

ISSN 1028-0960

Номер 12

Декабрь 2023



# ПОВЕРХНОСТЬ

*Рентгеновские, синхротронные  
и нейтронные исследования*

[www.sciencejournals.ru](http://www.sciencejournals.ru)



# СОДЕРЖАНИЕ

Номер 12, 2023

|                                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Исследование отражательной способности и микроструктуры многослойных зеркал Mo/Be<br><i>Г. Д. Антышева, Н. Кумар, Р. С. Плешков, П. А. Юнин, В. Н. Полковников, Н. И. Чхало</i>                                                                                         | 3   |
| Измерение теплофизических характеристик тонкопленочных металлических фильтров<br>экстремального ультрафиолетового излучения<br><i>А. Я. Лопатин, В. И. Лучин, Н. Н. Салащенко, Н. Н. Цыбин, Н. И. Чхало</i>                                                             | 7   |
| Перспективы применения жидкого стекла для сглаживания поверхности оптических элементов<br><i>М. С. Михайленко, М. В. Зорина, Д. В. Петрова, А. Е. Пестов, И. Л. Струля, Н. И. Чхало</i>                                                                                 | 18  |
| Исследование влияния травления ионными пучками на шероховатость поверхности<br>монокристаллического сапфира<br><i>М. С. Михайленко, А. Е. Пестов, М. В. Зорина, А. К. Чернышев, Н. И. Чхало, И. Э. Шевчук</i>                                                           | 25  |
| Особенности разработки и использования аппаратуры для проведения космических<br>экспериментов в ВУФ-диапазоне спектра<br><i>С. В. Кузин, С. А. Богачев, А. С. Кириченко, А. А. Перцов</i>                                                                               | 31  |
| Исследование рентгенооптических и механических характеристик многослойных<br>зеркал C/Si и B <sub>4</sub> C/Si<br><i>Р. М. Смертин, М. М. Барышева, С. А. Гарахин, М. В. Зорина, С. Ю. Зуев,<br/>В. Н. Полковников, Н. И. Чхало, Д. Б. Радищев</i>                      | 39  |
| Микрополосковый кремниевый детектор для изучения быстропротекающих процессов на пучке<br>синхротронного излучения<br><i>В. М. Аульченко, А. А. Глушак, В. В. Жуланов, А. Н. Журавлев, В. А. Киселев,<br/>В. Н. Кудрявцев, П. А. Пиминов, В. М. Титов, Л. И. Шехтман</i> | 46  |
| Синергетический эффект в многослойных покрытиях систем Ni–P–W и W–C, получаемых<br>методом химико-каталитической металлизации и химического осаждения из газовой фазы<br><i>В. В. Душик, Е. А. Рубан, А. Б. Дровосеков, А. А. Шапоренков, Н. В. Рожанский</i>           | 54  |
| Образование радиационных дефектов в широкозонных полупроводниках на основе<br>галлия (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , GaN) при торможении протонов<br><i>В. В. Козловский, А. Э. Васильев, А. А. Лебедев, Е. Е. Журкин, М. Е. Левинштейн, А. М. Стрельчук</i>          | 63  |
| Модель структурного упорядочения вакансий и образования семейства тройных соединений<br>в системах A <sup>I</sup> –B <sup>III</sup> –C <sup>VI</sup><br><i>Д. С. Мазинг, О. А. Александрова, В. А. Мошников</i>                                                         | 70  |
| Структурные особенности и фазовые переходы в процессе дегидрирования композита<br>на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок<br><i>В. Н. Кудияров, Р. Р. Эльман, Н. Е. Курдюмов, Н. С. Пушилина</i>                                                               | 76  |
| Особенности формирования поверхностных слоев титанового сплава ВТ6 в условиях<br>имплантации ионов N <sup>+</sup><br><i>В. Л. Воробьев, П. В. Быков, Ф. З. Гильмутдинов, А. Л. Ульянов, В. Я. Баянкин</i>                                                               | 82  |
| О характеристиках и роли коттрелловских косегрегаций углерода и водорода в деформационном<br>старении и охрупчивании ряда сталей<br><i>Ю. С. Нечаев, Е. А. Денисов, Н. А. Шурыгина, А. О. Черетаева, Н. С. Морозов,<br/>В. П. Филиппова, Н. М. Александрова</i>         | 90  |
| Измерение характеристик мелкозернистого графита – материала первой стенки Токамака Т-15МД<br><i>Л. Б. Беграмбеков, Н. А. Пунтаков, А. А. Айрапетов, А. В. Грунин, С. С. Довганюк,<br/>А. М. Захаров, Н. О. Саввин, С. А. Грашин, И. И. Архипов</i>                      | 101 |
| Влияние топологии молекулярной щетки на стабилизацию наночастиц серебра и селена в водных<br>нанодисперсиях: спектральные и структурно-морфологические характеристики<br><i>С. В. Валуева, М. Э. Вылегжанина, Л. Н. Боровикова, И. В. Иванов, А. В. Якиманский</i>      | 113 |
| Модификация поверхности частиц меламина-формальдегида в плазме Ne и Kr<br><i>В. А. Полищук, М. В. Балабас, Е. С. Дзиева, А. П. Горбенко, М. А. Ермоленко, В. Ю. Карасев</i>                                                                                             | 123 |
| Современная растровая электронная микроскопия. 2. Тест-объекты для растровой электронной<br>микроскопии<br><i>Ю. А. Новиков</i>                                                                                                                                         | 129 |
| Получение наночастиц магния методом индукционной потоковой левитации<br><i>А. Н. Марков, А. А. Капинос, С. С. Суворов, А. В. Барышева, Г. М. Клейман, В. М. Воротынцева,<br/>А. А. Атласкин, П. П. Грачев, И. В. Воротынцева, А. В. Воротынцева</i>                     | 147 |

