¹, Yu. I. Shtern¹, M. S. Rogachev¹, *, and E. P. Korchagin¹

¹National Research University of Electronic Technology, Moscow, 124498 Russia

*e-mail: m.s.rogachev88@gmail.com

Methods were proposed and criteria were established for surface preparation of nanostructured thermoelectric materials for deposition of thin and thick film ohmic contacts. The parameters of the mechanical and chemical methods of thermoelectric material surface treatment before the deposition of contacts were established. The roughness and morphology of the surface of thermoelectric material samples and the films obtained have been studied. Criteria and optimal values of surface roughness of thermoelectric materials were established. The conditions of obtaining thin and thick film contacts were determined. Thin film contacts (thickness up to 300 nm) were obtained by magnetron sputtering of Ni. Thick film contacts were formed by chemical and electrochemical deposition of Ni. The obtained films contained various amounts of Ni. The electrical resistivity of Ni films obtained by chemical deposition was significantly higher than that of Ni films obtained by electrochemical deposition. The specific contact resistance of the metal–thermoelectric material system in the case of deposition of Ni films by magnetron sputtering was the smallest among the considered samples. And in the case of forming contacts by chemical deposition, it is comparable to that for Ni films formed by electrochemical deposition. The adhesion strength of Ni films obtained by various methods has high values exceeding the industry standard for film coatings in microelectronics. All obtained ohmic contacts satisfy the requirements for the construction of the efficient thermoelements by the electrical properties and adhesive strength.

Keywords: thermoelectric materials, ohmic contacts, surface preparation, methods for film obtaining, specific and contact electrical resistance, adhesion strength.

УДК 535.3:538.975:544.015.4:620.18

МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ СИСТЕМ С ПЕРЕСТРАИВАЕМЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

© 2023 г. Н. М. Толкач^{a, b, *}, Н. В. Вишняков^{b, **}, В. Г. Литвинов^b, А. А. Шерченков^a,
Е. П. Трусов^b, В. Б. Глухенькая^a, Д. В. Пепеляев^a

^aНациональный исследовательский университет “МИЭТ”, Зеленоград, 124498 Россия

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

*e-mail: n.m.tolkach@gmail.com

**e-mail: rcpt-rgrtu@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.01.2023 г.

После доработки 16.03.2023 г.

Принята к публикации 16.03.2023 г.

Материалы с фазовым переходом МФП, в частности халькогенидные стеклообразные полупроводники и соединения из системы Ge–Sb–Te представляют интерес для применения в оптических технологиях обработки информации. Уникальность этих материалов состоит в том, что они обладают низкоэнергетичным, быстрым и обратимым фазовым переходом, приводящим к значительному изменению показателя преломления в инфракрасной области оптического спектра. Модельные расчеты, проведенные в настоящей работе, позволили исследовать трансформацию оптических свойств в многослойных системах, состоящих из слоев SiO₂, Si, Si₃N₄ и активного слоя из МФП материала с фазовым переходом при изменении его фазового состояния. Целью этих исследований ставилось выполнение условия наименьших оптических потерь при пропускании и отражении излучения 1550 нм в таких системах в случае аморфного и кристаллического состояния активного слоя соответственно. В результате была спроектирована наиболее удовлетворяющая указанным условиям девятислойная система “SiO₂/111 нм Si/277 нм SiO₂/111 нм Si/251 нм SiO₂/10 нм Ge₂Sb₂Te₅/241 нм SiO₂/110 нм Si/276 нм SiO₂/112 нм Si/SiO₂”.

Ключевые слова: фазовый переход, Ge–Sb–Te, аморфное состояние, кристаллическое состояние, полностью оптическая маршрутизация, многослойная наносистема, пропускательная способность, отражательная способность, нелинейная оптимизация, целевая функция, оптические потери.

DOI: 10.31857/S1028096023110201, EDN: FQWJZK

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время активно развиваются интегрально-оптические и оптоволоконные технологии. Их совмещение позволяет реализовывать сложные высокопроизводительные вычислительные архитектуры, например, такие как сетевые системы на чипе [1], программируемые фотонные схемы [2]. Несмотря на потребность в таких архитектурах, их производство не распространено, что обусловлено целым рядом эксплуатационно-технических проблем компонентов, из которых они состоят. Из основных проблем можно выделить такие как: высокое энергопотребление, скорость переключения, большие габаритные размеры, высокая длительность задержки сигналов, двойное преобразование сигналов из оптических в электрические сигналы и обратно [3]. Одним из основных стандартов, применяемых в перечисленных оптических технологиях и архитектурах, является использование телекоммуникационной

длины волны 1550 нм. Вблизи этой длины волны некоторые материалы с фазовым переходом (МФП), в частности халькогенидные стеклообразные полупроводники и материалы системы Ge–Sb–Te [4], способны изменять значения показателя преломления почти в два раза. Такое изменение возможно благодаря обратимому фазовому переходу (например, в Ge₂Sb₂Te₅ [5]) между аморфной и кристаллической фазами. Кроме того, сам фазовый переход является достаточно быстрым и требует приложения небольшого количества внешней энергии [6, 7]. Данные свойства МФП уже неоднократно использовали в устройствах оптических носителей информации Blu-Ray, перестраиваемой энергонезависимой памяти 3D-XPoint, инфракрасных приемниках на основе мета-поверхностей [8–10]. Несмотря на это, актуальным является полностью оптическое управление (оптическая маршрутизация) сигналами, без промежуточных электронных преобра-

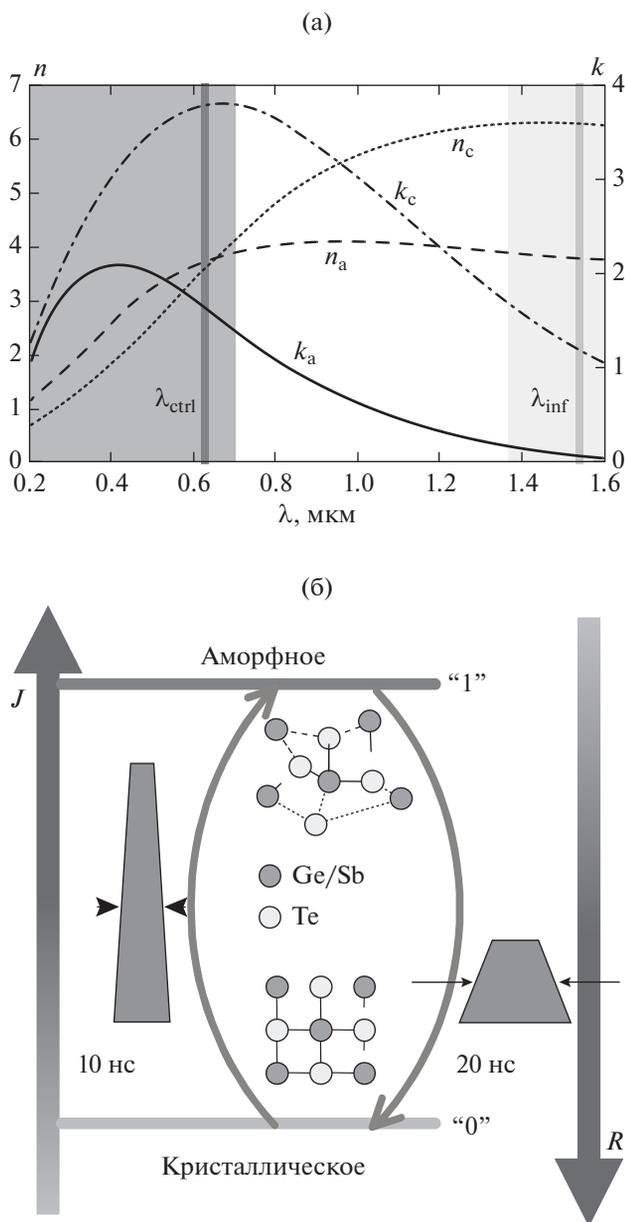


Рис. 1. Спектральные (а) и оптические (б) свойства материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в аморфном и кристаллическом состояниях [11].

зований, которое можно реализовать следующим образом.

При значениях длины волны около 1550 нм наноструктурированный материал $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ является оптически бистабильным т.к. имеет показатель преломления n , отличающийся в два раза для аморфного и кристаллического фазовых состояний (рис. 1а [11]). Это позволяет варьировать отражательную (R) и пропускательную (J) способности активного МФП-слоя на основе материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ слоя) или содержащей его поверхностной многослойной системы (т.е. мно-

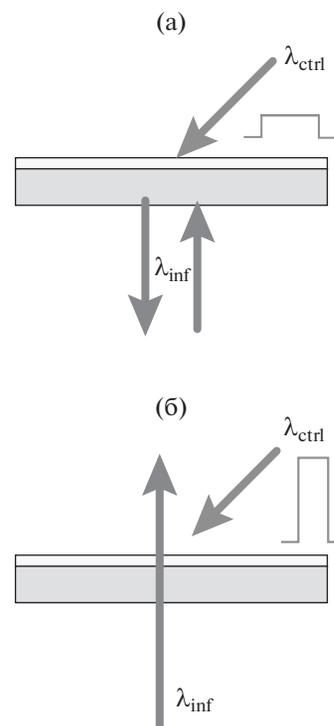


Рис. 2. Режимы работы полностью оптически управляемой системы, содержащей верхний активный МФП слой ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) на кварцевой подложке: отражение при кристаллическом состоянии слоя (а); пропускание при аморфном состоянии слоя (б) [11].

гослойной системы, расположенной на поверхности, например, на волноводе, подложке и т.д.) (рис. 1б [11]). Изменяя эти свойства, можно управлять импульсами информационного сигнала на длине волны вблизи 1550 нм (λ_{inf}) (рис. 2 [11]).

В диапазоне длин волн от 200 до 700 нм (рис. 1а) материал $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ имеет коэффициент экстинкции k , превышающий значение 2 в обоих фазовых (аморфном и кристаллическом) состояниях. Благодаря этому импульсы управляющего сигнала с такой длиной волны (λ_{ctrl}) хорошо поглощаются слоем $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Это позволяет нагревать слой $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и изменять его фазовое состояние, что также влияет на свойства отражения и пропускания слоя $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ для информационного сигнала.

При малой длительности и высокой интенсивности управляющего импульса (рис. 1б) нанопорядочение слоя $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (рис. 3а) будет изменяться: материал будет переходить в аморфное состояние и затем быстро охлаждаться. Из-за этого атомы Te, окружающие Ge, не успевают создать октаэдрическое окружение и атомы Ge остаются в тетраэдрическом окружении (рис. 3б), характерном для аморфного фазового состояния. При более высокой длительности и малой интенсивности управляющего импульса материал

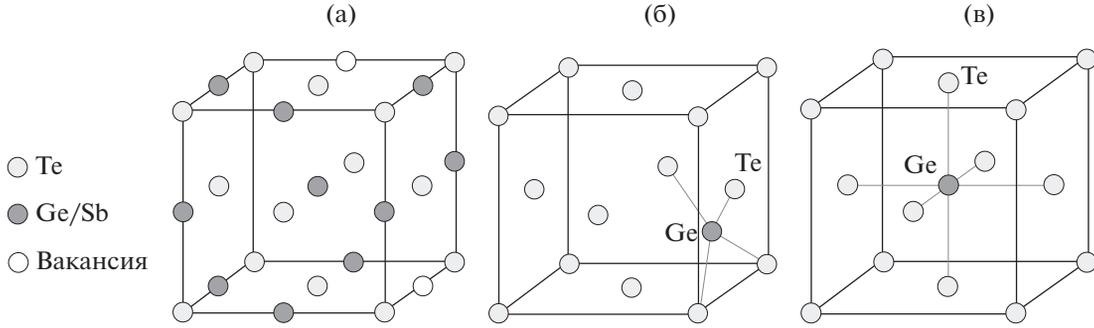


Рис. 3. Элементарная ячейка структуры $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (а). Атом Ge в тетраэдрическом (б) и октаэдрическом (в) окружении атомов Te.

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ не переходит в аморфное состояние, но энергии и времени достаточно для образования октаэдрического окружения атомов Ge атомами Te, характерного для кристаллического фазового состояния (рис. 3в).

Несмотря на простоту описанного решения, его реализация затруднена высокими оптическими потерями, вызванными некомпенсированной интерференцией в слое $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Например, в работах [12–14] показана модуляция оптического сигнала на длине волны 1550 нм в результате изменения фазового состояния слоя $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Однако в системах, рассмотренных в этих работах, около 50% оптического сигнала теряется из-за поглощения, отражения или пропускания в области слоя $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, что вызвано интерференцией волн в нем. Для полностью оптического управления в сложных оптических системах, состоящих из многослойных наносистем с активным слоем на основе МФП, важно избавиться от оптических потерь. Оптические потери приводят к возникновению вторичных волн, ослабляющих результирующую волну на выходе таких систем, это может привести к их полной неработоспособности. Поэтому целью данной работы является уменьшение оптических потерь на длине волны 1550 нм в многослойной наносистеме с активным слоем на основе МФП при изменении его фазового состояния.

Для достижения поставленной цели путем математического моделирования были исследованы свойства многослойной наносистемы при двух вариантах модификации ее структуры: при добавлении дополнительных слоев и изменении активного слоя системы.

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для исследования оптических свойств (отражения и пропускания) многослойной наносистемы было проведено моделирование распространения излучения (при нормальном падении к поверхности) в многослойных наносистемах,

состоящих из слоев SiO_2 , Si, Si_3N_4 и активного слоя из МФП при изменении его фазового состояния. Моделирование выполнено в программной среде MathLAB [15]. Для этого были использованы рекуррентные соотношения Френеля и Эйри [16], позволяющие рассчитать отражательную R и пропускательную J способности многослойной системы.

При нормальном падении излучения (угол $\varphi_1 = 0^\circ$, рис. 4) отражательная R и пропускательная J способности многослойной системы определяются следующими рекуррентными соотношениями Эйри [16]:

$$R = |r_{m-1, N+1}|^2, \quad J = |t_{m-1, N+1}|^2 n_{N+1}/n_{m-1}, \quad (1)$$

$$r_{m-1, N+1} = (r_{m-1, m} + r_{m, N+1} \times \exp(i\beta m)) / (1 + r_{m-1, m} r_{m, N+1} \exp(i\beta m)), \quad (2)$$

$$t_{m-1, N+1} = r_{m-1, m} r_{m, N+1} \times \exp(i\beta m) / (1 + r_{m-1, m} r_{m, N+1} \exp(i \times 0.5\beta m)), \quad (3)$$

$$\beta_m = 4\pi \bar{n}_m h_m / \lambda, \quad (4)$$

где индексами от $m - 1$ до $N + 1$ указаны номера слоев системы на рис. 4; $r_{m-1, N+1}$ и $t_{m-1, N+1}$ — коэффициенты отражения и пропускания для слоев от $m - 1$ до $N + 1$; \bar{n}_m — комплексный показатель преломления ($\bar{n} = n + ik$) материала слоя с индексом m ; n — показатель преломления; i — мнимая единица; k — коэффициент экстинкции; h_m — толщина слоя m ; λ — длина волны излучения; $r_{m-1, m}$, $r_{m, m+1} \dots r_{N-1, N}$, $r_{N, N+1}$ и $t_{m-1, m}$, $t_{m, m+1} \dots t_{N-1, N}$, $t_{N, N+1}$ — коэффициенты френелевского отражения и пропускания соответственно для двух соседних слоев:

$$r_{m-1, m} = (\bar{n}_m - \bar{n}_{m-1}) / (\bar{n}_m + \bar{n}_{m-1}), \quad (5)$$

$$t_{m-1, m} = 2\bar{n}_{m-1} / (\bar{n}_m + \bar{n}_{m-1}).$$

Основная проблема, которая возникла при моделировании наносистемы, заключалась в необходимости подбора параметров слоев многослойной системы таким образом, чтобы при

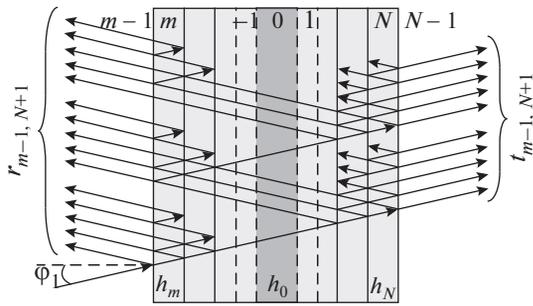


Рис. 4. Распространение излучения в многослойной системе.

аморфном состоянии слоя МФП многослойная наносистема пропускала, а при кристаллическом отражала излучение или наоборот. Для решения этой проблемы был использован метод нелинейной оптимизации. В соответствии с этим методом была составлена следующая целевая функция:

$$F(h_m, \dots, h_N) = (R_a(h_m, \dots, h_N) + (1 - J_a(h_m, \dots, h_N)) + (1 - R_c(h_m, \dots, h_N)) + J_c(h_m, \dots, h_N))/4, \quad (6)$$

где R_a, R_c и J_a, J_c являются отражательными и пропускательными способностями многослойной системы, соответствующими аморфному или кристаллическому фазовым состояниям активного слоя. Целевая функция характеризует оптические потери в многослойной системе: чем меньше значение целевой функции, тем меньше оптические потери как при пропускании излучения через систему с аморфным МФП слоем, так и при отражении излучения от системы с кристаллическим МФП слоем.

Возможен и противоположный вариант, когда целевая функция F принимает максимальные значения, что соответствует отражению излучения от системы с аморфным слоем МФП и пропусканию излучения через систему с кристаллическим МФП слоем.

Расчет решений целевой функции выполнялся относительно комбинаций значений толщин $h_m \dots h_N$ слоев многослойной наносистемы. Решения целевой функции собирали в большой массив значений, среди которых выполняли поиск минимального значения. Значения толщин слоев, соответствующие найденному минимальному или максимальному значению целевой функции, идентифицировали как оптимальные значения. Кроме того, предпочтение отдавали комбинациям с наименьшей толщиной слоя МФП, потому что для изменения фазового состояния слоя МФП меньшей толщины требуется меньшее количество оптической мощности управляющего лазера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Материал $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ имеет широкий спектр применения, а его оптические свойства наиболее широко исследованы среди материалов, расположенных на линии квазибинарного разреза $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$. Поэтому материал $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ был использован в качестве отправной точки для исследования и моделирования однослойных и многослойных наносистем с активным слоем МФП. Результаты моделирования показаны в табл. 1, и представляют собой значения оптимальных толщин слоев h_m и соответствующие им отражательные R_a, R_c и пропускательные способности J_a, J_c и значения целевой функции F . В табл. 2 представлены значения комплексного показателя преломления, использованные при моделировании материалов в аморфном (\bar{n}_a) или кристаллическом (\bar{n}_c) фазовых состояниях.

Однослойные системы 1–3 на основе МФП не позволяют достичь поставленной цели, т.к. имеют достаточно большие значения целевой функции $F = 0.27$. Для уменьшения целевой функции необходимо, чтобы в одном из фазовых состояний слой МФП почти полностью отражал падающее излучение и имел значения показателя преломления, гораздо большие, чем у $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ или других известных материалов, что труднодостижимо.

В двухслойных системах 4 и 5 целевая функция уменьшается до 0.18, что позволяет незначительно улучшить оптические характеристики системы. Как видно, применение слоя Si с показателем преломления большим, чем у Si_3N_4 , оказывает больший эффект на уменьшение значения целевой функции.

В трехслойных системах 6 и 7 целевая функция не сильно уменьшается в сравнении с образцами 4 и 5. Тенденция, по которой слой Si с показателем преломления большим, чем у Si_3N_4 , оказывает больший эффект на уменьшение значения целевой функции, сохраняется.

Значительное улучшение характеристик можно наблюдать в системах 8–10 при чередовании большого количества слоев с разными значениями показателя преломления и подобранными толщинами. Могут быть различные вариации расположения слоев, но наилучших характеристик получилось добиться при их симметричном расположении относительно слоя $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в пятислойной системе 10.

В девятислойных системах 11–15 целевая функция F достигает значения 0.066. При рассмотрении других вариантов с большим числом слоев дальнейшее улучшение оптических параметров многослойных систем и уменьшение целевой функции также возможно. Из-за большого

Таблица 1. Результаты моделирования многослойных систем. При моделировании использованы следующие показатели преломления слоев: $n_{\text{Air}} = 1$, $n_{\text{SiO}_2} = 1.4$, $n_{\text{Si}} = 3.5$, $n_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 2.1$. У многослойных систем левой и правой стороны являются бесконечными (∞) слоями, их толщина не влияет на результаты моделирования и поэтому она условно приравнялась к бесконечной

№	Многослойные системы	Оптимальная толщина h_m слоя m в нанометрах											Отражение и пропускание системы, %				Целевая функция F	
		$h_{-4,6}$	$h_{-3,5}$	h_{-2}	h_{-1}	h_0	h_1	h_2	$h_{3,5}$	$h_{4,6}$	R_a	J_a	R_c	J_c				
1	Air//Ge ₂ Sb ₂ Te ₃ //Air	—	—	—	—	19	—	—	—	—	—	—	—	20	77	52	19	0.28
2	Air//Ge ₂ Sb ₂ Te ₃ //SiO ₂	—	—	—	—	24	—	—	—	—	—	—	—	23	74	57	18	0.27
3	SiO ₂ //Ge ₂ Sb ₂ Te ₃ //SiO ₂	—	—	—	—	27	—	—	—	—	—	—	—	18	78	50	19	0.27
4	SiO ₂ //Ge ₂ Sb ₂ Te ₃ /Si ₃ N ₄ //SiO ₂	—	—	—	—	51	199	—	—	—	—	—	—	19	77	55	15	0.26
5	SiO ₂ //Ge ₂ Sb ₂ Te ₃ //SiO ₂	—	—	—	—	61	158	—	—	—	—	—	—	1	90	51	11	0.18
6	SiO ₂ //Ge ₂ Sb ₂ Te ₃ /SiO ₂ /Si ₃ N ₄ //SiO ₂	—	—	—	—	41	77	184	—	—	—	—	—	6	88	51	15	0.21
7	SiO ₂ //Ge ₂ Sb ₂ Te ₃ /SiO ₂ //SiO ₂	—	—	—	—	63	18	140	—	—	—	—	—	1	90	51	10	0.18
8	SiO ₂ //Si ₃ N ₄ /SiO ₂ /Ge ₂ Sb ₂ Te ₃ /SiO ₂ /Si ₃ N ₄ //SiO ₂	—	—	185	145	39	130	185	—	—	—	—	—	3	90	61	9	0.15
9	SiO ₂ //Si/SiO ₂ /Ge ₂ Sb ₂ Te ₃ /SiO ₂ /Si ₃ N ₄ //SiO ₂	—	—	110	90	46	195	195	—	—	—	—	—	1	87	72	5	0.12
10	SiO ₂ //Si/SiO ₂ /Ge ₂ Sb ₂ Te ₃ /SiO ₂ //SiO ₂	—	—	111	169	32	169	111	—	—	—	—	—	1	82	82	2	0.096
11	SiO ₂ //2(Si/SiO ₂)/Ge ₂ Sb ₂ Te ₃ //SiO ₂	111	139	111	258	8	290	111	139	111	—	—	—	1	81	84	2	0.093
12	SiO ₂ //2(Si/SiO ₂)/Ge ₂ Sb ₂ Te ₃ //SiO ₂	56	137	111	250	19	256	111	137	56	—	—	—	0	86	89	1	0.068
13	SiO ₂ //2(Si/SiO ₂)/Ge ₂ Sb ₂ Te ₃ //SiO ₂	111	137	56	334	19	340	56	137	111	—	—	—	0	86	89	1	0.068
14	SiO ₂ //2(Si/SiO ₂)/Ge ₂ Sb ₂ Te ₃ //SiO ₂	111	277	56	313	5	337	56	277	111	—	—	—	0	87	89	2	0.066
15	SiO ₂ //2(Si/SiO ₂)/Ge ₂ Sb ₂ Te ₃ //SiO ₂	111	277	111	258	3	274	111	277	111	—	—	—	0	86	89	2	0.066
16	SiO ₂ //Si/SiO ₂ /GeSb ₂ Te ₄ //SiO ₂	—	—	111	180	24	189	112	—	—	—	—	—	1	76	82	3	0.12
17	SiO ₂ //Si/SiO ₂ /GeTe//SiO ₂ //SiO ₂	—	—	110	180	40	190	110	—	—	—	—	—	0	83	89	4	0.08
18	SiO ₂ //Si/SiO ₂ /GeSb ₄ Te ₇ //SiO ₂ //SiO ₂	—	—	110	152	32	151	111	—	—	—	—	—	0	88	85	3	0.075
19	SiO ₂ //Si/SiO ₂ /Ge ₈ Sb ₂ Te ₁₁ //SiO ₂ //SiO ₂	—	—	111	190	22	193	110	—	—	—	—	—	0	85	87	1	0.074
20	SiO ₂ //Si/SiO ₂ /Ge ₃ Sb ₂ Te ₆ //SiO ₂ //SiO ₂	—	—	109	205	21	208	110	—	—	—	—	—	0	86	88	1	0.069
21	SiO ₂ //Si/SiO ₂ /Ge ₃ Sb ₂ Se ₄ Te ₁ //SiO ₂ //SiO ₂	—	—	111	143	52	136	111	—	—	—	—	—	0	100	82	7	0.065
22	SiO ₂ //Si/SiO ₂ /(Ge ₂ Sb ₂ Te ₃) ₉₇ Si ₂₀ //SiO ₂ //SiO ₂	—	—	112	200	20	209	111	—	—	—	—	—	0	86	91	2	0.062
23	SiO ₂ //Si/SiO ₂ /(Ge ₂ Sb ₂ Te ₃) ₉₇ Bi ₃ //SiO ₂ //SiO ₂	—	—	110	214	15	225	111	—	—	—	—	—	0	87	92	2	0.057
24	SiO ₂ //2(Si/SiO ₂)/Ge ₂ Sb ₂ Te ₃ //2(SiO ₂ /Si)//SiO ₂	111	277	111	236	2	302	111	277	111	—	—	—	0	89	91	2	0.056
25	SiO ₂ //2(Si/SiO ₂)/Ge ₂ Sb ₂ Te ₃ //2(SiO ₂ /Si)//SiO ₂	111	140	112	274	4	298	112	140	112	—	—	—	0	88	92	2	0.055
26	SiO ₂ //2(Si/SiO ₂)/Ge ₂ Sb ₂ Se ₄ Te//2(SiO ₂ /Si)//SiO ₂	111	277	111	251	10	241	110	276	112	—	—	—	0	100	92	0	0.02
27	SiO ₂ //2(Si/SiO ₂)/Ge ₂ Sb ₂ Se ₄ Te//2(SiO ₂ /Si)//SiO ₂	110	277	110	139	54	139	109	277	109	—	—	—	0	100	98	0	0.006
28	SiO ₂ //3(Si/SiO ₂)/Ge ₂ Sb ₂ Se ₄ Te//3(SiO ₂ /Si)//SiO ₂	111	277	111	246	10	246	111	277	111	—	—	—	0	100	99	0	0.003

Таблица 2. Значения комплексного показателя преломления использованных при моделировании материалов в аморфном (\bar{n}_a) или кристаллическом (\bar{n}_c) фазовых состояниях

Материал	Комплексный показатель преломления		Источник
	\bar{n}_a	\bar{n}_c	
Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	3.8 + 0.06i	6.3 + 1.2i	[11]
GeSb ₂ Te ₄	4 + 0.1i	6.5 + 0.8i	[17]
GeTe	3.1 + 0.05i	5.2 + 0.3i	[17]
GeSb ₄ Te ₇	4.2 + 0.04i	6.8 + 0.8i	[17]
Ge ₂ Sb ₂ Se ₄ Te	3.5	5 + 0.3i	[18]
Ge ₂ Sb ₂ SeTe ₄	4.8 + 0.3i	7.8 + 1.4i	[18]
Ge ₃ Sb ₂ Te ₆	3.7 + 0.06i	7.5 + 1.2i	[19]
Ge ₈ Sb ₂ Te ₁₁	4 + 0.06i	7.6 + 1.3i	[19]
(Ge ₂ Sb ₂ Te ₅) ₈₀ Si ₂₀	–	7.4 + 0.6i	[20]
(Ge ₂ Sb ₂ Te ₅) ₉₇ Bi ₃	3.9 + 0.07i	8.4 + 0.7i	[21]

количества слоев (9 слоев) в системах 11–15 их изготовление с технологической точки зрения является сложным и нецелесообразным, поэтому при дальнейшем моделировании выбирали многослойные системы, в которых в качестве активного слоя использован не Ge₂Sb₂Te₅, а другие МФП.

Как видно из табл. 1 для пятислойных систем 16–23 использование материалов GeTe [17], GeSb₂Te₄ [17], GeSb₄Te₇ [17], Ge₈Sb₂Te₁₁ [19], Ge₃Sb₂Te₆ [19], а также материалов системы Ge–

Sb–Te с добавлением примесей Si [20], Bi [21] и Se [18], позволяет добиться меньших значений целевой функции и лучших оптических характеристик. Состав Ge₂Sb₂Se₄Te представляет особый интерес в связи с отсутствием мнимой компоненты комплексного показателя преломления в аморфном фазовом состоянии, и ее малым значением в кристаллическом.

Кроме перечисленных материалов также были рассмотрены (Ge₂Sb₂Te₅)_{100-x}Bi_x (при x = 0.5, 1), (Ge₂Sb₂Te₅)_{100-x}In_x (при x = 0.5, 1, 3), (Ge₂Sb₂Te₅)_{100-x}Sn_x (при x = 0.5, 1, 3) [21], Ge₂SbTe₄, Ge₂Sb₂Te₄, Ge₃Sb₄Te₈, AgInSbTe [22], Ge₂Sb₂Se_xTe_{5-x} (при x = 2, 3, 5), (Ge₂Sb₂Te₅)₉₈Ni₂ [23], (Ge₂Sb₂Se₅)_{100-x}Ag_x (при x = 0, 1, 3, 10) [24]. К улучшению целевых параметров в сравнении с Ge₂Sb₂Te₅ они не привели, поэтому в табл. 1 отражены не были.

Система 21, содержащая слой Ge₂Sb₂Se₄Te, была рассмотрена более подробно (системы 26–28). На рис. 5а показаны зависимости оптических характеристик отражательной и пропускательной способности этой системы в зависимости от толщины слоя Ge₂Sb₂Se₄Te.

Как видно в такой системе при аморфном состоянии слоя Ge₂Sb₂Se₄Te отсутствуют оптические потери, обусловленные поглощением излучения. Однако при кристаллическом состоянии слоя Ge₂Sb₂Se₄Te они наблюдаются при отражении. Для улучшения отражательной способности слоя Ge₂Sb₂Se₄Te в кристаллическом состоянии нужно сделать переходы к экстремальным значе-

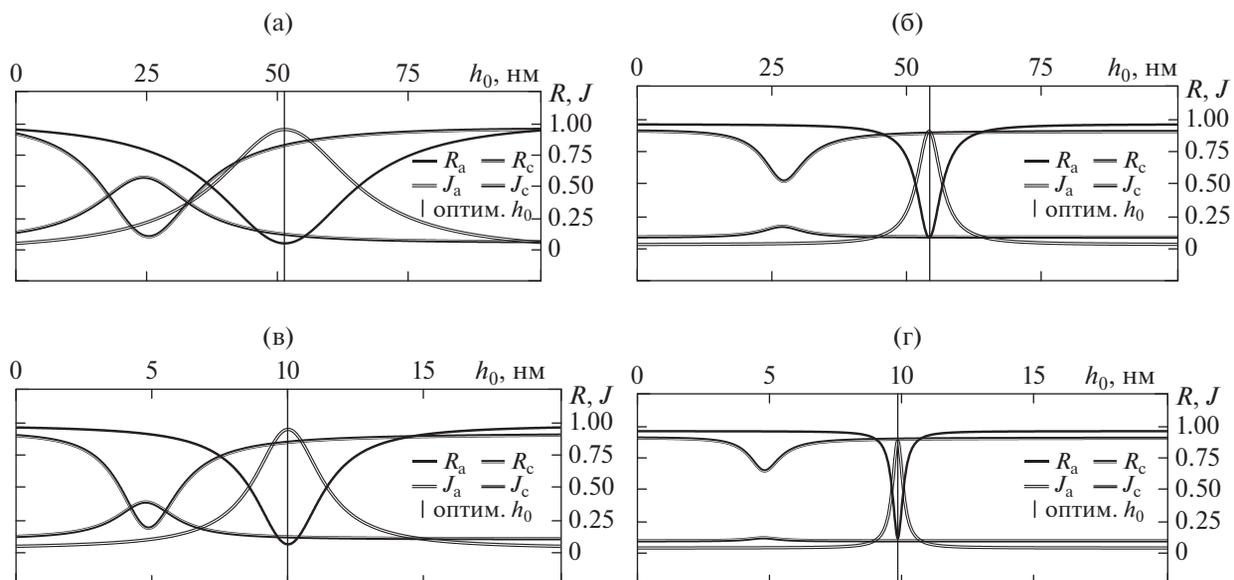


Рис. 5. Моделированные зависимости коэффициентов отражения R и пропускания J от толщины h_0 слоя Ge–Sb–Te в аморфном (R_a, J_a) и кристаллическом (R_c, J_c) состояниях для многослойных систем 21 (а), 27 (б), 26 (в), 28 (г).

ниям на кривых R_a , J_a , R_c , J_c (рис. 5а) более узкими. Это оказалось возможным при введении в систему дополнительных чередующихся симметричных пар слоев Si и SiO₂, оптическая толщина которых соответствует $\lambda/4$. Как видно из рис. 5б, при большем количестве таких дополнительных слоев наблюдаются более узкие переходы к экстремальным значениям R и J . Сужение переходов зависит от мнимой компоненты комплексного показателя преломления. Введение симметричных чередующихся слоев с оптической толщиной $\lambda/4$, превращает многослойную наносистему в замкнутый оптический резонатор, в котором волны подвергаются многократному прохождению через слой Ge₂Sb₂Se₄Te. Это ведет к значительному возрастанию поглощения в образце, что заметно для отражательной способности кристаллического слоя, комплексный показатель преломления которого содержит мнимую составляющую. Для слоя Ge₂Sb₂Se₄Te в аморфном состоянии эта тенденция не выполняется т.к. его комплексный показатель преломления не содержит мнимую компоненту.

В тоже время, кроме сужения переходов к экстремальным значениям R и J , желательным является перемещение положения экстремумов на кривых R_a , J_a в зону меньших толщин слоя Ge₂Sb₂Se₄Te от 0 до 52 нм. Это возможно при увеличении толщины слоев $h_{-1,1}$ от значений $h_{-1,1} = \lambda/(8n_{\text{SiO}_2})$ до $h_{-1,1} = \lambda/(4n_{\text{SiO}_2})$, что продемонстрировано на рис. 5в. Возможно и дальнейшее уменьшение толщины слоя Ge₂Sb₂Se₄Te, но для сохранения узких переходов к экстремальным значениям потребуется введение дополнительных симметричных относительно слоя Ge₂Sb₂Se₄Te чередующихся пар слоев Si и SiO₂ (рис. 5г). Также необходимо учитывать, что сужение переходов к экстремальным значениям будет накладывать требования к точности изготовления такого слоя Ge₂Sb₂Se₄Te. Как видно из рис. 5г, погрешность при изготовлении слоя Ge₂Sb₂Se₄Te в 0.5 нм приведет к неработоспособности такой системы.

Подбор оптимальной толщины слоя Ge–Sb–Te в зоне положения экстремумов R и J возможен и для слоев с другим составом. При малых толщинах снижается требование к мнимой части комплексного показателя преломления аморфного слоя, однако повышаются требования к точности изготовления такого слоя. В табл. 1 приведены значения толщин слоев для девятислойных систем 15 с толщиной слоя Ge–Sb–Te 3 нм и 24 с толщиной слоя Ge–Sb–Te 2 нм. Как видно, такие системы обладают относительно маленькими значениями целевой функции в сравнении с системами 11–14, 16–23 с аналогичным числом сло-

ев и оптическими характеристиками, достаточными для выполнения модуляции оптического сигнала с наименьшим значением оптических потерь. Однако, если сравнивать их с девятислойной системой 26 с толщиной слоя Ge₂Sb₂Se₄Te 10 нм, то видно, что характеристики последней гораздо лучше. К тому же к слою Ge₂Sb₂Se₄Te толщиной 10 нм технологические требования ниже и изготовить его проще, чем слой Ge–Sb–Te с толщиной 2 или 3 нм. Как видно, на примере систем 27 и 28 при увеличении толщины слоя Ge₂Sb₂Se₄Te или увеличении количества слоев возможно и дальнейшее уменьшение целевой функции. Однако это не является целесообразным, т.к. система 26 уже обладает вполне удовлетворительными оптическими характеристиками. Таким образом, девятислойная система 26 является оптимальным решением поставленной в настоящей работе цели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведения теоретических и модельных исследований предложена модель оптимизации параметров многослойной наносистемы для выполнения модуляции оптического сигнала с наименьшим значением оптических потерь. Предложенная модель позволила провести моделирование многослойных поверхностных наносистем с их последующей оптимизацией для улучшения значений отражательной и пропускательной способностей до целевых значений, при которых многослойная система эффективно пропускает излучение на длине волны 1550 нм при аморфном состоянии активного слоя МФП и отражает его при кристаллическом состоянии. Кроме того, модель позволяет определить значения толщины и комплексного показателя преломления слоев, а также установить критерии их выбора.

На основе полученных модельных данных среди материалов системы Ge–Sb–Te различного состава, находящихся на линии квазибинарного разреза GeTe–Sb₂Te₃ и содержащих примеси In, Bi, Si, Se, Sn, Ag, Ni, были выбраны материалы с подходящими значениями комплексного показателя преломления и определены оптимальные значения толщин слоев многослойной системы.

Основным итогом настоящей работы является нахождение оптимальной многослойной системы “SiO₂/111 нм Si / 277 нм SiO₂/111 нм Si/251 нм SiO₂/10 нм Ge₂Sb₂Se₄Te/241 нм SiO₂/110 нм Si/276 нм SiO₂/112 нм Si//SiO₂”, обладающей нулевыми оптическими потерями для аморфного слоя Ge₂Sb₂Se₄Te и связанными с поглощением 8% потерями при кристаллическом слое Ge₂Sb₂Se₄Te. Эта система содержит оптимальное количество

слоев и имеет наименьшую оптимальную толщину активного слоя.