# Contents

No. 12, 2023

|                                                                                                                                                                                                                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Study of Reflectivity and Microstructure of Mo/Be Multilayer Mirrors<br><i>G. D. Antysheva, N. Kumar, R. S. Pleshkov, P. A. Yunin, V. N. Polkovnikov, N. I. Chkhalo</i>                                                                                                          | 3   |
| Measurements of Thermophysical Characteristics of Thin Film Metal Filters for Extreme Ultraviolet Radiation<br><i>A. Ya. Lopatin, V. I. Luchin, N. N. Salashchenko, N. N. Tsybin, N. I. Chkhalo</i>                                                                              | 7   |
| The Potential of Liquid Glass Using for Smoothing the Surface of Optical Elements<br><i>M. S. Mikhaylenko, M. V. Zorina, D. V. Petrova, A. E. Pestov, I. L. Strulya, N. I. Chkhalo</i>                                                                                           | 18  |
| Study of the Influence of Ion-Beam Etching on the Surface Roughness of Single-Crystal Sapphire<br><i>M. S. Mikhailenko, A. E. Pestov, M. V. Zorina, A. K. Chernyshev, N. I. Chkhalo, I. E. Shevchuk</i>                                                                          | 25  |
| Specific Aspects of Design and Use of Instruments for Space EUV Experiments<br><i>S. V. Kuzin, S. A. Bogachev, A. S. Kirichenko, A. A. Pertsov</i>                                                                                                                               | 31  |
| Study of the X-Ray Optical and Mechanical Characteristics of C/Si and B <sub>4</sub> C/Si Multilayer Mirrors<br><i>R. M. Smertin, M. M. Barysheva, S. A. Garakhin, M. V. Zorina, S. Yu. Zuev, V. N. Polkovnikov, N. I. Chkhalo, D. B. Radishchev</i>                             | 39  |
| Microstrip Silicon Detector for Study of Ultra-Fast Processes at the Synchrotron Radiation Beam<br><i>V. M. Aulchenko, A. A. Glushak, V. V. Zhulanov, A. N. Zhuravlev, V. A. Kiselev, V. N. Kudryavtsev, P. A. Piminov, V. M. Titov, L. I. Shekhtman</i>                         | 46  |
| Synergetic Effect in Multilayer Coating Systems Ni–P–W and W–C Obtained by Chemical-Catalytic Metallization and Chemical Vapor Deposition<br><i>V. V. Dushik, E. A. Ruban, A. B. Drovosekov, A. A. Shaporenkov, N. V. Rozhanskiy</i>                                             | 54  |
| Formation of Radiation Defects in Wide-Band Semiconductors Based on Gallium (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , GaN) under Proton Irradiation<br><i>V. V. Kozlovski, A. E. Vasil'ev, A. A. Lebedev, E. E. Zhurkin, M. E. Levinshtein, A. M. Strelchuk</i>                          | 63  |
| Model of Structural Ordering of Vacancies and Formation of a Family of Ternary Compounds in I–III–VI Systems<br><i>D. S. Mazing, O. A. Aleksandrova, V. A. Moshnikov</i>                                                                                                         | 70  |
| Structural Features and Phase Transitions in the Process of Dehydrogenation of Composite Based on Magnesium Hydride and Carbon Nanotubes<br><i>V. N. Kudiyarov, R. R. Elman, N. E. Kurdyumov, N. S. Pushilina</i>                                                                | 76  |
| Features of Formation of Surface Layers of Titanium Alloy VT6 under Conditions of N <sup>+</sup> Ions Implantation<br><i>V. L. Vorobyov, P. V. Bykov, F. Z. Gilmudinov, A. L. Ulyanov, V. Ya. Bayankin</i>                                                                       | 82  |
| On the Characteristics and Role of Cottrell Co-Segregations of Carbon and Hydrogen in Strain Aging and Embrittlement of a Number of Steels<br><i>Yu. S. Nechaev, E. A. Denisov, N. A. Shurygina, A. O. Cheretaeva, N. S. Morozov, V. P. Filippova, N. M. Alexandrova</i>         | 90  |
| Measurements of the Characteristics of Fine Grain Graphite Used as a First Wall Material for the T-15MD TOKAMAK<br><i>L. B. Begrambekov, N. A. Puntakov, A. A. Ayrapetov, A. V. Grunin, S. S. Dovganyuk, A. M. Zakharov, N. O. Savvin, S. A. Grashin, I. I. Arkhipov</i>         | 101 |
| Effect of the Molecular Brush Topology on the Stabilization of Silver and Selenium Nanoparticles in Aqueous Nanodispersions: Spectral and Structural-Morphological Characteristics<br><i>S. V. Valueva, M. E. Vylegzhanina, L. N. Borovikova, I. V. Ivanov, A. V. Yakimansky</i> | 113 |
| Surface Modification of Melamine-Formaldehyde Particles in Ne and Kr Plasma<br><i>V. A. Polischuk, M. V. Balabas, E. S. Dzlieva, A. P. Gorbenko, M. A. Ermolenko, V. Yu. Karasev</i>                                                                                             | 123 |
| Modern Scanning Electron Microscopy. 2. Test objects for Scanning Electron Microscopy<br><i>Yu. A. Novikov</i>                                                                                                                                                                   | 129 |
| Obtaining Magnesium Nanoparticles by Receiving Flow Levitation<br><i>A. N. Markov, A. A. Kapinos, S. S. Suvorov, A. V. Barysheva, G. M. Kleiman, V. M. Vorotyntsev, A. A. Atlaskin, P. P. Grachev, I. V. Vorotyntsev, A. V. Vorotyntsev</i>                                      | 147 |

УДК 538.975

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ И МИКРОСТРУКТУРЫ МНОГОСЛОЙНЫХ ЗЕРКАЛ Mo/Be

© 2023 г. Г. Д. Антышева<sup>a, b, \*</sup>, Н. Кумар<sup>a, \*\*</sup>, Р. С. Плешков<sup>a</sup>,  
П. А. Юнин<sup>a, b</sup>, В. Н. Полковников<sup>a</sup>, Н. И. Чхало<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт физики микроструктур РАН,  
Афонино, Нижний Новгород, 603087 Россия

<sup>b</sup>Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, 603950 Россия

\*e-mail: sikretnoo@mail.ru

\*\*e-mail: kumar@ipmras.ru

Поступила в редакцию 20.01.2023 г.

После доработки 27.03.2023 г.

Принята к публикации 27.03.2023 г.

Коэффициент отражения и микроструктура многослойных зеркал Mo/Be были исследованы в зависимости от величины  $\Gamma$  — отношения толщины слоя Mo к периоду  $d_p$ . Толщина и период слоев были изучены с помощью рентгеновской дифракции (длина волны 0.154 нм). Четко выраженные пики брэгговского отражения высокой интенсивности указывают на хорошую воспроизводимость толщин слоев по глубине многослойной структуры и высокое качество границ раздела. Отражательная способность зеркала на длине волны 11.4 нм составляла максимум 62% при  $\Gamma = 0.42$ . Она резко снижалась при более высоком и более низком значении  $\Gamma$ . Оба слоя Mo и Be при  $\Gamma = 0.42$  представляли собой поликристаллы, которые были исследованы с помощью рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света соответственно. Также было установлено, что размеры кристаллитов почти совпадают с толщинами слоев Be и Mo в периоде.

**Ключевые слова:** микроструктура, многослойная пленка Mo/Be, коэффициент отражения, граница раздела.

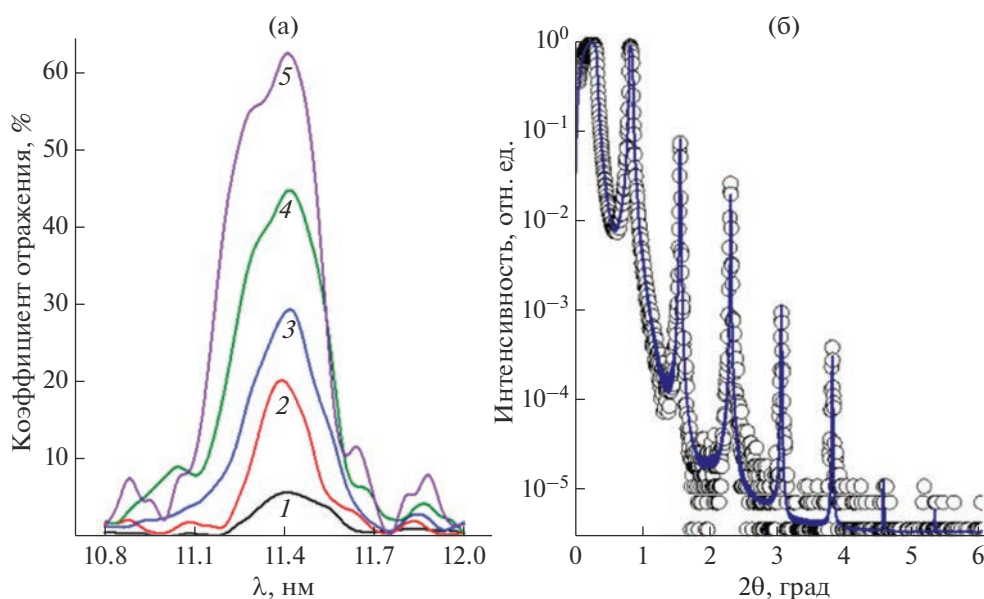
DOI: 10.31857/S1028096023120026, EDN: AXEXNB

### ВВЕДЕНИЕ

Периодические многослойные структуры, состоящие из слоев тяжелых и легких материалов, широко используются в качестве зеркал для спектроскопии, микроскопии и литографии, работающих в областях экстремального ультрафиолета и мягкого рентгена [1–5]. Многослойные зеркала Mo/Be представляют значительный интерес для литографии следующего поколения на длине волны короче 13.5 нм, исследованиям их отражательных характеристик в области длин волн 11.1–12.4 нм посвящено значительное число работ [6–9].

Коэффициент отражения можно повысить за счет изучения микроструктуры многослойного материала и оптимизации толщины слоев, т.е. отношения  $\Gamma$  толщины слоя тяжелого материала к периоду  $d_p$  [9–11]. В работе исследовано влияние доли Mo в периоде Mo/Be многослойного зеркала (параметра  $\Gamma$ ) на коэффициент отражения на длине волны 11.4 нм и микроструктуру пленок Mo и Be.