Построение сложных многоэлементных нанопорядоченных систем на основе таких поверхностных многослойных систем позволит осуществлять полностью оптическую маршрутизацию оптических сигналов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-37-60023 с использованием оборудования Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования Рязанского государственного радиотехнического университета имени В.Ф. Уткина.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sharma K., Sehgal V.K. // J. Supercomput. 2020. V. 76. P. 9901.
<https://www.doi.org/10.1007/s11227-020-03220-2>
2. Bogaerts W., Perez D., Capmany J., Miller D.A.B., Poon J., Englund D., Morichetti F., Melloni A. // Nature. 2020. V. 586. P. 207.
<https://www.doi.org/10.1038/s41586-020-2764-0>
3. Qi H., Wang X., Hu X., Du Z., Yang J., Yu Z., Ding S., Chu S., Gong Q. // J. Appl. Phys. 2021. V. 129. P. 210906.
<https://www.doi.org/10.1063/5.0048878>
4. Kozyukhin S.A., Lazarenko P.I., Popov A.I., Eremenko I.L. // Rus. Chem. Rev. 2022. V. 91. № 9. P. RCR5033.
<https://www.doi.org/10.1070/RCR5033>
5. Lazarenko P., Kovalyuk V., An P., Kozyukhin S., Takáts V., Golikov A., Glukhenkaya V., Vorobyov Y., Kulevoy T., Prokhodtsov A., Sherchenkov A., Goltsman G. // Acta Materialia. 2022. V. 234. P. 117994.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117994>
6. Kozyukhin S.A., Lazarenko P.I., Vorobyov Y.V., Saveleyev M.S., Polokhin A.A., Glukhenkaya V.B., Sherchenkov A.A., Gerasimenko A.Y. // Matériaux & Techniques. 2018. V. 180070. № 3. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1051/mattech/2019008>
7. Fuxi G., Yang W. // Data Storage at the Nanoscale: Advances and Applications. Taylor & Francis Group. 2015. P. 190.
<https://www.doi.org/10.1201/b18094>
8. Zhang Y., Ríos C., Shalaginov M.Y., Li M., Majumdar A., Gu T., Hu J. // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 118. P. 210501.
<https://www.doi.org/10.1063/5.0054114>
9. Meng Y., Cao T., Long Y. // J. Appl. Phys. 2020. V. 128. P. 140904.
<https://www.doi.org/10.1063/5.0023925>
10. Hosokawa S., Pilgrim W.-C., Höhle A., Szubrin D., Boudet N., Bézar J.-F., Maruyama K. // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 83517.
<https://www.doi.org/10.1063/1.3703570>
11. Tolkach N.M., Vishnyakov N.V., Lazarenko P.I., Sherchenkov A.A., Sudakova A.U., Nazimov D.R. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1695. P. 012075.
<https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/1695/1/012075>
12. Wen S., Meng Y., Jiang M., Wang Y. // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 4979.
<https://www.doi.org/10.1038/s41598-018-23360-z>
13. Ríos C., Stegmaier M., Hosseini P., Wang D., Scherer T., Wright C.D., Bhaskaran H., Pernice W.H.P. // Nat. Photonics. 2015. V. 9. P. 725.
<https://www.doi.org/10.1038/nphoton.2015.182>
14. Rude M., Pello J., Simpson R.E., Osmond J., Roelkens G., van der Tol J.J., Pruneri V. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. № 14. P. 141119.
<https://www.doi.org/10.1063/1.4824714>
15. Ford W. // Numerical Linear Algebra with Applications: Using MATLAB. Academic Press, 2015. 629 p.
<https://doi.org/10.1016/C2011-0-07533-6>
16. Born M., Wolf E., Bhatia A.B., Clemmow P.C., Gabor D., Stokes A.R., Taylor A.M., Wayman P.A., Wilcock W.L. // Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light. 7th ed. Cambridge University Press, 1999. 952 p.
<https://www.doi.org/10.1017/CBO9781139644181>
17. Park J.W., Eom S.H., Lee H., Da Silva J.L.F., Kang Y.S., Lee T.Y., Khang Y.H. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 115209.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.115209>
18. Zhang Y., Chou J.B., Li J., Li H., Du Q., Yadav A., Zhou S., Shalaginov M.Y., Fang Z., Zhong H., Roberts C., Robinson P., Bohlin B., Ríos C., Lin H., Kang M., Gu T., Warner J., Liberman V., Richardson K., Hu Ju. // Nature Commun. 2019. V. 10 № 1. P. 4279.
<https://www.doi.org/10.1038/s41467-019-12196-4>
19. Michel A.K.U., Wuttig M., Taubner T. // Adv. Opt. Mater. 2017. V. 5. Iss. 18.
<https://www.doi.org/10.1002/adom.201700261>
20. Yang F., Tang X., Chen T., Wang M., Zhang L., Han J., Wan L., Ke D., Dai Y. // Comput. Mater. Sci. 2019. V. 168. P. 253.
<https://www.doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.05.019>
21. Lazarenko P., Phuc N., Kozyukhin S., Sherchenkov A. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2011. V. 13. № 11. P. 1400
22. Raeis-Hosseini N., Rho J. // Mater. 2017. V. 10. Iss. 9. P. 1046.
<https://www.doi.org/10.3390/ma10091046>
23. Guo P., Burrow J.A., Sevison G.A., Sood A., Ashoghi M., Hendrickson J.R., Goodson K.E., Agha I., Sarangan A. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 113. Iss. 17. P. 171903.
<https://www.doi.org/10.1063/1.5053713>
24. Singh P., Sharma P., Sharma V., Thakur A. // Semicond. Sci. Technol. 2017. V. 32. № 4. P. 45015.
<https://www.doi.org/10.1088/1361-6641/aa5ee0>

Modeling of Multilayer Structures with Tunable Optical Characteristics

N. M. Tolkach^{1, 2, *}, N. V. Vishnyakov^{2, **}, V. G. Litvinov², A. A. Sherchenkov¹, E. P. Trusov²,
V. B. Glukhenkaya¹, and D. V. Pepelyaev¹

¹National Research University of Electronic Technology, Zelenograd, 124498 Russia

²Ryazan State Radio Engineering University named after V.F. Utkin, Ryazan, 390005 Russia

*e-mail: n.m.tolkach@gmail.com

**e-mail: rcpm-rgrtu@yandex.ru

Phase transition materials, in particular chalcogenide glassy semiconductors and Ge–Sb–Te system materials are of interest for application in optical information processing technologies. The uniqueness of these materials lies in the fact that they have a low-energy, fast and reversible phase transition, leading to a significant change in the refractive index in the infrared region of the optical spectrum. The model calculations carried out in the work made it possible to investigate the transformation of optical properties in multilayer structures consisting of SiO₂, Si, Si₃N₄ layers and an active layer of a phase transition material when its phase state changes. The aim of these studies was to fulfill the condition of the lowest optical losses during transmission and reflection of radiation of 1550 nm in such structures in the case of amorphous and crystalline states of the active layer, respectively. As a result, the nine-layer “SiO₂//111 nm Si/277 nm SiO₂/111 nm Si/251 nm SiO₂/10 nm Ge₂Sb₂Se₄Te/241 nm SiO₂/110 nm Si/276 nm SiO₂/112 nm Si//SiO₂” structure that most satisfies the specified conditions was designed.

Keywords: phase transition, Ge–Sb–Te, amorphous state, crystalline state, all-optical routing, multilayer structure, transmissivity, reflectivity, nonlinear optimization, target function, optical losses.

УДК 543.428

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИН МОНОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОДВЕРЖЕННЫХ ИОННОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ, МЕТОДАМИ РФЭС

© 2023 г. В. П. Афанасьев^а *, Л. Г. Лобанова^а, Д. Н. Селяков^а, М. А. Семенов-Шефов^а

^аНациональный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, 111250 Россия

*e-mail: v.af@mail.ru

Поступила в редакцию 15.01.2023 г.

После доработки 24.03.2023 г.

Принята к публикации 24.03.2023 г.

Проведено исследование образцов монокристалла кремния, покрытого нанослоями золота. Образцы получены двумя методами: напылением золота с использованием пучка Xe^+ с начальной энергией 7 кэВ и методом термического осаждения. Выполнен предварительный анализ образцов на основе расшифровки энергетических спектров отраженных протонов с начальной энергией 25 кэВ. Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (Angle Resolved XPS) определены толщины покрытий золота на кремнии. Анализ образцов с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выполнен на основе сравнения интенсивностей максимумов $\text{Au } 4f$ и $\text{Si } 2p$, измеренных при разных углах детектирования фотоэлектронов. Вычисления, выполненные традиционными методами, указывают на заметную зависимость расчетной толщины золотого покрытия от угла визирования для случая монослойных и субмонослойных покрытий. Показано, что подобное расхождение возможно, если золото осело на кремний в виде кластеров, образующих островки, а не в форме сплошного однородного покрытия. Обсуждена возможность движения островков из золота относительно кремния в верхних слоях кремния, которые были подвержены протонной бомбардировке под скользящими углами к поверхности.

Ключевые слова: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, кластеры, островковые покрытия, радиационно-стимулированная диффузия.

DOI: 10.31857/S102809602311002X, **EDN:** DSUIPP

ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия, основанная на расшифровке энергетических спектров ионов с энергией в несколько кэВ, отраженных от исследуемых образцов (Low Energy Ion Spectroscopy, LEIS), успешно используется для качественного и количественного анализа поверхностей [1–7]. Для апробации новых количественных методов LEIS необходимо иметь независимые методики анализа поверхности образцов. В настоящей работе использована методика определения толщин покрытий, отработанная в рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), основанная на анализе интенсивностей пиков, сформированных фотоэлектронами с характеристическими энергиями подложки и покрытия (Overlayer Thickness Determination, OLTД) [8, 9]. Для анализа РФЭС-сигналов было применено приближение прямолинейных траекторий (Straight Line Approximation, SLA) [8]. В настоящей работе вклад многократного упругого рассеяния, приводящего к эффекту “поворота тела яркости” [10], не будет рассмотрен, во-первых, потому что это повлияет только на количественный, но не на качественный результат расчетов; во-

вторых, нас интересуют монослойные покрытия, толщина которых много меньше транспортного пробега. Подробному учету влияния эффектов многократного упругого рассеяния на угловое распределение фотоэлектронов посвящены работы [11, 12]. Из работ [11, 12] следует, что для получения точной количественной информации необходим учет эффекта “поворота тела яркости” [12], так как влияние подстилающей поверхности необходимо учитывать при интерпретации результатов РФЭС анализа на основе рассмотрения спектров характеристических потерь энергии. Для получения необходимой информации об объекте в настоящей работе использована РФЭС-методика с угловым разрешением [8].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Подробную информацию о подготовке используемых в работе образцов можно найти в [1]. Эксперимент по определению толщины покрытия проведен на установке SPECS в лаборатории АИС (Analytical Instrumentation Center) на базе Венского технического университета. Был при-

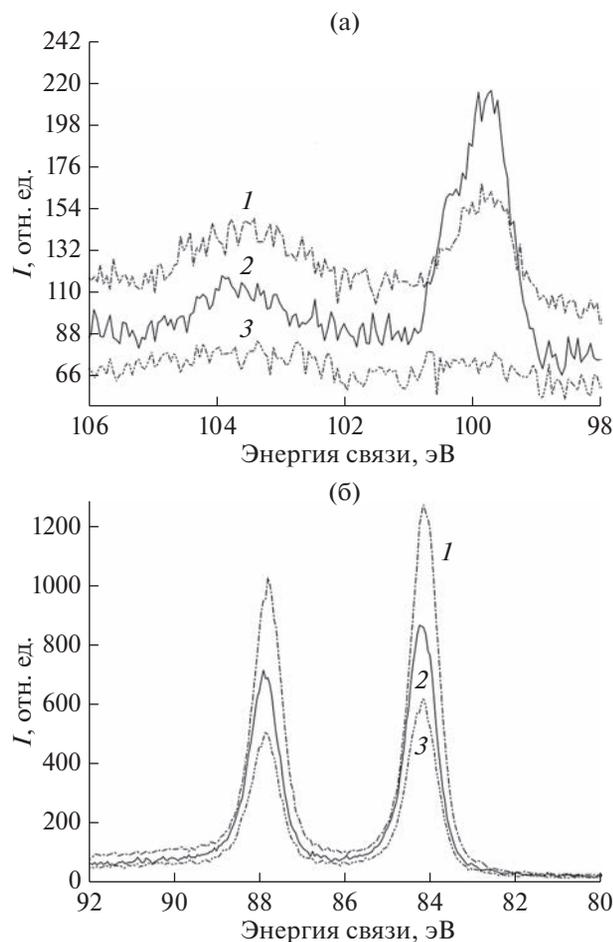


Рис. 1. РФЭС-спектры Au/Si: а – пики Si $2p_{3/2}$ и Si $2p_{1/2}$ (а) и пики Au $4f_{7/2}$ и Au $4f_{5/2}$ (б), измеренные при углах детектирования 63° (1), 27° (2), 75° (3).

менен монохроматический источник рентгеновского излучения U-Focus 350 с MgK_α -анодом и с возможностью изменять диаметр пучка от 40 до 500 мкм. Энергоанализатором служил Phoibos 150 WAL с 2D-детектором задержки. Данная установка позволила получить энергетические спектры образцов, представленные на рис. 1, снятые под углами 27° , 39° , 51° , 63° и 75° относительно нормали к образцам. Используемый энергоанализатор позволяет провести подобные измерения без поворота его оси. Для уточнения результатов была проведена серия экспериментов на установке KRATOS Axis Ultra DLD. Угол детектирования меняли только за счет поворота образца. На рис. 2 представлены РФЭС-спектры, выполненные при углах детектирования $\theta = 0^\circ$ и 70° . Спектры на рис. 1 и рис. 2 получены в высоком энергетическом разрешении.

Обработка спектров, полученных при разных углах детектирования, выполненная на основе подхода, феноменологически учитывающего процессы упругого рассеяния фотоэлектронов [13],

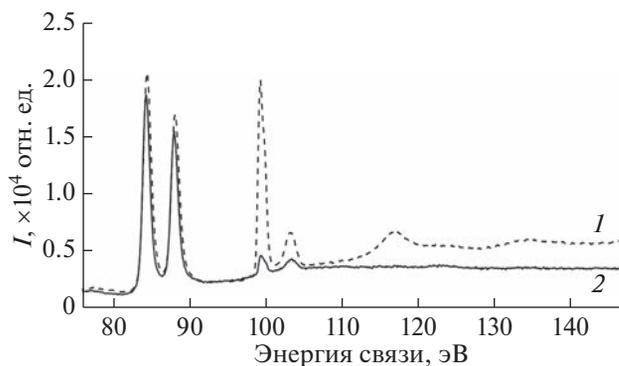


Рис. 2. РФЭС-спектры образца Au/Si: пики Au $4f_{7/2}$ и Au $4f_{5/2}$ в диапазоне энергий 81–89 эВ и пики Si $2p_{3/2}$ и Si $2p_{1/2}$ в диапазоне энергий 98–106 эВ, измеренные при углах детектирования 0° (1), 70° (2).

приводит к результатам, которые проиллюстрированы рис. 3 и 4.

Толщины слоя золота были определены на основе экспериментально измеренных нормированных отношений интенсивностей пиков и расчетов, выполненных в рамках методики [13]. Результаты расчетов, представленные на рис. 3 и 4, указывают на значительное изменение толщины слоя, наблюдаемое при изменении угла детектирования. В случае однородного плоскопараллельного слоя такие результаты невозможны. Для объяснения эффектов зависимости толщины слоя от угла детектирования, представленных на рис. 3 и 4, положим, что золотое покрытие имеет фрактальную, островковую структуру. Подробное объяснение указано в [14]. Формирование покрытий золота на поверхности кремния в виде кластеров более энергетически выгодно [14]. На рис. 5 представлено отношение интенсивностей пика золота и кремния для равномерного и островковых покрытий, выполненных из такого же количества золота, но покрывающих только часть поверхности кремния. Вывод формул, описывающих зависимости на рис. 5, будет представлен ниже.

В соответствии с кривыми на рис. 5 отношение площади под $4f$ -пиками золота к площади под $2p$ -пиками кремния должно расти с приближением углов детектирования к скользким. Это следует, как будет показано ниже, из того, что при фиксации потока фотоэлектронов под скользкими углами, наблюдается однородный слой золота на кремнии (сплошная линия на рис. 5).

Экспериментальные данные на рис. 3 и 4 однозначно указывают на преобладание эффекта роста отношения площадей пиков золота и кремния с ростом угла детектирования.

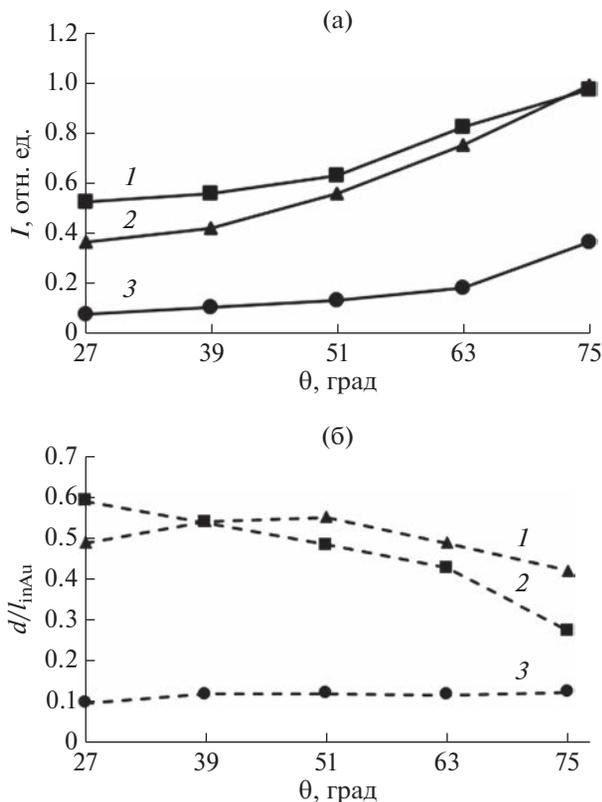


Рис. 3. Зависимости нормированных отношений интенсивностей пиков Au 4f к Si 2p при вычитании фона методом Shirley (а) и вычисленных значений толщины слоя Au от угла эмиссии фотоэлектронов (б) для образцов 1–3 (1–3 соответственно) при угле детектирования 0°. Расчет выполнен на основе методики, развита в [4].

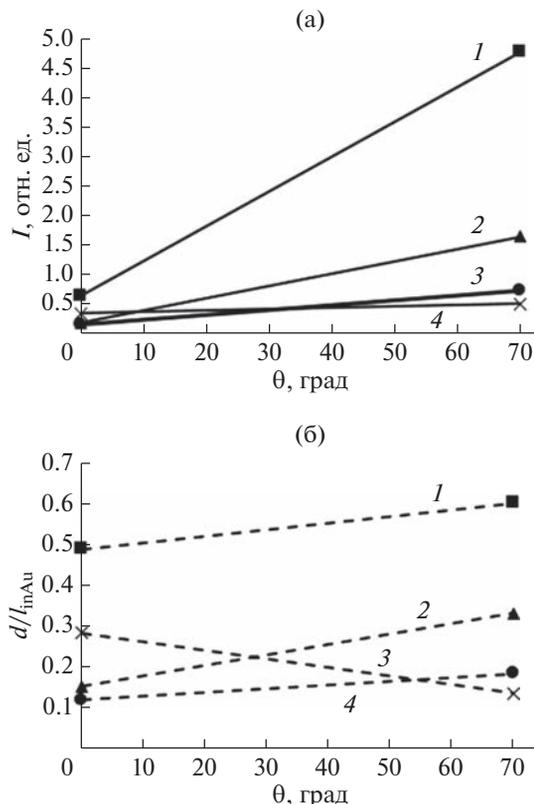


Рис. 4. Зависимости нормированных отношений интенсивностей пиков Au 4f к Si 2p при вычитании фона методом Shirley (а) и вычисленных значений толщины слоя Au от угла эмиссии фотоэлектронов (б) для образцов 1–4 (1–4 соответственно) при угле детектирования 70°. Расчет выполнен на основе методики, развита в [4].

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

Определение толщин покрытий на основе анализа спектров РФЭС представляет собой отработанную процедуру [8]. Все методики определения толщин базируются на формулах, полученных в пренебрежении процессами упругого рассеяния фотоэлектрона: считается, что фотоэлектрон от момента рождения в акте фотоэффекта до попадания в энергоанализатор движется по прямой траектории (Straight Line Approximation). Влияние упругих процессов на плотность потока регистрируемых фотоэлектронов учитывается введением корректирующих коэффициентов [13].

В множестве случаев атомам покрытия энергетически выгоднее объединяться в кластеры [14], образуя на поверхности подложки островковое покрытие. Наиболее часто островковая структура наблюдается, если флуенс атомов покрытия при напылении составляет величину порядка 10^{16} см^{-2} .

Воспользуемся приближением прямолинейных траекторий для расчета отношения интенсивностей характерных пиков подложки и покрытия. Например, в случае золотого покрытия

на кремнии будем использовать: пики Au 4f_{7/2}; пики Au 4f_{5/2}; пики Si 2p_{3/2}; пики Si 2p_{1/2}. Преимущество данного выбора состоит в близости энергий фотоэлектронов, формирующих данные пики.

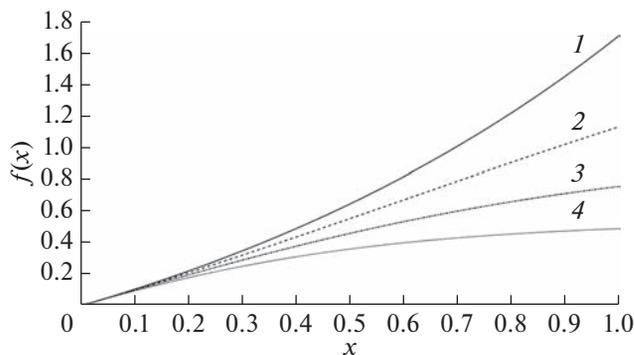


Рис. 5. Соотношения нормированных интенсивностей сигналов для островкового и равномерного покрытий $f(x)$ (формула (8)) при $s = 1$ (1); 0.7 (2); 0.5 (3); 0.35 (4). Детектирование фотоэлектронов проведено по нормали к поверхности образца.

Сравним отношения сигналов Au/Si в случае однородного покрытия золота на кремнии толщиной d и островками, занимающими на единичной площади область s ($0 < s \leq 1$) и имеющими высоту d/s , так, что объем покрытия одинаков во всех случаях.

Рассмотрим первый случай – однородное плоское покрытие. Пусть “материал 1” – подложка; “материал 2” – покрытие. Сигнал РФЭС подложки $Q_1(\mu_0, \mu, \varphi)$ (материал 1) в соответствии с [1] определяется формулой:

$$Q_1(\mu_0, \mu, \varphi) = I_{hv} n_1 F_1(\mu_0, \mu, \varphi) \mu l_{in1} \exp(-d/\mu l_{in2}), \quad (1)$$

где $I_{hv} n_1 F_1(\mu_0, \mu, \varphi) \mu l_{in1}$ – интенсивность сигнала от полубесконечного слоя материала 1; I_{hv} – плотность потока зондирующего рентгеновского излучения; n_1 – концентрация атомов материала 1; $F_1(\mu_0, \mu, \varphi)$ – дифференциальное сечение фотоэмиссии в материале 1; $\mu_0 = \cos \theta_0$, $\mu = \cos \theta$ – косинусы угла падения рентгеновского излучения и угла между направлением падения рентгеновского излучения и направлением движения фотоэлектрона соответственно; $\cos \theta = \mu_0 \mu + (1 - \mu_0^2)^{1/2} (1 - \mu^2)^{1/2} \cos \varphi$, φ – азимутальный угол; l_{in1} – средняя длина свободного неупругого пробега электронов в материале 1; $\exp(-d/\mu l_{in2})$ – ослабление сигнала фотоэлектронов в слое материала 2 толщиной d , l_{in2} – средняя длина свободного неупругого пробега электронов в материале 2.

Для описания процесса фотовозбуждения неполяризованным рентгеновским излучением справедливо выражение [8]:

$$F(\mu_0, \mu, \varphi) = \sigma_{x \rightarrow e} / 4\pi \left[1 - \frac{\beta}{4} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] = \sigma_{x \rightarrow e} / 4\pi \left[1 - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta) \right], \quad (2)$$

где $\sigma_{x \rightarrow e}$ – сечение рождения фотоэлектрона; β – параметр асимметрии; $P_2(\cos \theta)$ – полином Лежандра второй степени.

Интенсивность потока фотоэлектронов слоя из материала 2 определяется формулой:

$$Q_2(d, \mu_0, \mu, \varphi) = I_{hv} n_2 F_2(\mu_0, \mu, \varphi) \mu l_{in2} [1 - \exp(-d/\mu l_{in2})], \quad (3)$$

где n_2 – концентрация атомов материала 2; $F_2(\mu_0, \mu, \varphi)$ – дифференциальное сечение фотоэмиссии в материале 2.

Толщину d напыленного слоя материала 2 будем определять на основе относительных интенсивностей пиков:

$$f(x) = \frac{Q_2(d, \mu_0, \mu, \varphi)}{Q_1(\mu_0, \mu, \varphi)} = \frac{F_2(\mu_0, \mu, \varphi) l_{in2} n_2}{F_1(\mu_0, \mu, \varphi) l_{in1} n_1} [\exp(-d/\mu l_{in2}) - 1], \quad (4)$$

где искомая величина d является единственной неизвестной величиной.

Далее рассмотрим случай островкового покрытия поверхности. Анализируем единицу площади поверхности кремния, в которой часть поверхности кремния $(1 - s)$ свободна, а часть поверхности кремния s покрыта плоскопараллельными островками высотой d/s . Тогда формула (4), определяющая отношение интенсивностей пиков материалов 1 и 2, претерпит заметные изменения.

Сигнал от подложки (материал 1 – кремний):

$$Q_1(\mu_0, \mu, \varphi) = s I_{hv} n_1 F_1(\mu_0, \mu, \varphi) \mu l_{in1} \exp(-d/\mu s l_{in2}) + (1 - s) I_{hv} n_1 F_1(\mu_0, \mu, \varphi) \mu l_{in1}. \quad (5)$$

Интенсивность потока фотоэлектронов слоя покрытия (материал 2 – золото):

$$Q_2(d, \mu_0, \mu, \varphi) = s I_{hv} n_2 F_2(\mu_0, \mu, \varphi) \mu l_{in2} [1 - \exp(-d/\mu s l_{in2})]. \quad (6)$$

Относительная интенсивность пиков при островковом покрытии приведет к формуле:

$$f(x, s) = \frac{Q_2(d, \mu_0, \mu, \varphi)}{Q_1(\mu_0, \mu, \varphi)} = \frac{F_2(\mu_0, \mu, \varphi) l_{in2} n_2 \left[\frac{s [1 - \exp(-x/s)]}{(1 - s) + s \exp(-x/s)} \right]}{F_1(\mu_0, \mu, \varphi) l_{in1} n_1}, \quad (7)$$

где $x = d/\mu l_{in2}$.

Наряду с отношением интенсивностей (7) введем нормированное отношение интенсивностей:

$$f_N(x, s) = \frac{Q_2(d, \mu_0, \mu, \varphi) F_1(\mu_0, \mu, \varphi) l_{in1} n_1}{Q_1(\mu_0, \mu, \varphi) F_2(\mu_0, \mu, \varphi) l_{in2} n_2}. \quad (8)$$

Рис. 3 построен для случая регистрации фотоэлектронов по нормали к мишени – $\mu = 1$. Следует обратить внимание, что использовать формулы (7) и (8) для других углов наблюдения μ не корректно. Формула (4) справедлива при любых углах регистрации фотоэлектронов. На рис. 5 видно, что с увеличением угла регистрации пробег фотоэлектрона может проходить не через один островок покрытия, а через два, три и более. С увеличением угла наблюдения распределение фотоэлектронов по пробегам в материале покрытия в случае островкового покрытия ($s < 1$) и равно-

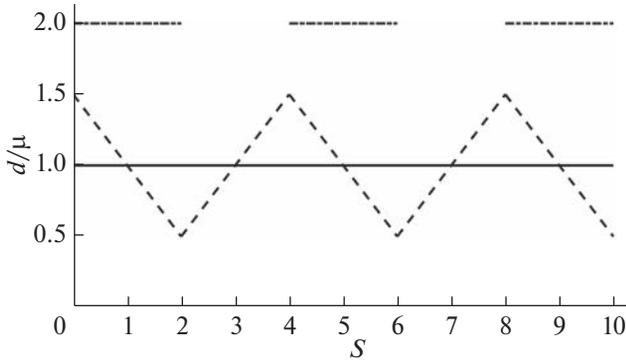


Рис. 6. Распределения фотоэлектронов по длине пробега в золоте: штрихпунктирная линия соответствует $\theta = 0^\circ$, пунктирная линия — $\theta = 56^\circ$, сплошная линия — $\theta \geq 70^\circ$.

мерно распределенного однородного слоя приближаются друг к другу и к случаю однородного покрытия — $s = 1$. Данная модель островкового покрытия позволила наглядно увидеть изменение функции распределения по длине пробега (Path Length Distribution Function, PLDF) эмитируемых фотоэлектронов в зависимости от угла детектирования. Именно эта функция определяет соотношение интенсивностей сигналов РФЭС от покрытия и подложки.

На рис. 6 представлено изменение распределения фотоэлектронов по длине пробега в материале 2 с увеличением угла детектирования потока фотоэлектронов θ . Штрихпунктирная линия соответствует $\theta = 0^\circ$, пунктирная линия — $\theta = 56^\circ$, сплошная линия — $\theta \geq 70^\circ$. Мы ограничились рас-

смотрением самой простой модели островков в виде параллелограмма.

Рис. 6 указывает, что с ростом угла детектирования потока фотоэлектронов θ , их распределение по пробегам стремится к константе со значением d/μ , что соответствует ситуации, в которой фотоэлектроны рассеиваются в слое с постоянной толщиной d , двигаясь под углом, косинус которого равен μ .

Рассмотрим формирование пиков фотоэлектронов, вышедших в вакуум и не испытавших неупругих рассеяний для случая, когда островки золота (материал 2) находятся на разной глубине внутри материала 1. Толщину слоя материала 1 над островками обозначим d_1 . Рассмотрим ситуации, когда детектирование потока фотоэлектронов выполняется по нормали к поверхности и под углом μ . Вычисления будем вести в SLA приближении.

Интенсивности пиков материалов 1 и 2 в случае измерения фотопотока по нормали к мишени определяются в соответствии с формулами:

$$Q_{1N}(d, d_1, \mu_0, \mu, \varphi) = [(1-s)F_1l_{in1} + sF_1l_{in1}\exp(-d/sl_{in2})]\exp(-d_1/l_{in1}) + F_1l_{in1}[1 - \exp(-d_1/l_{in1})],$$

$$Q_{2N}(d, d_1, \mu_0, \mu, \varphi) = sF_2l_{in2}[1 - \exp(-d/sl_{in2})]\exp(-d_1/l_{in1}). \quad (10)$$

Нормированное отношение интенсивностей в случае нормального детектирования определит формула:

$$Q_{2N}/Q_{1N} = \frac{s[1 - \exp(-d/sl_{in2})]\exp(-d_1/l_{in1})}{[(1-s) + s\exp(-d/sl_{in2})]\exp(-d_1/l_{in1}) + [1 - \exp(-d_1/l_{in1})]}. \quad (11)$$

В случае измерения фотопотока под скользящими углами ($\mu < 0.3$ — косинусы углов, начиная с которых распределение по пробегам становится константой) интенсивности определяются в соответствии с формулами:

$$Q_{1G}(d, d_1, \mu_0, \mu, \varphi) = \{(1-s)F_1l_{in2}\mu[1 - \exp(-d/s\mu l_{in2})] + F_1l_{in1}\mu\exp(-d/s\mu l_{in2})\}\exp(-d_1/\mu l_{in1}) + F_1l_{in1}\mu[1 - \exp(-d_1/\mu l_{in1})], \quad (12)$$

$$Q_{2G}(d, d_1, \mu_0, \mu, \varphi) = s\mu F_2l_{in2}[1 - \exp(-d/s\mu l_{in2})]\exp(-d_1/\mu l_{in1}), \quad (13)$$

где $1/l_{in2} = (1-s)/l_{in1} + s/l_{in2}$, l_{in2} — средняя длина свободного неупругого пробега электронов в смеси материалов 1 и 2.

Нормированное отношение интенсивностей в случае детектирования под скользящими углами определяется в соответствии с формулой:

$$Q_{2G}/Q_{1G} = \frac{s \frac{l_{in2}}{l_{in1}} [1 - \exp(-d/s\mu l_{in2})]\exp(-d_1/\mu l_{in1})}{\left[(1-s) \frac{l_{in2}}{l_{in1}} [1 - \exp(-d/s\mu l_{in2})] + \exp(-d/s\mu l_{in2}) \right] \exp(-d_1/\mu l_{in1}) + [1 - \exp(-d_1/\mu l_{in1})]}. \quad (14)$$

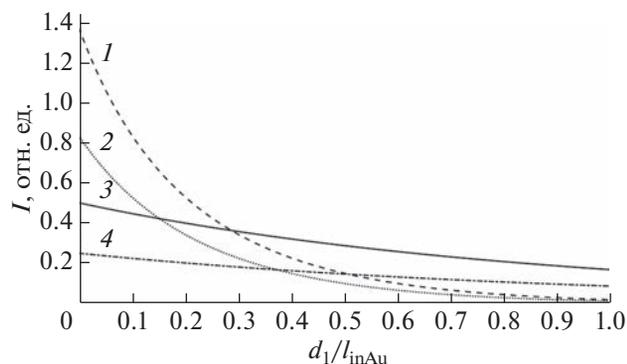


Рис. 7. Нормированное отношение интенсивностей пиков Au 4f к Si 2p при различной глубине погружения d_1 кластеров Au в массив Si в случае скользящего детектирования ($\mu = 0.26$) (1, 2) и детектирования по нормали к поверхности образца (3, 4) при высоте кластера Au $d = 0.4$ (1, 3) и 0.2 (2, 4). Расчеты выполнены по формулам (11) (1, 3) и (14) (2, 4).

На рис. 7 представлены результаты расчета отношения интенсивностей пиков Au 4f к Si 2p в приближении прямолинейных траекторий. При выполнении конкретных расчетов дифференциальных сечений фотоэмиссии использовали данные, представленные в [15, 16]; для расчета средней длины свободного неупругого пробега фотоэлектрона использовали формулу TPP-2M [17]. Рассмотрен вариант, когда островки золота погружены в кремний. По оси абсцисс отложена толщина слоя кремния d_1 , которая находится над вершиной островков. При определенном значении d_1 отношение интенсивностей пиков Au 4f к Si 2p, измеренных по нормали к образцу, превосходят отношения этих же пиков, измеренных под углом 70° к нормали. Расчеты, представленные на рис. 7, позволят объяснить многообразие возможных вариантов поведения экспериментальных результатов, представленных на рис. 3 и 4.

Однако, рис. 7 указывает на проблему неоднозначности в определении размеров островков в том случае, если основываться только на анализе относительных интенсивностей пиков. Указанная проблема неоднозначности впервые была показана в [18]. Описание данной неоднозначности представлено в огромном количестве работ по неразрушающему послойному анализу и вошло в учебники [8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решение рутинной задачи по определению толщины покрытия, решение которой подробно описано в учебниках [8] и для решения которой создано множество удобных программных средств, например, Casa XPS [19], натолкнуло на необхо-

димость решения целого ряда изложенных в работе проблем.

Из представленного теоретического рассмотрения процесса формирования РФЭС-сигнала от покрытия с островковой структурой следует возможность введения понятия средней эффективной толщины покрытия (d). Смысл введенного понятия иллюстрирует рис. 6, согласно которому с увеличением угла детектирования θ , функция распределения длин пробега фотоэлектронов стремится к константе $d/\cos\theta$. Мы можем измерить данную величину, увеличивая угол детектирования и переходя после критического угла, равного примерно 70° , к распределению по пробегам в материале покрытия, равному константе (рис. 6) и эквивалентному рассеянию фотоэлектронов в однородном плоском слое. Данный вывод справедлив, если островки находятся на плоской поверхности кремния, и их расположение представляет регулярную упорядоченную структуру.

В настоящей работе рассмотрены случаи, когда кластеры золота могут быть погружены в кремний на различную глубину. Это возможно, например, вследствие того, что анализируемые образцы предварительно были исследованы методом LEIS. Данные образцы зондировали потоком протонов с энергией 25 кэВ. Доза протонов составляла 5×10^{13} и зондировала площадь порядка 7 мм^2 . Время снятия спектра составляло 160 с [20]. В указанных условиях за счет упругих потерь энергии пучка протонов возникает процесс ионно-стимулированной диффузии золота в кремний. В силу отмеченных обстоятельств в работе в приближении прямолинейных траекторий рассмотрены различные варианты расположения кластеров золота относительно кремния. Отмечена возможность возникновения ситуации, в которой одинаковая структура пиков имеет место для различных относительных конфигураций золота и кремния и различных размеров кластеров золота, что продемонстрировано в [14]. Для однозначного ответа на вопрос о расположении и размерах кластеров необходимо наряду с анализом пиков провести анализ области потерь энергии, примыкающей к пику золота. Решение данной задачи будет представлено в следующих работах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проведено в Национальном исследовательском университете “МЭИ” при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FSWF – 2023 – 0016.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bulgadaryan D., Sinelnikov D., Kurnaev V., Efimov N., Borisyuk P., Lebedinskii Y.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2019. V. 438. P. 54. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.10.043>
2. *Машкова Е.С., Молчанов В.А.* Рассеяние ионов средних энергий поверхностями твердых тел. М.: Атомиздат, 1980. 256 с.
3. *Курнаев В.А., Машкова Е.С., Молчанов В.А.* Отражение легких ионов от поверхности твердого тела. М.: Энергоатомиздат, 1985. 192 с.
4. *Mashkova E.S., Molchanov V.A.* Medium Energy Ion Reflection from Solids. Amsterdam: North-Holland, 1985. 444 p.
5. *Рязанов М.И., Тилинин И.С.* Исследование поверхности по обратному рассеянию частиц. М.: Энергоатомиздат, 1985. 150 с.
6. *Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U.* The Stopping and Range of Ions in Solids. New York: Pergamon, 1985. 321 p.
7. *Экшитайн В.* Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела. М.: Мир, 1995. 319 с.
8. *Hoffman S.* Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Material Science. Berlin: Springer Verlag, 2013. 528 p.
9. *Steffen J., Hofmann S.* // Surf. Interface Anal. 1988. V. 11. P. 617.
10. *Afanas'ev V.P., Efremenko D.S., Kaplya P.S.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2018. V. 12. № 6. P. 1182. <https://www.doi.org/10.1134/S1027451018050580>
11. *Afanas'ev V.P., Kaplya P.S.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2017. V. 11. № 6. P. 1296. <https://www.doi.org/10.1134/S1027451017050226>
12. *Kaplya P.S., Afanas'ev V.P.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2017. V. 11. № 5. P. 963. <https://www.doi.org/10.1134/S1027451017050056>
13. *Jablonski A.* // Surf. Sci. 2019. V. 688. P. 14. <https://www.doi.org/10.1016/j.susc.2019.05.004>
14. *Смирнов Б.М.* // УФН. 2017. Т. 187. С. 1329. <https://www.doi.org/10.3367/UFNe.2017.02.038073>
15. *Trzhaskovskaya M.B., Nefedov V.I., Yarzhemsky V.G.* // At. Data Nucl. Data Tables. 2001. V. 77. P. 97. <https://www.doi.org/10.1006/adnd.2000.0849>
16. *Trzhaskovskaya M.B., Nefedov V.I., Yarzhemsky V.G.* // At. Data Nucl. Data Tables. 2002. V. 82. P. 257. <https://www.doi.org/10.1006/adnd.2002.0886>
17. *Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R.* // Surf. Interface Anal. 2005. V. 37. P. 1. <https://www.doi.org/10.1002/sia.1997>
18. *Tougaard S.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1996. V. 14. № 3. P. 1415. <https://www.doi.org/10.1116/1.579963>
19. *Fairley N., Fernandez V., Richard-Plouet M., Guillot-Deudon C., Walton J., Smith E., Flahaut D., Greiner M., Biesinger M., Tougaard S., Morgan D., Baltrusaitis J.* // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 5. P. 100112. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100112>
20. *Булгадарян Д.Г.* Рассеяние протонов кэВ-ных энергий как инструмент анализа тонких слоев на поверхности материалов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.08. М.: МИФИ, 2020. 116 с.