Для изучения микроструктуры многослойного материала важно выбрать актуальную методику. Сочетание методов дифракции и комбинационного рассеяния света позволяют получить информацию о микроструктуре Mo и Be. Комбинационное рассеяние света является перспективным методом для изучения микроструктуры слоев Be, поскольку этот материал прозрачен для рентгеновских лучей, в то время как традиционная рентгеновская дифракция для изучения микроструктуры слоев Be неэффективна. Гексагональная решетка Be имеет шесть колебательных мод  $A_{2u} + B_{1g} + E_{1u} + E_{2g}$  с волновым вектором  $k = 0$ . Активной по отношению к комбинационному рассеянию является одна двойная вырожденная поперечная оптическая мода  $E_{2g}$ , которая возбуждается около 457 см<sup>-1</sup> [12–14]. В аморфной структуре Be периодичность кристаллической решетки нарушается, поэтому возбуждение может происходить также при волновом векторе  $k \neq 0$ . Исследование слоя Mo с помощью спектроскопии ком-



**Рис. 1.** Зависимость коэффициента отражения периодических многослойных зеркал от длины волны при различных  $\Gamma = d_{\text{Mo}}/d_{\text{Be}}$  (а): 1 – 0.91; 2 – 0.83; 3 – 0.58; 4 – 0.74; 5 – 0.42. Отражательная способность периодического многослойного материала Mo/Be ( $\text{Be}_{3.39}/\text{Mo}_{2.48}$ ) (б).

бинационного рассеяния света невозможно из-за отсутствия оптических фононов.

Для исследования микроструктуры слоев Mo применяли метод рентгеновской дифракции, который показал существование Mo в поликристаллической фазе [15] с главной ориентацией кристаллитов [110]. Интенсивность пиков дифракции увеличивается с увеличением толщины слоев Mo в многослойных структурах, также размер кристаллитов с ориентацией [110] растет с увеличением толщины слоев Mo [11].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

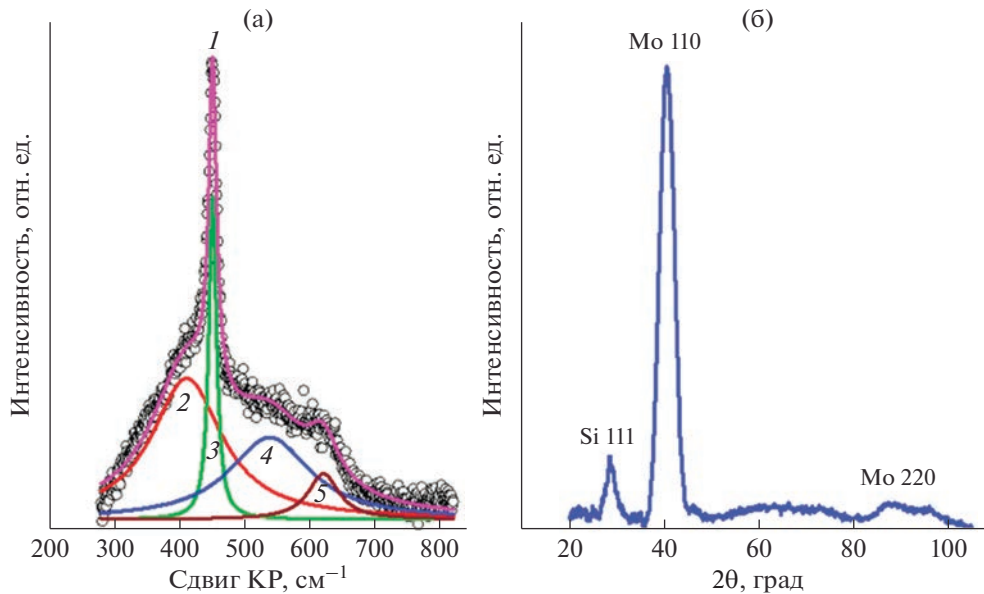
Периодические многослойные зеркала Mo/Be с общим числом периодов 50 были нанесены методом магнетронного напыления при постоянном токе на подложки из монокристаллического кремния Si(100) толщиной 0.5 мм. После напыления толщину многослойных зеркал измеряли на высокоразрешающем четырехкристальном дифрактометре PANalytical Expert'Pro ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.154$  нм,  $\theta$ – $2\theta$ -сканирование). Микроструктуру слоев Mo изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D8 Discover ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.154$  нм,  $\theta$ – $2\theta$ -сканирование). Для измерения коэффициента отражения многослойной пленки Mo/Be использовали лабораторный рефлектометр, который работает в диапазоне мягкого рентгеновского и экстремального ультрафиолетового диапазонов длин волн [16]. Микроструктуру Be изучали методом комбинационного рассеяния света на установке компа-

нии NT-MDT (Зеленоград, Россия), длина волны возбуждения 473 нм, спектральное разрешение  $0.8 \text{ см}^{-1}$ . Мощность несфокусированного лазерного пучка измеряли с помощью кремниевое фотоприемника 11PD100-Si (Standa Ltd.). В ходе измерений плотность мощности лазера составляла около  $5 \times 10^{-3} \text{ МВт/см}^2$ , что позволило избежать нагрева образца.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость коэффициента отражения мягкого рентгеновского излучения от длины волны при различных параметрах  $\Gamma$  приведена на рис. 1а. Как видно из рисунка, отражательная способность максимальна для  $\Gamma = 0.42$  при толщинах слоев Be и Mo, соответственно, 3.39 и 2.48 нм. Для простоты этот образец будет обозначен  $\text{Be}_{3.39}/\text{Mo}_{2.48}$ . Также видно, что отражательная способность уменьшается при увеличении или уменьшении  $\Gamma$ . Это изменение связано с рядом физических причин: зависимостью плотности, а значит и диэлектрической проницаемости материалов, от толщины пленок [17, 18]; наличием баланса между рассеянной и поглощенной мощностью рентгеновского излучения в многослойной структуре, а также с зависимостью свойств границ разделов от толщин пленок [10, 19].

Структурные особенности периодического многослойного зеркала  $\text{Be}_{3.39}/\text{Mo}_{2.48}$  были изучены на основе данных подгонки измеренной угловой зависимости коэффициента отражения на длине волны  $\lambda = 0.154$  нм (рис. 1б). Анализ экспе-



**Рис. 2.** Спектр комбинационного рассеяния света (а) с широким пиком (1), состоящим из нескольких компонентов: 2 – аморфная фаза бериллия; 3 – пик оптической фононной моды поликристаллического Ве; 4 – оксид бериллия  $\text{BeO}_2$ ; 5 – оксид бериллия ВеО. Дифрактограмма пленки Ве, интегрированного в периодические многослойные зеркала  $\text{Be}_{3.39}/\text{Mo}_{2.48}$  (б).

риментальных кривых был проведен с использованием кода Multifitting [20]. Четко выраженные брэгговские пики вплоть до шестого–седьмого порядка указывают на высокую степень совершенства полученного многослойного зеркала.

Исследования, проведенные с помощью комбинационного рассеяния света и рентгеновской дифракции, показали, что в образцах пленки Ве и Мо находятся в поликристаллической фазе. В спектре комбинационного рассеяния света наблюдался широкий пик, состоящий из нескольких компонент (рис. 2а). Пик, находящийся на частоте  $450.4 \text{ см}^{-1}$  шириной  $14.2 \text{ см}^{-1}$ , соответствует оптической фононной моде Ве, которая указывает на поликристаллическую фазу, дополнительные пики связаны с аморфными и окисленными фазами Ве [21].

Качество поликристаллической фазы Мо определяется размером кристаллитов и ориентацией. Результаты рентгенографии пленки Мо в образце  $\text{Be}_{3.39}/\text{Mo}_{2.48}$  (рис. 2б) показали пик поликристаллической фазы Мо [15] с ориентацией [110], расположенный под углом  $40.47^\circ$ . Размер кристаллитов ( $L_{\text{cr}}$ ) Мо составлял  $2.46 \text{ нм}$ , т.е. почти равен толщине слоя Мо в периодах. Он был рассчитан на основе уравнения Шеррера:

$$L_{\text{cr}} = K\lambda/(\beta \cos \theta), \quad (1)$$

где  $\lambda$ ,  $\beta$  и  $\theta$  – длина волны рентгеновского излучения, полуширина дифракционного пика и угол Брэгга соответственно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многослойные зеркала Мо/Ве были нанесены методом магнетронного напыления при постоянном токе на монокристаллические подложки Si. Оптические свойства и микроструктуру многослойных зеркал Мо/Ве исследовали с помощью рентгеновской рефлектометрии и дифрактометрии, а также спектроскопии комбинационного рассеяния света. Исследована зависимость отражательной способности многослойных зеркал от величины  $\Gamma$  (отношения толщины слоя Мо к периоду). Максимальное значение коэффициента отражения на длине волны  $11.4 \text{ нм}$   $62\%$  было получено при  $\Gamma = 0.42$ . Было обнаружено, что оба слоя Мо и Ве в периодах существуют в поликристаллических фазах.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Алексея Нежданова за помощь в измерении спектров комбинационного рассеяния света. Исследования образцов выполнены в лаборатории диагностики радиационных дефектов в твердотельных наноструктурах ИФМ РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (г/з № 0030-2021-0030). Использовано оборудование ЦКП ИФМ РАН.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Medvedev R.V., Zameshin A.A., Sturm J.M., Yakshin A.E., Bijkerk F. // *AIP Adv.* 2020. V. 10. P. 45305. <https://doi.org/10.1063/1.5143397>
2. Underwood J.H., Barbee T.W., Jr., Frieber C. // *Appl. Opt.* 1986. V. 25. P. 1730. <https://doi.org/10.1364/AO.25.001730>
3. Yu B., Jin C., Yao S., Li C., Liu Y., Zhou F., Guo B., Wang H., Xie Y., Wang L. // *Appl. Opt.* 2017. V. 56. P. 7462. <https://doi.org/10.1364/AO.56.007462>
4. Huang Q., Medvedev V., van de Kruijs R., Yakshin A., Louis E., Bijkerk F. // *Appl. Phys. Rev.* 2017. V. 4. P. 11104. <https://doi.org/10.1063/1.4978290>
5. Akhsakhalyan A.D., Klunov E.B., Lopatin A.A., Luchin V.I., Nechay A.N., Pestov A.E., Polkovnikov V.N., Salashchenko N.N., Svechnikov M.V., Toropov M.N., Tsybin N.N., Chkhalo N.I., Shcherbakov A.V. // *J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2017. V. 11. P. 1. <https://doi.org/10.7868/S0207352817010048>
6. Bajt S. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2000. V. 18. P. 557.
7. Svechnikov M.V., Chkhalo N.I., Gusev S.A., Nechay A.N., Pariev D.E., Pestov A.E., Polkovnikov V.N., Tatarskiy D.A., Salashchenko N.N., Schafers F., Sertsu M.G., Sokolov A., Vainer Y.A., Zorina M.V. // *Optics Express.* 2018. V. 26. P. 33718. <https://doi.org/10.1364/OE.26.033718>
8. Полковников В.Н., Салашченко Н.Н., Свечников М.В., Чхало Н.И. // *УФН.* 2020. Т. 190. С. 92. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.05.038623>
9. Kumar N., Pleshkov R.S., Garakhin S.A., Nezhdanov A.V., Yunin P.A., Polkovnikov V.N., Chkhalo N.I. // *Surf. Interfaces.* 2022. V. 28. P. 101656. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2021.101656>
10. Kozakov A.T., Kumar N., Garakhin S.A., Polkovnikov V.N., Chkhalo N.I., Nikolskii A.V., Serjabin A.A., Nezhdanov A.V., Yunin P.A. // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 566. P. 150616. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150616>
11. Kumar N., Pleshkov R.S., Nezhdanov A.V., Polkovnikov V.N., Yunin P.A., Chkhalo N.I., Mashin A.I. // *J. Phys. Chem.* 2021. V. 125. P. 2729. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.0C10210>
12. Pardanaud C., Rusu M.I., Giacometti G., Martin C., Addab Y., Roubin P., Lungu C.P., Porosnicu C., Jecu I., Dinca P., Lungu M., Pompilian O.G., Mateus R., Alves E., Rubel M. // *Phys. Scr.* 2016. V. 167. P. 14027. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/T167/1/014027>
13. Feldman D.W., Parker J.H., Jr., Ashkin M. // *Phys. Rev. Lett.* 1968. V. 21. P. 607. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.21.607>
14. Roy A.P., Dasannacharya B.A., Thaper C.L., Iyengar P.K. // *Phys. Rev. Lett.* 1973. V. 30. P. 906. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.30.906>
15. Nedelcu I., van de R.W.E., Yakshin A.E., Bijkerk F. // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 76. P. 245404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.245404>
16. Гарахин С.А., Забродин И.Г., Зуев С.Ю., Касков И.А., Лопатин А.Я., Нечай А.Н., Полковников В.Н., Салашченко Н.Н., Цыбин Н.Н., Чхало Н.И. // *Квантовая электроника.* 2017. Т. 47. № 4. С. 385.
17. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Electrodynamics of Continuous Media.* Oxford: Pergamon Press, 1984. 475 p.
18. Starkov I.A., Starkov A.S. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2016. V. 741. P. 12004. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/741/1/012004>
19. Chkhalo N.I., Fedorchenko M.V., Kovalenko N.V., Kruglyakov E.P., Volokhov A.I., Chernov V.A., Mytnichenko S.V. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 1995. V. 359. P. 121. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(94\)01633-X](https://doi.org/10.1016/0168-9002(94)01633-X)
20. Svechnikov M. // *J. Appl. Crystallogr.* 2020. V. 53. P. 244. <https://doi.org/10.1107/S160057671901584X>
21. Kumar N., Pleshkov R.S., Nezhdanov A.V., Polkovnikov V.N., Yunin P.A., Chkhalo N.I., Mashin A.I. // *J. Phys. Chem. C.* 2021. V. 125. P. 2729. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.0C10210>

## Study of Reflectivity and Microstructure of Mo/Be Multilayer Mirrors

G. D. Antysheva<sup>1,2,\*</sup>, N. Kumar<sup>1,\*\*</sup>, R. S. Pleshkov<sup>1</sup>, P. A. Yunin<sup>1,2</sup>, V. N. Polkovnikov<sup>1</sup>, N. I. Chkhalo<sup>1</sup><sup>1</sup>*Institute for Physics of Microstructures RAS, Afonino, Nizhny Novgorod, 603087 Russia*<sup>2</sup>*Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603950 Russia*

\*e-mail: sikretnoo@mail.ru

\*\*e-mail: kumar@ipmras.ru

The reflection coefficient and microstructure of Mo/Be multilayer mirrors were studied as functions of  $\Gamma$ , the ratio of the Mo layer thickness to the period  $d_p$ . The thickness and period of the layers were studied using X-ray diffraction (wavelength 0.154 nm). Clearly defined high-intensity Bragg reflection peaks indicate good reproducibility of layer thicknesses over the depth of the multilayer structure and high quality of interfaces. The reflectivity of the mirror at a wavelength of 11.4 nm was maximum 62% at  $\Gamma = 0.42$ . It sharply decreased at higher and lower values of  $\Gamma$ . Both Mo and Be layers at  $\Gamma = 0.42$  were polycrystals, which were studied using X-ray diffraction and Raman spectroscopy, respectively. It was also found that the sizes of crystallites almost coincided with the thicknesses of the Be and Mo layers in the period.

**Keywords:** microstructure, Mo/Be multilayer film, reflection coefficient, interface.

УДК 536.212.2

## ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФИЛЬТРОВ ЭКСТРЕМАЛЬНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. А. Я. Лопатин<sup>а</sup>, \*, В. И. Лучин<sup>а</sup>, Н. Н. Салашенко<sup>а</sup>,  
Н. Н. Цыбин<sup>а</sup>, Н. И. Чхало<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики микроструктур РАН,  
Нижний Новгород, 603087 Россия

\*e-mail: lopatin@ipm.sci-nnov.ru

Поступила в редакцию 22.12.2022 г.

После доработки 19.02.2023 г.

Принята к публикации 19.02.2023 г.