Determination of the Thicknesses of Monolayer Coatings Exposed to Ion Bombardment by X-Ray Photoelectron Spectroscopy

V. P. Afanas'ev¹, *, L. G. Lobanova¹, D. N. Selyakov¹, and M. A. Semenov-Shefov¹

¹National Research University "MPEI", Moscow, 111250 Russia

*e-mail: v.af@mail.ru

The samples of monocrystalline silicon coated with golden nanolayers were investigated. The samples were obtained by two methods, namely, gold sputtering using Xe⁺ beam with the initial energy of 7 keV and the method of thermal deposition. Preliminary analysis of samples based on the deciphering of energy spectra of reflected protons with an initial energy of 25 keV was performed. By methods of X-ray photoelectron spectroscopy with angular resolution (Angle Resolved XPS) thicknesses of gold coatings on silicon were determined. Analysis of samples using X-ray photoelectron spectroscopy was performed by comparing the intensities of Au 4f and Si 2p maxima measured at different angles of photoelectron detection. The calculations carried out by traditional methods indicate a marked dependence of the calculated gold coating thickness on the angle of sight for the case of monolayer and submonolayer coatings. It is shown that such discrepancy is possible if gold is deposited on silicon in the form of clusters forming islands rather than in the form of a continuous homogeneous coating. The possibility of gold islands moving relative to silicon in the upper silicon layers that have been subjected to proton bombardment at sliding angles to the surface is discussed.

Keywords: X-Ray photoelectron spectroscopy, clusters, island coatings, radiation-stimulated diffusion

УДК 548.4

ФОРМИРОВАНИЕ Zn-СОДЕРЖАЩИХ КЛАСТЕРОВ В ИМПЛАНТИРОВАННОЙ ПЛЕНКЕ Si₃N₄/Si

© 2023 г. А. Н. Терещенко^а, *, В. В. Привезенцев^б, А. А. Фирсов^б, В. С. Куликаускас^с,
В. В. Затекин^с, М. И. Воронова^д

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^бФедеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований РАН,
Москва, 117218 Россия

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

^дУниверситет науки и технологий “МИСиС”, Москва, 119049 Россия

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

Поступила в редакцию 21.01.2023 г.

После доработки 28.03.2023 г.

Принята к публикации 28.03.2023 г.

Приводятся результаты синтеза и исследования Zn-содержащих кластеров на границе раздела пленки Si₃N₄/Si, имплантированной ионами ⁶⁴Zn⁺ с дозой 5×10^{16} см⁻² и энергией 40 кэВ. Пленку Si₃N₄ предварительно наносили на кремниевую подложку газофазным методом. Затем имплантированные образцы размером 10 × 10 мм отжигали в окислительной атмосфере (на воздухе) с шагом 100°C в течение 1 ч на каждом шаге в диапазоне температур 400–800°C. Для исследования профилей цинка при отжигах использовали метод резерфордского обратного рассеяния. Структуру и состав пленки изучали с помощью растровой электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией, а также фотолюминесценцией. После имплантации вблизи поверхности пленки Si₃N₄ зафиксированы отдельные кластеры металлического цинка размером порядка 100 нм и менее. Установлено, что в процессе отжига в образце происходит рост кластеров Zn и постепенное превращение фазы металлического Zn в фазы его оксида ZnO и далее, предположительно, силицида Zn₂SiO₄. После отжига при температуре 700°C, наиболее оптимальной для получения фазы ZnO, в пленке Si₃N₄ образуются кластеры оксида цинка размером около 100 нм. В спектре фотолюминесценции возникает пик на длине волны 370 нм, обусловленный экситонной люминесценцией в оксиде цинка. После отжига при 800°C происходит деградация фазы ZnO и, предположительно, образование фазы силицида цинка Zn₂SiO₄.

Ключевые слова: кремниевая подложка, поверхности, пленка Si₃N₄, имплантация цинка, кластеры, отжиг в окислительной среде, оксид цинка.

DOI: 10.31857/S1028096023110195, **EDN:** MХТРJD

ВВЕДЕНИЕ

Свойства нанокластеров металлов и их оксидов могут значительно отличаться от свойств этих же материалов в макроскопической форме. В нанометровом диапазоне эти нанокластеры обладают уникальными свойствами, и поэтому их использование в различных матрицах может быть весьма перспективным в устройствах микро-, нано- и оптоэлектроники.

В частности, в последние годы в микроэлектронике возникла потребность в источниках света в ультрафиолетовой (УФ) области. Это стимулировало интенсивный поиск материалов с подходящей шириной запрещенной зоны. Основные усилия были сконцентрированы вокруг GaN

($E_g = 3.5$ эВ) и его твердого раствора с In. Однако энергия связи в экситоне у этого материала составляет 24.8 мэВ, поэтому рабочий температурный диапазон использования такого материала ограничен [1]. Для источников УФ-излучения наиболее подходящим материалом является оксид цинка ZnO. Интерес к этому материалу вызван не только его широкой запрещенной зоной 3.4 эВ, но и большой энергией связи между электроном и дыркой в экситоне 60 мэВ [2], которая гораздо больше, чем у GaN, что позволяет реализовать генерацию излучения в ZnO на основе экситонной рекомбинации при температурах выше комнатной.

Вообще говоря, оксид цинка исследуют достаточно давно [3] и широко применяют в микро-

электронике, в частности, для создания прозрачных контактов к различным оптическим элементам [4]. Кроме того, поскольку ZnO является пьезоэлектриком, он широко применяется при создании линий задержки поверхностных акустических волн и других акустоэлектронных устройств [5]. Благодаря сорбционному эффекту оксид цинка нашел применение в газовых сенсорах и аналогичных химических сенсорах для биологии и медицины [6–8]. Известно его применение в солнечных элементах нового поколения (ячейках Гретцеля) [9]. В последнее время в оксиде цинка в форме наночастиц был обнаружен ферромагнетизм при комнатной температуре [10], что перспективно для создания на его основе приборов для спинтроники. Наночастицы ZnO, помещенные в различные матрицы, например, Si, кварц, пленки SiO₂ и Si₃N₄ на Si подложке, сапфире смогут найти применение в различных микроэлектронных устройствах. Ранее нанокластеры Zn и ZnO были созданы в кварце, пленке SiO₂, кремнии и сапфире, имплантированном Zn с последующим отжигом, как термическим в окислительной среде, так и фотонным в вакууме при дополнительной имплантации подложки кислородом [11–17]. Метод имплантации был выбран потому, что он является одним из наиболее чистых и гибких технологических способов и позволяет получать концентрации Zn, которые гораздо выше его предельной равновесной растворимости в различных подложках. Это способствует выпадению цинка в преципитаты после имплантации.

Целью настоящей работы было исследование процессов формирования кластеров ZnO в пленке Si₃N₄ на Si подложке после имплантации цинком и термических отжигов в окислительной среде.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

На стандартные пластины кремния *n*-типа диаметром 76 мм и толщиной 380 мкм, выращенные методом Чохральского с ориентацией (111), методом высокотемпературного химического осаждения (CVD – chemical vapor deposition), осуществляемого в потоке аргона, были нанесены пленки Si₃N₄ толщиной 150 нм. Пленка нитрида кремния была выбрана потому, что Si₃N₄ наряду с оксидом кремния SiO₂ является основным диэлектриком в современной микроэлектронике. Нитрид кремния используют как маску при диффузии различных примесей в кремниевую подложку и при окислении кремния. В отличие от оксида кремния нитрид кремния имеет высокую концентрацию электронных ловушек и широко используется в качестве среды хранения связанного заряда в

ловушках, поэтому Si₃N₄ является перспективным материалом для создания активного слоя при изготовлении резистивных мемристоров (устройств ReRAM) [18].

В эксперименте пленка нитрида кремния была использована в качестве промежуточного слоя на кремнии для создания кластеров ZnO в этой области. Выращенная на кремнии пленка Si₃N₄ была имплантирована ионами ⁶⁴Zn⁺ с дозой 5×10^{16} см⁻² и энергией 40 кэВ. При имплантации ионный ток не превышал 0.35 мкА/см², так что температура пластины была не выше 40°C. Далее пластины резали на образцы размером 10 × 10 мм и отжигали в течение 1 ч на воздухе при температурах от 400 до 800°C с шагом 100°C.

Для изучения изменения профилей имплантированного Zn при отжигах использовали резерфордское обратное рассеяние (РОР) ионов ⁴He⁺ с энергией 700 кэВ на ускорителе Ван-де-Граафа. Энергетическое разрешение системы детектор–усилитель составляло 20 кэВ, угол рассеяния 160°. Поверхность пленки Si₃N₄ была исследована с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) SOXEM⁺ с использованием детектора вторичных электронов в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС), включая отображение ЭДС-карт отдельных элементов и их суперпозицию. Для исследования изменения фазы цинка в процессе отжига использовали метод фотолюминесценции: спектры измеряли при температуре 6 К в диапазоне длин волн 330–620 нм. Фотолюминесценцию возбуждали He-Cd лазером с длиной волны 325 нм и мощностью накачки 0.5 Вт/см².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

РОР-исследования

На рис. 1 представлены экспериментальные РОР-спектры пленки Si₃N₄ на кремниевой подложке после имплантации и отжигов с вышеуказанными параметрами, а также расчетный спектр (кривая 4), выполненный с использованием программы SRIM [19]. На этом рисунке хорошо видны не только зона Zn (каналы 380–460), но и “ступенька”, соответствующая кремниевой подложке (канал 240), и область, отвечающая содержанию азота в пленке нитрида кремния (каналы 120–185), и, наконец, небольшой пик (около канала 212), соответствующий содержанию кислорода на поверхности пленки нитрида кремния.

На рис. 2 представлены экспериментальные РОР-спектры зоны Zn. Анализ кривых на этом рисунке показывает, что профиль Zn после имплантации действительно симметричный и имеет

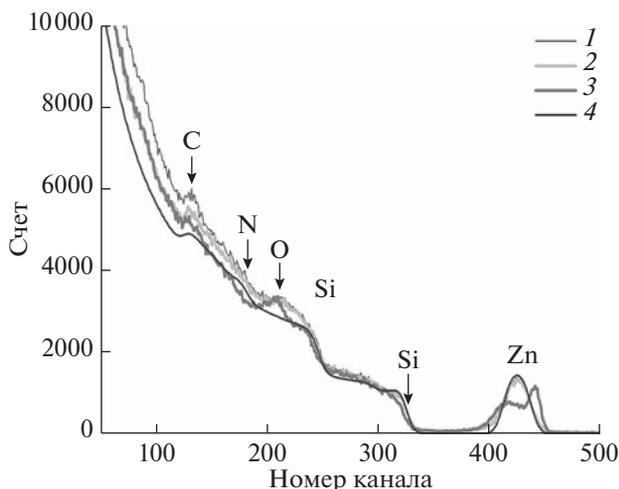


Рис. 1. ROP-спектры пленки Si_3N_4 на кремниевой подложке: 1 – после имплантации цинка; 2, 3 – после отжига при 600 и 800°C; 4 – расчет.

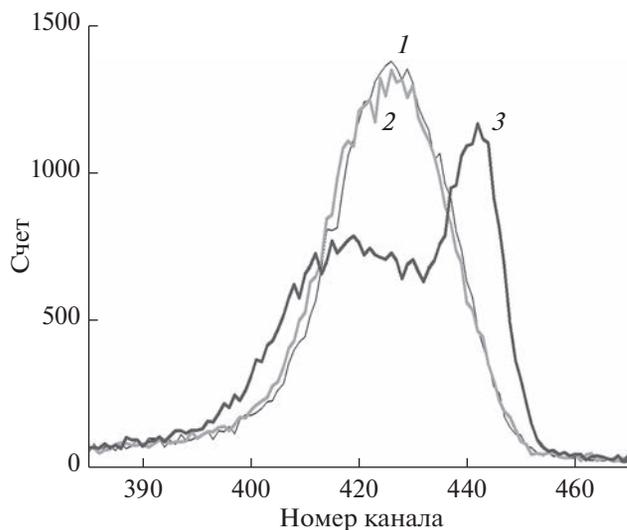


Рис. 2. Экспериментальные ROP-спектры в зоне Zn после имплантации (1) и отжигов при 600 (2) и 800°C (3).

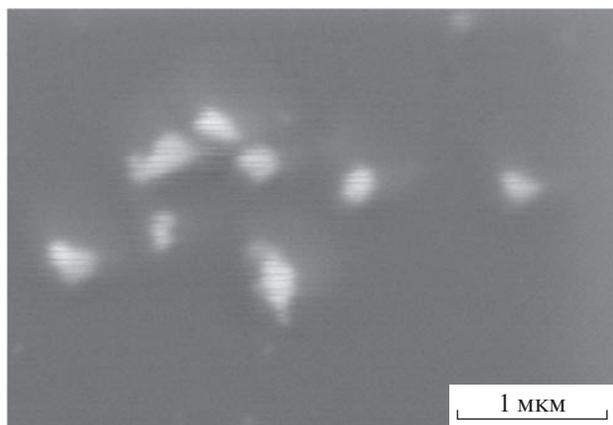


Рис. 3. Обзорное РЭМ-изображение поверхности образца после имплантации Zn, полученное в режиме детектирования вторичных электронов.

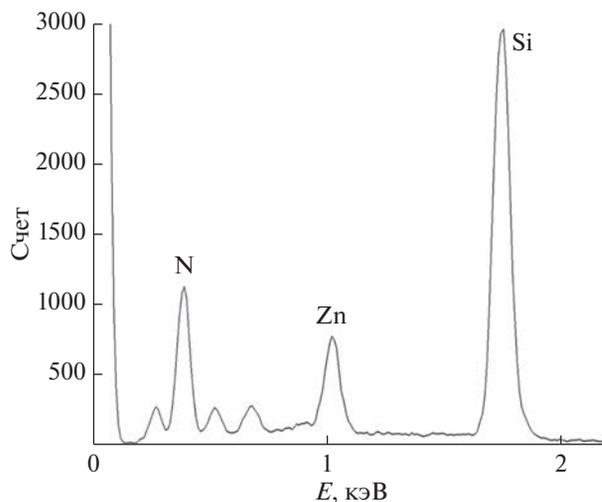


Рис. 4. Энергодисперсионный спектр пленки нитрида кремния после имплантации по кадру на рис. 3.

нормальную форму. Как известно, подвижность Zn довольно слабо зависит от температуры в диапазоне 400–600°C и начинает сильно изменяться при 700°C и выше, когда Zn становится очень подвижен ввиду того, что он обладает смешанным механизмом диффузии, например, вакансионно-межузельным в кремнии. В нитриде кремния цинк ведет себя при высоких температурах подобно другим быстро диффундирующим примесям типа благородных (Au) или переходных металлов (Ti, Ni) [20]. При отжигах профили имплантированного цинка начинают смещаться вначале при низких температурах (400–600°C) немного вглубь пленки Si_3N_4 , а затем при более высоких температурах (700°C и выше) – к поверх-

ности, которая является для них неограниченным стоком. Максимум имплантированного цинка становится меньше и уширяется, поэтому теперь его профиль уже не симметричный.

РЭМ-исследования

На рис. 3 представлено РЭМ-изображение, полученное в режиме детектирования вторичных электронов (топологический контраст). На этом рисунке в подповерхностном слое пленки нитрида кремния наблюдаются отдельные яркие частицы (бугорки) размером 1 мкм и менее, до 100 нм. На рис. 4 представлен энергодисперсионный

Таблица 1. Содержание элементов в пленке Si_3N_4 после имплантации

Элемент	Тип линии	Концентрация, ат. %
Si	K-серия	49.95
N	K-серия	43.65
Zn	L-серия	5.40
Всего		100.00

спектр этого же образца после имплантации, снятый по кадру на рис. 3.

В табл. 1 приведено содержание этих элементов по тому же по кадру. Из рис. 4 и таблицы следует, что подповерхностный слой пленки Si_3N_4 после

имплантации содержит имплантированный Zn в количестве 5.4 ат. %. Численные значения матричных элементов пленки нитрида кремния приведены в табл. 1. Содержание остальных элементов находится в пределах погрешности метода.

На рис. 5 представлены различные РЭМ-изображения поверхности образца и соответствующие ЭДС-карты после отжига при 700°C . Из этих рисунков становится ясно, что наблюдаемые наночастицы состоят из оксида цинка, поскольку на картах кремния (рис. 5в) и азота (рис. 5г) присутствуют темные пятна, доказывающие отсутствие этих элементов на РЭМ-изображении (рис. 5а). Как на карте цинка (рис. 5д), так и на карте кислорода (рис. 5е) этим темным пятнам соответствуют светлые пятна, что подтверждает присутствие и цинка, и кислорода. Светлое марево на рис. 5б со-

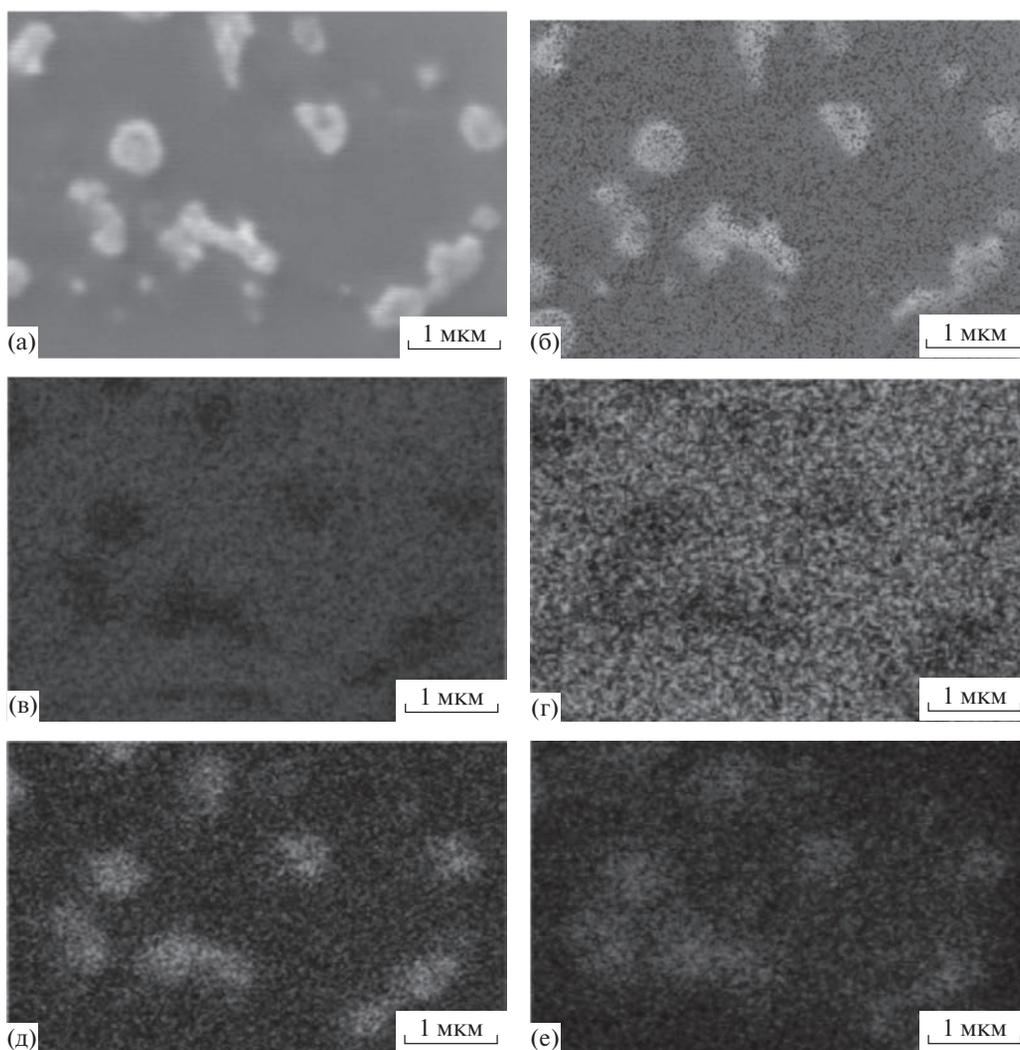


Рис. 5. РЭМ-изображение (а) пленки нитрида кремния, полученное в режиме детектирования вторичных электронов, и соответствующие ЭДС-карты поверхности после отжига при 700°C : б – многослойная для С, О, N, Zn и Si; в – для $\text{SiK}_{\alpha 1}$; г – для $\text{NK}_{\alpha 1}$; д – для $\text{ZnL}_{\alpha 1,2}$; е – для $\text{OK}_{\alpha 1}$.

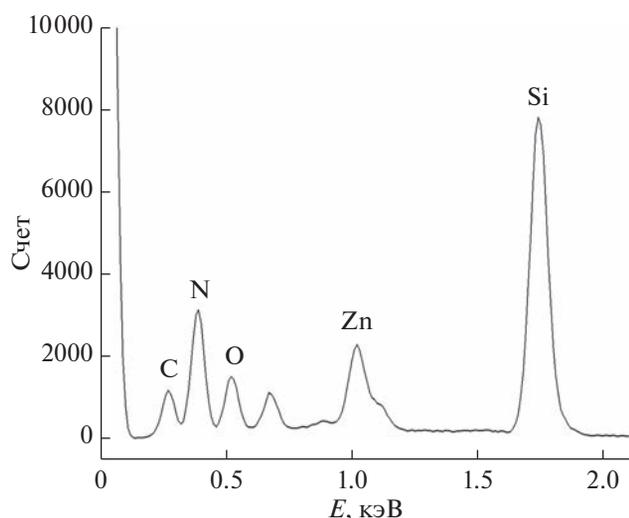


Рис. 6. Энергодисперсионный спектр пленки нитрида кремния после отжига при 700°C по кадру на рис. 5.

ответствует тонкой пленке углеводородов на поверхности нитрида кремния. Из всего изложенного становится ясно, что яркие частицы (бугорки) на поверхности образца после отжига при 700°C (рис. 5а) представляют собой оксид цинка ZnO.

На рис. 6 представлен энергодисперсионный спектр образца после отжига при 700°C. В табл. 2 приведены концентрации элементов в слое Si₃N₄ после отжига при 700°C. Содержание остальных элементов находится в пределах погрешности метода. Из анализа табл. 2 следует, что в отожженном образце появилось значительное количество кислорода (8.15 ат. %) за счет диффузии молекул кислорода из окружающей атмосферы (воздуха)

Таблица 2. Содержание элементов в пленке Si₃N₄ после отжига при 700°C

Элемент	Линия	Концентрация, ат. %
Si	K-серия	42.49
N	K-серия	41.37
Zn	L-серия	4.38
O	K-серия	8.15
C	K-серия	2.3
Всего		100.00

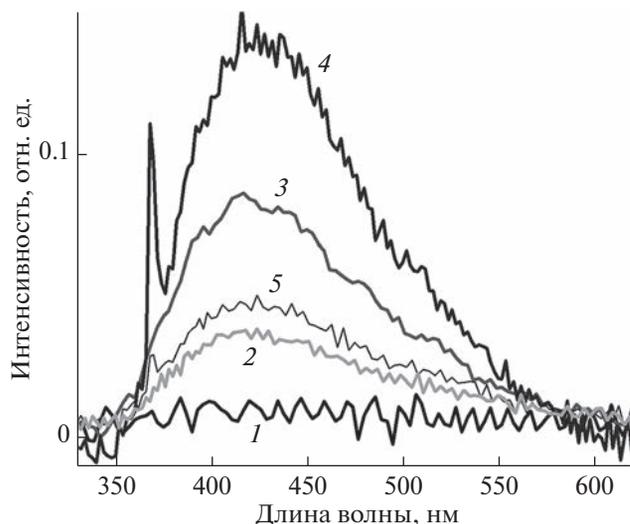


Рис. 7. Спектры фотолюминесценции пленки Si₃N₄/Si имплантированной Zn (1) и затем отожженной при 400 (2), 600 (3), 700 (4) и 800°C (5) соответственно.

при отжиге. Содержание имплантированного цинка несколько уменьшилось как из-за его перераспределения после отжига, так и по причине обратной диффузии в окружающую атмосферу (как было отмечено выше, имплантированный цинк при высокотемпературных отжигах смещается к поверхности образца). В энергодисперсионном спектре появилось некоторое количество углерода, вероятно, за счет отжига на воздухе.

Исходя из вышеизложенного для отожженного образца, предполагаем, что яркие пятна (бугорки) на рис. 5 представляют собой Zn-содержащие наночастицы, предположительно, состава ZnO, возможно, с небольшим количеством фазы Zn₂SiO₄.

Фотолюминесценция

На рис. 7 представлены спектры фотолюминесценции имплантированного и отожженного на воздухе образцов в температурном диапазоне 400–800°C с шагом 100°C. Из рисунка следует, что после имплантации пленки Si₃N₄ ионами ⁶⁴Zn⁺ сигнал фотолюминесценции практически отсутствует. После первого термического отжига при 400°C сигнал несколько возрос, теперь спектр представляет собой широкую полосу с максимумом около 420 нм, которая, вероятно, связана с образованием радиационных точечных дефектов и их кластеров в пленке Si₃N₄ [21]. Отжиги при 500 и 600°C приводят к росту интенсивности наблюдаемой широкой полосы фотолюми-

несценции без изменения структуры спектра и с сохранением спектрального распределения интенсивности люминесценции. После отжига при 700°C продолжается рост интенсивности фотолюминесценции, в спектре появляется узкая линия на длине волны 370 нм, связанная с экситонной рекомбинацией в фазе ZnO. Другими словами, после отжига на воздухе при температуре 700°C в течение 1 ч появляется устойчивая фаза ZnO в пленке Si₃N₄ [22]. После отжига при 800°C наблюдается сильное гашение интенсивности широкой полосы фотолюминесценции, что может быть связано с отжигом радиационных точечных дефектов и их кластеров в пленке Si₃N₄. Также происходит сильное гашение интенсивности пика на длине волны 370 нм, что свидетельствует о деградации фазы ZnO в пленке нитрида кремния, например, вследствие превращения фазы ZnO в фазу Zn₂SiO₄. Очевидно, что атомы Zn во время высокотемпературного ступенчатого отжига перемещаются из своего положения после имплантации (максимум на глубине $R_p = 20$ нм) в основном к поверхности, которая является для них неограниченным стоком.

ВЫВОДЫ

После имплантации пленки Si₃N₄ ионами ⁶⁴Zn⁺ с энергией 40 кэВ и дозой 5×10^{16} см⁻² на глубине около $R_p = 20$ нм и на поверхности нитрида кремния были синтезированы кластеры металлического Zn со средним размером 100 нм и менее. В процессе последовательных изохронных ступенчатых отжигов в окислительной среде (на воздухе) в течение 1 ч на каждом шаге 100°C в температурном диапазоне от 400 до 800°C происходило превращение фазы металлического Zn в оксидную (ZnO) и силицидную (Zn₂SiO₄) фазы. После отжига при 700°C Zn-содержащие кластеры состояли преимущественно из фазы ZnO со средним размером около 100 нм. После отжига при 800°C и выше кластеры состоят преимущественно из фазы Zn₂SiO₄.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена частично в рамках госзадания ИФТТ РАН и частично в рамках госзадания ФНЦ ФГУ НИИСИ РАН № FNEF-2022-0003 “Исследование нейроморфных систем обработки больших данных и технологии их изготовления” (1021060808723-2-1.2.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nickel N.H., Terukov E.* Zinc Oxide – A Material For Micro- and Optoelectronic Applications. Dordrecht: Springer, 2005.
2. *Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C. et al.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 041301.
3. *Кузьмина И.П., Никитенко В.А.* Оксид цинка. Получение и свойства. М.: Наука, 1984. 166 с.
4. *Litton C.W., Collins T.C., Reynolds D.S.* Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Application. Chichester: Wiley, 2011.
5. *Liu Y.X., Liu Y.C., Shen D. et al.* // J. Cryst. Growth. 2002. V. 240. P. 152.
6. *Urfa Y., Çorumlu V., Altundal A.* // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 264. P. 124473.
7. *Sirelkhatim S., Mahmud A., Seeni N.H.M. et al.* // Nano-Micro Lett. 2015. V. 7. P. 219.
8. *Inbasekaran S., Senthil R., Ramamurthy G., Sastry T.P.* // Int. J. Innov. Res. Sci. Engin. Technol. 2014. V. 3. P. 8601.
9. *Smestad G.P., Gratzel M.* // J. Chem. Educ. 1998. V. 75. P. 752.
10. *Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G. et al.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 205206.
11. *Amekura H., Ohnuma M., Kishimoto N., Buchal Ch., Mantl S.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 114309.
12. *Amekura H., Takeda Y., Kishimoto N.* // Mater. Lett. 2011. V. 222. P. 96.
13. *Yang J., Liu X., Yang L. et al.* // J. Alloys Compd. 2009. V. 485. P. 743.
14. *Shen Y., Li Z., Zhang X. et al.* // Opt. Mater. 2010. V. 32. Iss. 9. P. 961.
15. *Zatsepin D., Zatsepin A., Boukhyalov D.W. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 432. P. 183.
16. *Jiang C.Y., Sun X.W., Lo G.Q. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 263501.
17. *Privezentsev V.V., Makunin A.V., Batrakov A.A. et al.* // Semiconds. 2018. V. 52. P. 645.
18. *Kim S., Kim H., Jung S. et al.* // J. Alloys. Compd. 2016. V. 663. P. 419.
19. *Ziegler J.F., Biersack J.P.* SRIM 2008 (<http://www.srim.org>).
20. *Pelleg J.* // Solid Mechanics and Its Applications. Springer Series / Ed. Barber J.R. 2016. V. 221. P. 423.
21. *Lin B., Fu Z., Jia Y.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 943.
22. *Rodnyi P.A., Khodyuk I.V.* // Opt. Spectr. 2011. V. 111. Iss. 5. P. 776.

Formation of Zn-Containing Clusters in Implanted Si₃N₄ Film

A. N. Tereshchenko¹*, V. V. Privezentsev², A. A. Firsov², V. S. Kulikauskas³,
V. V. Zatekin³, and M. I. Voronova⁴

¹*Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia*

²*Federal Research Center "Scientific Research Institute for System Analysis RAS", Moscow, 117218 Russia*

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

⁴*National Technological Institute "MISiS", Moscow, 119049 Russia*

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

The results of the synthesis and study of Zn-containing clusters at the interface of a Si₃N₄/Si film implanted with ⁶⁴Zn⁺ ions with a dose of $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ and an energy of 40 are presented. The Si₃N₄ film was preliminarily deposited on a silicon substrate from chemical vapor. Then, the implanted samples $10 \times 10 \text{ mm}$ in size were annealed in an oxidizing atmosphere (in air) with a step of 100°C for 1 h at each step in the temperature range 400–800°C. To study the profiles of zinc during annealing, the Rutherford backscattering method was used. The structure and composition of the film were studied using scanning electron microscopy in combination with energy dispersive spectroscopy, as well as photoluminescence. After implantation, individual clusters of metallic zinc with a size of about 100 nm or less were recorded near the surface of the Si₃N₄ film. It has been established that, during annealing, Zn clusters grow in the sample and the phase of metallic Zn gradually transforms into phases of its oxide ZnO and then, presumably, Zn₂SiO₄ silicide. After annealing at a temperature of 700°C, which is the most optimal for obtaining the ZnO phase, zinc oxide clusters about 100 nm in size are formed in the Si₃N₄ film. A peak appears in the photoluminescence spectrum at a wavelength of 370 nm due to exciton luminescence in zinc oxide. After annealing at 800°C, the ZnO phase degrades and, presumably, the zinc silicide phase Zn₂SiO₄ is formed.

Keywords: silicon substrate, Si₃N₄ film, zinc implantation, clusters, annealing in an oxidizing environment, zinc oxide.

УДК 544.7

РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КЛАСТЕРОВ НИКЕЛЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2023 г. Т. Т. Магкоев^{a, b, *}, Э. Надими^c, И. В. Тваури^a, В. Б. Заалишвили^b,
О. Г. Ашхотов^d, И. Б. Ашхотова^d

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

^bГеофизический институт – филиал Владикавказского научного центра РАН, Владикавказ, 362002 Россия

^cТехнологический университет им. Насира Ад-Дина Туси, Тегеран, 16315 Иран

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

*e-mail: TT.Magkoev@nosu.ru

Поступила в редакцию 21.01.2023 г.

После доработки 27.03.2023 г.

Принята к публикации 27.03.2023 г.

Несмотря на наметившуюся в последнее время активность в области исследований свойств систем, образующихся при адсорбции атомов металлов на поверхности оксидов, многие вопросы фундаментального характера остаются открытыми. Выяснение фундаментальных особенностей поведения систем рассматриваемого типа позволит улучшить технологическую основу практической разработки и применения существующих материалов. В связи с этим, в настоящей работе в сверхвысоком вакууме с использованием методов диагностики поверхности выполнено исследование системы Ni/Al₂O₃/Mo(110). Методами рентгеновской фотоэлектронной и электронной оже-спектроскопии, спектроскопии обратного рассеяния ионов низкой энергии, инфракрасной фурье-спектроскопии показано, что электронные и адсорбционные свойства нанокластеров никеля на поверхности оксида алюминия существенно зависят от размера кластера. Свойства кластеров размером не более 2 нм определяются формированием поляризованной в сторону оксидной подложки связи на границе раздела Ni/Al₂O₃. С ростом кластера происходит деполяризация этой связи с перераспределением электронной плотности на латеральные связи между атомами Ni. Такая размерная зависимость позволяет настраивать свойства кластеров металлов и металлооксидной системы в целом, например, для достижения требуемых электронных и адсорбционно-реакционных параметров.

Ключевые слова: тонкопленочные системы, адсорбция, оксид алюминия, кластеры никеля, оксид азота, методы анализа поверхности.

DOI: 10.31857/S1028096023110122, **EDN:** WEVRFQ

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание уделяют изучению свойств систем, образованных нанесением нанокластеров и пленок металлов на поверхности оксидов металлов и имеющих широкий спектр применений в различных областях науки, техники и технологии [1–8]. Следует отметить, что размер кластера металла зачастую имеет ключевое значение при реализации тех или иных свойств металлооксидной системы в целом. Последние определяются комбинацией электронных, структурных, морфологических, адсорбционных характеристик как самого кластера металла, так и межфазной границы раздела металл/оксид. Решающая роль в создании особых свойств металлооксидной системы принадлежит формированию связи между кластером металла и оксидом, характер которой определяют, как свойства само-

го нанокластера, так и границы раздела [3, 4]. Открытым, однако, остается вопрос о влиянии размера кластера металла на характер его связи с поверхностью оксида [1, 2, 5]. Вместе с тем, установление такой размерной зависимости позволило бы настраивать свойства металлооксидной системы для придания ей соответствующих свойств, в частности, электронных и адсорбционно-реакционных. В связи с этим, целью настоящей работы являлось установление характера изменения свойств кластеров никеля (Ni) на поверхности оксида алюминия (Al₂O₃) в зависимости от их размера при адсорбции на них молекул оксида азота (NO).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проведены в сверхвысоковакуумной системе VGS Escalab MkII (давление остаточных газов 2×10^{-10} Торр) методами рентгенов-

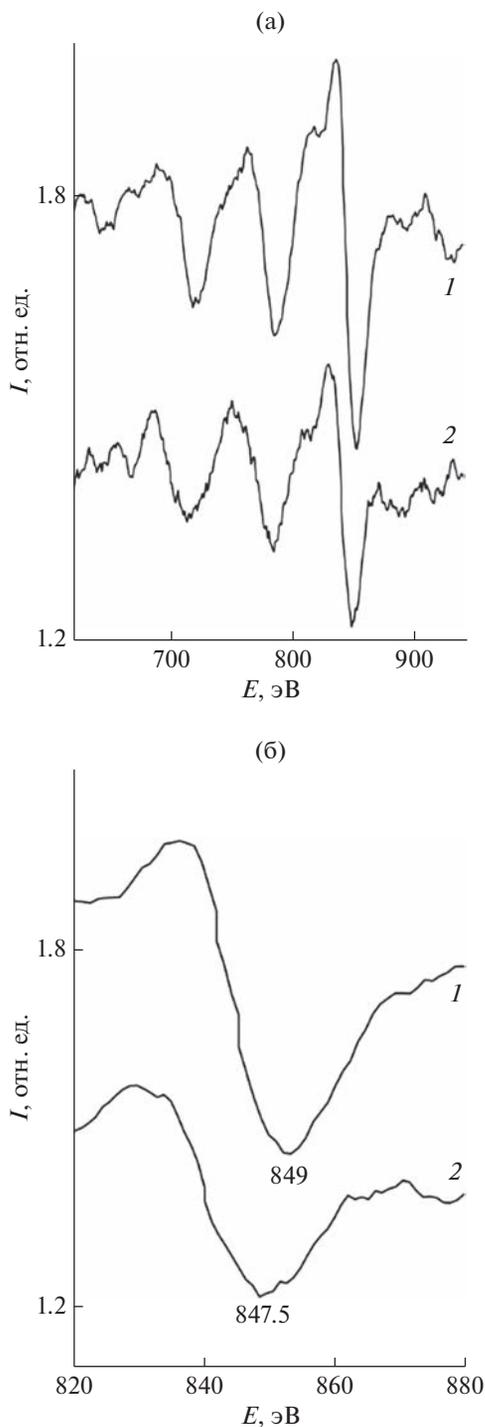


Рис. 1. Оже-спектры Ni *L*_{2,3} от двумерной пленки Ni на Mo(110) (1) и трехмерных кластеров Ni на Al₂O₃/Mo(110) (2). Показано (б) смещение по энергии оже-пику Ni *L*_{2,3} на 1.5 eV при переходе от Ni/Mo(110) к Ni/Al₂O₃/Mo(110).