Знание излучательной способности и теплопроводности тонких металлических пленок, используемых совместно с многослойными зеркалами для спектральной селекции излучения в экстремальном ультрафиолетовом и “мягком” рентгеновском диапазонах длин волн, необходимо, чтобы правильно рассчитать нагрев пленочных элементов в условиях высоких тепловых нагрузок. Нагрев связан с поглощением в пленке значительной доли падающего излучения, а понятие высокой тепловой нагрузки в некоторой степени условно, поскольку даже при уровне поглощенной интенсивности порядка 1 Вт/см<sup>2</sup> помещенная в вакуум свободностоящая пленка может нагреваться на несколько сотен градусов. В первом приближении для оценки коэффициента теплопроводности можно было бы использовать табличные значения для массивных образцов соответствующих металлов или же воспользоваться известным соотношением Видемана—Франца, связывающим теплопроводность с удельным электросопротивлением образца: последнее проще измерить. Однако анализ литературных данных указывает на значительные погрешности, возможные при использовании любого из данных подходов. Поэтому в настоящей работе нами были выполнены непосредственные измерения теплопроводности на основе обработки полученного методом инфракрасной пирометрии распределения температур по пленочному образцу, смонтированному на подогреваемой рамке, либо же разогреваемому протекающим электрическим током. Теплофизические характеристики (теплопроводность и излучательная способность) были определены для образцов пленочных абсорбционных фильтров на основе Mo, Al и Be толщиной 0.1–0.6 мкм, а также для пленок из меди — металла, массивные образцы которого обладают высокими показателями тепло- и электропроводности. Как и следовало ожидать, обнаружены значительные отличия тепло- и электрофизических свойств материала пленок от свойств тех же металлов в монокристаллических образцах.

**Ключевые слова:** коэффициент теплопроводности, излучательная способность, магнетронное напыление, тонкопленочный металлический фильтр, экстремальное ультрафиолетовое излучение, соотношение Видемана—Франца, пирометрия, токовый нагрев, тепловые нагрузки, температурный коэффициент сопротивления.

DOI: 10.31857/S1028096023120129, EDN: AZNCKU

### ВВЕДЕНИЕ

Металлическим пленкам толщиной менее 1 мкм находят широкое применение в качестве абсорбционных фильтров, эффективно подавляющих видимое и ультрафиолетовое излучение горячей плазмы при незначительном ослаблении излучения в экстремальном ультрафиолетовом (ЭУФ) и “мягком” рентгеновском диапазонах излучения. Основные задачи, решаемые с использованием таких фильтров, — это измерение спектрально-яркостных характеристик лабораторных источников ЭУФ диапазона, формирование спектрально-

го состава экспонирующего излучения в установках проекционной рентгеновской литографии и защита элементов оптической схемы от загрязнений продуктами эрозии мишени, вещество которой создает излучающую плазму, а также от загрязнений газообразными продуктами фотодеструкции экспонируемых резистов [1, 2]. Тонкопленочные элементы, работающие в мощных литографических установках, поглощают значительные потоки излучения и разогреваются до высоких температур. Для оценки температур нагрева необходимо знать излучательную способность материала плен-

ки, поскольку в вакууме излучательный сброс тепла является единственным механизмом, ограничивающим температуру элемента (теплопроводность материала не вносит существенного вклада в охлаждение тонких пленок большой апертуры (габаритных размеров) в условиях высоких тепловых нагрузок). Существует также класс задач, требующих использования пленочных элементов, где для расчета рабочего теплового режима последних необходимо знать и теплопроводность материала. В первую очередь, это относится к задачам наблюдения и диагностики солнечной короны в ЭУФ-диапазоне. Фильтры, устанавливаемые в приборы солнечной астрономии, выполнены на обеспечивающей механическую прочность армирующей сетке, а кроме того имеют более значительную толщину и часто изготовлены из алюминия — материала с высокой теплопроводностью. В этом случае теплоперенос по пленке может вносить определяющий вклад в тепловой баланс, и знание коэффициента теплопроводности необходимо для расчета температуры фильтра. Данное утверждение также относится и к любым другим возможным применениям тонкопленочных элементов, если их апертура невелика или использована теплопроводящая поддерживающая сетка. Наиболее перспективные из таких применений будут кратко рассмотрены далее.

Использование металлических пленок толщиной менее 1 мкм открывает новые возможности создания компактных электронных пушек и рентгеновских трубок с работающим на пропускание пленочным анодом. При изучении прохождения через пленки пучков электронов было обнаружено [3], что слои металлов с малым атомным номером толщиной менее 1 мкм достаточно прозрачны даже для пучков частиц с энергией, не слишком большой по меркам вакуумной электроники. Так, бериллиевая пленка толщиной 100 нм пропускает около половины электронов с энергией 2 кэВ. Установка за ней острейшего электронного эмиттера позволяет получить источник электронов с невысокой монохроматичностью, но с такими преимуществами как мгновенный выход на рабочий режим, компактность конструкции и малый размер собственно источника, возможность наращивания интенсивности пучка в линейке последовательно размещенных пленочных электродов из материала с высокой эффективностью вторичной электронной эмиссии. Рентгеновские трубки с автоэмиссионным катодом и тонкопленочным анодом, работающим на про-свет, могут быть востребованы, например, в измерительных рентгеновских стендах с решеточными монохроматорами скользящего падения. Такие источники характеризуются малыми размерами излучающей области, сравнимыми с ме-

жэлектродным зазором, а при необходимости использовать источник еще меньших размеров ограничивающую апертуру можно сформировать литографическими методами непосредственно на пленочном аноде, т.е. отпадает потребность во входной щели в виде отдельного элемента.

Перспективы применения тонких металлических пленок в литографии в качестве масок мы связываем со следующими обстоятельствами. Высказаны небезосновательные опасения [4], что изготовление полноформатной отражательной маски для проекционной ЭУФ-литографии может оказаться весьма трудоемкой и дорогостоящей процедурой из-за неизбежно присутствующих, пусть даже и в незначительных количествах, микроскопических дефектов многослойных отражающих покрытий. Их выявление до этапа проекционного переноса изображения маски на подложку с резистом затруднительно, поскольку такие дефекты могут быть не контрастны для относительно простых методов микроскопии. Для пропускающих же масок, представляющих собой массив микроотверстий в металлической пленке, выявление дефектов должно быть более простым и в значительной мере выполнимым методами микроскопии в видимом диапазоне длин волн.

В настоящее время разработка литографических масок пропускающего типа ведется на основе технологии глубокого травления кремния. По нашему мнению, в качестве альтернативы можно рассматривать маски на основе тонких металлических пленок, поскольку изготовление отверстий размером менее 1 мкм в пленках толщиной порядка 100 нм не встречает серьезных технологических трудностей (отверстия могут быть изготовлены на значительной площади, например, методом ионного травления через резистивную маску). При таком подходе основная сложность заключается в обеспечении регулярности расположения и стабильности положения микроотверстий, но эти задачи, вероятно, могут быть решены использованием материала с регулярной поддерживающей пленку структурой.

В связи с упомянутым выше интересом к схемам проекционной ЭУФ-литографии с масками в виде массивов микроотверстий нельзя оставить без внимания еще одну сферу применения тонкопленочных элементов. Для реализации всех возможностей безмасочного подхода нужно снабдить каждое отверстие индивидуальной механической заслонкой. Однако наличие заслонок мешает создавать отверстия, близко расположенные друг к другу, и не позволяет создать матрицу отверстий с более чем двумя строками. Это резко снижает коэффициент использования падающего излучения. Например, при упаковке отверстий

размером 1 мкм в двумерный массив с шагом 100 мкм отношение мощности прошедшего излучения к мощности падающего составит  $10^{-4}$ , что пропорционально отразится на производительности процесса литографии. Давно предложенный [5], но все еще не реализованный в ЭУФ-диапазоне вариант преодоления этой проблемы состоит в фокусировке излучения на отверстия с помощью помещенного перед ними массива зонных пластинок, который, в частности, также может быть изготовлен по тонкопленочной технологии.

Наконец, маски на просвет, сформированные на тонких мембранах, традиционно широко применяют в проекционной и теневой литографии с экспонированием электронным пучком, показывая приемлемые для ряда задач уровни пространственного разрешения и производительности. Например, в [6], подложку диаметром 100 мм экспонировали в течение 15 мин в пучке электронов с энергией 5 кэВ при плотности тока, соответствующей дозе 14 мКл/см<sup>2</sup>. В результате на всей поверхности пластины был сформирован рисунок с характерным масштабом 300 нм. В проекционной схеме электронного литографа, разработанной в Институте прикладной оптики им. Фраунгофера, рисунок с характерным масштабом 100 нм на подложке диаметром 300 мм может быть сформирован за 1.5 дня, но это время в 50 раз меньше, чем необходимое для получения того же изображения в сканирующем режиме с изменяемым размером фокального пятна [7].

Отличительной особенностью тонких металлических пленок, получаемых по технологии магнетронного напыления, является малый размер кристаллических зерен, что проявляется, в частности, в малом температурном коэффициенте сопротивления (ТКС) материала по сравнению с массивными металлическими образцами. Для хорошо проводящих металлов с поликристаллической структурой рост сопротивления при нагреве на 100°C составляет около 40%. У пленок ТКС кратно ниже, в чем легко убедиться, располагая металлопленочным резистором и омметром. Причина состоит в том, что в пленке основное рассеяние электронов происходит на границах кристаллических зерен — средняя длина пробега электронов меньше, чем в массивном металле, и практически не зависит от температуры. В крупных кристаллитах длина пробега электронов определяется электрон-фононным взаимодействием. Удельное сопротивление таких образцов меньше, но сильно растет при нагреве из-за увеличения тепловых колебаний решетки.

Коэффициент теплопроводности массивных металлических образцов, напротив, слабо изме-

няется при температурах выше комнатной [8], так что достаточно хорошо выполняется известное соотношение Видемана—Франца:

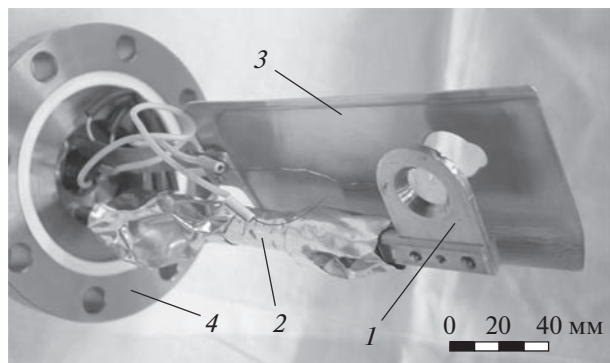
$$\kappa\rho = LT, \quad (1)$$

где  $\kappa$  — теплопроводность;  $\rho$  — удельное сопротивление;  $L$  — число Лоренца;  $T$  — температура (в Кельвинах). К мелкодисперсным металлическим пленкам, по данным работы [9], соотношение Видемана—Франца также применимо с удовлетворительной точностью. Однако этот вывод противоречит результатам ряда других работ схожей тематики. Так, при исследовании металлических нанопроволок из серебра [10] экспериментально измеренный коэффициент  $L$  из формулы (1) оказался вдвое больше ожидаемого.

Учитывая вышесказанное, мы провели измерение коэффициента теплопроводности некоторых наиболее используемых тонкопленочных систем на основе анализа пирометрических данных о распределении температуры по образцам, размещенным на подогреваемой рамке. Также была определена излучательная способность пленок.

## МЕТОДИКА

В большинстве статей в научных периодических изданиях, посвященных определению теплопроводности тонких пленок, речь идет об измерении характеристик пленок на подложке. Образцы металлических пленок, как правило, напыляют в виде узкой полоски между двумя островками значительной площади, играющими роль термостатов. В работе [9] в непосредственной близости от островков напыляли также токопроводящие дорожки, используемые в качестве электронагревателя и термодатчика; во многих других работах [11, 12] эти функции выполняет сама полоска исследуемого материала — она разогревается протекающим током, а ее электрическое сопротивление характеризует температуру. Нагревающий образец ток может быть как постоянным, так и переменным. Измерения с использованием переменного тока считаются наиболее точными и составляют основу так называемого  $3\omega$ -метода, в котором теплофизические характеристики образца извлекают из зависимости амплитуды напряжения на источнике нагрева на частоте  $3\omega$  от частоты протекающего тока  $\omega$ . Изначально разработанный для нахождения коэффициента теплопроводности не проводящей ток подложки, на которую напылен нагреватель, в дальнейшем  $3\omega$ -метод также успешно применялся для определения тепловых свойств неметаллических [13] или металлических [14] тонких пленок. Общей для упомянутых выше методик является сложность подготовки образца — требуется формировать элементы малого размера, исполь-



**Рис. 1.** Внешний вид узла подогрева с установленным пленочным образцом: 1 – медная рамка с закрепленной пленкой и с термопарным датчиком; 2 – трубчатый электронагреватель; 3 – тепловой экран; 4 – вакуумный фланец.

зуя приемы литографии. Оригинальный подход предложен в работе [15], где использован метод нагрева пленки на подложке пучком фемтосекундного лазера с последующим зондированием поверхности лазерным импульсом (“pump-and-probe” метод). Динамика релаксации температуры пленки после нагрева лазерным излучением восстанавливалась из зависимости коэффициента отражения зондирующего импульса от времени задержки. Возможность использования подобной методики определяется наличием лазера и оптических элементов для деления и задержки пучка. Наименее затратным способом исследования теплопроводности пленок является, по нашему мнению, инфракрасная (ИК) пирометрия. В [16] ее применили для нахождения коэффициентов теплопроводности ряда полимерных пленок толщиной от долей до нескольких мкм. Пирометрический контроль температуры использован ранее в работах [17–19] по изучению термостойкости тонкопленочных металлических фильтров, а в рамках настоящей работы с применением метода пирометрии были определены коэффициенты теплопроводности и излучательная способность образцов свободновисящих металлических пленок различного состава.

Методика основана на измерении распределения температуры вдоль диаметра круглого пленочного образца, подогреваемого с помощью рамки, на которой он помещен. Подогрев осуществляли нагревательным элементом электропаяльника, к жалю которого с хорошим тепловым контактом прикреплена массивная медная оправа образца. Образец размещали в вакуумной камере, чтобы исключить конвективное охлаждение воздушными потоками, а бесконтактное измерение температуры пленки осуществляли через окно ИК пирометром Metis MB35. Спектральная

полоса чувствительности пирометра – 2–5 мкм, пространственное разрешение – около 1.6 мм. Одновременно с пирометрическим определением температуры пленки проводили контроль температуры оправы с помощью установленной на ней термопары. Устройство подогрева образца было установлено на фланце вакуумной камеры (рис. 1); со стороны, обращаемой к пирометру, дополнительно установлен металлический тепловой экран, который должен минимизировать возможность случайного попадания в приемную апертуру прибора ИК-излучения от протяженных горячих деталей нагревателя. Коэффициент теплопроводности материала пленки определяли путем сопоставления экспериментального температурного распределения с расчетным, получаемым в результате численного решения стационарного уравнения теплопроводности:

$$\kappa h \left( \frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} \right) = 2\epsilon \sigma T^4 - 2\epsilon \sigma T_s^4, \quad (2)$$

где  $\kappa$  – коэффициент теплопроводности,  $h$  – толщина пленки,  $\epsilon$  – ее излучательная способность,  $T$  – температура в градусах Кельвина,  $T_s$  – равновесная температура пленки в отсутствие подогрева. Коэффициент  $\kappa$  подбирался таким образом, чтобы обеспечить наилучшее соответствие между экспериментальными и расчетными данными.

Еще один вариант развитой методики определения теплопроводности тонких пленок состоит в измерении температурного поля образца на квадратной рамке, нагреваемого за счет протекающего по пленке электрического тока. В этом случае образец изготавливался на кварцевом держателе с квадратным отверстием размером  $8 \times 8$  мм. На боковых сторонах держателя выполнены контактные площадки (напылены проводящие области значительной толщины 2–3 мкм), а по верхней и нижней сторонам пленка процарапана таким образом, чтобы исключить пути тока выше и ниже отверстия (рис. 2). Такая конструкция обеспечивает равномерность выделения мощности по поверхности свободновисящей части пленки при пропускании электрического тока. Измерения четырехконтактным методом позволяют прецизионно определять сопротивление образца и его изменение при нагреве – это использовано в настоящей работе при оценке ТКС пленок. Для определения коэффициента теплопроводности материала по данной методике проведено сравнение полученного пирометрическим методом распределения температуры вдоль образца и результата численного решения нестационарного двумерного уравнения теплопроводности с однородно распределенными источниками тепла.