ской фотоэлектронной (РФЭС) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС) [9], спектроскопии обратного рассеяния ионов низкой энергии (СОРИНЭ) [10], инфракрасной фурье-спектро-

скопии (ИКС) [11]. Спектры РФЭС и СОРИНЭ регистрировали с помощью полусферического 150-градусного анализатора Escalab, спектры ИКС – с использованием инфракрасного фурье-спектрометра Nicolet Nexus 870, адаптированного для измерения колебательных мод адсорбированных молекул в нормальном к плоскости поверхности адсорбента направлении. Для этого инфракрасный луч, поляризованный в плоскости падения, направляли на исследуемую поверхность под скользящим углом падения, наиболее чувствительным к колебательным свойствам адсорбционных систем рассматриваемого типа [12]. Пленка оксида алюминия со структурой α -Al₂O₃(1000) толщиной порядка 5 нм формировалась *in situ* на поверхности Mo(110) окислением во время напыления атомов Al. После охлаждения пленки оксида алюминия до температуры 85 К на ее поверхность термическим напылением из ячейки Кнудсена наносили атомы Ni. Скорость осаждения Ni порядка 0.005 монослоя/мин калибровали на основе анализа методами ЭОС и СОРИНЭ роста пленки Ni на поверхности Mo(110) на контрольном образце. Было принято, что толщина покрытия Q в один монослой на изучаемом образце достигнута, когда происходит заполнение первого монослоя пленки из атомов Ni на поверхности Mo(110) на контрольном образце. После нанесения на поверхность пленки оксида алюминия атомов Ni, соответствующих толщине 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12 и 0.40 монослоя, системы помещали в сверхвысоковакуумную камеру, куда напускали молекулы NO до парциального давления 5×10^{-8} Торр. Во всех случаях достигаемая экспозиция в потоке NO составляла 10 Л, что соответствует монослою покрытия адсорбированных на поверхности Ni/Al₂O₃ молекул. В отличие от поверхности Mo(110), на которой при напылении формируется двумерная пленка Ni, на поверхности оксида алюминия происходит образование трехмерных кластеров. Это можно проиллюстрировать сопоставлением соответствующих Ni *L*_{2,3} оже-линий [13], приведенных на рис. 1а. Видно, что при одинаковом покрытии Ni (толщиной 0.08 монослоя) интенсивность оже-сигнала ниже в случае Al₂O₃/Mo(110) (спектр 2). Помимо наблюдаемого снижения интенсивности, происходит и уменьшение энергии оже-электронов Ni *L*_{2,3} на 1.5 эВ при переходе от Mo(110) к Al₂O₃ (рис. 1б). Последнее обстоятельство, которое можно связать с уменьшением влияния эффектов конечного состояния (уменьшение энергии сверхатомной релаксации двукратно ионизованного атома), в случае кластеров Ni на поверхности Al₂O₃, указывает на диэлектрический характер формируемой пленки оксида алюминия. Эффективный размер кластеров Ni на поверхности пленки оксида алюминия оценивали посред-

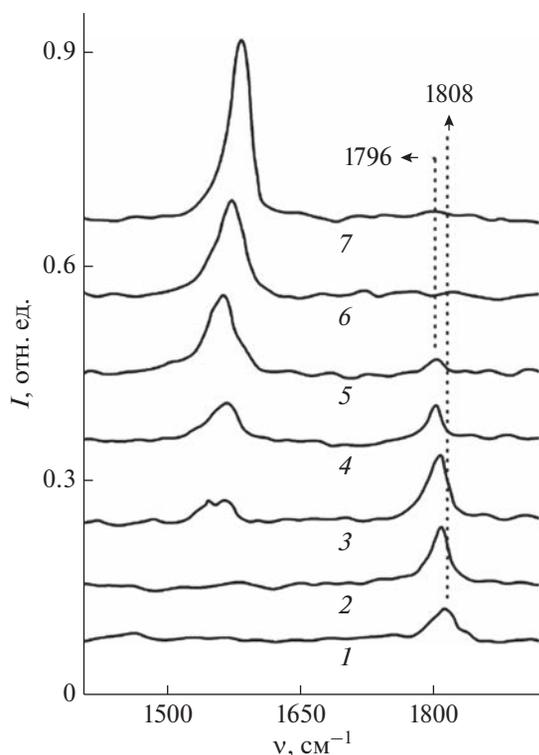


Рис. 2. Инфракрасные спектры молекул NO, адсорбированных на поверхности системы Ni/Al₂O₃ при толщине покрытия никелем 0.02 (1); 0.04 (2); 0.06 (3); 0.08 (4); 0.10 (5); 0.20 (6); 0.40 (7) монослоев.

ством сопоставления отношения интенсивностей оже-линий Ni *LVV* и кислорода O *KLL*, а также интенсивности линий СОРИНЭ. Экспериментальные особенности проведения исследований более подробно приведены в работе [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Инфракрасные спектры молекул NO, адсорбированных на поверхности системы Ni/Al₂O₃ при разной толщине покрытия из Ni, приведены на рис. 2. При толщине покрытия 0.02 монослоя спектр состоит из одной линии при значении волнового числа 1808 см⁻¹ (спектр 1). При росте покрытия до 0.04 монослоя интенсивность этой колебательной линии увеличивается без заметного сдвига по волновому числу (спектр 2). Дальнейшее увеличение степеней покрытия Ni (0.06 монослоя) приводит к появлению двух линий при 1550 и 1570 см⁻¹ (спектр 3). По данным ЭОС и СОРИНЭ эффективный размер кластера Ni в этом случае составляет порядка 2 нм. Дальнейший рост покрытия Ni приводит к исчезновению высокочастотной линии и росту интенсивности низкочастотной линии с одновременным уменьшением ее ширины (спектры 4–7). При покрытии тол-

щиной 0.4 монослоя спектр состоит из одной достаточно интенсивной линии при 1585 см⁻¹ (спектр 7).

Для интерпретации наблюдаемых спектральных особенностей можно привлечь результаты исследований методом инфракрасной спектроскопии процесса адсорбции молекул NO на поверхности массивного кристалла Ni(111) и модифицированного никелем графена [12, 15, 16]. В этом случае по мере увеличения поверхностной концентрации молекул NO до точки насыщения (экспозиция 3 Л) происходит последовательный фиолетовый сдвиг колебательной линии в пределах 1490–1600 см⁻¹, сопровождаемый ростом ее интенсивности. При адсорбции NO на поверхности Ni(111) с преадсорбированными атомами кислорода или же на поверхности оксида никеля появляется дополнительная колебательная особенность в более высокочастотной области (1860–1880 см⁻¹) [12]. Принято считать, что она обусловлена хемосорбционной связью NO с атомом никеля, электронная структура которого модифицирована кислородом [12]. В связи с этим, наличие такой высокочастотной линии в колебательном спектре NO/Ni можно рассматривать как указание на формирование связи между атомом никеля и кислородом. С учетом этого, наличие наблюдаемых особенностей в области 1800 см⁻¹ для системы NO/Ni/Al₂O₃ до величины покрытия, не превышающего 0.1 монослоя (спектры 1–5 на рис.2), указывает на то, что соответствующие кластеры Ni связаны с поверхностью оксида алюминия посредством кислородной подрешетки α-Al₂O₃(1000). Эта связь является преобладающей при малых размерах кластеров никеля (Θ < 0.1 монослоя).

По мере увеличения толщины пленки кластеры приобретают металлический характер проводимости, о чем свидетельствует близость соответствующей колебательной особенности NO на поверхности Ni/Al₂O₃ (спектры 5–7) к величине, характерной для массивного кристалла Ni(111) [12, 16]. Для интерпретации наблюдаемых различий колебательных спектров и, следовательно, состояний кластеров Ni на поверхности оксида алюминия при различных размерах кластеров можно привлечь известную электронную модель Блайхолдера (Blyholder) [17–19] хемосорбционной связи молекул (в частности, NO и CO) с поверхностью металлов. Такая связь обусловлена процессом переноса заряда с 4σ-молекулярной орбитали NO в зону проводимости металла и обратным переносом заряда из *d*-зоны металла на антисвязывающую 2π*-орбиталь молекулы. Исходя из этого и сопоставляя низко- и высокочастотные колебательные линии (рис. 3), можно заключить следующее. В случае больших кластеров Ni величина переноса заряда из металла на антисвязывающую 2π*-орбиталь существенно боль-

ше, чем в случае малых кластеров. Известно, что чем выше степень заполнения антисвязывающей орбитали, тем слабее внутримолекулярная связь и, соответственно, меньше частота внутримолекулярных колебаний. Следовательно, малые кластеры Ni имеют пониженную электронную плотность по сравнению с большими. Помимо появления низкочастотной колебательной линии, об этом свидетельствует и тенденция красного смещения высокочастотной особенности от 1808 до 1776 см⁻¹ по мере роста размера кластера Ni (рис. 3, спектры 1–5). В соответствии с моделью Блайхолдера, это указывает на возрастание электронной плотности, локализованной в пределах металлического кластера по мере его роста.

Наиболее вероятной причиной этого следует считать то, что в случае малого кластера Ni на поверхности оксида алюминия его свойства определяются формированием связи Ni–O с поляризацией заряда в сторону электроотрицательного кислорода в соответствии с результатами расчетов [20, 21]. Это приводит к снижению эффективной электронной плотности, локализованной в пределах малых кластера Ni, что и обуславливает меньшую степень переноса заряда из кластера на антисвязывающую 2p*-орбиталь молекулы NO и, следовательно, высокое значение колебательного волнового числа соответствующей линии спектра (1820 см⁻¹). По мере роста размера кластера Ni происходит деполяризация связи Ni–O за счет формирования новых латеральных связей между нарастающим количеством атомов Ni таким образом, что кластер приобретает металлический характер. Последнее подтверждается близостью волновых чисел NO на поверхности Ni/Al₂O₃, с одной стороны, и Ni(111) – с другой. Формирование и перераспределение связей между кластером и оксидной подложкой при изменении размера кластера приводит к изменению свойств не только самого кластера, но и границы раздела металл/оксид. Именно эти два обстоятельства – модификация свойств кластера при его контакте с оксидом и формирование межфазной границы раздела – и определяют особые свойства и широкую научную и практическую значимость металлооксидных систем. Изменение же размера кластера позволяет контролируемо настраивать свойства металлооксидной системы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния Северо-Осетинского государственного университета с использованием оборудования лабораторий физики адсорбционных явлений и физики поверхности и катализа в рамках госзадания Минобрнауки РФ (код научной темы FEFN-2021-0005).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee S.W., Lee H., Park Y., Kim H., Somorjai G.A., Park J.Y. // Surf. Sci. Rep. 2021. V. 76. Iss. 3. P. 100532. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2021.100532>
2. Vedrine J.C. Metal // Oxides in Heterogeneous Catalysis. Elsevier, 2018. P. 618.
3. Hirai T., Hasegawa K., Ota S., Suzuki M., Koyama T., Chiba D. // Phys. Rev. B. 2021. V. 104. P. 134401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.134401>
4. Holden K.E.K., Qi Y., Conley J.F.Jr. // J. Appl. Phys. 2021. V. 129. P. 144502. <https://doi.org/10.1063/5.0045721>
5. Picone A., Riva M., Brambilla A., Calloni A., Bussetti G., Finazzi M., Ciccacci F., Duo L. // Surf. Sci. Rep. 2016. V. 71. Iss. 1. P. 32. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2016.01.003>
6. Ashkhotov O.G., Ashkhotova I.B., Magkoev T.T., Sotnikov V.A. // Rus. Phys. J. 2022. V. 65. № 2. P. 260. <https://doi.org/10.1007/s11182-022-02630-4>
7. Magkoev T.T., Mustafaeva D.G., Zaalishvili V.B., Ashkhotov O.G., Sozaev Z.T. // Rus. Phys. J. 2022. V. 65. № 3. P. 481. <https://doi.org/10.1007/s11182-022-02658-6>
8. Magkoev T.T., Silaev I.V., Ashkhotov O.G., Zaalishvili V.B., Sozaev Z.T. // Materials. 2022. V. 15. № 6. P. 2245. <https://doi.org/10.3390/ma15062245>
9. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 564 с.
10. Niehus W., Heiland W., Taglauer E. // Surf. Sci. Rep. 1993. V. 17. Iss. 4–5. P. 213. [https://doi.org/10.1016/0167-5729\(93\)90024-J](https://doi.org/10.1016/0167-5729(93)90024-J)
11. Venables J.A. Introduction to surface and thin films processes. Cambridge: Univ. Press, 2000. 372 p.
12. Chen J.G., Erley W., Ibach H. // Surf. Sci. 1989. V. 224. Iss. 1–3. P. 215. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(89\)90911-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90911-4)
13. Holloway S., Richardson N.V. Handbook of surface science. Elsevier, 2000. 1038 p.
14. Magkoev T.T. // Vacuum. 2021. V. 189. P. 110220. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110220>
15. Demir S., Fellah M.F. // Surf. Sci. 2020. V. 701. P. 121689. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2020.121689>
16. Beniya A., Isomura N., Hirata H., Watanabe Y. // Surf. Sci. 2013. V. 613. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.03.001>
17. Blyholder G. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 10. P. 2772. <https://doi.org/10.1021/j100792a006>
18. Aizawa H., Tsuneyuki S. // Surf. Sci. 1998. V. 399. Iss. 2–3. P. L364. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00042-9](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00042-9)
19. Wimmer E., Fu C.L., Freeman A.J. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 2618. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.2618>
20. Jennison D.R., Verdozzi C., Schultz P.A., Sears M.P. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 15605. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.R15605>
21. Mattsson A.E., Jennison D.R. // Surf. Sci. 2002. V. 520. Iss. 1–2. P. L611. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)02209-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)02209-4)

The Size Dependence of the Adsorption Properties of Nickel Clusters on the Surface of Aluminum Oxide

T. T. Magkoev^{1,2, *}, E. Nadimi³, I. V. Tvauroi¹, V. B. Zaalishvili², O. G. Ashkhotov⁴, and I. B. Ashkhotova⁴

¹*Khetagurov North Ossetian State University, Vladikavkaz, 362025 Russia*

²*Geophysical Institute-The Affiliate of Vladikavkaz Scientific Centre of the RAS, Vladikavkaz, 362002 Russia*

³*K.N. Toosi University of Technology, Tehran, 16315 Iran*

⁴*Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, 360004 Russia*

**e-mail: TT.Magkoev@nosu.ru*

Despite the recent activity in the field of research on the properties of systems formed by the adsorption of metal atoms on the surface of oxides, many fundamental issues remain open. Finding out the fundamental features of the behavior of systems of the type under consideration will improve the technological basis for the practical development and application of existing materials. In this regard, in this work, studies of the Ni/Al₂O₃/Mo(110) system were carried out in ultrahigh vacuum using surface diagnostics methods. Using X-ray photoelectron and electron Auger spectroscopy, low-energy ion backscattering spectroscopy, and infrared Fourier spectroscopy, it is shown that electronic and adsorption properties of nanoscale nickel clusters on the surface of aluminum oxide significantly depend on the size of the cluster. The properties of clusters no larger than 2 nm are determined by the formation of a bond polarized towards the oxide substrate at the Ni/Al₂O₃ interface. With the growth of the cluster, depolarization of this connection occurs with the redistribution of electron density to lateral bonds between Ni atoms. Such a dimensional dependence makes it possible to program the properties of metal clusters and the metal oxide system as a whole, in particular, to achieve the required electronic and adsorption-reaction parameters.

Keywords: thin-film systems, adsorption, aluminum oxide, nickel clusters, nitrogen oxide, surface analysis methods.

УДК 543.427.2:544.076.32

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НАНОПОКРЫТИЙ ИЗ КОБАЛЬТА НА ПОРИСТОМ ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ

© 2023 г. Р. Г. Валеев^{а, *}, А. С. Алалыкин^а, А. Н. Бельтюков^а, В. В. Кривенцов^б

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, 426008 Россия

^бИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: rishatvaleev@mail.ru

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 27.03.2023 г.

Принята к публикации 27.03.2023 г.

Представлены результаты исследований морфологии и локальной атомной структуры покрытий кобальта, осажденных методом магнетронного напыления на наноструктурированные поверхности пористого оксида алюминия с различной морфологией, заданной напряжением анодирования в растворах серной (25 В) и шавелевой (40 и 120 В) кислот. Методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии показано, что покрытия имеют морфологические особенности, представляющие собой гексагонально-расположенные наночастицы, сформированные на границах между порами. С увеличением размеров нанопор на поверхности подложек происходит изменение размеров и формы морфологических особенностей нанесенных покрытий. По данным спектроскопии тонкой структуры рентгеновского поглощения и спектроскопии тонкой структуры ближней области края рентгеновского поглощения, происходят изменения локальной атомной структуры кобальта, в частности, кобальт у образца покрытия, осажденного на поверхность пористого оксида алюминия, полученного при анодировании при напряжении (25 В) в серной кислоте, окислен сильнее, что связано с большей химической активностью из-за меньших размеров, составляющих покрытие наночастиц. Полученные результаты позволят в дальнейшем производить направленное изменение формирования структурно-чувствительных свойств, таких как химическая и электрохимическая активность, магнитная чувствительность, получаемых покрытий.

Ключевые слова: кобальт, пористый оксид алюминия, покрытие, растровая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, спектроскопия структуры рентгеновского поглощения, спектроскопия тонкой структуры ближней области края рентгеновского поглощения.

DOI: 10.31857/S1028096023110225, **EDN:** EPEEАН

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы целенаправленного получения покрытий с заданными структурой и морфологией для различных приложений являются приоритетными в области физикохимии новых функциональных материалов. Пленки на основе кобальта начали изучать в 70-х гг. XX века как основу для создания высокоэрцитивных материалов для магнитной записи [1], кобальтовые фольги изучают как перспективные материалы для окисления метана [2], восстановления метана из монооксида углерода (СО) [3], конверсии CO₂ [4]. Кобальтсодержащие катоды используют в литий-ионных батареях и аккумуляторах [5], хотя в последние годы разрабатывают альтернативные материалы с низким содержанием кобальта из-за сложности его извлечения при переработке и токсичности [6].

Применение новых подходов к получению наноструктурных материалов, например, использование подложек пористого оксида алюминия,

позволяет получать широкий спектр различных композитных материалов с уникальными морфологическими характеристиками [7], в том числе, покрытия материала с порами [8]. Ранее нами получены покрытия на основе железа и никеля, которые показали улучшенные свойства в качестве материалов катодов в реакциях конверсии водорода [9, 10]. Для покрытий никеля было показано, что локальная атомная и электронная структура, изученные методом анализа тонкой структуры рентгеновских поглощения (XAFS), имеют существенные различия у покрытий, полученных на оксиде алюминия с разными характеристиками пористой структуры (разными диаметрами и расстояниями между центрами пор, толщиной стенки между порами).

Таким образом, целью настоящей работы являлась разработка методики получения покрытий из кобальта на пористом оксиде алюминия с различной пористой структурой и изучение их морфологии, локальной атомной и электронной

структуры. Решение поставленных задач поможет в установлении задела для дальнейших исследований магнитных и электрохимических характеристик созданного покрытия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве подложек для напыления покрытий из кобальта с наноструктурированной поверхностью использовали пленки пористого анодного оксида алюминия, синтезированные при напряжении 25 В в 0.3 М растворе серной (H_2SO_4) кислоты; при напряжении 40 и 120 В в 0.3 М растворе щавелевой ($C_2H_2O_4$) кислоты [11], маркированные как ААО-25, ААО-40 и ААО-120 соответственно. Анодирование предварительно отполированных пластин алюминия размером 25×25 мм проводили в электрохимической ячейке прижимного типа, в качестве источника напряжения использовали блок питания АКПП 1134-300-5. Синтез проводили в холодильной камере при температуре электролита $5^\circ C$ что позволило получить поверхность оксида алюминия с гексагонально-упорядоченными порами среднего диаметра 42 ± 5 и 61 ± 5 нм на расстоянии между центрами пор 62 ± 5 и 93 ± 5 нм, соответственно, для образцов, полученных при напряжении 25 и 40 В. Анодирование при напряжении 120 В проводили в режиме “жесткого анодирования” (“hard anodization”) при температуре электролита $-2...-3^\circ C$. В отличие от синтеза при низком напряжении, в данном случае пористый оксид имеет худшее упорядочение пор и большой разброс по диаметрам пор и расстояний между их центрами, что связано с различной кинетикой окисления в 0.3 М растворе $C_2H_2O_4$ при низких и высоких напряжениях [12]. В качестве образца сравнения использовали пленку из кобальта, осажденную на гладкую подложку поликристаллического оксида алюминия (поликора), широко используемого в микроэлектронике. Толщина покрытия, измеренная методом атомно-силовой микроскопии по сформированной на гладком покрытии ступеньке, составила 32.4 ± 1.5 нм.

Осаждение кобальта проводили методом магнетронного напыления с использованием модернизированного вакуумного универсального поста ВУП-5. Вакуумную камеру установки откачивали до предельного вакуума не хуже 10^{-6} мбар, плазменный разряд зажигали при парциальном давлении аргона 5×10^{-3} мбар, поддерживали катодный ток 100 мА при напряжении около 300 В. В качестве испаряемого материала использовали мишень кобальта 99.9% (ООО “Гирмет”). Подложки закрепляли на расстоянии 100 мм от магнетрона. Для лучшей адгезии покрытий и удаления адсорбированных углеродных загрязнений, подложки перед напылением отжигали при температуре $250^\circ C$ в течение 2 ч, напыление проводили также на нагретые подложки.

Исследование химического состояния кобальта проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на рентгено-электронном спектрометре Specs. Возбуждение электронной эмиссии проводили с использованием AlK_{α} излучения ($E = 1486.6$ эВ). Травление поверхности для удаления естественного окисла проводили ионами аргона с энергией 4 кэВ и током ионного пучка 100 мА.

Исследования морфологии поверхности полученных покрытий проводили на растровом электронном микроскопе FEI Inspect S50 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Изучение рельефа в наномасштабе проводили методом атомно-силовой микроскопии с использованием программно-аппаратного комплекса на базе атомно-силового микроскопа NT-MDT Integra Solaris в полу-контактном режиме съемки.

Исследования методами спектроскопии рентгеновского поглощения проводили на станции EXAFS-спектроскопии Сибирского центра синхротронного излучения в режиме выхода флуоресценции. Для монохроматизации излучения использовался кристалл Si(111). Протяженная (дальняя) тонкая структура рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) и ближняя (околокраевая, околопороговая) тонкая структура рентгеновского спектра поглощения (XANES) были получены на K -крае поглощения Co ($E_K = 7709$ эВ). Обработку и моделирование (процедуру подгонки) спектров выполняли с помощью пакета программ Viper [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После напыления для подтверждения металлического состояния кобальта покрытие на образце сравнения было исследовано методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 1). Видно, что на поверхности пленки кобальта имеется естественный окисленный слой, представленный наличием линии Co^{2+} с $E_{св} = 787.9$ эВ, который удаляется уже через одну минуту травления, одновременно с этим наблюдается существенное увеличение интенсивности линии Co^0 с $E_{св} = 784.7$ эВ.

На рис. 2 представлены полученные с помощью растровой электронной микроскопии изображения образцов покрытий из кобальта, осажденных на поверхность пленок анодного пористого оксида алюминия ААО-25, ААО-40 и ААО-120. Морфология покрытий в целом определяется морфологией подложек, однако поры частично запываются, что видно по уменьшению диаметров пор. Но растровая электронная микроскопия не позволяет передать трехмерную картину морфологических различий покрытий, которые более явно видны на изображениях, полученных методом атомно-силовой микроскопии (рис. 3).

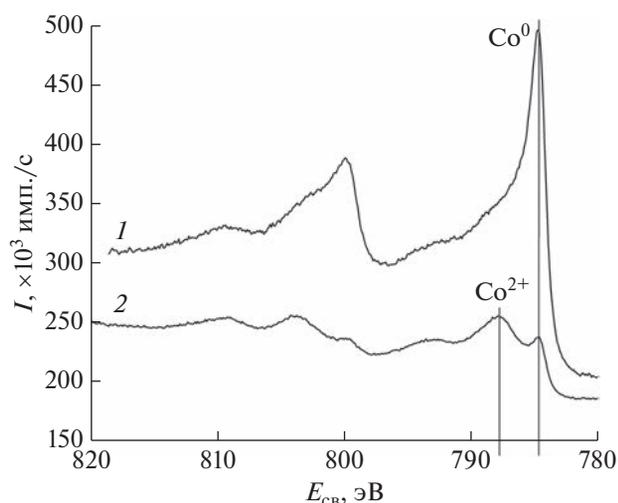


Рис. 1. Спектр тестового образца – пленки Co, осажденной на подложку поликора, полученный методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии до (2) и после (1) ионного травления.

На полученных с помощью растровой электронной микроскопии изображениях покрытия выглядят более гладкими, тогда как на изображениях, полученных с использованием атомно-силовой микроскопии, выявляются более тонкие особенности морфологии. В случае покрытий на подложках ААО-25 и ААО-40, обнаружены гексагонально упорядоченные кластеры, конденсированные на границах между порами. У образца покрытия, осажденного на подложку ААО-120, расстояния между порами существенно больше, пространство между порами занимает большую площадь и имеет гладкую поверхность. Указанные обстоятельства оказывают большое влияние на локальную атомную и электронную структуру покрытий, исследованных методами EXAFS и XANES соответственно (рис. 4).

Количественная информация о локальной атомной структуре вещества может быть получе-

на путем обратного Фурье-преобразования EXAFS-спектров с одновременным подбором параметров функции радиального распределения атомов (координационные числа, межатомные расстояния, величина тепловой дисперсии положения атомов), наиболее оптимально описывающих экспериментальную кривую, как это реализовано программном пакете Viper. На рис. 4 представлены фурье-образы (фурье-трансформанты) спектров EXAFS (а) и XANES спектры (б) покрытий из кобальта, осажденных на поверхность пористого оксида алюминия в сравнении с реперным образцом пленки Co на гладком оксиде алюминия (4).

Анализ фурье-трансформант спектров, полученных из экспериментальных EXAFS данных, с литературными данными [14–17] показал их однотипность с модельными и экспериментальными фурье-трансформантами для металлического кобальта. Интенсивность первого пика, соответствующего связи Co–Co, наименьшая для образца покрытия, полученного осаждением на пористый оксид алюминия, синтезированный при напряжении 25 В.

На XANES спектре наблюдается максимальная амплитуда “белой линии” (кривая 1 на рис. 4, переход $1s-4p$ отмечен *). Поскольку амплитуда “белой линии” очень чувствительна к наличию окисленных неметаллических фаз [17, 18], в данном образце их вклад максимален, т.е. кобальт находится в наиболее окисленном состоянии. Это закономерно, так как химическая активность металлических наночастиц сильно увеличивается с уменьшением их размера [18, 19]. Также наблюдается хорошая корреляция EXAFS и XANES данных с размерами пор в пористом оксиде алюминия: с увеличением напряжения анодирования, и, как следствие, диаметра пор, интенсивность первого максимума фурье-трансформант спектров возрастает, а интенсивность “белой линии” XANES уменьшается и спектры покрытий на пористом оксиде алюминия, полученных при

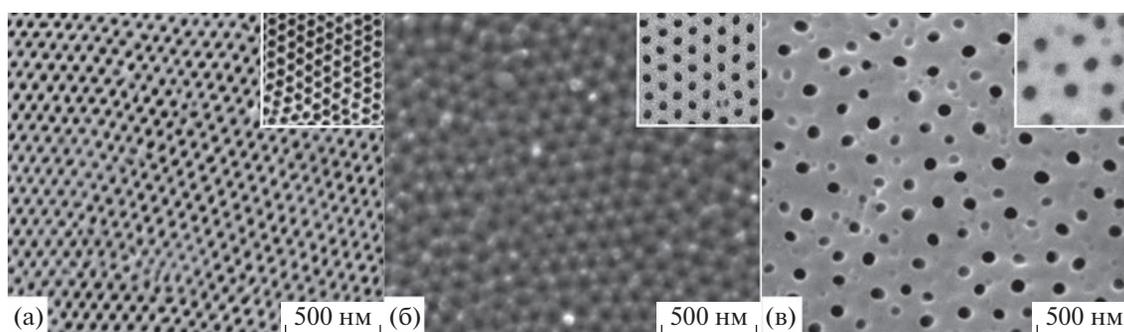


Рис. 2. Изображения покрытий Co, осажденных на поверхность пористого оксида алюминия, синтезированного при напряжениях 25 (а), 40 (б) и 120 В (в), полученные с помощью растровой электронной микроскопии. Во врезках представлены изображения исходных поверхностей пористого оксида алюминия до напыления.

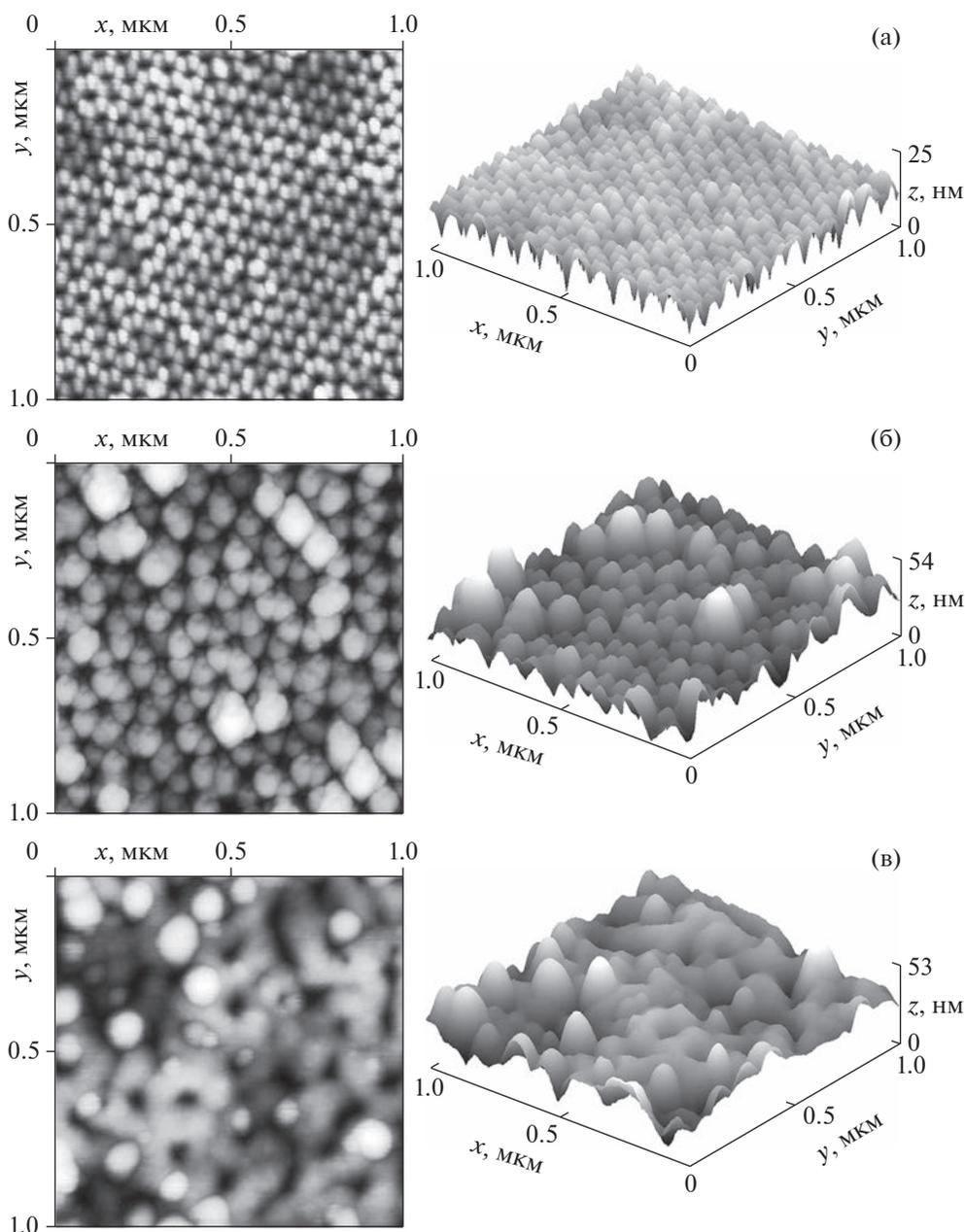


Рис. 3. Изображения покрытий Co, осажденных на поверхность пористого оксида алюминия, синтезированного при напряжениях 25 (а), 40 (б) и 120 В (в), полученные методом атомно-силовой микроскопии.

40 и 120 В, становятся более похожими на спектр реперного образца.

Проведенная подгонка полностью подтверждает все выше сказанное, структурные данные (R – межатомные расстояния, Å; N – координационные числа), полученные из EXAFS спектров, представлены в табл. 1.

Действительно, анализ структурных данных показывает, что наименьшее значение координационного числа для расстояний Co–Co, (отличное от N для образца сравнения, рассчитанного с

использованием литературных данных, коды в базе ICSD 44989 (Co⁰-fcc), 41 507 (Co⁰-hcp) [20]) выявлено для образца с подложкой ААО-25. Также моделирование (процедура подгонки) допускает наличие вклада от расстояний Co–O (коды в базе ICSD 17013, 28 505 (CoO), 28 158 (Co₃O₄), 27 504 (CoCo₂O₄)) [20] с низким координационным числом не более единицы. Для покрытий кобальта, осажденных на подложки ААО-40 и ААО-120, нет вклада от расстояний Co–O, а соответствующие

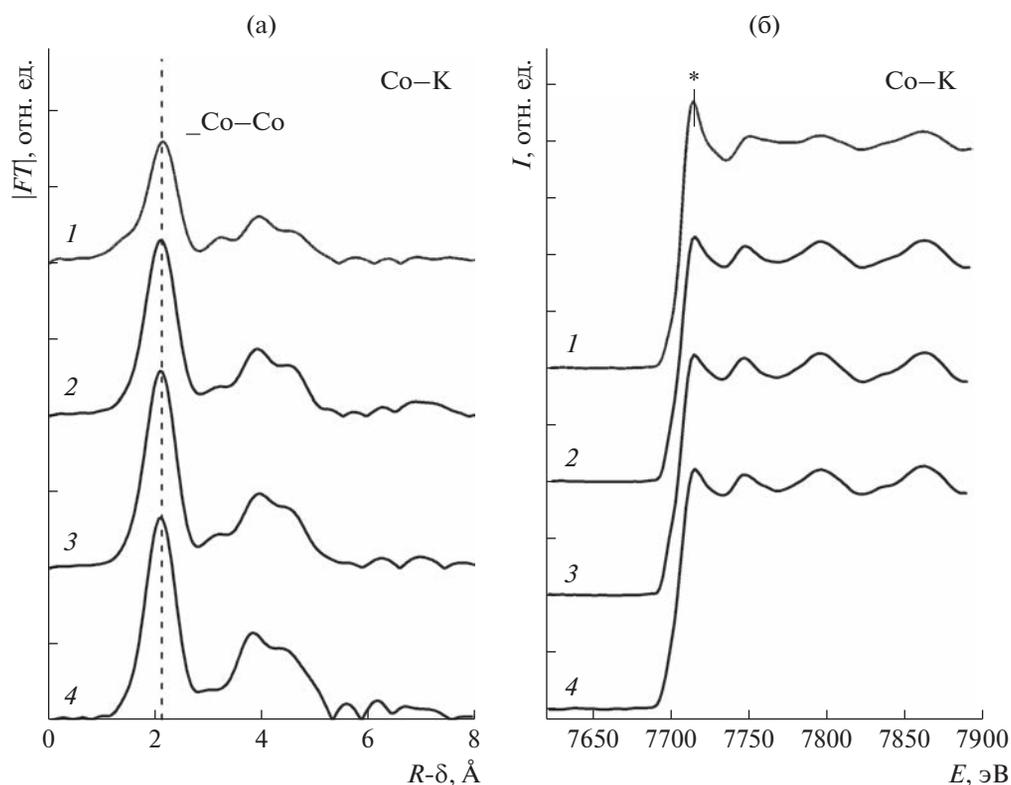


Рис. 4. Фурье-трансформанты спектров EXAFS (а) и XANES (б) покрытий из кобальта, осажденных на поверхность пористого оксида алюминия, синтезированного при напряжениях 25 (1), 40 (2) и 120 В (3) в сравнении с реперным образцом пленки Co на гладком оксиде алюминия (4).

Таблица 1. Структурные EXAFS-данные: R – меж-атомные расстояния; N – координационные числа

	Напряжение анодирования						Образец сравнения	
	25 В		40 В		120 В			
	$R, \text{Å}$	N	$R, \text{Å}$	N	$R, \text{Å}$	N	$R, \text{Å}$	N
Co–O	~1.9–2.1	~1.0	–	–	–	–	–	–
Co–Co	2.49	7.8	2.49	10.2	2.49	11.4	2.49	11.8

координационные числа для расстояний Co–Co близки к таковым для образца сравнения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Предложена методика формирования нанопокровов из кобальта на поверхности пористого оксида алюминия с различной морфологией, заданной напряжением анодирования алюминия. Структура оксида алюминия определяет морфологию полученных покрытий, осаждаемый материал частично запыляет поры, формируя на границах между ними гексагонально расположенные наночастицы, размеры которых определяются как толщиной границы между порами, так и их диаметрами. Установлено, что кобальт конденсиру-

ется преимущественно как металлический Co^0 . Вследствие более высокой химической активности, нанопокровы из кобальта на поверхности пористого оксида алюминия, полученного анодированием алюминия при напряжении 25 В, окислены сильнее, чем другие образцы, имеющие больший размер частиц.

БЛАГОДАРНОСТИ

Постановка задачи исследований и основные результаты соответствуют теме государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 121030100002-0. Исследования методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии выполнено с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

В.В. Кривенцов выражает благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за финансовую поддержку в рамках государственного задания Института катализа СО РАН.