Нахождение коэффициента теплопроводности пленок требует предварительного измерения их

излучательной способности. Последнюю определяли следующим образом. На полированную поверхность теплораспределительной пластины электронагревателя напыляли интересующую нас пленочную систему, а затем в процессе нагрева снимали (калибровочную) зависимость температуры поверхности, измеряемой пирометром, от температуры пластины, измеряемой встроенной термопарой. В используемой модели пирометра предусмотрена возможность пользовательского задания излучательной способности  $\epsilon$  исследуемого объекта в качестве параметра в интервале от 5 до 100%. За излучательную способность пленки принимали то значение задаваемого параметра, при котором в области достаточно высоких температур (при которых тепловой поток от нагретой пленки значительно преобладал над потоком от объектов, имеющих комнатную температуру) имело место наилучшее совпадение показаний пирометра с температурой, регистрируемой термопарным способом. Указанный подход неоднократно использован нами и ранее, однако в настоящей работе его не удалось непосредственно применить для пленок из меди, излучательная способность которых оказалась значительно меньше 5%. В этом случае калибровочную зависимость снимали при некотором произвольном, не слишком высоком, значении параметра  $\epsilon$ , после чего значение излучательной способности, которое должно обеспечить совпадение пирометрических и термопарных данных, получалось расчетом. Предполагали, что при фиксированном принимаемом пирометром тепловом потоке  $F$ , определяемом выражением

$$F = \epsilon \int S(\lambda) \rho(\lambda, T) d\lambda, \quad (3)$$

где  $S(\lambda)$  — спектральная чувствительность прибора,  $\rho(\lambda, T)$  — планковское распределение спектральной плотности излучения абсолютно черного тела, любому задаваемому параметру  $\epsilon$  отвечает такое значение выдаваемой пирометром температуры  $T$ , которое сохраняет величину  $F$  неизменной. Справедливость данного предположения была проверена опытным путем: по парам значений  $\epsilon$  и  $T$ , полученным при измерении характеристик одного и того же нагретого объекта, рассчитывали величину  $F$ , и расчет с хорошей точностью давал совпадающие значения (табл. 1); спектральную чувствительность  $S(\lambda)$  считали постоянной в рабочей полосе пирометра.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первые эксперименты были выполнены по упрощенной методике — без использования теплового экрана. В качестве держателя пленок использовали медную рамку толщиной 3 мм с диа-

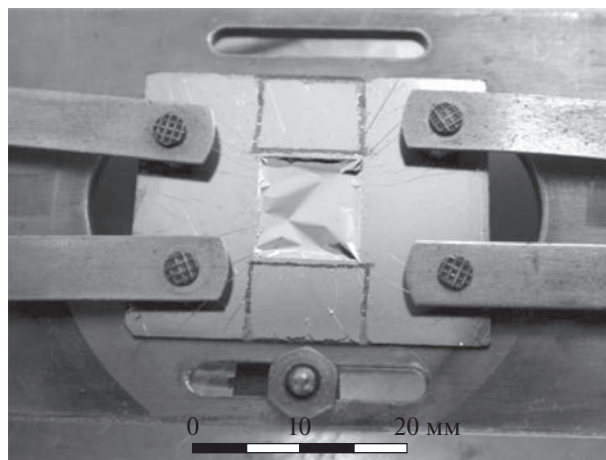


Рис. 2. Тонкая пленка на кварцевом держателе, подготовленная для эксперимента по токовому нагреву.

метром отверстия 9 мм. Использование рамки со значительным отношением толщины к диаметру должно систематически завышать результаты измерения коэффициентов теплопроводности, поскольку возникает дополнительный, не учитываемый в модели, источник нагрева центра пленки — нагрев тепловым излучением рамки. Эта поправка тем больше, чем больше телесный угол, перекрываемый рамкой при обзоре из центра пленочного образца. Отсутствие же экрана на практике приводит к невозможности построить гладкое распределение температуры по образцу из-за случайного попадания в апертуру пирометра тепловых потоков, связанных не с самим образцом, а с незранированными поверхностями более горячего, чем образец, нагревателя. Поэтому в первых экспериментах температурное распределение как таковое не было получено, а снимали и сравнивали с расчетной разность температур между центром пленки и рамкой (табл. 2). Измерения проводили, в частности, для многослойных тонких пленок  $\text{Mo/ZrSi}_2$  и  $\text{Al/Si}$ . Выбор исследуемых систем был обусловлен тем, что они

Таблица 1. Зависимость пирометрической температуры  $T$  от задаваемого пользователем значения параметра  $\epsilon$  при измерениях одного и того же нагретого объекта; соответствующее расчетное значение  $F$  принимаемого потока

| $\epsilon$ , % | $T$ , °C | $F$ , отн. ед. |
|----------------|----------|----------------|
| 10             | 222      | 2.85           |
| 20             | 181      | 2.89           |
| 30             | 161      | 2.95           |
| 40             | 136      | 3.00           |
| 50             | 121      | 3.05           |

**Таблица 2.** Данные пирометрических измерений перепада температур между центром и краем пленочных образцов  $\Delta T$ ; величины коэффициентов излучательной способности  $\epsilon$  и теплопроводности  $\kappa$  некоторых пленочных систем

| Система              | Толщина, нм | $T_{\text{края}}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta T, ^\circ\text{C}$ | $\epsilon, \%$ | $\kappa, \text{Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ |
|----------------------|-------------|-----------------------------------|----------------------------|----------------|--------------------------------------------------------------|
| Mo/ZrSi <sub>2</sub> | 150         | 270                               | 140                        | 20             | 1.5                                                          |
| Al/Si                | 270         | 150                               | 47                         | 19             | 1.2                                                          |
| Al                   | 150         | 250                               | 27                         | 5              | 3.9                                                          |
| Al                   | 60          | 250                               | 55                         | 5              | 3.9                                                          |

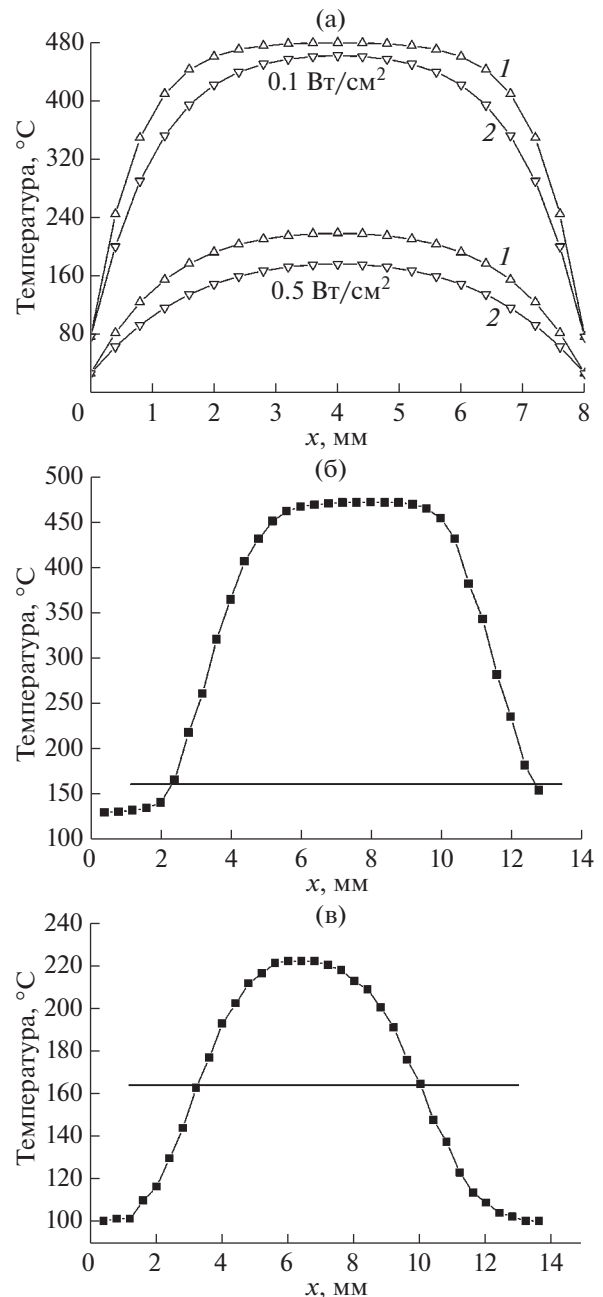
показали себя как наиболее перспективные спектральные фильтры для, соответственно, литографических установок диапазона 13 нм [17] и солнечных телескопов, работающих на длине волны HeI ( $\lambda = 30.4$  нм) [20]. Также были изучены пленки различной толщины из чистого алюминия, применимые в тех же задачах солнечной астрономии, что и многослойные Al/Si пленки, но способные работать при более высоких падающих потоках солнечного излучения и имеющие более высокие коэффициенты пропускания в полосе прозрачности. Основной вывод из результатов, приведенных в табл. 2, состоит в том, что коэффициенты теплопроводности свободновисящих металлических пленок, изготавливаемых по технологии магнетронного напыления, достаточно высоки (по сравнению с массивными поликристаллическими материалами). Так, для многослойной пленки Mo/ZrSi<sub>2</sub>, около 63% общей толщины которой составляет Mo, коэффициент  $\kappa$  оказывается даже несколько больше, чем у чистого массивного молибдена. У алюминиевых же пленок ситуация еще более удивительная: их теплопроводность оказывается более чем в 1.5 раза выше, чем у массивных образцов алюминия. Отчасти это может быть связано с упомянутыми выше ошибками, присущими упрощенной методике, поэтому измерения тепловых характеристик пленок из Al в дальнейшем были выполнены более тщательно. Логичным представляется существенное уменьшение коэффициента теплопроводности многослойных пленок Al/Si по сравнению с монопленками из Al: в многослойных структурах, период которых составлял около 5 нм, должны быть заметны как вклад рассеяния на границах раздела слоев, так и последствия возможного достаточно глубокого перемешивания слоев с образованием материала с более низкой теплопроводностью.