Синхротронные исследования проведены с использованием оборудования ЦКП “Сибирский центр синхротронного излучения” на базе VEPP-4-VEPP-2000 в ИЯФ СО РАН.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351 в части развития метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lazzari J., Melnick I., Randet D.* // IEEE Trans. Magnetics. 1967. V. 3. Iss. 3. P. 205. <https://www.doi.org/10.1109/TMAG.1967.1066051>
2. *Zhang X., Lee C.S.-M., Mingos D.M.P., Hayward D.O.* // Appl. Catalysis A: General. 2003. V. 248. Iss. 1–2. P. 129. [https://www.doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00154-6](https://www.doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00154-6)
3. *Rytter E., Aaserud C., Hilmen A.-M., Bergene E., Holmen A.* // Catalysts. 2022. V. 12. № 1. P. 65. <https://www.doi.org/10.3390/catal12010065>
4. *Jimenez J.D., Wen C., Royko M.M., Kropf A.J., Segre C., Lauterbach J.* // Chem. Cat. Chem. 2020. V. 12. Iss. 3. P. 846. <https://www.doi.org/10.1002/cctc.201901676>
5. *Ahmed S., Nelson P.A., Gallagher K.G., Susarla N., Dees D.W.* // J. Power Sources. 2017. V. 342. P. 733. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.069>
6. *Zhao H., Lam W.-Y.A., Sheng L., Wang L., Bai P., Yang Y., Ren D., Xu H., He X.* // Adv. Energy Mater. 2022. V. 12. Iss. 16. P. 2103894. <https://www.doi.org/10.1002/aenm.202103894>
7. *Liu S., Tian J., Zhang W.* // Nanotechnology. 2021. V. 32. № 22. P. 222001. <https://www.doi.org/10.1088/1361-6528/abe25f>
8. *Valeev R.G., Beltiukov A.N., Alalykin A.S., Kriventsov V.V.* // AIP Conference Proc. 2020. V. 2299. P. 080001. <https://www.doi.org/10.1063/5.0030668>
9. *Valeev P.G., Alalykin A.S.* // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 7–8. С. 58.
10. *Valeev P.G., Сташкова В.В., Алалыкин А.С.* // Журн. технической физики. 2020. Т. 90. Вып. 3. С. 494. <https://www.doi.org/10.21883/JTF.2020.03.48938.301-19>
11. *Masuda H., Fukuda K.* // Science. 1995. V. 268. Iss. 5216. P. 1466. <https://www.doi.org/10.1126/science.268.5216.1466>
12. *Santos A., Formentin P., Pallares J., Ferre-Borrull J., Marsal L.F.* // J. Electroanal. Chem. 2011. V. 655. Iss. 1. P. 73. <https://www.doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.02.005>
13. *Klementev K.V.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2000. V. 448. Iss. 1–2. P. 299. [https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002\(99\)00710-X](https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002(99)00710-X)
14. *Barbier A., Tuel A., Arçon I., Kodre A., Antonin M.G.* // J. Catalysis. 2001. V. 200. P. 106. <https://www.doi.org/10.1006/jcat.2001.3204>
15. *Dorovskikh S.I., Hairullin R.R., Sysoev S.V., Kriventsov V.V., Panin A.V., Shubin Y.V., Morozova N.B., Gelfond N.V., Korenev S.V.* // Surf. Engineer. 2016. V. 32. Iss. 1. P. 8. <https://www.doi.org/10.1179/1743294414Y.0000000424>
16. *Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 5. P. 1692. <https://www.doi.org/10.1021/cr050972v>
17. *Zakharov Y.A., Pugachev V.M., Kriventsov V.V., Popova A.N., Tolochko B.P., Bogomyakov A.S., Dodonov V.G., Karpushkina Y.V.* // Bull. RAS: Phys. 2013. V. 77. № 2. P. 142. <https://www.doi.org/10.3103/S106287381302041X>
18. *Moodley D.J.* // On the deactivation of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts, Doctoral thesis, Schuit Institute of Catalysis, Laboratory of Inorganic Chemistry and Catalysis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, Netherlands, 2008.
19. *Ильин А.П., Коршунов А.В., Толбанова Л.О.* // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 314. № 3. С. 35.
20. ICSD Database (2023) FIZ Karlsruhe GmbH, Germany. <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>

Synthesis and Structure of the Nanosized Cobalt Coatings on Porous Aluminum Oxide

R. G. Valeev¹, *, A. S. Alalykin¹, A. N. Beltiukov¹, and V. V. Kriventsov²

¹Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the RAS, Izhevsk, 426008 Russia

²Boreskov's Catalysis Institute of Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: rishatvaleev@mail.ru

The results of studies of the morphology and chemical structure of cobalt coatings deposited by magnetron sputtering on nanostructured surfaces of porous alumina with different morphologies are presented. The morphology of porous alumina was specified by the anodization voltage in solutions of sulfuric (25 V) and oxalic (40 and 120 V) acids. Using scanning electron and atomic force microscopy, it has been shown that the coatings have morphological features, which are hexagonally arranged nanoparticles formed at the boundaries between pores. With an increase in the size of nanopores on the surface of the substrates, the size and shape of the morphological features of the deposited coatings change. According to X-ray absorption fine structure spectroscopy and fine structure spectroscopy of the near region of the X-ray absorption edge, there are changes in the local atomic structure of cobalt, in particular, cobalt in a coating sample deposited on the surface of porous alumina obtained by anodizing at a voltage of 25 V in sulfuric acid, oxidized more strongly, which is associated with greater chemical activity due to the smaller sizes of the nanoparticles that make up the coating. The results obtained will allow in the future to make a directed change in the formation of structure-sensitive properties, such as chemical and electrochemical activity, magnetic sensitivity, of the resulting coatings.

Keywords: cobalt, porous alumina, coating, electron microscopy, EXAFS, XANES.

УДК 537.626:538.945

СВЕРХПРОВОДЯЩИЙ СОЛЕНОИД (7 Тл) С КОСВЕННЫМ ОХЛАЖДЕНИЕМ КРИОКУЛЕРАМИ ДЛЯ ТЕРАГЕРЦОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. А. В. Брагин^{a, *}, А. А. Волков^{a, b}, В. В. Кубарев^a, Н. А. Мезенцев^{a, b}, О. А. Тарасенко^a, С. В. Хрущев^{a, b}, В. М. Цуканов^{a, b}, В. А. Шкаруба^{a, b}

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

^bИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (ЦКП “СКИФ”), Новосибирск, 630559 Россия

*e-mail: bragin@inp.nsk.su

Поступила в редакцию 01.12.2022 г.

После доработки 10.02.2023 г.

Принята к публикации 10.02.2023 г.

Представлены результаты испытаний и рабочие характеристики сверхпроводящего соленоида с косвенным охлаждением на основе криокулеров, который будет использоваться на экспериментальной станции терагерцовой спектроскопии лазера на свободных электронах в Институте ядерной физики. Сверхпроводящий соленоид был рассчитан на магнитное поле 6.5 Тл при диаметре обмотки 102 мм и длине 0.5 м. Диаметр теплового канала 80 мм доступен для экспериментов по терагерцовой спектроскопии. Использовался сверхпроводящий провод Cu/NbTi = 1.4. В конструкции реализованы пассивные методы защиты при внезапном переходе в нормальное состояние за счет секционирования и вторичных связанных контуров. Требуемую однородность поля 0.5% обеспечивали применением железного ярма и дополнительных боковых обмоток. Криогеника соленоида основана на двух криокулерах Sumitomo HI. Соленоид и железное ярмо охлаждаются второй ступенью криокулера, с которой они соединены с помощью медных пластин. Подробно описана технология изготовления соленоида. Соленоид был испытан в погружном криостате с жидким гелием и собственном криостате. Его характеристики удовлетворяют требованиям экспериментальной станции. Полученное поле 7.3 Тл больше расчетного за счет переохлаждения криокулерами до 3.6 К. Магнитное поле измеряли как в погружном криостате при 4.2 К, так и в проектном криостате – результаты соответствовали проектным расчетам. Время охлаждения соленоида составляет 13 дней. Произошли только два перехода в нормальное состояние – при 5.6 и 7.3 Тл.

Ключевые слова: сверхпроводящий соленоид, терагерцовое излучение, косвенное охлаждение сверхпроводящего магнита, пассивная система защиты сверхпроводящего магнита, магнит с сильным магнитным полем.

DOI: 10.31857/S1028096023110079, EDN: MWQSH

ВВЕДЕНИЕ

Сверхпроводящий соленоид будет использоваться на экспериментальной станции лазера на свободных электронах, работающей в Институте ядерной физики [1–3]. Особенности и актуальность экспериментов по терагерцовой спектроскопии, а также необходимость использования соленоида, генерирующего сильное магнитное поле с повышенной однородностью, обсуждали в [4–7].

Сверхпроводящий соленоид был спроектирован в соответствии с требованиями, предъявляемыми к экспериментам по терагерцовой спектроскопии [8]. Его основные параметры следующие. Он должен обеспечивать магнитное поле более 6 Тл в теплом канале диаметром 80 мм на длине 0.2 м с однородностью менее 0.5% в этом про-

странстве. Криогенная система на основе криокулеров необходима для удобства эксплуатации, поэтому конструкция магнита присоединена напрямую к криокулеру с помощью медных пластин. Для функционирования такой криогенной системы необходима только электроэнергия и чистая техническая вода.

КОНСТРУКЦИЯ МАГНИТА

Принципиальное устройство магнита, состоящего из соленоида и железного ярма, на концептуальном уровне описано в [8]. Конкретный вид магнита и его компоновка при сборке показаны на рис. 1. Соленоид собран в собственном криостате, включающем вакуумную камеру, радиационные экраны, два криоохладителя, токовводы и железное ярмо. Токовводы состоят из резистив-



Рис. 1. Соленоид во время сборки и его компоненты.

ных латунных стержней оптимизированной длины и сечения и сверхпроводящих вставок из ВТСП-ленты. Вставки были произведены компанией SuperOx.

Для охлаждения магнита использовали два криокулера SRDK-408S2 и SRDK-408D2 производства Sumitomo HI. Максимальная охлаждающая мощность криокулеров составляла 1 Вт при 4.2 К, 14 Вт при 20 К и 85 Вт при 50 К.

Конструкция содержит два радиационных экрана, изготовленных из медных листов толщиной 3 мм. Их расчетная температура составляла ~60 и 20 К соответственно. Между внутренним диаметром соленоида и вакуумной камерой находился только радиационный экран 20 К. Радиационные экраны были термически соединены со ступенями криокулеров гибкими медными перемычками. Сборка радиационного экрана 60 К

поддерживается пластиковыми шариками, упирается в вакуумный объем. Таким же образом сборка экрана 20 К упирается в радиационный экран 60 К. Внешние поверхности радиационного экрана 60 К были покрыты 20 слоями многослойной суперизоляции. Материал экранов – медь М1.

Материал железного ярма – низкоуглеродистая сталь типа 08кп. Соленоид привинчен к железному ярму болтами только с одного торца, чтобы не допустить термонапряжений из-за разности в коэффициентах теплового расширения разнородных материалов. Магнит подвешен к вакуумному сосуду с помощью вертикальных и горизонтальных нитей, изготовленных из материала типа Кевлар (рис. 1).

В целом подход к проектированию криостата тот же, что и для сверхпроводящих вигглеров, реализованных авторами на протяжении многих лет [9]. Опыт работы при проектировании косвенно охлаждаемых сверхпроводящих магнитов был получен в [10] и на испытательном стенде.

КОНСТРУКЦИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ОБМОТКИ

На этапе проектирования размеры сверхпроводящей обмотки и железного ярма оптимизировали с использованием программы ANSYS [11]. Основные параметры соленоида перечислены в табл. 1.

Для изготовления обмотки использовали композитный провод на основе сверхпроводника NbTi в медной матрице. Диаметр неизолированного провода составлял 0.87 мм, соотношение Cu/NbTi 1.43. Изолированный диаметр 0.92–0.93 мм. Критический ток провода при 5 Тл и 4.2 К составляет около 360 А. Количество жил в проводе NbTi 8920 при диаметре ~6 мкм. Общая длина провода около 4.2 км превышала имеющийся в наличии изготовленный провод в боби-нах в два раза, поэтому обмотка была сращена только один раз и таким образом разделена на две секции. Эту стыковку секций осуществляли пайкой припоем ПОС-61 на длине ~40 см по внешней поверхности обмотки (рис. 2).

Провод намотан на медный цилиндр из технической меди М1. Перед намоткой провода поверхность цилиндра была покрыта изоляцией общей толщиной ~0.5 мм материалом типа СТЭФ-1. Фланцы медного цилиндра имеют канавки для укладки вводов–выводов провода и для пропитки эпоксидной смолой. После окончания намотки 20 слоев лист СТЭФ-1 толщиной 0.5 мм четыре раза обернулся вокруг внешней поверхности соленоида, оставив свободное пространство длиной

Таблица 1. Основные проектные параметры соленоида

Параметр	Значение
Внутренний диаметр обмотки, мм	101
Длина обмотки, мм	500
Теплый диаметр для размещения образцов, мм	80
Число витков	11560
Число витков (+ на торцах соленоида)	20 + 2
Пиковое поле на обмотке	6.62
Поле в центре соленоида	6.5
Ток в обмотке, А	236
Отношение рабочего тока к критическому при 4.2 К ($I_{раб}/I_{кр}$), %	83
Индуктивность, Гн	3.31
Запасенная энергия, кДж	92

80 мм для дополнительных боковых витков. Эти дополнительные витки были намотаны из второй бобины, т.е. без дополнительного сращивания. Для ровной намотки во внешних листах из СТЭФ-1 были прорезаны винтовые канавки (рис. 2). Под эти листы из СТЭФ-1 была вложена медная фольга толщиной 1 мм для фиксации термоматчика.

После завершения процесса намотки и пайки секций соленоид был пропитан эпоксидным компаундом, состоящим из порошка оксида алюминия с размером зерна ~ 5 мкм и эпоксидной смолы типа ЭД-16. Для этой цели соленоид помещали в резиновый мешок, заполняли компаундом и выдерживали при температуре 90°C и давлении ~ 18 бар в течение нескольких часов. Эта технология также использовалась в других работах и показала свою эффективность [12].

Соленоид был собран с железным ярмом так, как показано на рис. 3. Каждый фланец медного цилиндра соленоида имеет четыре медные пластины, соединенные со второй ступенью криокулера посредством гибких медных пластин.

ЗАЩИТА СОЛЕНОИДА

При внезапном переходе в нормальное состояние в соленоиде могут возникать высокие температуры и электрическое напряжение, которые могут привести к разрушению конструкции. Для минимизации и устранения этих эффектов используется защита сверхпроводящих устройств, направленная на обеспечение однородного распределения температуры и выводе запасенной энергии на внешние элементы.

Защита данного соленоида основана на пассивных методах, а именно было использовано секционирование обмотки, а также в конструкции были задействованы вторичные цепи. Секционирование соленоида осуществляли с помощью диодов (рис. 3, 4). Диодные шунты были установлены на каждой секции соленоида. Секция содержала сверхпроводящий провод обмотки длиной ~ 2.2 км. Хотя секций всего две, такая схема будет способствовать более равномерному распределению запасенной энергии в процессе перехода соленоида в нормальное состояние.

Вторичные цепи применяли по теории, описанной в [13, 14]. В данной конструкции соленоида в качестве вторичных цепей рассматривали медный цилиндр, радиационный экран 20 К и железное ярмо. Вторичные цепи позволяют вывести часть запасенной энергии из цепи источник питания—соленоид, а также существенно снижают электрическое напряжение в цепи.



Рис. 2. Соленоид после пропитки эпоксидным компаундом.

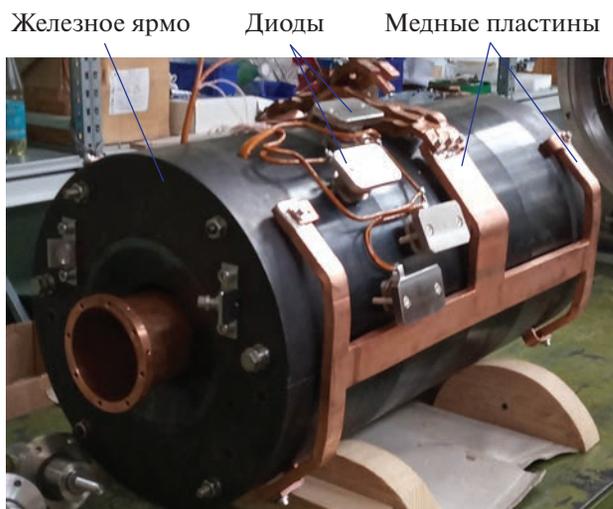


Рис. 3. Сборка соленоида перед установкой в собственный криостат.

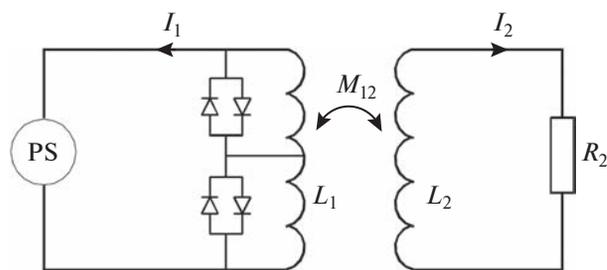


Рис. 4. Электрическая схема защиты соленоида при переходе в нормальное состояние. Параметры L_2 и R_2 характеризуют вторичный контур.

С помощью программы ANSYS была рассчитана поперечная скорость распространения нормальной зоны вдоль сверхпроводящего провода, которая составила ~ 1.5 м/с. Медный цилиндр ускорит межвитковую скорость распространения нормальной зоны за счет прямого нагрева близлежащих витков соленоида (quench-back effect). В расчетах по аналитическим формулам был оценен эффект от вторичных контуров [14]. В результате анализа переходного процесса была получена температу-

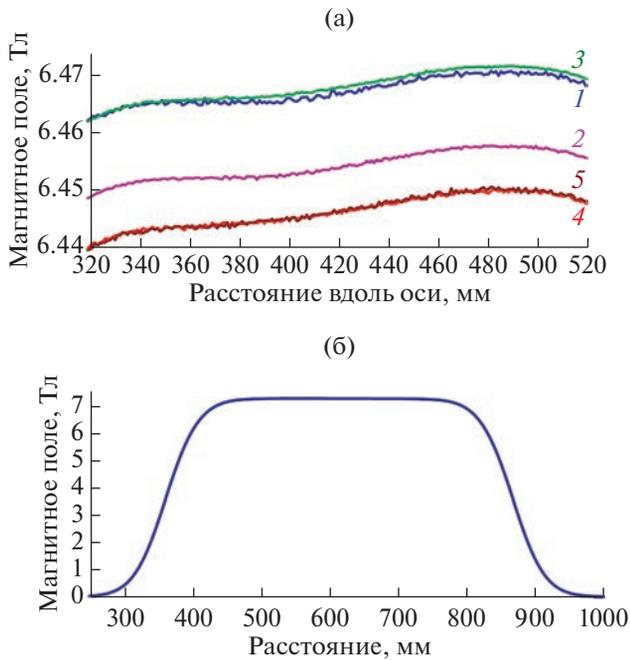


Рис. 5. Результаты измерений магнитного поля пятью датчиками Холла (1–5) в соленоиде во время погружных испытаний при 240 А (а) и в собственном криостате при 270 А (б).

ра горячей точки менее 120 К, что говорит о хорошей защите соленоида.

ИСПЫТАНИЯ

Испытания магнита происходили в ванне с жидким гелием при 4.2 К и в собственном криостате. В ванне с жидким гелием соленоид был испытан до 6.5 Тл при низкой скорости ввода тока $\sim 0.05\text{--}0.1$ А/с. Был только один тренировочный переход в нормальное состояние во время первой запитки соленоида при токе 205 А, соответствующем ~ 5.6 Тл. Карту поля измеряли при нескольких значениях тока с помощью пяти датчиков Холла, установленных по радиусу соленоида и сканировавших вдоль оси соленоида. Результаты измерений представлены на рис. 5 — они удовлетворяют требованиям к магниту.

Собственный криостат был оборудован также источником питания, датчиками температуры и системой управления, позволяющей выполнять все измерения и обнаружить переход в нормальное состояние. Датчики температуры для диапазона 3–300 К были установлены на внешнем слое обмотки, на медном цилиндре, железном ядре и на второй ступени криокулера. Датчики для диапазона 20–300 К установлены на первых ступенях криокулеров, токовводах, радиационных экранах.

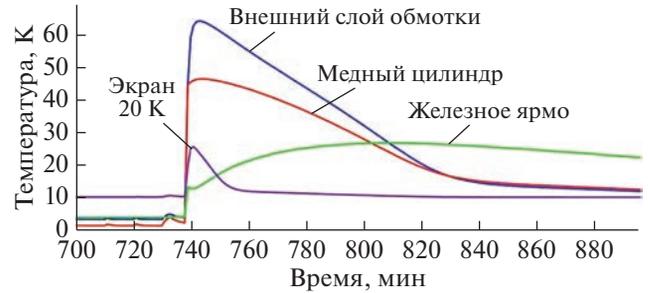


Рис. 6. Изменение температуры в элементах магнита после перехода в нормальное состояние.

После завершения сборки соленоида криостат охлаждался криокулерами до температуры ниже 4.2 К за 13 сут. Тяжелое железное ядро определяло время охлаждения. Температура соленоида перед вводом тока составляла ~ 3.6 К. Ввод тока осуществляли до 7.3 Тл без перехода в нормальное состояние. Магнитное поле измеряли при нескольких величинах тока, и некоторые результаты показаны на рис. 5, что соответствует требованиям к магниту. Соленоид испытывали в течение нескольких дней для измерений магнитного поля и выравнивания соленоида относительно оси криостата.

Чтобы быть уверенным, что соленоид будет работать на станции терагерцовой спектроскопии, было решено спровоцировать переход в нормальное состояние за счет ввода тока с высокой скоростью от значения 7 Тл. В этих условиях соленоид перешел в нормальное состояние при 7.3 Тл, что соответствует току 271 А и отношению рабочего тока к критическому $I_{\text{раб}}/I_{\text{кр}}$ при 4.2 К $\sim 95\%$, а температура соленоида была ниже 4.0 К. Температурное поведение элементов соленоида в течение перехода показано на рис. 6. После этого соленоид был запитан до 7 Тл, чтобы продемонстрировать его работоспособность.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На проектные параметры соленоид вышел после одного тренировочного перехода в нормальное состояние. К таким результатам привели несколько условий проектирования и производства. Обмотка, состоящая из однородных материалов, в основном из меди, и используемый эпоксидный компаунд с порошком предотвращают большие усадочные напряжения на границе раздела различных материалов. Железное ядро существенно снижает осевые усилия, которые могут привести к отслоению катушки от фланцев медного каркаса. В такой ситуации сверхпроводящая обмотка находилась в основном под действием окружных напряжений, которые оцениваются в ~ 50 МПа, что



Рис. 7. Вид криостата во время испытаний.

ниже прочности эпоксидного компаунда ~ 100 МПа при низкой температуре. Рабочее магнитное поле соленоида было решено установить на уровне 7 Тл. Общий вид криостата во время испытаний показан на рис. 7.

Температуры радиационных экранов составили ~ 40 и 10 К из-за консервативного подхода при проектировании криостата. Анализ перехода в нормальное состояние был выполнен аналогично предыдущему опыту авторов [15]. Он показал, что при переходе с полем 7.3 Тл около 15% запасенной энергии рассеивается в экране 20 К и железном ярме. Быстрый рост температуры медного цилиндра, радиационного экрана 20 К и железного ярма свидетельствует о появлении вихревых токов в этих элементах, а значит, часть запасенной энергии выделилась на них. Количество выделившейся энергии можно оценить по разности значений энтальпии в этих элементах начиная от 4 К до температуры, резко возросшей за время менее 1 с (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Соленоид с косвенным охлаждением за счет криокулеров продемонстрировал свою работоспособность при 7 Тл и продемонстрировал требуемую однородность магнитного поля в рабочей области. Время охлаждения соленоида составляет 13 дней. Защита при переходе в нормальное состояние была протестирована и проанализирована только один раз во время спровоцированного перехода при 7.3 Тл. Соленоид готов к работе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю благодарность И. Гургуце и В. Казакову за сборку криостата и усовер-

шенствование его конструкции, Г. Верховоду и Ю. Тойкичеву за сборку соленоида с системы защиты и А. Поздееву за изготовление соленоида. Работа выполнена в рамках Соглашения с Минобрнауки России № 075-15-2021-1359 и частично при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (проект № FWUS-2021-0004).

Конфликт интересов: авторы утверждают, что у них отсутствует конфликт интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kubarev V., Chesnokov E., Koshlyakov P. // Proc. 37th Int. Conf. on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves IRMMW-THz 2012, Wollongong, Australia, September 23–28, 2012. Thu-C-2-4.
2. Kubarev V.V., Chesnokov E.N., Koshlyakov P.V. // Proc. 38th Int. Conf. on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves IRMMW-THz 2013, Mainz on the Rhine, 2013. Tu5-5.
3. Chesnokov E.N., Kubarev V.V., Koshlyakov P.V. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. P. 261107.
4. Chesnokov E.N., Kubarev V.V., Koshlyakov P.V., Kulipanov G.N. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 131109.
5. Chesnokov E.N., Kubarev V.V., Koshlyakov P.V., Kulipanov G.N. // Laser Phys. Lett. 2013. V. 10. P. 055701.
6. Chesnokov E.N., Kubarev V.V., Koshlyakov P.V. // Laser Phys. Lett. 2021. V. 18. Iss. 8. P. 085205.
7. Chesnokov E.N., Kubarev V.V., Krasnoperov L.N., Koshlyakov P.V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 20248.
8. Bragin A.V., Khrushchev S.V., Kubarev V.V., Mezencev N.A., Tsukanov V.M., Sozinov G.I., Shkaruba V.A. // Phys. Procedia. 2016. V. 84. P. 82.
9. Khrushchev S., Mezentsev N., Lev V., Shkaruba V., Syrovatin V., Tsukanov V. // Phys. Rev. Accel. Beams. Proc. IPAC-2014. WEPRI091. P. 4103. <https://doi.org/10.18429/JACoW-IPAC2014-WE-PRI091>
10. Bragin A.V., Bernhard A., Casalbuoni S., Fajardo L.G., Ferracin P., Grau A., Gusev Ye.A., Hillenbrand S., Khrushchev S.V., Poletaev I.V., Shkaruba V.A., Schoerling D., Syrovatin V.M., Tarasenko O.A., Tsukanov V.M., Volkov A.A., Zolotarev K.V., Mezentsev N.A. // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2016. V. 26. Iss. 4. P. 4102504.
11. <https://www.ansys.com/>
12. Schoerling D., Antoniou F., Bernhard A., Bragin A., Karppinen M., Maccaferri R., Mezentsev N., Papaphilippou Y., Peiffer P., Rossmann R., Rumolo G., Russenschuck S., Vobly P., Zolotarev K. // Phys. Rev. Accel. Beams. 2012. V. 15. № 4. P. 042401.
13. Green M.A. // Cryogenics. 1984. V. 24. Iss. 1. P. 3.
14. Green M.A. // Cryogenics. 1984. V. 24. Iss. 12. P. 659.
15. Bragin A.V., Barkov L.M., Bashtovoj N.S., Grebenuk A.A., Karpov S.V., Okhapkin V.S., Pivovarov S.G., Popov Yu.S., Ruban A.A., Khazin B.I. // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2010. V. 20. P. 2336.

Superconducting Solenoid (7 T) Indirectly Cooled by Cryocoolers for THz Radiation

A. V. Bragin^{1, *}, A. A. Volkov^{1, 2}, V. V. Kubarev¹, N. A. Mezentsev^{1, 2}, O. A. Tarasenko¹,
S. V. Khrushchev^{1, 2}, V. M. Tsukanov^{1, 2}, and V. A. Shkaruba^{1, 2}

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

²*Borekov Institute of Catalysis SB RAS (SRF "SKIF"), Novosibirsk, 630559 Russia*

**e-mail: bragin@inp.nsk.su*

The test results and performance characteristics of an indirectly cryocooled superconducting solenoid to be used at the THz spectroscopy experimental station of free-electron laser at the Institute of Nuclear Physics, are presented. The superconducting solenoid with a winding diameter of 102 mm and a length of 0.5 m was designed for a magnetic field of 6.5 T. The warm bore diameter of 80 mm is available for THz spectroscopy experiments. The superconducting wire Cu/NbTi = 1.4 was used. The design implements passive protection methods due to sectioning and secondary connected circuits in case of a sudden quench. The required field uniformity of 0.5% was ensured by using an iron yoke and additional side windings. The cryogenics of the solenoid is based on two Sumitomo HI cryocoolers. The solenoid and iron yoke are cooled by the second stage of the cryocooler via copper links. The manufacturing technology of the solenoid is described in detail. The solenoid was tested in a liquid helium bath and in its own cryostat. Its characteristics meet the requirements of the experimental station. The obtained field of 7.5 T is greater than the designed one due to overcooling up to 3.6 K. The magnetic field was measured both in a bath cryostat and in a design cryostat; the results corresponded to the design calculations. The solenoid cooling time is 13 days. The quench happened only twice, at 5.6 and 7.5 T.

Keywords: superconducting solenoid, terahertz radiation, indirectly cooled superconducting magnet, passively protected superconducting magnet, high magnetic field magnet.

УДК 543.427.4:550.4:551.21

СКАНИРУЮЩИЙ СИНХРОТРОННЫЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ДЛЯ ЗАДАЧ ТЕФРОХРОНОЛОГИИ

© 2023 г. А. В. Дарьин^{а, *}, Ф. А. Дарьин^{б, с, **}, Д. С. Сороколетов^б, Я. В. Ракшун^б, Д. Ю. Рогозин^д

^аИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

^бИнститут ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

^сЦентр коллективного пользования “Сибирский кольцевой источник фотонов”,
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (ЦКП “СКИФ”), Новосибирск, 630559 Россия

^дИнститут биофизики СО РАН, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: Darin@ngs.ru

**e-mail: F.A.Darin@inp.nsk.su

Поступила в редакцию 21.01.2023 г.

После доработки 16.03.2023 г.

Принята к публикации 16.03.2023 г.

На границе Китая и Северной Кореи находится единственный действующий стратовулкан восточной части Азии – Пэктусан (другие названия Байтоушань, Чанбайшань). Он широко известен благодаря одному из крупнейших в историческую эпоху извержений, которое произошло в X веке нашей эры. По шкале вулканической активности событие оценивается на семь баллов – крупнейшее извержение в последнее тысячелетие. Современные исследования показывают, что извержение вулкана Пэктусан произошло поздней осенью–зимой 946 г. н.э. Эта датировка подкрепляется данными, полученными при изучении ледяного керна из Северной Гренландии, в котором были найдены следы вулканического пепла. Был исследован образец керна варвных (годовая слоистость) донных осадков озера Беле (Хакасия). На глубине 860 мм (возраст по подсчету годовых слоев 942 г. н.э. ± 26 лет) обнаружен слой толщиной 2–3 мм, резко отличающийся по цвету и текстуре от остального материала керна. С использованием модуля конфокальной рентгеновской микроскопии был исследован оптический шлиф, содержащий аномальный слой. Проведено 2D-сканирование фокусированным пучком синхротронного излучения диаметром 20 мкм. Внутри слоя обнаружено большое количество микрочастиц с высоким содержанием циркония и иттрия. Обсуждается возможность обнаружения следов извержения вулкана Пэктусан.

Ключевые слова: синхротронное излучение, рентгенофлуоресцентный анализ, тефрохронология.

DOI: 10.31857/S1028096023110092, **EDN:** WMDRTC

ВВЕДЕНИЕ

Метод тефрохронологии основан на том, что каждое вулканическое событие производит пепел с уникальным химическим составом (“отпечаток пальца” – fingerprint). Эксплозивные извержения вулканов выбрасывают огромные объемы тонкодисперсного пепла, который может переноситься на большие расстояния. Таким образом, датированный горизонт тефры будет действовать как отметка времени на любой территории. Тефрохронология предполагает однозначную идентификацию тефры, которая иногда распространяется на расстояния, значительно удаленные от места извержения [1].

Известны примеры идентификации слоев тефры на расстояниях в несколько тысяч километров. На юго-западе России широко распространены пепловый слой дистальных отложений мел-

козернистой тефры с размером зерен 60–170 мкм, в котором преобладают сильно вытянутые фрагменты стеклянных осколков. Химический анализ подтверждает, что этот слой коррелирует с известным слоем пепла Y5 в морских кернах в юго-восточном Средиземноморье. Показано, что частицы пепла были рассеяны на расстояния более 2500 км от источника, находящегося на территории Италии [2]. По химическому составу микрочастиц подтвержден пепел Камчатского вулкана Ксудач KS2, обнаруженный на Шпицбергене на расстоянии около 5000 км от вулкана [3]. Микроскопические слои криптотефры в отложениях со всего мира свидетельствуют о том, что эксплозивные извержения вулканов вызвали выпадение пепла во многих регионах, в нескольких тысячах километров от действующих вулканов.

Чтобы установить надежную корреляцию между слоями тефры, обнаруженными в разных

Таблица 1. Извержения последнего тысячелетия с индексом VEI-7

Вулкан/регион/полушарие	Дата, г. н.э.	Объем выбросов, км ³	Высота колонны, км
Тамбора (Tambora)/Индонезия/Южное	1815	160–213	43
Кувае (Kuwaе)/Вануату/Южное	1452–1453	60–108	–
Самалас (Samalas)/Индонезия/Южное	1257	130–200	–
Пэктусан (Paektu, Baitoushan, Changbais-han, Tianchi)/Корея/Северное	944–947	120	25–36

местах, необходима ее геохимическая характеристика (fingerprint). Традиционно слои тефры определяют геохимически и петрографически аналитическими методами с высоким пространственным разрешением – электронно-зондового микроанализа или масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с лазерной абляцией [4]. Однако этот процесс разрушительный и трудоемкий, что усложняет использование тефры в качестве изохрон известного возраста, особенно в кернах донных отложений.

Рентгенофлуоресцентный микроскопический анализ (микро-РФА) кернов донных осадков является быстрым, неразрушающим методом, требующим минимальной пробоподготовки [5]. Возможности быстрой и надежной идентификации тефры с помощью микро-РФА-сканеров керна выглядят перспективно. Потенциал использования микро-РФА-сканеров связан также с возможностью определять местонахождение криптитефры, невидимой невооруженным глазом [6]. Применение синхротронного излучения (СИ) вместо рентгеновской трубки для сканирующего микро-РФА значительно улучшает аналитические возможности метода за счет снижения пределов обнаружения и расширения набора определяемых элементов [7].

СИ характеризуется непрерывным спектром, низкой расходимостью, высоким потоком фотонов и линейной поляризацией, что делает его идеальным источником для высокоточного РФА. Современный вариант предлагает элементную визуализацию с высоким пространственным разрешением (от 0.5 до 10 мкм), что позволяет решать многие задачи в науках о жизни, о Земле и окружающей среде, медицинских приложениях, исследованиях археологического и культурного наследия [8, 9].

Поэтому в качестве инструмента, позволяющего проводить поиск *in situ* аэрозольных микрочастиц в донных осадках, был использован сканирующий микро-РФА [10].

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для измерения мощности вулканических извержений наиболее часто используют индекс VEI

(Volcanic Explosivity Index). Это комплексная оценка взрывного характера извержения [11], которая связана с объемом тефры, выброшенной из магматического очага в атмосферу. Диапазон индекса VEI – от нуля (объем выбросов менее 10^4 м³) до восьми (объем выбросов 10^{12} м³ и высота столба пепла более 25 км). Шкала логарифмическая от VEI-2 и выше, т.е. увеличение индекса на единицу указывает на извержение в 10 раз более мощное. В последнее тысячелетие известны по крайней мере четыре (табл. 1) самых мощных извержения с индексом VEI-7 [12–14].

Извержение вулкана Пэктусан в X веке – единственное из крупнейших в мире за последнее тысячелетие, произошедшее в северном полушарии. Взрывной материал (так называемая тефра Baegdusan-Tomakomai, или B-Tm, – ключевой пласт извержения вулкана Пэктусан) был рассеян на огромной территории, вплоть до Гренландии (примерно 7000 км от вулкана) [15]. При учете объема и глобального характера воздействия выбросов этого вулкана существует высокая вероятность найти его следы в различных местах планеты. Важен выбор депонирующего материала и используемый аналитический инструмент.

В настоящем исследовании депонирующим материалом является донный осадок оз. Беле (Хакасия), содержащий годовые слои (варвы). В кернах Беле-2012 и Беле-2014, полученных в разных частях озера, визуально выделяется темный слой толщиной 3–4 мм (рис. 1а). Датировка темного слоя методом варвохронологии дает оценку возраста в 942 ± 26 г. н.э., что в пределах погрешности совпадает с современными оценками даты извержения Пэктусана. Для проведения исследований был использован оптический шлиф толщиной 20 мкм интервала керна Беле-2014, содержащий темный слой (рис. 1б, в).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Поиск и исследование микрочастиц осуществляли по схеме, ранее использованной для исследования палладиевых частиц в хромитовых рудах комплекса Бушвельд [16]. На начальном этапе проводили одномерное сканирование образцов керна, изготовленных из пропитанных эпоксид-

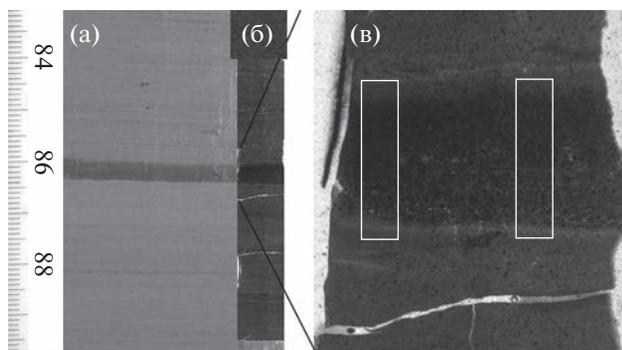


Рис. 1. Донный осадок оз. Беле (Хакасия): а – исходный (влажный) керн Беле-2014, виден темный слой в интервале 860–864 мм, отличный по цвету и толщине от остальных интервалов керна; б – оптический шлиф Б-50, перекрывающий интервал керна 830–895 мм; в – фрагмент шлифа Б-50, прямоугольниками выделены области сканирования методом микро-РФА с возбуждением СИ.

ной смолой твердых препаратов донных осадков по методике [17]. Параметры сканирования: энергия возбуждения 21 кэВ, коллимированный пучок СИ 0.5 мм по высоте керна и 2 мм по ширине, шаг сканирования 0.6 мм. Полученные результаты одномерного сканирования обнаружили в области темного слоя геохимическую аномалию, характеризующуюся повышенными содержаниями циркония и иттрия (рис. 2).

Для поиска и идентификации отдельных микрочастиц внутри исследуемого слоя, отличающихся элементным составом от вмещающей матрицы, был использован блок “Конфокальный рентгеновский микроскоп”, созданный в ИЯФ СО РАН [18, 19]. Для уточнения характеристик геохимической аномалии проводили двумерное сканирование оптического шлифа (Б50, интервал глубин 830–895 мм керна Беле-2014). Исследованы две области с размерами 6.0×1.0 мм, пересекающие маркирующий слой (рис. 1в). Параметры эксперимента: энергия возбуждения 21 кэВ, шаг сканирования внутри ряда 50 и 100 мкм, расстояние между рядами 200 мкм. В эксперименте использована мода частичной расфокусировки пятна возбуждающего излучения размером на образце 50 мкм. Часть результатов представлена на рис. 3.

Для уточнения морфологии и состава отдельных частиц, обнаруженных в расфокусированной моде, было проведено детальное сканирование двух областей внутри аномального слоя с размерами 320×420 и 100×100 мкм. Пятно возбуждающего излучения с энергией 19 кэВ было сфокусировано до 15 мкм. Шаг сканирования по обоим направлениям составлял 20 мкм. Оконтурены две частицы, резко выделяющиеся по содержанию иттрия, циркония и ряду других элементов. Микрочастицы отличаются друг от друга как абсолютным

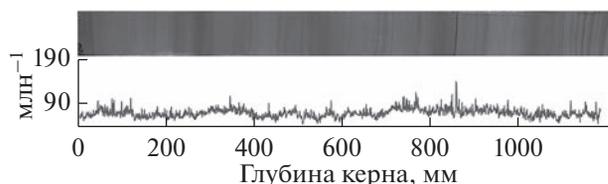


Рис. 2. Распределение содержания циркония по глубине керна Беле-2014 по данным одномерного сканирования с шагом 0.6 мм методом микро-РФА с возбуждением СИ. В интервале 860–865 мм выделяется геохимическая аномалия, совпадающая с маркирующим слоем (темная полоса на фото керна).

содержанием иттрия и циркония, так и локализацией этих элементов. Первая частица – преимущественно циркониевая с “делокализованным” иттрием (рис. 4а). Вторая – с локальным (20×20 мкм) высоким содержанием иттрия и “размазанным” распределением циркония (рис. 4б).

ОБСУЖДЕНИЕ

Оптическое исследование темного слоя показало структуру, характерную для образования годового слоя – наличие крупноразмерных частиц в нижней части (подошве) и мелкоразмерных частиц в верхушке слоя. Механизм образования таких слоев связан с вбросом терригенного материала с территории водосбора в течение весеннего паводка и летних дождей, быстрым осаждением крупноразмерных, более плотных частиц в осенний период и завершением годового цикла осадкообразования в зимнее время с образованием верхушки слоя, содержащей мелкоразмерные частицы. Можно утверждать, что образование темного слоя связано с кратковременным событием, существенно изменившим внешние условия региона. Количество и состав поступившего материала отличается от соседних интервалов керна, что также свидетельствует о событийном характере образования темного слоя.

Исследуемый слой отличается от соседних интервалов керна не только наличием иттриево-циркониевых микрочастиц, но и общим соотношением Vr/Rb (рис. 3б). В донных осадках содержание брома, как правило, коррелирует с поступлением органического вещества как аллохтонного, так и автохтонного происхождения. Заметное снижение отношения Vr/Rb можно интерпретировать как разовое поступление большого количества материала, обедненного органикой. Источником такого материала может являться аэрозоль – вулканический пепел. Размеры исследованных иттриево-циркониевых микрочастиц составляют величины в диапазоне 20–60 мкм. Это вполне соизмеримо с отмеченными в литературе размерами зерен 60–170 мкм, найденными на расстоянии более 2500 км от источника [2].

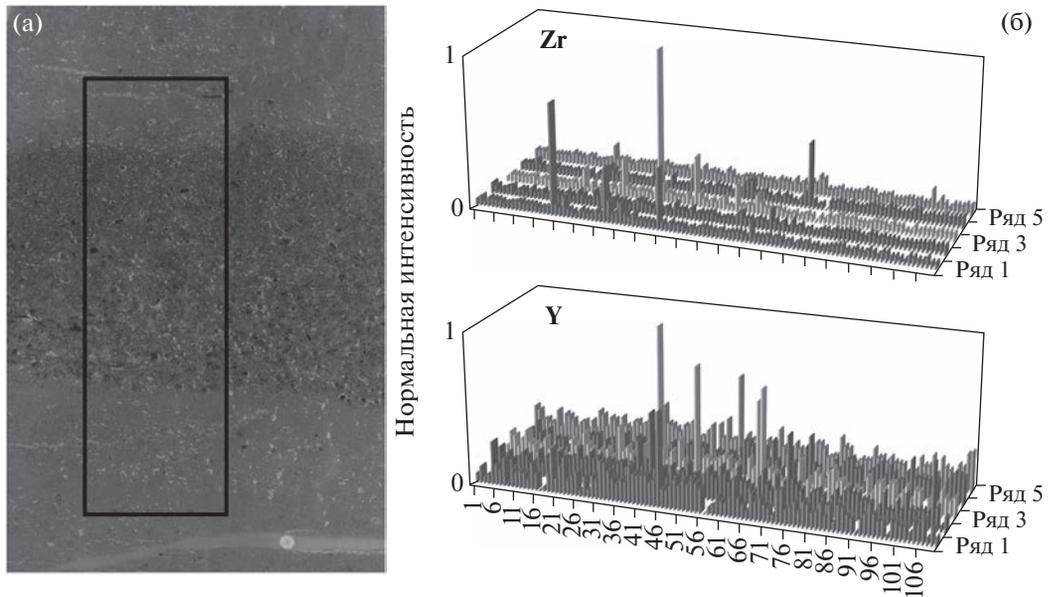


Рис. 3. Фрагмент шлифа Б-50 с выделенной областью сканирования (а) и 2D распределения Zr и Y (5 рядов по 120 точек) (б).

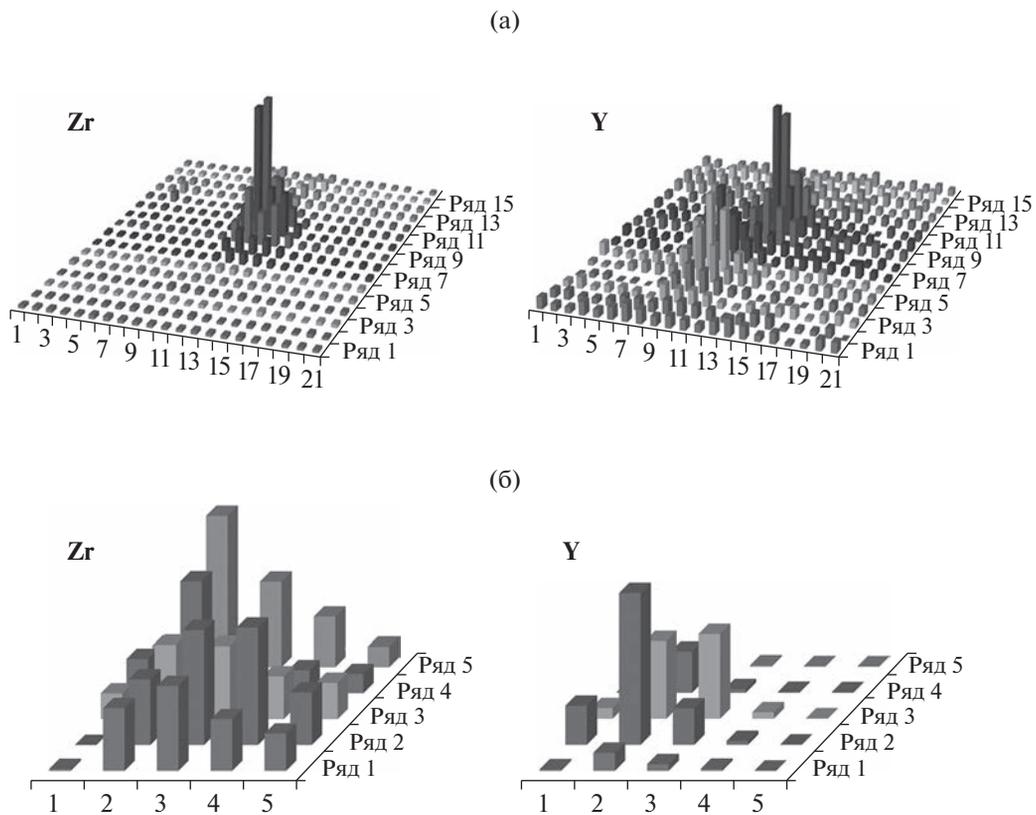


Рис. 4. 2D распределения двух оконтуренных микрочастиц (пятно возбуждающего излучения 15 мкм, шаг 20 мкм по обоим направлениям): а – цирконий-иттриевая частица округлой формы размером 20–30 мкм (наибольшее содержание иттрия совпадает с циркониевым, наблюдается еще одна локальная иттриевая частица размером 40 × 20 мкм); б – циркониевая частица размером 60 × 40 мкм с вкраплением иттриевой частицы диаметром 20–30 мкм.

Поскольку основные исследования тефры В–Тп проводили с выделенными частицами вулканического стекла и определяли в основном оксиды породообразующих элементов [20, 21], полученные в настоящей работе *in situ* данные о составе микрочастиц не позволяют провести однозначное сравнение с пеплом Пэктусана. Но уверенно можно констатировать, что исследуемый аномальный слой в донных осадках озера Беле связан с событием, происшедшим в интервале 916–968 г. н.э., характеризующимся появлением большого количества аэрозольного вещества специфического элементного состава.

ВЫВОДЫ

Использованный метод микро-РФА с возбуждением СИ позволяет обнаруживать *in situ* и выделять отдельные микрочастицы в матрице озерных донных осадков по отличиям в элементном составе. Найденные в керне донных осадков оз. Беле микрочастицы, судя по датировке и составу, могут быть следами крупнейшего извержения вулкана Пэктусан в X веке. Для дальнейших исследований требуется выделить микрочастицы из осадочной матрицы для получения расширенных данных о химическом составе для сравнения с тефрой В–Тп.

Применение микро-РФА с возбуждением СИ для исследования донных осадков в сканирующей моде позволяет обнаруживать слои, отличающиеся элементным составом от основного материала керна и оценивать их на наличие криптотефры. Обнаружение и анализ отдельных микрочастиц может дать информацию о характере химических аномалий и определить необходимость дальнейших исследований. Возможно применение не только для решения задач тефрохронологии, но и для геохимического поиска скрытых рудопоявлений и экологических исследований.

БЛАГОДАРНОСТИ

В работе использовалось оборудование ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Новосибирский ЛСЭ” в ИЯФ СО РАН. Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ 122041400214-9) при частичной поддержке РФФИ (грант № 19-05-50046 “Микромир”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lowe D.J.* // Quaternary Geochronology. 2011. V. 6. № 2. P. 107.
<https://doi.org/10.1016/j.quageo.2010.08.003>
2. *Pyle D.M., Ricketts G.D., Margari V., van Andel T.H., Sinitsyn A.A., Praslov N.D., Lisitsyn S.* // Quaternary Sci. Rev. 2006. V. 25. № 21–22. P. 2713.
<https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2006.06.0>

3. *Van der Bilt W.G.M., Lane C.S., Bakke J.* // Quaternary Sci. Rev. 2017. V. 164. P. 230.
<https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2017.04.0>
4. *Lane C.S., Lowe D.J., Blockley S.P.E., Suzuki T., Smith V.C.* // Quaternary Geochronology. 2017. V. 40. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.quageo.2017.04.003>
5. *Croudace I.W., Löwemark L., Tjallingii R., Zolitschka B.* // Quaternary Int. 2019. V. 514. P. 5.
<https://doi.org/10.1016/j.quaint.2019.04.002>
6. *Kylander M.E., Lind E.M., Wastegård S., Löwemark L.* // Holocene. 2011. V. 22. № 3. P. 371.
<https://doi.org/10.1177/0959683611423688>
7. *Барышев В.Б., Колмогоров Ю.П., Кулипанов Г.Н., Скринский А.Н.* // Журн. аналитической химии. 1986. Т. 41. № 3. С. 389.
8. *Castillo-Michel H.A., Larue C., Pradas del Real A.E., Cotte M., Sarret G.* // Plant Physiol. Biochem. 2017. V. 110. P. 13.
<https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.07.018>
9. *Tsuji K., Nakano K., Takahashi Y., Hayashi K., Ro C.-U.* // X-Ray Spectrom. Anal. Chem. 2011. V. 84. № 2. P. 636.
<https://doi.org/10.1021/ac202871b>
10. *Дарьин А.В., Дарьин Ф.А., Ракишун Я.В., Сороколетов Д.С., Гогин А.А., Сенин Р.А.* // Геодинамика и тектонофизика. 2022. Т. 13. № 2.
<https://doi.org/10.5800/GT-2022-13-2-0581>
11. *Newhall C.G., Self S.* // J. Geophys. Res. 1982. V. 87. Iss. C2. P. 1231.
<https://doi.org/10.1029/jc087ic02p01231>
12. *Oppenheimer C.* // Progress Phys. Geogr. 2003. V. 27. P. 230.
<https://doi.org/10.1191/0309133303pp379r>
13. *Oppenheimer C., Wacker L., Xu J. et al.* // Quaternary Sci. Rev. 2017. V. 158. P. 164.
<https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.12.024>
14. *Witter J.B., Self S.* // Bull. Volcanol. 2006. V. 69. № 3. P. 301.
<https://doi.org/10.1007/s00445-006-0075-4>
15. *Chen X.-Y., Blockley S.P.E., Tarasov P.E. et al.* // Quaternary Geochronology. 2016. V. 33. P. 61.
<https://doi.org/10.1016/j.quageo.2016.02.003>
16. *Дарьин Ф.А., Сороколетов Д.С., Ракишун Я.В., Дарьин А.В., Векслер И.В.* // Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед. 2018. № 2. С. 34.
<https://doi.org/10.7868/S020735281802005>
17. *Дарьин А.В., Калугин И.А., Ракишун Я.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 2. С. 204.
<https://doi.org/10.7868/S0367676513020105>
18. *Дарьин Ф.А., Ракишун Я.В., Сороколетов Д.С., Дарьин А.В., Калугин В.М.* // Ядерная физика и инжиниринг. 2017. Т. 8. № 1. С. 86.
<https://doi.org/10.1134/S2079562917010067>
19. *Darin F., Sorokoletov D., Rakshun I., Kriventsov V., Darin A.* // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2299. P. 070001.
<https://doi.org/10.1063/5.0030411>
20. *McLean D., Albert P.G., Nakagawa T. et al.* // Quaternary Sci. Rev. 2018. V. 183. P. 36.
<https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2017.12.013>
21. *McLean D., Albert P.G., Nakagawa T., Staff R.A., Suzuki T., Smith V.C.* // Quaternary Sci. Rev. 2016. V. 150.

P. 301.

<https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.08.0>

Scanning Synchrotron X-Ray Fluorescence Microanalysis for Tephrochronological Studies

A. V. Darin^{1, *}, F. A. Darin^{2, 3, **}, D. S. Sorokoletov², Ya. V. Rakshun², and D. Yu. Rogozin⁴

¹*VS Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

³*Synchrotron Radiation Facility SKIF, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, 630559 Russia*

⁴*Institute of Biophysics SB RAS, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

**e-mail: Darin@ngs.ru*

***e-mail: F.A.Darin@inp.nsk.su*

On the border of China and North Korea, there is the only active stratovolcano in the eastern part of Asia – Paektusan (other names are Baitoushan, Changbaishan). It is widely known for one of the largest eruptions in the historical era, which occurred in the 10th century AD. On a volcanic activity scale, the event is rated at seven points, this is the largest eruption in the last millennium. Modern research shows that the eruption of the Paektusan volcano occurred in late autumn–winter 946 AD. This dating is supported by data obtained from the study of an ice core from North Greenland, in which traces of volcanic ash were found. At a depth of 860 mm (the age according to the calculation of annual layers is 942 AD ± 26 years), a layer 2–3 mm thick was found, which differed sharply in color and texture from the rest of the core material. Using a module of confocal X-ray microscopy, an optical section containing an anomalous layer was studied. 2D scanning with a focused beam of synchrotron radiation 20 μm in diameter was carried out. A large amount of microparticles with a high content of zirconium and yttrium was found inside the layer. The possibility of finding traces of the eruption of the Paektusan volcano is discussed.

Keywords: synchrotron radiation, X-ray fluorescence analysis, tephrochronology.

УДК 53.084.2

РЕНТГЕНОВСКИЕ ТРАНСФОКАТОРЫ: ПЕРЕСТРАИВАЕМЫЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ ФОКУСИРУЮЩИЕ УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ СОСТАВНЫХ ПРЕЛОМЛЯЮЩИХ ЛИНЗ

© 2023 г. А. С. Нарикович^а, И. И. Лягун^а, Д. А. Зверев^а, И. Б. Панормов^а, А. А. Лушников^а, А. В. Сеницын^а, А. А. Баранников^а, П. Н. Медведская^а, А. С. Коротков^а, А. А. Снигирев^а. *

^аМеждународный научно-исследовательский центр “Когерентная рентгеновская оптика для установок Мегасайенс”, Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, Калининград, 236041 Россия

*e-mail: asnigirev@kantiana.ru

Поступила в редакцию 22.01.2023 г.

После доработки 28.03.2023 г.

Принята к публикации 28.03.2023 г.

Представлено новое поколение ультракомпактных и высоковакуумных охлаждаемых трансфокаторов на основе преломляющих линз для задач коллимации, транспорта и фокусировки жесткого рентгеновского излучения. Трансфокатор представляет собой оптическое устройство способное изменять положение фокуса в зависимости от количества рентгеновских преломляющих линз, которые выставлены по оптическому пути прохождения рентгеновского излучения. Конструкционные особенности представленного устройства позволяют управлять отдельными оптическими элементами независимо друг от друга, обеспечивая более гибкую настройку фокусного расстояния для широкого круга приложений. Малые габаритные размеры и небольшой вес устройств позволяют интегрировать их на любую станцию синхротронного излучения.

Ключевые слова: рентгеновская оптика, трансфокатор, преломляющие рентгеновские линзы, рентгеновская микроскопия, синхротронное излучение, алюминий, бериллий, алмаз.

DOI: 10.31857/S1028096023110146, **EDN:** WEVMWI

ВВЕДЕНИЕ

Последние десятилетия ознаменованы интенсивным развитием когерентных методов исследования с использованием рентгеновского излучения. Мировые тенденции в разработке новых методов исследования тесно связаны с использованием специализированных источников синхротронного излучения (СИ) нового поколения. В настоящее время эти источники приблизились к пределу своих характеристик по размеру источника, эмиттанса, яркости излучения, когерентности и временной структуре. Пучки СИ с минимальным значением эмиттанса около 100 пм рад уже были получены на источниках четвертого поколения СИ MAX-IV в Швеции [1] и ESRF-EBS в Гренобле [2]. В настоящее время ведется модернизация магнитных систем накопительных колец существующих источников СИ до четвертого поколения. В России ведутся работы по созданию центров с установками класса “Мегасайенс”: проектирование и строительство синхротронов, способных формировать дифракционно-ограниченные источники излучения с предельно малым эмиттансом и чрезвычайно высокой яркостью, поколения 4+ [3].

Для перехода к новому поколению источников СИ требуются новые технологии, методы исследования и оптика, задачи которой выходят за рамки обычной фокусировки. Опыт применения источников третьего поколения показал, что достижение передовых результатов обусловлено развитием технологических и конструктивных особенностей инструментальной базы синхротронных станций. Одним из наиболее ярких примеров внедрения новых научно-технологических решений является рентгеновская преломляющая оптика [4]. С момента первой экспериментальной демонстрации фокусировки рентгеновского излучения с помощью составной преломляющей линзы (СПЛ), область применения такой оптики постоянно расширялась, значительно перекрыв зону применения традиционных оптических элементов – кристаллов и зеркал.

Относительная простота изготовления, низкая стоимость и низкие требования к качеству поверхности [5] способствовали быстрому развитию технологий изготовления и внедрения рентгеновских преломляющих линз как базового инструментария на источниках СИ. СПЛ позволяют решать задачи по формированию пучка СИ в ка-

честве конденсоров с настраиваемым размером пучка, коллиматоров, обеспечивающих микро-радианную расходимость пучка [6], формирователей пучков, которые способны преобразовать падающее когерентное монохроматическое излучение в интерференционное поле [7], Фурье преобразователей [8], а также использоваться для фильтрации высших гармоник [9]. СПЛ широко используются для рентгеновской визуализации и микроскопии [10, 11], интерферометрии [12–14] и спектроскопии [15]. На сегодняшний день, рентгеновская микроскопия на основе составных преломляющих бериллиевых линз является одним из наиболее информативных рентгеновских методов исследования, особенно в жесткой области энергий рентгеновского излучения. Метод используется для неразрушающего исследования особенностей внутренней структуры объектов в широком спектре направлений исследований, таких как материаловедение, биология и медицина.

Четвертое поколение источников синхротронного излучения со значительно увеличенной яркостью пучка и высокой тепловой нагрузкой предъявляет дополнительные требования к материалам рентгеновских линз. Так, например, если на источнике третьего поколения ESRF (Франция) максимальная яркость достигала 10^{21} фотон/с/мрад²/мм²/0.1% BW (BW – ширина энергетической полосы пропускания), то после модернизации станции, максимальная яркость увеличилась до 10^{23} [16]. Поэтому оптика нового поколения должна быть устойчивой к сверхвысоким тепловым и радиационным нагрузкам, обладать низким коэффициентом теплового расширения и высокой однородностью оптических свойств. Одним из таких материалов является алмаз, который получил широкое распространение для использования в “белых” (высокомощных и немонахроматических) пучках [17]. Алмазные преломляющие линзы используются как пре-фокусирующие и пре-коллимирующие рентгенооптические элементы [18] для решения задачи передачи излучения с минимальными потерями интенсивности и искажений на экспериментальные станции СИ.

Широкое распространение рентгеновских СПЛ обусловлено не только успехами разработок самих оптических элементов, расширением номенклатуры материалов изготовления, но и созданием специальных устройств на основе преломляющих линз – трансфокаторов [19]. Изменяя форму, состав и количество отдельных линз, установленных в устройство, трансфокаторы можно адаптировать к широкому диапазону энергий, обеспечивая гибкую настройку фокусных расстояний и универсальность для широкого спектра методов исследований. Имея возможность настройки постоянной энергии и фокусного расстояния трансфокаторы могут использоваться в качестве системы

коллимации пучка, а также в качестве короткофокусного увеличительного объектива.

На источниках СИ и лазерах на свободных электронах многие экспериментальные методы требуют, чтобы образец и рентгеновский пучок находились в строго определенной геометрии. Поэтому при компоновке оптической схемы эксперимента возникает необходимость использования современных оптических элементов, имеющих минимальные габаритные размеры. В данной работе мы представляем описание нового поколения ультракомпактных трансфокаторов (УКТФ), высоковакуумных охлаждаемых трансфокаторов и совместимых элементов рентгеновской преломляющей оптики, разрабатываемых в Российской Федерации для установок класса “Мегасайнс”. Главными характеристиками устройств являются компактные размеры, малый вес и высокая точность позиционирования элементов рентгеновской оптики. В работе также содержится описание основных характеристик и параметров элементов преломляющей рентгеновской оптики, изготавливаемых в Международном исследовательском центре “Когерентная рентгеновская оптика для установок Мегасайнс” БФУ им. И. Канта.

РЕНТГЕНОВСКИЕ ТРАНСФОКАТОРЫ

Одними из первых прототипов трансфокатора стали планарные преломляющие линзы. Помимо новаторских решений в дизайне, технологии изготовления и оптических свойств планарной линзы, еще одним значимым аспектом была идея удобства использования параболической оптики в различных экспериментальных схемах. В частности, в 2004 г. была предложена оптическая система СПЛ из кремния с фиксированным фокусным расстоянием 0.5 м [20], изготовленная по технологии планарной микроэлектроники, включающая литографию и высокоанизотропные методы плазменного травления, предназначенная для дискретного набора энергий от 10 до 20 кэВ. Фиксированное фокусное расстояние было достигнуто путем изменения радиуса и количества одиночных линз в каждой СПЛ. Еще одним примером формирования концепции универсализации экспериментальных схем для различных методов исследования является предложенные в 2007 г. 2 типа компоновки линз на кремниевом чипе [21] – “лестница”, когда все линзы выровнены по краю чипа, и “пирамида”, обеспечивающую фиксированное фокусное расстояние для всех линз. Первое расположение позволяет иметь очень короткое фокусное расстояние, а второе практичнее, когда есть необходимость изменить энергию во время эксперимента. Каждая СПЛ состоит из 10 нанофокусирующих линз с фокусным расстоянием 10 см в диапазоне энергий от 10 до 55 кэВ с шагом 5 кэВ.

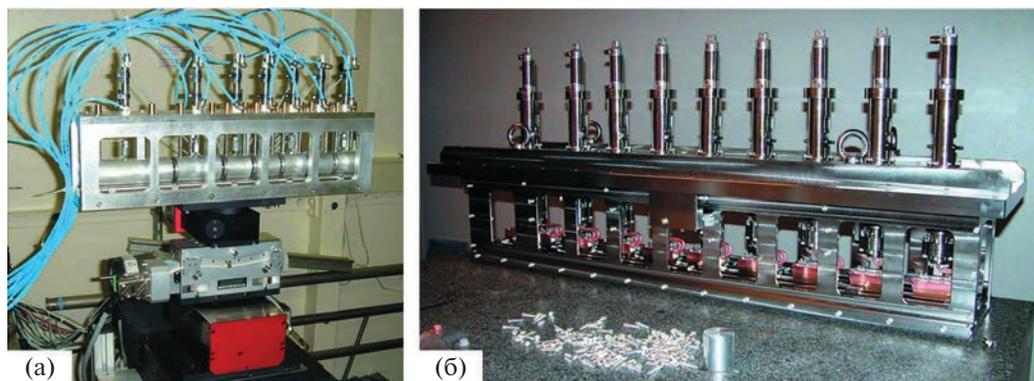


Рис. 1. Изображения трансфокаторов: версия для работы на воздухе (а) и вакуумная версия (б) [21].

В 2009 г. для перемещения и удобства корректировки положения СПЛ вдоль оси пучка был предложен рентгеновский трансфокатор — устройство, перемещающее сборки линз в картриджах, фокусное расстояние которого можно плавно регулировать механическим перемещением одной или нескольких групп картриджей [19]. Основной функцией трансфокатора является ввод и вывод преломляющих линз в пучок излучения. Линейные пневматические или пьезоэлектрические приводы, расположенные в одной плоскости, линейно вдвигают картриджи с линзами в пучок рентгеновского излучения в заданном порядке и по той же траектории выдвигают из пучка. Картриджи с пневматическим приводом содержат геометрическую прогрессию количества линз, что позволяет использовать от 2 до 254 линз (с шагом в степени двойки). Трансфокатор был установлен на станции ID11 на расстоянии 90 м от источника. Испытания проводились в диапазоне энергий рентгеновского излучения от 25 до 60 кэВ (рис. 1а).

Простота и универсальность трансфокаторов привели к их широкому распространению [23, 24], изменив концепцию устройства станций СИ [25]. Сегодня они имеют широкий спектр конструктивных решений [26, 27] используются для коллимации и предварительной фокусировки пучка СИ [28, 29] и лазеров на свободных электронах [30], а также для быстрого изменения размера и формы вторичного источника, путем комбинаций линз для горизонтальной и вертикальной фокусировки [31]. В 2011 г. сообщается о новой версии трансфокатора для использования в вакууме [22]. Использование этих устройств позволило оптимизировать размер и расхождение лучей для белого пучка СИ. Устройство вакуумной версии трансфокатора (рис. 1б) значительно сложнее с инженерной точки зрения, так как картриджи переводятся в вакуум для работы с белым пучком и должны иметь водяное охлаждение, а вся установка значительно длиннее. Вакуумный трансфокатор

состоит из девяти картриджей с водяным охлаждением, содержащих 1, 2, 4, 8, 16 и 32 Ве линзы, а также 32 и 64 Al линзы. Комбинация этих картриджей обеспечивает полную перестройку в диапазоне от 18 до 125 кэВ на 94 м и от 18 до 75 кэВ на 42 м. Конструкция системы картриджей вакуумной версии трансфокаторов показана рис. 2.

Таким образом, с точки зрения условий использования трансфокаторов существует два конструктивных решения: для использования на воздухе и для использования в вакууме. С точки зрения вариантов позиционирования линз, в большинстве применяемых на сегодняшний день трансфокаторах реализован бинарный способ переключения линз — система картриджей с пневматическими приводами, содержащих геометрическую прогрессию количества линз. Несмотря на все преимущества, используемые трансфокаторы картриджного типа имеют большие габаритные размеры, обусловленные использованием пневматических приводов, а также из-за необходимости использования охлаждающих или вакуумных систем. Конструкции таких трансфокаторов громоздки и не позволяют решать ряд задач, где устройство используется как рентгеновский высокоразрешающий объектив. Например, для метода светлополевой и темнопольной рентгеновской микроскопии, необходимы компактные перестраиваемые объективы с малым весом и не являющиеся источником дополнительных вибраций. При использовании трансфокаторов картриджного типа, в пучок вводятся картриджи в любой последовательности, в некоторых случаях не соседних, что приводит к смещению точка фокуса относительно устройства. При этом не существует такой последовательности расположения картриджей вдоль оси устройства, которая бы обеспечивала линейную зависимость перемещения положения фокуса в зависимости от введенных картриджей во всем диапазоне фокусных расстояний. Это влечет очевидные неудобства, связанные с необходимостью перемещения само-

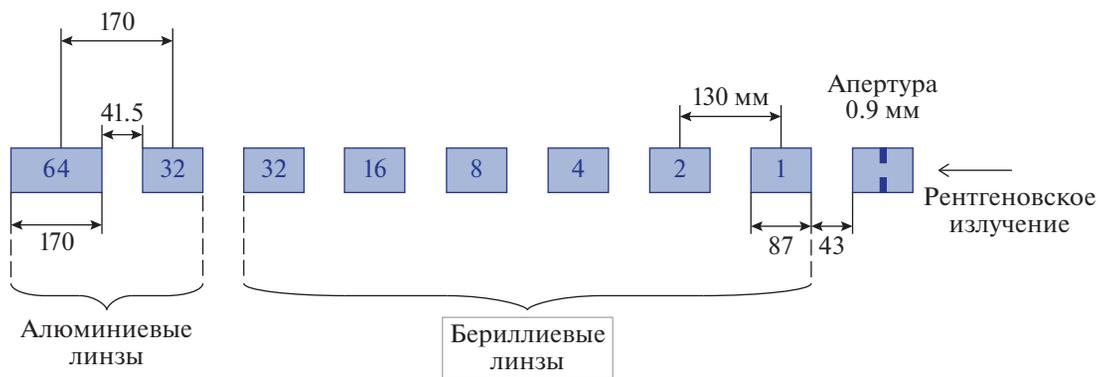


Рис. 2. Схема расположения картриджей в вакуумной версии трансфокатора.

го устройства в процессе эксперимента, что не всегда возможно.

Поэтому в 2015–2016 гг. в Международном исследовательском центре “Когерентная рентгеновская оптика для установок Мегасайенс” БФУ им. И. Канта была разработана и изготовлена новая версия рентгеновского трансфокатора – ультракомпактный трансфокатор (рис. 3) для задач высокоразрешающей рентгеновской микроскопии и томографии. Одним из главных преимуществ УКТФ является дискретный способ перемещения рентгеновских линз – отдельные параболические линзы устанавливаются в пучок РИ последовательно друг за другом. УКТФ в стандартной конфигурации содержит 50 отдельных ламелей – специальных прецизионных подвижных держателя оптических элементов, толщиной 1.0 мм. Ламели спроектированы с возможностью установки 1D- и 2D-линз, а также пинхоллов (ограничивающих апертур) и фильтров для оптимизации радиационной нагрузки на образец. В специальных конфигурациях УКТФ возможна установка ламелей с толщиной 2.0 мм для совместимости устройства с менее компактными оптическими элементами. Благодаря разработанной системе фиксации рабочее положение ламелей в данном типе трансфокатора может быть как в верхней, так и в нижней точке. Ввод и вывод оптических элементов из пучка осуществляется посредством поворота ламели относительно высокоточного вала, обеспечивающим прецизионную посадку сопрягаемых деталей с ошибкой точности перемещения не более 2 мкм. Держатели оптических элементов позиционируются на высокоточных базовых поверхностях, формируя функциональное прецизионное ядро устройства. Количество установленных линз может постепенно изменяться по одной, обеспечивая плавное изменение фокусного расстояния СПЛ. Используемая компактная компоновка обеспечивает минимальное расстояние между оптическими элементами, ограниченного толщиной линз и ла-

мелей, что упрощает возможную настройку устройства вдоль оптической оси. Габаритные размеры УКТФ составляют – 150 × 100 × 90 мм (Д × Ш × В). А вес устройства составляет менее 2 кг. Это позволяет устанавливать произвольное расположение УКТФ в пространстве, что существенно упрощает компоновку оптической схемы экспериментальной станции на источнике синхротронного излучения.

При разработке трансфокаторов полный цикл исследований и финальных испытаний на воспроизводимость позиционирования функциональных узлов и отказоустойчивость элементов трансфокаторов проводятся на лабораторном комплексе – уникальной научной установке “Научно-образовательный многофункциональный комплекс подготовки и проведения синхротронных исследований” (УНУ “SynchrotronLike”) [32]. Комплекс включает в себя рентгеновский источник Excillum MetalJet D2, который генерирует рентгеновское излучение с энергией 9.25 кэВ (линия GaK_α) с размером источника 5 × 15 мкм² и блок высокоразрешающих рентгеновских камер.

Предварительные лабораторные испытания устройства и юстировка прецизионных узлов компактной версии трансфокатора были выполнены на уникальной научной установке “Научно-образовательный многофункциональный комплекс подготовки и проведения синхротронных исследований” (УНУ “SynchrotronLike”) в режиме фокусировки и высокоразрешающей радиографии. Полученные результаты позволили оптимизировать конструкцию блока ламелей и уменьшить смещение оптической оси с точностью 0.01°.

Для повышения точности измерений, испытания основных механических и оптических характеристик УКТФ также были проведены на станции P14 источника СИ PETRA-III (DESY, EMBL, г. Гамбург). Цель испытания состояла в том, чтобы определить повторяемость позиционирования линз в устройстве, при помощи многократного введения и вывода из рентгеновского

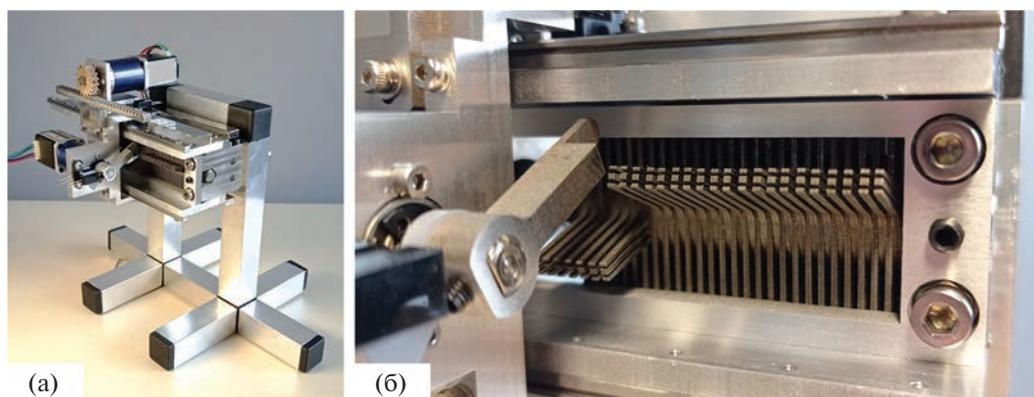


Рис. 3. Изображение ультракомпактного трансфокатора: желтым цветом показано направление рентгеновского излучения (а), красным выделена область блока с 20 ламелями в рабочем положении (б).

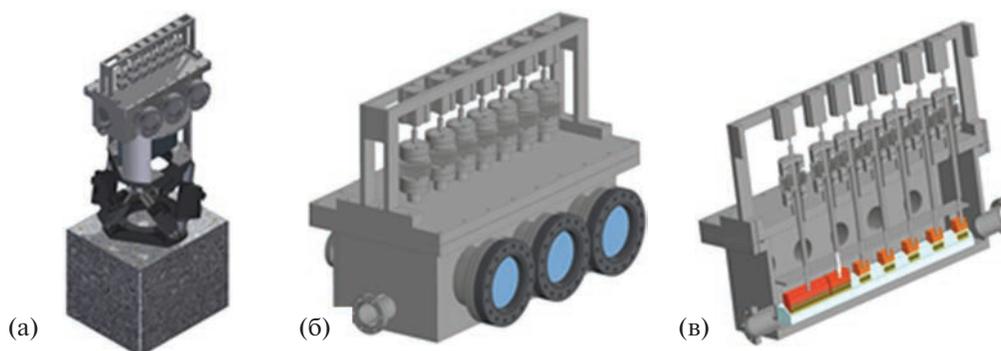


Рис. 4. Высоковакуумная версия трансфокатора: общий вид установки (а), внешний вид вакуумной камеры трансфокатора (б) и расположение картриджей, содержащих СПЛ (в).

пучка различных наборов линз и измерения отклонения положения фокального пятна на рентгеновской камере с субмикронным разрешением. Рентгеновская камера регистрировала 50 изображений при 25 кадрах в секунду для каждого повторения позиционирования. В результате фокусное пятно отклонялось в пределах 1.2 и 0.7 мкм в горизонтальном и вертикальном направлениях [33]. Чтобы определить усредненное положение центра фокального пятна, мы измерили центр масс на всех 50 изображениях. Стандартное отклонение центра масс для 50 изображений было равно 0.25 и 0.07 мкм, что характеризует общую инструментальную погрешность трансфокатора и соответствует среднему сдвигу одиночных линз в СПЛ. Следует отметить, что измеренные характеристики полностью удовлетворяют требованиям к микропозиционированию линз [34]. В настоящее время устройство установлено на станции P14 (EMBL Beamline MX2) источника СИ PETRA-III, для подготовки пучка СИ для экспериментов по белковой кристаллографии.

На сегодняшний день Международном исследовательском центре “Когерентная рентгенов-

ская оптика для установок Мегасайенс” БФУ им. И. Канта доступны три основных варианта механической конструкции рентгеновских трансфокаторов: ультракомпактный трансфокатор с переключением линз дискретного типа, вакуумный трансфокатор с переключением линз бинарного типа и вакуумный трансфокатор с системой водяного охлаждения. Для специальных задач ультракомпактный трансфокатор может быть оснащен системой водяного охлаждения для обеспечения стабильной работы при использовании прибора в условиях вакуума. Один из примеров конструктивного подхода – концепт вакуумного трансфокатора для использования в “белых” пучках представлен на рис. 4.

Устройство обладает масштабируемой конструкцией, что позволяет установить необходимое количество картриджей с СПЛ в зависимости от конкретной задачи их использования. Трансфокаторы оснащаются универсальным блоком управления на базе одноплатного компьютера Raspberry Pi. Трансфокаторы управляются при помощи специализированного программного обеспечения предоставляющего высокоуровневый доступ к функциям

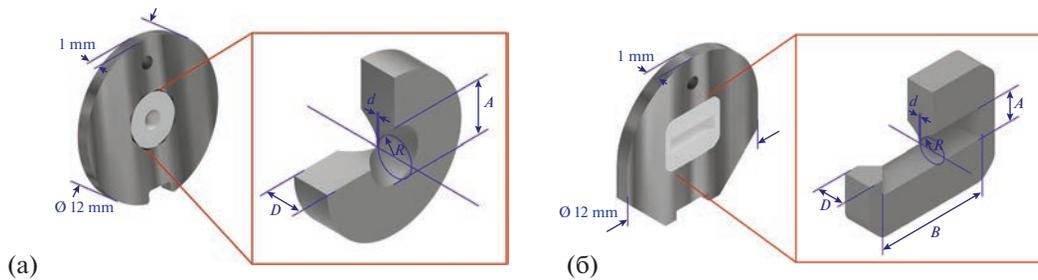


Рис. 5. Геометрические размеры рентгеновской 2D-линзы.

управления устройства, с возможностью создания пользовательских команд и отдельных программ. Программное обеспечение полностью совместимо с большинством современных систем управления на источниках СИ, таких как SPEC, ACTL и EPICS.

Таким образом, установка нового фокусного расстояния может выполняться дистанционно в течение нескольких секунд, чтобы соответствовать заданным параметрам источника, расстоянию до образца или другому коэффициенту увеличения.

ОПТИКА ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ТРАНСФОКАТОРОВ

Для фокусировки жесткого рентгеновского излучения в диапазоне энергий от 2 до 200 кэВ на источниках СИ применяются преломляющие металлические и алмазные линзы с радиусом кривизны параболического профиля линзы от 50 до 1000 мкм (базовое исполнение) [35, 36]. Принцип работы преломляющей рентгеновской оптики основан на преломлении рентгеновского излучения в материале линзы. Фокусное расстояние для составной преломляющей линзы (СПЛ) – набора одиночных линз описывается следующим выражением [4]:

$$F = R/2N\delta, \quad (1)$$

где R – радиус кривизны вогнутого параболического профиля линзы в ее апексе, N – количество одиночных преломляющих линз, δ – декремент преломления материала линзы, $n = 1 - \delta + i\beta$ – комплексный показатель преломления [37], где действительная часть $(1 - \delta)$ описывает изменение фазовой скорости волны при прохождении через вещество (эффект преломления излучения), в то время как мнимая часть β описывает уменьшение амплитуды волны (поглощение излучения) в веществе.

Для фокусировки рентгеновского излучения сегодня используются одномерные (1D) и двумерные (2D) преломляющие рентгеновские линзы для достижения одномерной (линейной) и

двумерной (точечной) фокусировки. На рисунке 5 представлено изображение 1D и 2D рентгеновских преломляющих линз с указанием их основных геометрических характеристик: $2R_0$ – геометрическая (физическая) апертура, d – перешеек (остаточная толщина материала), при толщине рабочего материала линзы – $D = 1.0$ мм. В табл. 1 представлены основные геометрические характеристики рентгеновских линз и их соответствие. Физическая апертура линзы зависит от радиуса кривизны R и толщины материала D линзы (может отличаться от 1 мм), что позволяет получать апертуры линз до 5 мм и более при увеличении радиуса кривизны линзы. Стоит отметить, что минимальная остаточная толщина материала d в линзе как правило ограничена применяемой технологией изготовления рентгеновской оптики и приводит к дополнительному поглощению излучения линзой. В случае металлической оптики, которая изготавливается методом одноосевого прессования высокоточными пуансонами параметр d составляет $\sim 20\text{--}30$ мкм, а минимальный радиус кривизны линзы $R = 50$ мкм. Сегодня среди производителей металлической преломляющей оптики можно выделить две основные организации – GmbH & Co. KG RXOPTICS (rxoptics.de/products/lenses, Германия) и МИП ООО “РЕНТГЕНОВСКАЯ ОПТИКА” (МНИЦ “Когерентная рентгеновская оптика для установок Мегасайтс” БФУ им. И. Канта, xoptica.ru/metal-optics, Калининград, Россия). Научно-исследовательским центром БФУ им. И. Канта была предложен и реализован более компактный дизайн рентгеновских линз – толщиной всего 1 мм, что в два раза меньше чем у производителя RXOPTICS, а также выполнены работы по изготовлению линз с экстремально малым параметром d – не более 10 мкм (рис. 6), что позволяет снизить потери интенсивности из-за фотопоглощения почти в два раза, особо востребованных для приложений в области малых энергий – менее 6–8 кэВ.

Для источников синхротронного излучения с высокой плотностью фотонов (яркостью) научным коллективом также была разработана технология изготовления алмазной преломляющей оп-

тики методом лазерной абляции и методом ионно-лучевой литографии. Алмазные линзы с большой рабочей апертурой изготавливаются из высококачественных монокристаллических алмазных пластин методом послойной лазерной абляции с применением мощных сверхкоротких импульсных лазерных систем. Рентгеновские алмазные линзы ориентированы на решение задач по коллимации и фокусировки рентгеновских пучков с высокой тепловой нагрузкой благодаря высокой термо- и радиационной стойкости алмаза [38]. Минимальный радиус алмазных рентгеновских линз ограничен технологией лазерной абляции и составляет ~ 200 мкм.

Для упрощения расчета фокусного расстояния СПЛ можно ввести коэффициент пропорциональности K , тогда фокусного расстояния преломляющей линзы можно записать следующим образом:

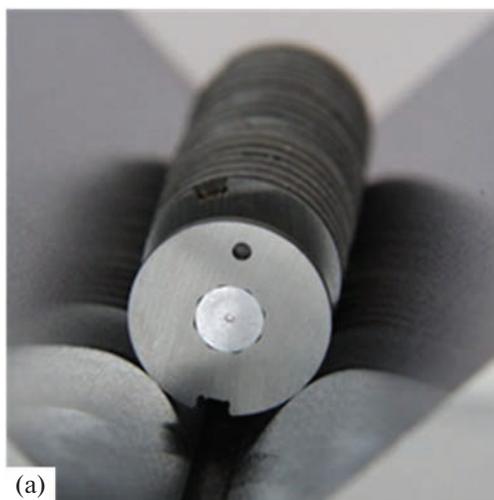
$$F = (R/2N)(E^2/K), \quad (2)$$

где K – коэффициент пропорциональности (см. табл. 2), R – радиус кривизны параболического профиля, выраженный в метрах, N – количество одиночных преломляющих линз, E – энергия излучения в кэВ (2–200 кэВ).

Более точный расчет всех оптических характеристик СПЛ можно выполнить с помощью онлайн калькулятора [39].

Рабочая (эффективная) апертура A_{eff} преломляющей оптики определяется поглощением рентгеновского излучения в материале линзы и может быть рассчитана по следующей формуле [34]:

$$A_{\text{eff}} = (F\lambda\delta/\beta)^{1/2}, \quad (3)$$



(a)

Таблица 1. Основные геометрические параметры 2D рентгеновских линз

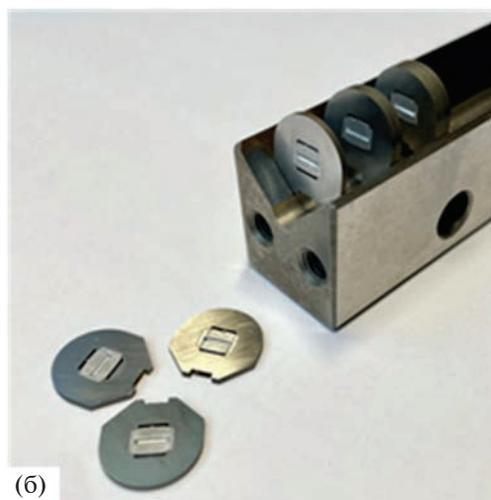
Параметр	R – радиус кривизны, мкм				
	50	100	200	500	1000
$2R_0$ – физ. апертура, мкм	~ 443	~ 626	~ 885	1400	~ 1980
d – перешеек, мкм	20			30	
D – толщина линзы, мм	1.0				

где λ – длина волны излучения. На рис. 7 представлены значения эффективных апертур для наиболее часто используемых преломляющих линз. Дифракционный предел разрешения СПЛ связан с рабочей (эффективной) апертурой следующим выражением [35]:

$$Res_{\text{lim}} = 0.61 (\lambda R/A_{\text{eff}} N \delta). \quad (4)$$

Экспериментальная разрешающая способность металлических СПЛ составляет ~ 50 – 100 нм, и ограничена в основном искажениями, вносимыми рентгенонеоднородными материалами (поликристаллической структурой) и несовершенством формы профиля линз [36]. Согласно проведенным исследованиям для минимизации эффекта формирования спекл-полей и дифракционных потерь (глитчей) предлагается использование нового поколения материалов для задач рентгеновской оптики – наноструктурированных металлов и алмазов [41, 42].

В табл. 3 представлены основные оптические параметры составной рентгеновской линзы для диапазона энергии излучения 5–200 кэВ при фиксированном фокусном расстоянии ($F = 1$ м) и фиксированном радиусе кривизны параболического профиля ($R = 50$ мкм), расчеты выполнены



(b)

Рис. 6. Преломляющая рентгеновская оптика: бериллиевые двумерные (2D) линзы с радиусом кривизны 50 мкм (а) и алюминиевые одномерные (1D) линзы с радиусом кривизны 200 мкм (б).

Таблица 2. Значение коэффициента пропорциональности

Материал	Бериллий (Be)	Алмаз (C)	Алюминий (Al)	Никель (Ni)
$K \times 10^4$	3.4	7.3	5.4	18

Таблица 3. Основные оптические характеристики рентгеновских линз

$E, \text{кэВ}$	Материал	β	$A_{\text{эф}}$	δ	N
5	Be	1.5×10^{-8}	186	1.4×10^{-5}	2
12	Be	3.7×10^{-10}	616	2.4×10^{-6}	10
12	C	3.3×10^{-9}	358	5.1×10^{-6}	5
20	Be	4.0×10^{-11}	615	8.5×10^{-7}	29
20	C	3.55×10^{-10}	387	1.8×10^{-6}	14
50	Al	9.1×10^{-11}	281	2.2×10^{-7}	115
50	Ni	3.8×10^{-9}	5	7.1×10^{-7}	35
100	Ni	2.3×10^{-10}	75	1.8×10^{-7}	142
100	Au	9.0×10^{-9}	20	3.1×10^{-7}	80
200	Au	7.2×10^{-10}	24	7.8×10^{-8}	320

с помощью онлайн калькулятора [39]. Из табличных данных видно, что при увеличении энергии требуется использовать материалы с высоким средним атомным номером для поддержания фиксированного фокусного расстояния линзы.

Рабочий энергетический диапазон преломляющей оптики для источников синхротронного излучения составляет 2–200 кэВ [36, 43]. Однако для достижения компактных размеров СПЛ как правило используют бериллиевую (Be) оптику для энергий излучения до 20 кэВ, алмазную (C) – для 10–50 кэВ, алюминиевую (Al) – для 20–100 кэВ, ни-

келевую (Ni) – для энергий более 100 кэВ, для сверхжесткого рентгеновского излучения и гамма-излучения – можно использовать материалы с высоким атомным номером – золото, платина или обедненный уран.

Сегодня составные преломляющие линзы являются основными оптическими элементами для решения ряда технических задач, а также широкого спектра экспериментальных методов исследования на современных источниках рентгеновского излучения. Линзы используются для создания коллимационных систем, рентгеновских конденсоров, формирователей микро- и нанопучков, для светло- и темно-польной рентгеновской микроскопии и томографии, дифракционной микроскопии, как Фурье-оптика, базового элемента для интерферометрии и рефлекто-интерферометрии, при проведении исследований в экстремальных условиях и других методов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рентгеновские трансфокаторы на основе составных преломляющих линз являются универсальным решением при проектировании научно-исследовательских станций и оптических линий на современных источниках синхротронного излучения и установках класса Мегасайенс. Трансфокаторы сохраняют in-line геометрию распространения излучения, обеспечивая возможность настройки постоянной энергии и фокусного расстояния. Гибкость конструктивных решений для позиционирования рентгеновских СПЛ делает трансфокаторы пригодным для широкого спектра применений даже на неспециализированных станциях СИ. Трансфокаторы сочетаются с другими оптическими элементами и могут быть использованы в качестве системы коллимации пучка, в качестве короткофокусного увеличительного объектива. Это особенно важно для неразрушающих измерений *in situ* или *in vivo* в различных областях рентгеновских исследований, где критическое значение имеет быстрое отслеживание динамических, морфологических и структурных изменений. Рентгеновские трансфокаторы позволяют существенно оптимизировать и упростить задачу транспорта и коллимацию пучка, а также управлять плотностью потока излучения на образце и получать микро- и нано-рентгеновские зонды, сохраняя фиксированное фокусное расстояние объектива в широком диапазоне энергий. До-

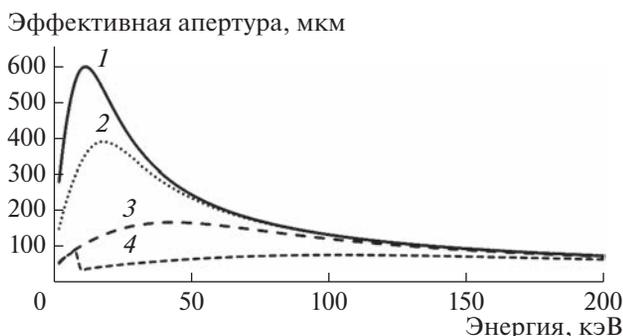


Рис. 7. Зависимость эффективной апертуры СПЛ от энергии излучения для фокусного расстояния $F = 1 \text{ м}$ для разных материалов: 1 – бериллий, 2 – алмаз, 3 – алюминий, 4 – никель.

оснащение оптических линий трансфокаторами происходит без нарушения существующих конструктивных решений, поскольку рентгеновские трансфокаторы совместимы с ультравысоким вакуумом и имеют активное охлаждение для термо- и радиационно-нагруженных участков оптических линий. Ультракомпактный трансфокатор на основе преломляющих линз является универсальным решением и представляет собой самую компактную версию высокоразрешающей зум-объектива для задач когерентной визуализации и томографии микро- и нанообъектов. Рентгеновские трансфокаторы имеют компактную и масштабируемую конструкцию, высокую надежность, низкую стоимость технического обслуживания и совместимость со всеми существующими типами двумерных и одномерных преломляющих линз, что существенно расширяет применимость данного устройства на установках класса Мега-сайенс.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование элементов рентгеновской оптики было выполнено на уникальной научной установке “Научно-образовательный многофункциональный комплекс подготовки и проведения синхротронных исследований” (УНУ “SynchrotronLike”). Исследование характеристик компактного трансфокатора на лабораторном комплексе УНУ “SynchrotronLike” было выполнено за счет поддержки гранта РФФИ (№ 19-29-12040). Остальные исследования и работы по проектировке были поддержаны из средств программы стратегического академического лидерства “Приоритет 2030” БФУ им. И. Канта.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leemann S., Wurtz W.* // Nucl. Instrum. and Methods Phys. Res. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2018. V. 884. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2017.12.012>
2. *White S., Carmignani N., Carver L., Chavanne J., Farvacque L., Hardy L., Jacob J., Le Bec G., Liuzzo S.M., Perron T., Qin Q., Raimondi P., Revol J.-L., Scheidt K.B.* // IPAC2021. 24–28 May. Geneva, Switzerland: JACoW, V. 3. P. 1–6. <https://doi.org/10.18429/JACoW-IPAC2021-MOXA01>
3. *Ashanin I.A., Bashmakov Yu.A., Budkin V.A., Valentinov A.G., Gusarova M.A., Danilova D.K., Dementev A.A., Dmitriyeva V.V., Dudina N.S., Dyubkov V.S., Kliuchevskaya Yu.D., Korchuganov V.N., Lalayan M.V., Lozeev Yu.Yu., Lozeva T.A., Makhoro A.A., Mekhanikova V.Yu., Mosolova O.A., Polozov S.M., Pronikov A.I.* // Physics of Atomic Nuclei. Springer, 2018. V. 81. № 11. P. 1646. <https://doi.org/10.1134/S1063778818110030>
4. *Snigirev A., Snigireva I., Lengeler B., Kohn V.* // Nature. 1996. V. 384. № 6604. P. 49. <https://doi.org/10.1038/384049a0>
5. *Snigirev A.A., Filseth B., Elleaume P., Klocke Th., Kohn V., Lengeler B., Snigireva I., Souvorov A., Tuemmler J.* // High Heat Flux and Synchrotron Radiation Beamlines. 1997. V. 3151. P. 164. <https://doi.org/10.1117/12.294496>
6. *Chumakov A.I., Rüffer R., Leupold O., Barla A., Thies H., Asthalter T., Doyle B.P., Snigirev A., Baron A.Q.R.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. P. 31. <https://doi.org/10.1063/1.126867>
7. *Zverev D., Barannikov A., Snigireva I., Snigirev A.* // Optics Express. 2017. V. 25. № 23. P. 9. <https://doi.org/10.1364/OE.25.028469>
8. *Lyubomirskiy M., Snigireva I., Snigirev A.* // Optics Express. 2016. V. 24. № 12. P. 13679. <https://doi.org/10.1364/OE.24.013679>
9. *Polikarpov M., Snigireva I., Snigirev A.* // J. of Synchrotron Radiation. 2014. V. 21. № 3. P. 484. <https://doi.org/10.1107/S1600577514001003>
10. *Byelov D.V., Meijer J.-M., Snigireva I., Snigirev A., Rossi L., Esther van den Pol, Kujik A., Philipse A., Imhof A., Alfons van Blaaderen, Gert Jan Vroegea, Petukhov A.V.* // RSC Advances. 2013. V. 3. № 36. P. 15670. <https://doi.org/10.1039/C3RA41223G>
11. *Zverev D., Snigireva I., Snigirev A.* // Microscopy and Microanalysis. 2018. V. 24. № S2. P. 296. <https://doi.org/10.1017/S143192761801382X>
12. *Snigirev A., Snigireva I., Kohn V., Yunkin V., Kuznetsov S., Grigoriev M.B., Roth T., Vaughan G., Detlefs C.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. № 6. P. 6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.064801>
13. *Snigirev A., Snigireva I., Lyubomirskiy M., Kohn V., Yunkin V., Kuznetsov S.* // Optical Express. 2014. V. 22. № 21. P. 25842. <https://doi.org/10.1364/OE.22.025842>
14. *Zverev D., Snigireva I., Kohn V., Kuznetsov S., Yunkin V., Snigirev A.* // Microscopy and Microanalysis. 2018. V. 24. № S2. P. 162. <https://doi.org/10.1017/S1431927618013193>
15. *Santoro G., Buffet A., Döhrmann R., Yu S., Körstgens V., Müller-Buschbaum P., Gedde U., Hedenqvist M., Roth S.V.* // Rev. Scie Instrum. American Institute Phys. 2014. V. 85. № 4. P. 043901. <https://doi.org/10.1063/1.4869784>
16. *Raimondi P.* // Synchrotron Radiation News. 2016. V. 29. № 6. P. 8. <https://doi.org/10.1080/08940886.2016.1244462>
17. *Polikarpov M., Kononenko T.V., Ralchenko V.G., Ashkinazi E.E., Konov V.I., Ershov P., Kuznetsov S., Yunkin V., Snigireva I., Polikarpov V.M., Snigirev A.* // Proceedings of SPIE. 2016. V. 9963. P. 99630Q–99630Q. <https://doi.org/10.1117/12.2238029>
18. *Terentyev S., Blank V., Polyakov S., Zholudev S., Snigirev A., Polikarpov M., Kolodziej T., Qian J., Zhou H., Shvyd'ko Y.* // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 107. № 11.

- P. 111 108.
<https://doi.org/10.1063/1.4931357>
19. *Snigirev A., Snigireva I., Vaughan G., Wright J.P., Rossat M., Bytchkov A., Curfs C.* // J. Phys.: Conference Series. 2009. V. 186. P. 10.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/186/1/012073>
20. *Snigireva I., Snigirev A., Yunkin V., Drakopoulos M., Grigoriev M., Kuznetsov S., Chukalina M., Hoffmann M., Nuesse D., Voges E.* // AIP Conference Proceedings. 2004. V. 705. P. 708.
<https://doi.org/10.1063/1.1757894>
21. *Snigirev A., Snigireva I., Grigoriev M., Yunkin V., Di Michiel M., Vaughan G., Kohn V., Kuznetsov S.* // Proc. SPIE. 2007. V. 6705. P. 670506.
<https://doi.org/10.1117/12.733609>
22. *Vaughan G.B.M., Wright J.P., Bytchkov A., Rossat M., Gleyzolle H., Snigireva I., Snigirev A.* // J. of Synchrotron Radiation. 2011. V. 18. № 2. P. 125.
<https://doi.org/10.1107/S0909049510044365>
23. *Zozulya A.V., Bondarenko S., Schavkan A., Westermeier F., Grübel G., Sprung M.* // Optical Express. 2012. V. 20. № 17. P. 18967.
<https://doi.org/10.1364/OE.20.018967>
24. *Berujon S., Ziegler E., Cojocar R., Martin T.* // Advances in X-ray Free-Electron Lasers Instrumentation IV 2017. V. 10237. P. 75. SPIE
<https://doi.org/10.1117/12.2269452>
25. *Snigirev A., Ershov P., Snigireva I., Hanfland M., Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L.* // Microscopy and Microanalysis. 2018. V. 24. № S2. P. 236.
<https://doi.org/10.1017/S1431927618013533>
26. *Yang L., Liu J., Chodankar S., Antonelli S., DiFabio J.* // J. of synchrotron radiation. 2022. V. 29. № 2. P. 540.
<https://doi.org/10.1107/S1600577521013266>
27. *Kornemann E., Márkus O., Opolka A., Zhou T., Greving I., Storm M., Krywka C., Last A., Mohr J.* // Optics express. 2017. V. 25. № 19. P. 22455.
<https://doi.org/10.1364/OE.25.022455>
28. *Buffet A., Rothkirch A., Döhrmann R., Körstgens V., Motakin M., Abul Kashem, Perlich J., Herzog G., Schwartzkopf M., Gehrke R., Müller-Buschbaum P., Roth S.V.* // J. of Synchrotron Radiation. 2012. V. 19. № 4. P. 647.
<https://doi.org/10.1107/S0909049512016895>
29. *Weitkamp T., Scheel M., Giorgetta J.L., Joyet V., Le Roux V., Cauchon G., Moreno T., Polack F., Thompson A., Samaan J.P.* // In Journal of Physics: Conference Series 2017. V. 849. № 1. P. 012037.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/849/1/012037>
30. *Zozulya A., Batchelor L., Appel K., Boesenberg U., Hallmann J., Kim C., Lobato I., Lu W., Mammen C., Müller J., Roth T., Samoylova L. et al.* // X-Ray Lasers and Coherent X-Ray Sources: Development and Applications XIII 2019. V. 11111OH. P. 37.
<https://doi.org/10.1117/12.2533081>
31. *Bowler M.W., Nurizzo D., Barrett R., Beteva A., Bodin M., Caserotto H., Delagenière S., Dobias F., Flot D., Giraud T., Guichard N., Guizarro M. et al.* // J. of synchrotron radiation. International Union of Crystallography. 2015. V. 22. № 6. P. 1540.
<https://doi.org/10.1107/S1600577515016604>
32. *Barannikov A., Shevyrtalov S., Zverev D., Narikovich A., Sinitsyn A., Panormov I., Snigireva I., Snigirev A.* // EUV and X-ray Optics, Sources, and Instrumentation. International Society for Optics and Photonics. 2021. V. 11776. P. 117760.
<https://doi.org/10.1117/12.2582687>
33. *Narikovich A., Polikarpov M., Barannikov A., Klimova N., Lushnikov A., Lyatun I., Bourenkov G., Zverev D., Panormov I., Sinitsyn A., Snigireva I., Snigirev A.* // J. of Synchrotron Radiation. 2019. V. 26. № 4.
<https://doi.org/10.1107/S1600577519005708>
34. *Andrejczuk A., Krzywiński J., Sakurai Y., Itou M.* // Journal of synchrotron radiation. 2010. V. 17. № 5. P. 616.
<https://doi.org/10.1107/S0909049510022454>
35. *Wilhelm F., Garbarino G., Jacobs J., Vitoux H., Steinmann R., Guillou F., Snigirev A., Snigireva I., Voisin P., Braithwaite D., Aoki D., Brison J.-P., Kantor I., Lyatun I., Rogalev A.* // High Pressure Research. 2016. V. 36. № 3. P. 445.
<https://doi.org/10.1080/08957959.2016.1206092>
36. *Roth T., Alianelli L., Lengeler D., Snigirev A., Frank Seiboth F.* // MRS Bulletin. 2017. V. 42. № 6. P. 430.
<https://doi.org/10.1557/mrs.2017.117>
37. *James R.W., Lawrence Bragg W.L.* The Optical Principles of the Diffraction of X-rays. London: G. Bell and Sons, 1962.
38. *Snigireva I., Polikarpov M., Snigirev A.* // Synchrotron Radiation News. 2021. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1080/08940886.2021.2022387>
39. *Kuznetsov S.* IMT RAS. X-Ray Optics Calculator. Main Formulae. http://nano.iptm.ru/xcalc/xcalc_mysql/crl_par.php. Cited 10 August 2022.
40. *Medvedskaya P., Lyatun I., Shevyrtalov S., Polikarpov M., Snigireva I., Yunkin V., Snigirev A.* // Optics Express. 2020. V. 28. № 4. P. 4773.
<https://doi.org/10.1364/OE.384647>
41. *Lyatun I., Ershov P., Snigireva I., Snigirev A.* // Journal of Synchrotron Radiation. 2020. V. 27. № 1. P. 44.
<https://doi.org/10.1107/S1600577519015625>
42. *Snigireva I., Irifune T., Shinmei T., Medvedskaya P., Shevyrtalov S., Bourenkov G., Polikarpov M., Rashchenko S., Snigirev A., Lyatun I.* // SPIE. 2021. V. 11837. P. 8.
<https://doi.org/10.1117/12.2594675>
43. *Serebrennikov D., Clementyev E., Semenov A., Snigirev A.* // J. of Synchrotron Radiation. 2016. V. 23. № 6. P. 1315.
<https://doi.org/10.1107/S1600577516014508>

X-Ray Transfocators a Tunable X-Ray Focusing Apparatus Based on Compound Refractive Lenses

**A. S. Narikovich¹, I. I. Lyatun¹, D. A. Zverev¹, I. B. Panormov¹, A. A. Lushnikov¹, A. V. Sinitsyn¹,
A. A. Barannikov¹, P. N. Medvedskaya¹, A. S. Korotkov¹, and A. A. Snigirev^{1, *}**

¹*International Research Center “Coherent X-ray Optics for Megascience facilities” Immanuel Kant Baltic Federal University,
Kaliningrad, 236041 Russia*

**e-mail: asnigirev@kantiana.ru*

This paper presents a new generation of ultra-compact and high-vacuum cooled X-ray refractive lens-based transfocators for collimation, transport, and focusing of hard X-rays. The transfocator is an optical device capable of changing the position of focus depending on the number of X-ray refractive lenses, which are exposed along the optical path of X-ray radiation. The design features of the device allow the individual optical elements to be controlled independently of each other, providing a more flexible adjustment of the focal distance for a wide range of applications. The small overall dimensions and light weight of the devices allow them to be integrated into any synchrotron radiation station.

УДК 537.534.9

ЯДЕРНЫЕ ТОРМОЗНЫЕ СПОСОБНОСТИ ДЛЯ DFT-ПОТЕНЦИАЛОВ С ПРИТЯГИВАЮЩЕЙ ЯМОЙ

© 2023 г. П. Ю. Бабенко^а, А. Н. Зиновьев^{а, *}

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

*e-mail: zinoviev@inprof.ioffe.ru

Поступила в редакцию 22.01.2023 г.

После доработки 15.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

С использованием потенциалов взаимодействия, полученных в рамках теории функционала плотности, рассчитаны ядерные тормозные способности для систем H, D, T–Be, C, W, необходимые для расчета взаимодействия плазма–стенка в термоядерных исследованиях, а также для систем Kг–Si, Kг–Ge, O–Si, применяемых при ионной имплантации в полупроводники. В диапазоне значений энергии столкновения 10–1000 эВ полученные данные отличаются от данных SRIM на 15–70%. Наличие потенциальной ямы приводит к появлению дополнительного пика на зависимости сечения ядерного торможения при низких энергиях. Сравнение классических расчетов транспортного сечения с квазиклассическими показало их идентичность при энергии до 0.3 эВ.

Ключевые слова: ядерная тормозная способность, межатомные потенциалы, квазиклассическое приближение, транспортное сечение, материалы для токамаков-реакторов, ионная имплантация.

DOI: 10.31857/S1028096023110055, **EDN:** LXSTNO

ВВЕДЕНИЕ

Для описания торможения частиц в веществе используется подход, развитый в [1], в котором различают потери энергии, связанные с упругим рассеянием налетающей частицы на атомных ядрах мишени, и электронными тормозными способностями, связанными с возбуждением и ионизацией электронной системы.

В настоящее время под эгидой МАГАТЭ (Международного агентства по атомной энергии) ведутся работы по уточнению тормозной способности атомов и ионов в твердых телах [2]. Основное внимание уделяют измерению электронной тормозной способности. При высоких энергиях вклад электронных тормозных потерь доминирует. Однако при более низких энергиях основной вклад в торможение частиц вносят ядерные тормозные способности. Например, в системе Ag–Si ядерные тормозные потери превышают электронные при энергиях менее 100 кэВ. При столкновениях изотопов водорода с материалами первой стенки токамака реактора (Be, W) ядерные тормозные потери существенны при энергии частиц менее 1 кэВ, что характерно для пристеночной плазмы.

Для создания более тонких слоев имплантируемого материала при ионной имплантации требуется снижение энергии бомбардирующих частиц.

Большое значение имеет образование дефектов кристаллической структуры, связанных в основном с упругими столкновениями частиц (ядерными тормозными потерями).

В [3] были проанализированы данные о потенциалах, полученных путем обработки измерений рассеяния частиц, и предложен потенциал, наилучшим образом соответствующий экспериментальным данным. В [4] экспериментальные данные о потенциалах сравнивали с расчетами в приближении функционала плотности (DFT), и было достигнуто хорошее согласие с экспериментом (далее будем называть эти потенциалы DFT-потенциалами).

Данных об экспериментальном определении ядерных тормозных способностей мало. Ядерные потери трудно измерять, как указано в [5]. В [6–8] измеряли полные потери энергии частицами, а вклад ядерного торможения оценивали путем расчетов с использованием кода SRIM, который вносит заметные погрешности. В [9, 10] рассматривали различные методы расчета ядерных тормозных потерь и их влияние на моделирование распределения по глубине атомов, внедренных с помощью ионной имплантации, а также на анализ данных о проективных пробегах атомов в твердых телах. Сечения ядерного торможения и транспортные сечения связаны между собой про-

стой формулой. В [11, 12] были рассчитаны транспортные сечения для систем, интересных для исследования плазмы.

Целью работы было вычисление ядерного торможения с использованием модифицированных потенциалов DFT для различных систем сталкивающихся атомов. Элементы-мишени были выбраны с учетом интересов термоядерных исследований, а также популярных мишеней для ионной имплантации. В качестве бомбардирующих частиц были выбраны изотопы водорода, инертные газы, углерод, азот и кислород. Выбор систем также зависел от наличия спектроскопических данных о потенциальной яме, что было необходимо для уточнения DFT-потенциала.

Для легких атомов с энергией менее 100 эВ классические расчеты дополнены расчетами в квазиклассическом приближении.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Сечение ядерного торможения выражается формулой [13]:

$$S_n = \frac{dE}{dRN} = \int_0^\infty 2\pi b T[\theta(b)] db, \quad (1)$$

где N – плотность мишени. Потеря энергии при соударении $T[\theta]$ дается формулой:

$$T[\theta(b)] = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \sin^2 \left[\frac{\theta(b)}{2} \right], \quad (2)$$

здесь M_1 и M_2 – массы сталкивающихся частиц, $\theta(b)$ – угол рассеяния в системе центра масс при параметре удара b , E – энергия налетающей частицы.

Таким образом,

$$S_n = 4 \frac{M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \int_0^\infty 2\pi \sin^2 \left[\frac{\theta(b)}{2} \right] b db. \quad (3)$$

Отметим, что основной вклад в значение интеграла дают углы $\theta \sim 1$.

Транспортное сечение связано с сечением рассеяния на угол θ соотношением [14]:

$$Q_{tr} = \int_0^\infty (1 - \cos\theta) d\sigma = 2 \int_0^\infty 2\pi \sin^2 \left[\frac{\theta(b)}{2} \right] b db. \quad (4)$$

Отсюда сечение ядерного торможения S_n выражается через транспортное сечение Q_{tr} следующим образом:

$$S_n = Q_{tr} \frac{2M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E. \quad (5)$$

В классической механике сечение рассеяния рассчитывают через зависимость угла рассеяния

от параметра удара при использовании конкретного потенциала взаимодействия. В квазиклассическом приближении понятие траектории отсутствует.

Для расчета транспортного сечения в квазиклассическом приближении обычно применяют формулу из [15]:

$$Q_{tr} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \sin^2(\delta_l - \delta_{l+1}), \quad (6)$$

здесь $k = p/\hbar$ – волновой вектор, p – импульс в системе центра масс (смс), l – орбитальное квантовое число, δ_l – фаза рассеяния.

Фаза δ_l в квазиклассическом приближении определяется выражением [14]:

$$\delta_l = \int_{r_0}^{\infty} \left[\sqrt{2\mu [E_{\text{смс}} - U(r)] - \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{r^2} - k} \right] dr + \frac{\pi}{2} \left(l + \frac{1}{2} \right) - kr_0, \quad (7)$$

где r – межъядерное расстояние, μ – приведенная масса ($\mu = M_1M_2/(M_1 + M_2)$), $E_{\text{смс}}$ – энергия в системе центра масс, U – потенциал межатомного взаимодействия. Здесь r_0 – корень уравнения

$$2\mu [E_{\text{смс}} - U(r_0)] - \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{r_0^2} = 0. \quad (8)$$

Как видно, в подынтегральном выражении в формуле (7) вычитаются два больших члена. Чтобы увеличить точность вычислений, мы преобразовали выражение для фазы, умножив числитель и знаменатель на сопряженное выражение, а также сделали замену переменной в интеграле:

$$\delta_l(r_0, l) = \int_{\frac{r_0}{R_{\text{up}}}}^1 \frac{\left[-2\mu U\left(\frac{r_0}{t}\right) - \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{\left(\frac{r_0}{t}\right)^2} \right] \left(\frac{r_0}{t}\right)}{\sqrt{k^2 - 2\mu U\left(\frac{r_0}{t}\right) - \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{\left(\frac{r_0}{t}\right)^2} + k}} dt + \frac{\pi}{2} \left(l + \frac{1}{2} \right) - kr_0. \quad (9)$$

При вычислении интеграла (7) r меняется от r_0 до ∞ . R_{up} – максимальное значение r , до которого ведется интегрирование. Величину R_{up} выбирали достаточно большой, чтобы не влиять на результаты расчета. По такому же критерию выбирали максимальное число l в сумме при вычислении транспортного сечения.

Из приведенных формул видно, что при расчетах как классических траекторий, так и фазы определяющее значение имеет выбор потенциала для адекватного описания системы взаимодействующих частиц.

Применимость квазиклассического рассмотрения задачи сводится к условию:

$$\frac{1}{2\pi} \left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 1, \quad (10)$$

где $\lambda(x) = 2\pi h/p(x)$ – дебройлевская длина волны частицы, x – координата частицы. Таким образом, длина волны частицы должна мало меняться на расстояниях, характерных для изменения потенциала. В рассматриваемом случае это расстояние совпадает с размером потенциальной ямы $a \sim 1 \text{ \AA}$. Критерий $\lambda/2\pi < 0.1a$ выполняется для атома водорода вплоть до энергии $E > 0.3 \text{ эВ}$.

Если вернуться к критерию применимости квазиклассических расчетов для вычисления транспортного сечения или ядерного торможения, то обычный критерий применимости классики для описания рассеяния $\theta l \gg 1$ в случае расчета транспортного сечения или ядерного торможения сводится к более простому условию $l \gg 1$, так как основной вклад в сечение ядерного торможения вносят углы $\theta \sim 1$. В рассматриваемом примере при энергии 0.3 эВ и $a = 1 \text{ \AA}$ $l = 12$, т.е. критерии (10) и $l \gg 1$ выполняются.

DFT-ПОТЕНЦИАЛЫ

В рамках приближения функционала плотности потенциал взаимодействия частиц рассчитывают как разность энергии системы атомов при фиксированном межъядерном расстоянии и энергии системы в пределе разделенных атомов. Отличие разных методов расчета состоит в выборе расширенного базиса волновых функций. В [16, 17] для выбора базиса использовали пакет программ DMol [17]. Подробное описание методики выбора базиса можно найти в [16, 17]. Как уже упоминалось, расчет в приближении функционала плотности с использованием базиса DMol дает хорошее согласие с экспериментом по рассеянию атомных частиц в газовой фазе [4]. Значения потенциалов для систем Ag–Al, Ag, Ag, Xe; Kr–C, N, Ne, Al, Si, Ar, Ge, Kr, Xe; Ne–Ne, Xe; Xe–C, N, Zn, Xe были опубликованы ранее в [4], а для систем D и He–Be, C, W – в [18], для систем Be–Be; C–C, N, O, Al, Fe; N–N, O, Al; O–Be, O, Al, Si, Fe; W–W – в [19]. Проведенный анализ различных систем, где имеются экспериментальные данные, показал, что среднеквадратичное отклонение полученных значений DFT-потенциала от эксперимента в области энергии 15–100 эВ составляет 11%.

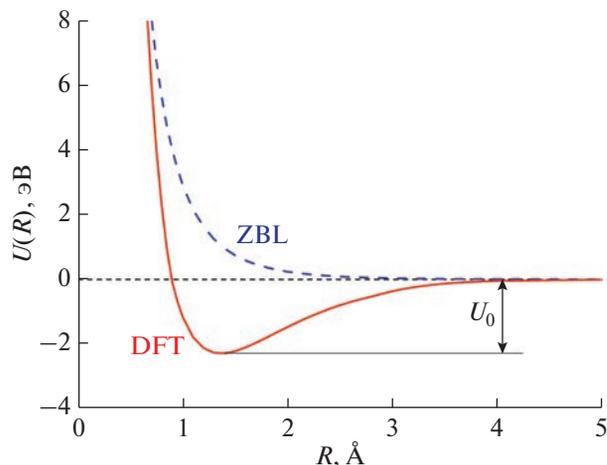


Рис. 1. Потенциалы межъядерного взаимодействия DFT и ZBL для системы H–Be в зависимости от межъядерного расстояния.

В случаях, когда в потенциале имеется яма, возможно сопоставление параметров потенциальной ямы, полученной в расчете, со спектроскопическими данными [20–24]. Проведенный анализ показал, что расчеты методом DFT дают достаточно точное положение минимума потенциальной ямы (равновесное расстояние). Глубина потенциальной ямы различна. Для уточнения поведения потенциала вблизи потенциальной ямы использовали следующую процедуру: зависимость поведения потенциала от межъядерного расстояния брали из расчета и проводили нормирование на экспериментальные значения глубины потенциальной ямы.

На рис. 1 представлена зависимость потенциала межъядерного взаимодействия от межъядерного расстояния для пары H–Be. Приведены потенциалы Зиглера–Бирзака–Литмарка (ZBL) и DFT. Из рис. 1 видно, что при расчете потенциала методом функционала плотности на зависимости $U=f(R)$ присутствует притягивающая яма. Расчет DFT дает глубину ямы $U_0 = 3.07 \text{ эВ}$. В настоящих расчетах использовали потенциал DFT, в котором глубина ямы поправлена на спектроскопические данные об энергии диссоциации $E_D = U_0 = 2.3 \text{ эВ}$. Таким образом, DFT-потенциал заметно отличается от чисто отталкивательного потенциала ZBL [25], используемого в программе SRIM [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Результаты расчетов ядерных тормозных потерь в классическом и квазиклассическом приближении для систем H–C и H–Be, H–W приведены на рис. 2 и 3. Расчеты в классическом и квазиклассическом

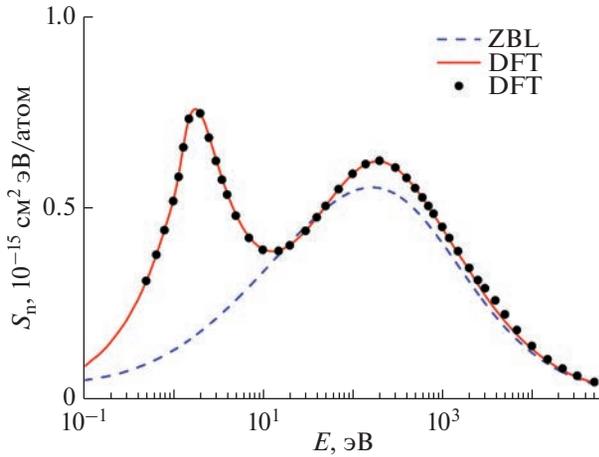


Рис. 2. Сечение ядерного торможения в зависимости от энергии налетающей частицы в случае H–C: результаты расчета с использованием потенциалов DFT и ZBL в классическом приближении (линии) и для потенциала DFT в квазиклассическом приближении (точки).

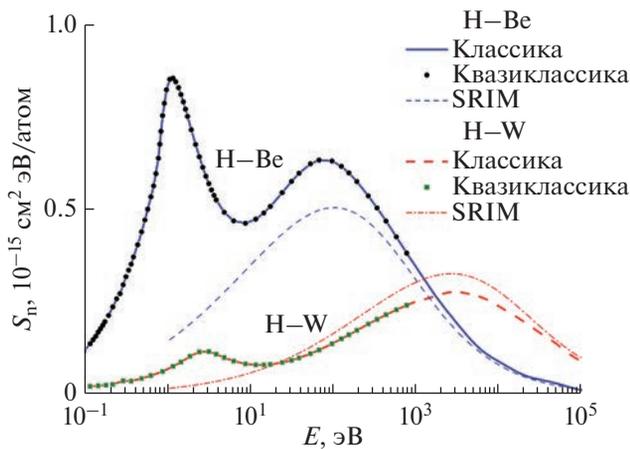


Рис. 3. Сечение ядерного торможения в случаях систем H–Be и H–W: результаты расчетов для потенциала DFT в классическом и квазиклассическом приближениях, а также потенциала ZBL с использованием кода SRIM.

ском приближениях хорошо согласуются между собой. Обычно квазиклассическое приближение учитывает интерференционные эффекты и дает более точные результаты, чем расчеты с помощью классической механики. В рассматриваемом случае, по-видимому, совпадение результатов говорит о том, что при вычислении ядерных тормозных потерь можно пользоваться более простым способом вычисления, используя выражения классической механики вплоть до энергии 0.3 эВ.

Для всех систем с потенциальной ямой на зависимости сечения ядерного торможения наблю-

дается дополнительный пик при небольшой энергии соударения (рис. 2, 3). Видно, что при наличии ямы в потенциале взаимодействия на зависимости сечения ядерного торможения появляется максимум. То есть использование универсального потенциала ZBL может приводить к существенным ошибкам в определении тормозных способностей частиц. Различие ядерных тормозных потерь для потенциалов DFT и ZBL при энергии выше 10 эВ составляет 17–70%. Наличие дополнительного максимума при меньшей энергии увеличивает это различие. При расчете тормозных потерь частиц в пристеночной плазме токамака-реактора подобное различие необходимо обязательно учитывать.

На рис. 4а представлены расчеты ядерных тормозных потерь в случае столкновений различных изотопов водорода с вольфрамом. Как показано в [27], потенциалы взаимодействия для различных изотопов водорода практически совпадают. Это позволяет пересчитать транспортное сечение и сечение ядерного торможения для этих случаев простой перенормировкой. На рис. 4б представлены те же сечения в приведенных координатах $\epsilon = E/\epsilon_0$ и $S = S_0/S_0$, где $\epsilon_0 = (Z_1 Z_2 e^2/a)(M_1 + M_2)/M_2$, $S_0 = \pi a^2 \epsilon_0 4 M_1 M_2 / (M_1 + M_2)^2$, предложенных в [1]. Выбор длины экранирования a зависит от типа потенциала. В рассматриваемом случае применяется длина экранирования Фирсова [28], выраженная в атомных единицах, $a = 0.8853/(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{2/3}$. Здесь Z_1 и Z_2 – заряды ядер сталкивающихся частиц. Как видно из рис. 4б, данные для разных изотопов описываются универсальной кривой. Аналогично можно пересчитать данные для разных изотопов и для систем с Be и C.

Для сравнения также приведен расчет потенциалом Зиновьева [3] и ZBL [25]. Расчет с использованием потенциала Зиновьева при энергии более 10 эВ близок к расчету с использованием потенциала DFT. Кривая, полученная для потенциала ZBL, отличается больше.

На рис. 5 приведены данные расчета сечений ядерного торможения для систем Kг–Si, Kг–Ge, O–Si, т.е. для случая имплантации ионов в полупроводники. Также приведен расчет для системы Kг–Si с использованием потенциалов ZBL [25] и Зиновьева [3]. Из рис. 5 видно, что в универсальных координатах сечения ядерного торможения криптона в кремнии и германии практически совпадают и хорошо описываются расчетом с помощью потенциалов Зиновьева и ZBL. Это неудивительно, так как в этих системах практически отсутствует потенциальная яма. Наличие потенциальной ямы в системе O–Si приводит к отклонению от универсальной зависимости. Данные расчета при энергии выше максимума лучше

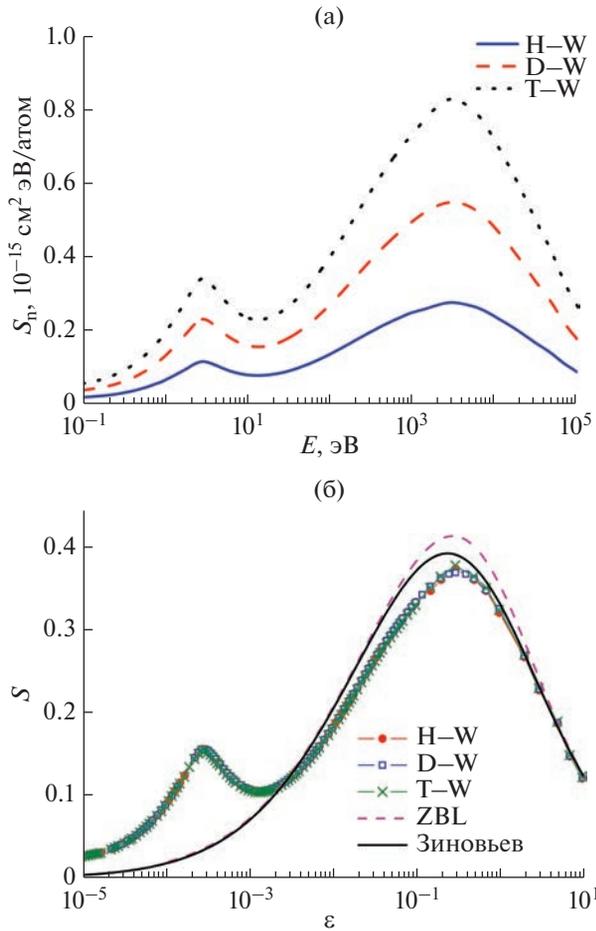


Рис. 4. Сечения ядерного торможения в зависимости от энергии налетающей частицы в случае столкновений изотопов водорода с мишенью из вольфрама с использованием потенциала DFT в обычных (а) и универсальных координатах [1] (б). Также приведены результаты расчета с использованием потенциалов ZBL и Зиновьева (б).

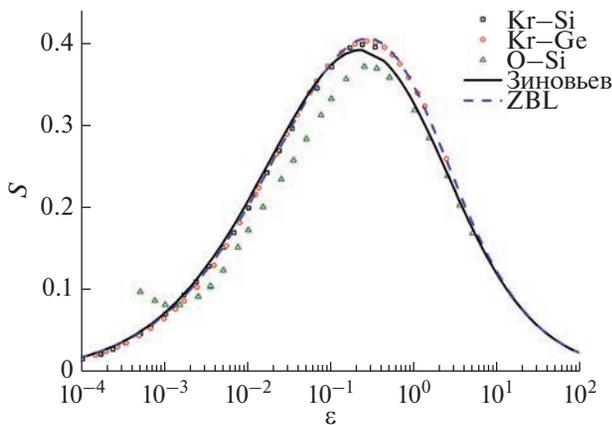


Рис. 5. Сечение ядерного торможения в зависимости от энергии налетающей частицы в универсальных координатах [1]: результаты расчета для систем Kr–Si, Kr–Ge, O–Si с использованием потенциала DFT и для системы Kr–Si с использованием потенциалов ZBL и Зиновьева.

согласуются с расчетом при использовании потенциала Зиновьева.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием потенциалов, полученных в приближении функционала плотности, рассчитаны ядерные тормозные способности в диапазоне энергии соударения 10 эВ–100 кэВ для систем H, D, T–Be, C, W, необходимые для расчета взаимодействия плазма–стенка в термоядерных исследованиях, а также для систем Kr–Si, Kr–Ge, O–Si, используемых при ионной имплантации. Проведено сопоставление с данными, получаемыми при применении универсальных моделей потенциала, и охарактеризована их точность.

Показано, что наличие притягивающей ямы в потенциале приводит к дополнительному пику на зависимости сечения ядерного торможения при малых энергиях.

Продемонстрирована идентичность результатов расчетов с использованием понятия траектории частиц и расчетов в квазиклассическом приближении. Для расчетов транспортного сечения и сечения ядерного торможения критерий применимости квазиклассики упрощается и сводится к условию $l \gg 1$.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lindhard J., Scharff M., Schiott H.E. // Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 1963. V. 33. P. 1.
2. Improvement of the Reliability and Accuracy of Heavy Ion Beam Analysis. Technical Reports Series. № 485 / Ed. A. Simon. Vienna: IAEA, 2019. 198 p.
3. Zinoviev A.N. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2011. V. 269. P. 829. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.11.074>
4. Zinoviev A.N., Nordlund K. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2017. V. 406. P. 511. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.03.047>
5. Naqvi S.R., Possnert G., Primetzhofer D. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2016. V. 371. P. 76. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.09.048>
6. Grahmann H., Kalbitzer S. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1976. V. 132. P. 119. [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(76\)90720-5](https://doi.org/10.1016/0029-554X(76)90720-5)
7. Jedrejic D., Greife U. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2018. V. 428. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.04.039>
8. Shnidman R., Tapphorn R.M., Geller K.N. // Appl. Phys. Lett. 1973. V. 22. P. 551. <https://doi.org/10.1063/1.1654504>
9. Glazov L.G., Sigmund P. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2003. V. 207. P. 240. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)00461-0](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)00461-0)

10. *Krist Th., Mertens P., Biersack J.P.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1984. V. 2. P. 177. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(84\)90183-6](https://doi.org/10.1016/0168-583X(84)90183-6)
11. *Krstic P.S., Schultz D.R.* // Phys. Plasmas. 2006. V. 13. P. 053501. <https://doi.org/10.1063/1.2199808>
12. *Schultz D.R., Krstic P.S.* // Phys. Plasmas. 2002. V. 9. P. 64. <https://doi.org/10.1063/1.1419056>
13. *Руссел Х., Рузе И.* Ионная имплантация. М.: Наука, 1983. 359 с.
14. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. М.: Наука, 1989. 767 с.
15. *Мотт Н., Мессу Г.* Теория атомных столкновений. М.: Мир, 1969. 756 с.
16. *Zinoviev A.N.* // Tech. Phys. 2008. V. 53. P. 13. <https://doi.org/10.1134/S1063784208010039>
17. DMol Software, 1997 Version. DMol is a Trademark of AccelRys. Inc.
18. *Meluzova D.S., Babenko P.Yu., Shergin A.P., Nordlund K., Zinoviev A.N.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2019. V. 460. P. 4. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.03.037>
19. *Zinoviev A.N., Babenko P.Yu., Nordlund K.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2021. V. 508. P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2021.10.001>
20. *Luo Y.R.* Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. Boca Raton: CRC Press, 2007. 1688 p. <https://doi.org/10.1201/9781420007282>
21. *Darwent B.* Bond Dissociation Energies in Simple Molecules. NSRDS-NBS. 31. 1970.
22. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
23. *Никольский Б.П.* Справочник химика. Т. 1. Л.: Химия, 1966. 1072 с.
24. NIST Data Base. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
25. *Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U.* The Stopping and Range of Ions in Solids, The Stopping and Range of Ions in Matter. V. 1. New York: Pergamon, 1985. 321p.
26. *Ziegler J.F., Biersack J.P.* SRIM. <http://www.srim.org>
27. *Бабенко П.Ю., Зиновьев А.Н.* // ЖТФ. 2021. Т. 91. С. 1901. <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.12.51754.199-21>
28. *Firsov O.B.* // Sov. Phys. JETP. 1958. V. 7. P. 308.

Nuclear Stopping for DFT Potentials with Attraction Well

P. Yu. Babenko¹ and A. N. Zinoviev^{1, *}

¹*Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021 Russia*

**e-mail: zinoviev@inprof.ioffe.ru*

Using the interaction potentials obtained in the framework of the density functional theory, the nuclear stopping powers are calculated for the H, D, T–Be, C, W, systems necessary for calculating the plasma–wall interaction in thermonuclear research, as well as for the Kr–Si, Kr–Ge, O–Si systems, used in ion implantation into semiconductors. In the collision energy range 10–1000 eV, the obtained data differ from the SRIM data by 15–70%. The presence of a potential well leads to the appearance of an additional peak in the nuclear stopping power at low energies. A comparison of the classical calculations of the transport cross section with the semiclassical ones showed their identity at energies up to 0.3 eV.

Keywords: nuclear stopping power, interatomic potentials, semiclassical approximation, transport cross section, materials for tokamak reactors, ion implantation.

УДК 621.386.12

ПРОЕКТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ СТАНЦИИ X-TECHNO ДЛЯ ИСТОЧНИКА СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ “СКИФ”

© 2023 г. В. П. Назьмов^{a, b, *}, Б. Г. Гольденберг^{a, c}

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

^bИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

^cЦентр коллективного пользования “СКИФ” Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Кольцово, 630559 Россия

*e-mail: V.P.Nazmov@inp.nsk.su

Поступила в редакцию 15.01.2023 г.

После доработки 09.02.2023 г.

Принята к публикации 09.02.2023 г.

Экспериментальные станции на источниках синхротронного излучения могут предъявлять разные и даже взаимоисключающие требования к используемому рентгеновскому пучку. В некоторых случаях требуются пучки с минимально возможным поперечным сечением для реализации зондовых методов исследования образцов в режиме картографирования. Для решения задач радиационной обработки материала или изготовления коммерческого продукта с использованием подходов рентгеновской литографии необходим рентгеновский пучок сравнительно большой площади, обеспечивающий равномерное поле экспонирования. На разрабатываемой для источника синхротронного излучения “СКИФ” экспериментальной станции, получившей наименование “X-Techno”, станет возможным формировать пучки синхротронного излучения размером в горизонтальной плоскости до 100 мм и различным спектральным составом. Такие пучки будут применяться поочередно в одной из трех исследовательских камер станции для исследования радиационных эффектов в материалах, а также формирования структур в области микро- и нано размеров. Конструкция станции позволит изучать физико-химические свойства материалов под действием рентгеновского излучения в спектральном диапазоне от 2 до 70 кэВ.

Ключевые слова: синхротронное излучение, экспериментальная станция, рентгеновский пучок, спектральные измерения, рентгеновская литография, зеркало скользящего падения, монохроматор, материаловедение, фильтр поглощения, детектор.

DOI: 10.31857/S1028096023110158, EDN: WEUQEK

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени в сфере использования источников синхротронного излучения сложилось разделение функций между исследовательскими и технологическими экспериментальными станциями [1–4]. На первых решают задачу получения новых знаний о составе, структуре и функциональных характеристиках объекта исследования. При использовании вторых же преследуют цель модификации облучаемого объекта рентгеновским пучком по заданному алгоритму с учетом полученных ранее на исследовательских станциях знаний. В описываемой в настоящей статье станции впервые предложено совместить возможности проведения комплексного исследования с использованием аналитических рентгеновских методик и целенаправленного формирования поверхностных и объемных структур в диапазоне микро- и нано-размеров. Широкая апертура падающего рентгеновского пучка дает возможность

применять реализованные методики в режиме *operando*, то есть непосредственно в ходе формирования структуры или во время функционирования исследуемого устройства. Одновременное использование нескольких сигнальных каналов и, соответственно, детекторов, позволяет существенно увеличить объем информации, получаемой об анализируемом/модифицируемом объекте. В настоящей работе изложена предварительная концепция станции без ее детального описания. Поскольку станция X-Techno входит в предварительный набор станций ЦКП “СКИФ” второй очереди, работа над развитием проекта продолжается.

КОНЦЕПЦИЯ ПОСТРОЕНИЯ СТАНЦИИ X-TECHNO

Назначение станции X-Techno

Станция предназначена для проведения экспериментов в области материаловедения, радиа-

Таблица 1. Основные параметры рентгеновского излучения, используемого на станции X-Techno

Магнитное поле поворотного магнита, кГс	20
Критическая длина волны λ_c , Å	1.03
Критическая энергия E_c , кэВ	12
Ток в накопителе, мА	400
Суммарная толщина разделительных вакуумных бериллиевых окон, мкм	200
Расстояние от точки излучения до станции	55 м (до зеркала ~20 м, от зеркала до станции ~33 м)
Ширина пучка СИ на объекте в прямой линии	100 мм

ционной и фотохимии, направленных на исследование, модификацию свойств поверхности или объемной части объекта под действием интенсивного синхротронного излучения в диапазоне энергий фотонов от 2 до 70 кэВ с целью создания новых материалов и устройств, изучения и оптимизации технологий радиационной обработки, формирования на базе полученных знаний различных топологических форм с высоким пространственным разрешением, а также высоким или даже сверхвысоким аспектным отношением (отношением глубины к характерному размеру в латеральной плоскости). К задачам, решаемым с использованием оборудования станции, можно отнести: изучение условий радиационной модификации материалов; исследование физико-химических свойств материалов под действием рентгеновского излучения высокой мощности при варьированной температуре; исследование фототальванического эффекта на поверхности и в объеме различных материалов в ходе протекания различных процессов; абсолютную калибровку рентгеновских детекторов [5]; исследование десорбции и абсорбции газов различными материалами под действием рентгеновского излучения; генерацию в материалах короткоживущих радикальных центров с целью дальнейшего исследования их физико-химических свойств методами электронного парамагнитного резонанса, ядерного магнитного резонанса, люминесцентной спектроскопии и т.п.; изучение радиационной стойкости элементов и устройств микроэлектроники, предназначенных для работы в космосе, на атомных электростанциях, электрофизических установках, генерирующих высокий уровень радиационного фона; оптимизацию условий формирования функциональных микрокомпонентов и их мелкосерийное производство для реальных устройств.

Основные параметры синхротронного излучения, планируемого к использованию на станции, представлены в табл. 1. Функционально станция подразделяется на оптическую часть и комплекс экспериментальных модулей.

Оптическая часть станции X-Techno

Оптическая часть станции X-Techno включает в себя зеркало скользящего падения и комплект абсорбционных фильтров, изготовленных из разных материалов с варьируемой толщиной: стеклоуглерод от 25 до 400 мкм, сапфир от 100 до 500 мкм, алюминий от 5 до 50 мкм, титан от 2 до 50 мкм, никель от 1 до 50 мкм, платина от 1 до 50 мкм, и другие материалы.

Использование плоского зеркала позволит доставить рентгеновский луч шириной до 100 мм поочередно в один из трех экспериментальных модулей посредством выведения зеркала одно из трех соответствующих положений. С учетом угловой расходимости излучения ширина зеркала должна составлять не менее 40 мм. Предполагается использовать плоское зеркало из электрохимически полированного кремния, разделенное на две рабочие области: более широкую – зеркально отражающую – для обрезания жесткой спектральной компоненты при микро- и наноструктурировании и относительно узкую область, обладающую дисперсией и обеспечивающую развертку потока квантов по спектру, как описано в [6]. Такое совмещение функций позволит проводить комплексное исследование на одной станции, зачастую не вынимаемая образец из вакуумной камеры. Зеркально отражающее покрытие обеспечивается напыленным слоем металла (платины) толщиной в несколько десятков нанометров. Дисперсионным элементом служит аперийодическая многослойная система с энергетическим разрешением $\Delta E/E \sim 10^{-2}$. Технология изготовления аперийодических систем зеркал хорошо отработана [7, 8]. Так как вышеуказанный дисперсионный элемент не может быть задействован на прямом пучке СИ, в канале транспортировки СИ предусмотрена секция с дифракционной решеткой [9].

Для снижения тепловых нагрузок зеркало помещается в ванну, заполненную эвтектическим сплавом галлий–индий, жидким при комнатной температуре.

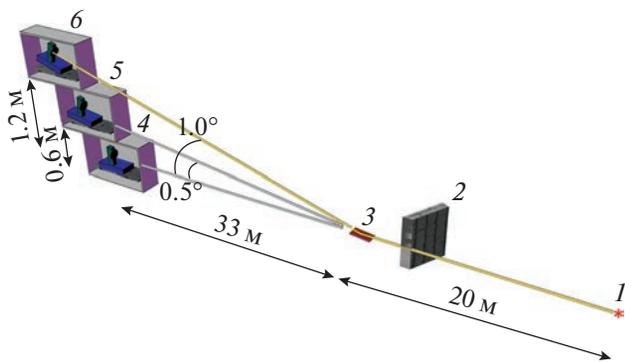


Рис. 1. Блок-схема станции: 1 – источник излучения; 2 – радиационная защита; 3 – плоское зеркало скользящего падения; 4 – модуль прямого пучка; 5 – модуль пучка, отраженного под углом 0.5°; 6 – модуль пучка, отраженного под углом 1°.

Система модулей

Модульная сборка. Падающий пучок СИ будет использован в каждом из трех экспериментальных модулей в составе станции (рис. 1). Модули отделены от канала транспортировки пучка и, тем самым, друг от друга вакуумно-плотными окнами (например, из бериллиевого фольги толщиной 50–200 мкм). Это обеспечит возможность создания индивидуальной газовой среды в каждом модуле, а также предотвратит попадание легколетучих фрагментов разложения материалов под действием высокоэнергетических квантов (в том числе, рентгеновских резистов) в соседние модули.

Зеркальное отражение рентгеновского пучка происходит в вертикальной плоскости. В частности, на расстоянии 33 м от зеркала до экспериментальной установки и наклоне зеркала на 0.5° пучок сместится вверх от плоскости орбиты приблизительно на 575 мм – на этой высоте расположен вход в модуль (5 на рис. 1). При угле наклона зеркала в 1° пучок отклонится от плоскости орбиты на 1150 мм и попадет в другой модуль (6 на рис. 1).

Если же в распространяющийся горизонтально в плоскости орбиты пучок вдвинут участок зеркала, покрытого многослойной структурой, то при наклоне зеркала на 0.5° зеркально отраженный луч попадает в модуль 5, а луч первого порядка отражения от дифракционной решетки попадает в модуль 6. В этом случае на станции возможна работа с двумя пучками одновременно.

Чтобы минимизировать затраты времени на очистку внутренней поверхности модулей от адсорбированных продуктов деструкции исследуемых материалов, станция укомплектована резервным модулем, включающим аналогичные порты подключения основных типов детектирующего оборудования.

Модуль прямого пучка. Прямой пучок СИ, падающий на объект, характеризуется высокой ин-

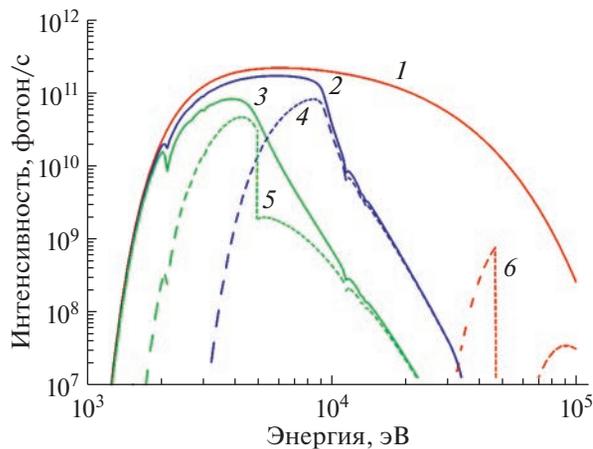


Рис. 2. Расчетная спектральная мощность СИ (в энергетической полосе $\Delta E/E = 10^{-3}$) на расстоянии 55 м от точки излучения, приходящаяся на 1 см площадь по горизонтали, проинтегрированная по углу в вертикальной плоскости с учетом установленных на пути излучения окон из бериллия и фильтров. Источник излучения: поворотный магнит с напряженностью поля $H = 20$ кГс; 1 – бериллиевое окно толщиной 200 мкм; 2 – бериллиевое окно толщиной 200 мкм и зеркало с платиновым покрытием, ориентированное под углом 0.5° к горизонтали; 3 – бериллиевое окно толщиной 200 мкм и платиновое зеркало под углом 1°; 4 – бериллиевое окно 200 мкм, алюминиевый фильтр толщиной 50 мкм и платиновое зеркало под углом 0.5°; 5 – бериллиевое окно толщиной 200 мкм, титановый фильтр толщиной 10 мкм и платиновое зеркало под углом 1°; 6 – бериллиевое окно толщиной 200 мкм и селективный фильтр Sm/Eu толщиной 700/200 мкм соответственно.

тенсивностью в широком диапазоне энергий квантов (2–70 кэВ, рис. 2), достаточной для того, чтобы обеспечить нагрев облучаемого объекта до нескольких сотен градусов при проведении исследований во всем вышеуказанном спектральном диапазоне. Использование излучения с невысокой степенью монохроматизации подходит как для исследований слоев образцов толщиной ~1 мкм, (на низкоэнергетическом участке спектра) так и для обеспечения однородности дозы в слоях объекта толщиной несколько мм (при высоких энергиях квантов и низком уровне мощности).

Модуль прямого пучка (4 на рис. 1) оснащен следующим измерительным оборудованием: масс-спектрометр, детектор полного поглощения рентгеновского излучения, позиционно-чувствительный детектор для измерения угловой зависимости рассеянного излучения, измеритель теплоемкости объекта, датчик измерения электропроводности объекта, СКВИД-магнитометр, детектор отраженного рентгеновского излучения, детектор фотоэлектронного тока, детектор тока ионизации на базе вторичного электронного умножителя, микростриповый детектор, болометр для измерения температуры объекта, фото-электронного умно-

жителя для детектирования люминесцентного излучения объекта, линия лазер—детектор для измерения коэффициента отражения объекта, инфракрасный спектрофотометр для измерения спектров комбинационного рассеяния и спектров отражения, оптический микроскоп. Часть вышеназванного инструментария может быть состыкована с любым из трех экспериментальных модулей станции.

Прямолинейный участок станции X-Techno предназначен для исследования процессов фотодесорбции, фотооблации, радиационной стойкости, радиационного отжига, целенаправленного введения радиационных дефектов и т.п. Станция является уникальной для разработки новых радиационно-стойких материалов и устройств для атомной энергетики, химической промышленности, космических исследований. Сосредоточение взаимодополняющей измерительной аппаратуры на станции позволит эффективно реализовать на ней исследовательские задачи в рамках выпускных квалификационных работ студентов и аспирантов. В этом модуле будут созданы наиболее подходящие условия для формирования микроструктурированных объектов с ультравысоким аспектным отношением при энергиях квантов свыше 10 кэВ.

Модуль отраженного пучка с энергией квантов 2–15 кэВ. Ширина спектра определяется величиной угла наклона зеркала от плоскости орбиты источника излучения. При наклоне зеркала на 0.5° (5 на рис. 1) относительно плоскости орбиты источника излучения диапазон оптимизирован для проведения исследований и переноса изображения оригинальной топологии с субмикронным пространственным разрешением методом глубокой рентгеновской литографии [10–13] в толстые слои (до 10 мкм) материалов. Оптимизация спектрального потока необходима для достижения максимума функции, выражающей в первом приближении произведением коэффициента поглощения слоя рентгеновского резиста и коэффициента пропускания рентгеновской маски, что обеспечит наивысшую производительность при минимальной радиационной дозе от рассеянного рентгеновского излучения и вторичных электронов. На станции возможна реализация обширной программы в области разработки и формирования рентгеновских линз [4], дифракционных решеток для исследований слабоконтрастных объектов на базе эффекта фазового контраста, антирассеивающих сеток [14], сеток с калиброванной по размеру ячейкой, электролитных перфорированных мембран, структурированных рентгеновских экранов, коллиматоров излучения рентгеновского диапазона, хроматических оптических элементов для инфракрасного и терагерцевого спектральных диапазонов.

Экспериментальный модуль станции оборудован системой автоматизированных линейных трансляторов, для перемещения/сканирования объекта в вертикальной плоскости. Для снижения интенсивности потока СИ без искажения спектральных характеристик пучка в канале необходима установка обтюлятора, обеспечивающего кратное снижение потока фотонов в экспериментальную вакуумную камеру без изменения спектра падающего излучения.

Для обеспечения квазиплоского квазикогерентного фронта излучения при передаче изображения в режиме интерференции возможно применение дифракционных решеток пропускания.

Другие решаемые задачи аналогичны вышеупомянутым для модуля прямого пучка.

Модули, описанные выше, являются усовершенствованной версией станции LIGA, работающей в составе Сибирского центра синхротронного и терагерцевого излучения [15].

Модуль отраженного пучка с энергией квантов 2–6 кэВ. В отраженных пучках при угле наклона зеркала на 1° относительно плоскости орбиты источника излучения (6 на рис. 1) создаются оптимальные условия для проведения исследований и переноса изображения оригинальной топологии с субмикронным пространственным разрешением методом глубокой рентгеновской литографии [9–11] в тонкие слои (до 100 мкм) материалов. Спектр СИ для рассматриваемого модуля оптимизирован для формирования промежуточных рентгеновских масок, разработки и изготовления мелких серий электронных и электро-механических приборов с микронными и субмикронными топологическими размерами, таких как тестовые структуры больших интегральных схем, искусственные дендриты литиевых батарей, хроматические нано-оптические элементы, регулярные фильтры, матрицы для самоорганизующихся наносистем, массивы магнитных наноточек и др. методами интерференционной голографии или прямого репродуцирования. Методом рентгеновской литографии с использованием рентгеновского излучения могут быть изготовлены штыревые микросистемы [16, 17], большие массивы которых при излучении или поглощении радиоволн обладают свойствами фазированных антенных решеток, представляющей интерес для радиолокации.

Для обеспечения квазиплоского квазикогерентного фронта излучения при передаче изображения в режиме интерференции возможно применение дифракционных решеток пропускания.

Высокоаспектные преломляющие линзы рентгеновского диапазона, выполненные из полимерного материала, характеризуются сравнительно низкими сечением поглощения рентгеновского излучения [18, 19], радиационно-стойкие преломляющие рентгеновские линзы, выполненные из

металла [20], датчики положения пучка, апертурные диафрагмы, создаваемые методами глубокой рентгеновской литографии, смогут найти применение на других экспериментальных станциях источника СИ “СКИФ”.

Другие решаемые задачи аналогичны вышеупомянутым для модуля прямого пучка.

ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный проект синхротронной экспериментальной станции X-Techno уникален тем, что позволит реализовать технологии полного цикла в области микроструктурирования. Исследования материалов, проводимые на станции, станут фундаментом для разработки и мелкосерийного изготовления микроструктурированных изделий с пространственным субмикронным разрешением. Проектируемая станция будет представлять интерес для выпускающих кафедр университетов, а также организаций, занимающихся исследованиями и разработками в области создания элементов микроструктурной техники, микрооптики, микро- и наноэлектромеханических систем.

БЛАГОДАРНОСТИ

В работе использовано оборудование ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН. Работа частично выполнена в рамках Соглашения с Минобрнауки России № 075-15-2021-1359 и Гранта РФФИ № 19-29-12045.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ANKA Instrumentation Book (2005) Germany, Karlsruhe, <http://www.fzk.de/anka/> November 2005.
2. Meng X., Yu H., Wang Y., Ren J., Xue C., Yang S., Guo Z., Zhao J., Wu Y., Tai R. // *J. Synchrotron Rad.* 2021. V. 28. P. 902. <https://www.doi.org/10.1107/S1600577521003398>
3. Shukla R., Kannoja H.K., Mukherjee C., Sankar P.R., Thakur B.S., Sinha A.K., Pandey D. // *ISSS J. Micro Smart Systems.* 2020. V. 9. P. 173. <https://www.doi.org/10.1007/s41683-020-00064-z>
4. Kong J.R., Leonard Q.J., Vladimirovsky Y., Bourdillon A.J. // *Proc. of SPIE.* 2000. V. 3997. P. 721. <https://www.doi.org/10.1117/12.390044>
5. Subbotin A.N., Gaganov V.V., Kalutsky A.V., Pindyurin V.F., Nazmov V.P., Nikolenko A.D., Krasnov A.K. // *Metrologia.* 2000. V. 37. № 5. P. 497. <https://www.doi.org/10.1088/0026-1394/37/5/34>
6. Chkhalo N.I., Garakhin S.A., Malyshev I.V., Polkovnikov V.N., Toropov M.N., Salashchenko N.N., Ulasevich B.A., Rakshun Ya.V., Chernov V.A., Dolbnya I.P., Raschenko S.V. // *Tech. Phys.* 2022. Iss. 8. P. 1075. <https://www.doi.org/10.21883/TP.2022.08.54576.100-22>
7. Kolachevskii N.N., Pirozhkov A.S., Ragozin E.N. // *Quantum Electron.* 2000. V. 30. № 5. P. 428. <https://www.doi.org/10.1070/QE2000v030n05ABEH001736>
8. Ragozin E.H., Вишняков Е.А., Колесников А.О., Пурожков А.С., Шатохин А.Н. Аперриодические элементы в оптике мягкого рентгеновского диапазона. М.: Физматлит, 2018. 136 с.
9. Weitkamp T., Zanette I., Schulz G., Bech M., Rutishauser S., Lang S., Donath T., Tapfer A., Deyhle H., Bernard P., Valade J.-P., Reznikova E., Kennntner J., Mohr J., Müller B., Pfeiffer F., David C., Baruchel J. // *AIP Conf. Proc.* 2011. V. 1365. P. 28. <https://www.doi.org/10.1063/1.3625297>
10. El-Kholi A., Mohr J., Nazmov V. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* V. 448. Iss. 1–2. P. 497. [https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002\(00\)00239-4](https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002(00)00239-4)
11. Wallrabe U., Saile V. LIGA technology for R&D and industrial applications. // *MEMS: A practical guide to design, analysis and applications* / Ed. Korvink J.G., Paul O. Berlin, Heidelberg: Springer, 2006. P. 853. https://www.doi.org/10.1007/978-3-540-33655-6_16
12. Nazmov V., Reznikova E., Mohr J., Schulz J., Voigt A. // *J. Mater. Process. Technol.* 2015. V. 225. № 11. P. 170. <https://www.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.05.030>
13. Nazmov V.P., Mezentseva L.A., Pindyurin V.F., Petrov V.V., Yakovleva E.N. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2000. V. 448. № 1–2. P. 493. [https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002\(00\)00238-2](https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002(00)00238-2)
14. Goldenberg B.G., Nazmov V.P., Lemzyakov A.G. // *Bull. RAS: Phys.* 2019. V. 83. № 2. P. 124. <https://www.doi.org/10.3103/S106287381902014X>
15. Goldenberg B.G., Lemzyakov A.G., Nazmov V.P., Pindyurin V.F. // *Phys. Procedia.* 2016. V. 84. P. 205. <https://www.doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.036>
16. Reznikova E., Mohr J., Boerner M., Nazmov V., Jakobs P.-J. // *Microsyst. Technol.* 2008. V. 14. № 9. P. 1683. <https://www.doi.org/10.1007/s00542-007-0507-x>
17. Nazmov V., Goldenberg B., Vasiliev A., Asadchikov V. // *J. Micromech. Microeng.* 2021. V. 31. № 5. P. 055011. <https://www.doi.org/10.1088/1361-6439/abf331>
18. Nazmov V., Reznikova E., Last A., Mohr J., Saile V., Simon R., DiMichiel M. // *AIP Conf. Proc.* 2007. V. 879. P. 770. <https://doi.org/10.1063/1.2436174>
19. Simon M., Reznikova E., Nazmov V., Last A., Jark W. // *Proc. of SPIE.* 2008. V. 7077. P. 70771Q. <https://www.doi.org/10.1117/12.795423>
20. Nazmov V., Reznikova E., Last A., Mohr J., Saile V., DiMichiel M., Gottert J. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2007. V. 582. № 1. P. 120. <https://www.doi.org/10.1016/j.nima.2007.08.076>

The SKIF X-Techno Beamline Project

V. P. Nazmov^{1, 2, *} and B. G. Goldenberg^{1, 3}

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

²*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

³*Shared-Use Center "SKIF" at the Boreskov Institute of Catalysis of SB RAS, Koltsovo, 630559 Russia*

**e-mail: V.P.Nazmov@inp.nsk.su*

Beamlines nowadays installed at synchrotron radiation centers typically pose different and sometimes even incompatible requirements to X-ray beams being utilized. Some techniques require minimum attainable beam cross-sections in order to enable microbeam techniques with the sample mapping. To the contrary, relatively broad X-ray beams with the uniform intensity distribution are needed to address problems related to X-ray irradiation-based processing of materials or fabrication of components and devices with X-ray lithography approaches. The present paper describes the concept of a novel beamline named X-Techno proposed for the synchrotron radiation facility SKIF. It would use synchrotron beams as wide as 100 mm in the horizontal plane in different spectral ranges with either out of three experimental chambers to study materials and manufacture micro and nanostructures. The beamline will be specifically suitable for studies of physico-chemical properties of materials under intense X-ray irradiation within the spectral range from 2 to 70 keV.

Keywords: synchrotron radiation, experimental beamline, X-ray beam, spectral measurements, X-ray lithography, grazing incidence mirror, monochromator, materials science, absorption filter, detector.