Следующим объектом для изучения теплофизических характеристик стали тонкие пленки из бериллия, имеющие, по нашему мнению, обширные перспективы использования в новых конструкциях электронных пушек и источников ЭУФ-излучения [3], а также в установках ЭУФ-лито-

графии с рабочей длиной волны 11 нм [19]. Первые данные о коэффициенте теплопроводности пленок из Be были получены ранее [3]. Коэффициент  $\kappa = 1.0 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  был найден из температурного распределения, полученного для пленки Be толщиной 400 нм и диаметром 12 мм, при температуре рамки  $190^\circ\text{C}$ . Это значение коэффициента теплопроводности в 1.5–2 раза меньше справочных значений для массивных образцов этого металла. Излучательная способность пленок составила 13%. В настоящей работе представлены некоторые дополнительные сведения, полученные в экспериментах со свободновисящими бериллиевыми пленками толщиной 100 нм, нагреваемыми протекающим электрическим током. ТКС таких образцов на основании экспериментальных данных можно оценить значением  $5 \times 10^{-4}$ , что почти на порядок меньше характерного значения для массивных металлических образцов. Удельное сопротивление при комнатной температуре оказалось равным  $4 \times 10^{-7} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ , превосходя табличные значения для бериллия также примерно на порядок. Расчетные распределения температуры по пленке при токовом нагреве с плотностями выделяемой мощности 0.5 и 0.1 Вт/см<sup>2</sup> приведены на рис. 3а для значений параметра  $\kappa = 1.0$  и  $2.0 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ . На рис. 3б и 3в приведены соответствующие распределения, снятые с помощью пирометра. Горизонтальными линиями на рис. 3б, 3в отделены зоны температур ниже  $160^\circ\text{C}$ , в которых не уточненные по калибровочным зависимостям пирометрические данные уже не отражают реальную температуру бериллиевой пленки. Из сравнения экспериментальных и расчетных графиков можно заключить, что коэффициент теплопроводности для пленок толщиной 100 нм также близок к значению  $1.0 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , найденному ранее для пленок большей толщины.

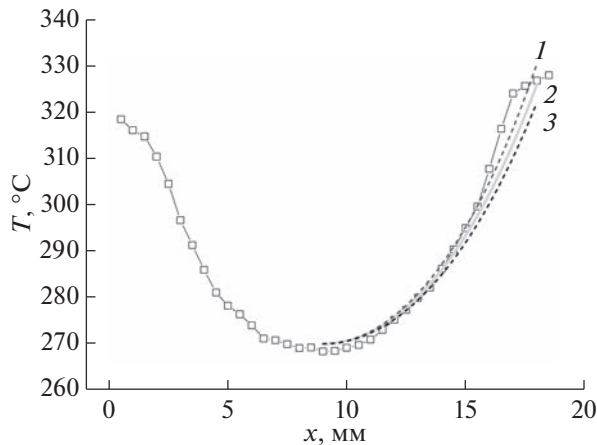
Наибольшие сложности возникают с определением теплофизических характеристик металлических пленок, обладающих малой излучательной способностью, — алюминиевых и медных. Уверенная пирометрическая регистрация ИК-излучения от таких пленок возможна только при достаточно сильном их нагреве, в противном слу-

чае проблематично разделить их тепловое излучение с отраженным от образцов излучением окружающих предметов, имеющих комнатную температуру, но существенно более высокую излучательную способность. Эксперименты по исследованию теплофизических характеристик пленок из этих двух металлов выполняли на рамках диаметром 18 мм с использованием теплового экрана (компоновка узла подогрева образца полностью соответствовала приведенной на рис. 1). На рис. 4 представлено экспериментальное распределение температуры алюминиевой пленки толщиной 600 нм вдоль ее диаметра, а также несколько аппроксимирующих расчетных кривых, соответствующих различным значениям коэффициента теплопроводности в диапазоне от 2.8 до 3.2 Вт · см<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>. Наилучшее соответствие опытных и расчетных данных достигается при коэффициенте  $\kappa = 3.0$  Вт · см<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>, что хотя и существенно меньше значения, полученного нами из менее надежных данных предварительных экспериментов, тем не менее, все еще больше табличного значения равного 2.4 Вт · см<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>, обычно приводимого для монокристаллических образцов алюминия. В литературных источниках типичной является ситуация, когда напыленный металл уступает по теплопроводности массивным образцам, приближаясь к ним по мере увеличения толщины пленки. Так, в достаточно ранних работах [21, 22] теплопроводность свободновисящих алюминиевых пленок соответствовала значениям для монокристаллических образцов при толщине 110 нм, а при уменьшении толщины до 50 нм уменьшалась примерно в 1.5 раза. Кроме того, определенные в этих работах значения излучательной способности Al находились в диапазоне 2–3%, т.е. были существенно ниже полученного в настоящей работе значения равного 5%. В работе [23] приведены данные болометрических измерений, позволившие определить излучательную способность алюминиевых образцов в диапазоне от 20 до 325 К, а также сделан вывод, что излучательная способность алюминия при комнатной температуре близка к 2% и имеет тенденцию к росту с увеличением температуры приблизительно на 0.5% на каждые 100 К. Поэтому представляет интерес также выяснение, в какой мере уменьшение параметра  $\epsilon$  может повлиять на значение параметра  $\kappa$ , обеспечивающего наилучшее совпадение расчетной и экспериментальной зависимостей. Результат расчета приведен в табл. 3. Какое именно значение  $\kappa$  принимать для тех или иных тепловых расчетов зависит от характерных температур пленки. С ростом температуры максимум ИК-излучения пленки смещается в область с меньшей длиной волны, и тогда необходимо брать более высокие значения  $\epsilon$  и  $\kappa$  из табл. 3. При температурах,



**Рис. 3.** Расчетные распределения температуры вдоль пленки толщиной 100 нм при токовом нагреве с интенсивностями 0.5 (снизу) и 0.1 Вт/см<sup>2</sup> (сверху), построенные для значения  $\epsilon = 13\%$  и для двух различных значений коэффициента  $\kappa = 1.0$  (1) и 2.0 Вт · см<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup> (2) (а). Экспериментальные распределения, по данным пирометрии, температуры бериллиевой пленки толщиной 100 нм при нагреве с интенсивностью 0.5 (б) и 0.1 Вт/см<sup>2</sup> (в).

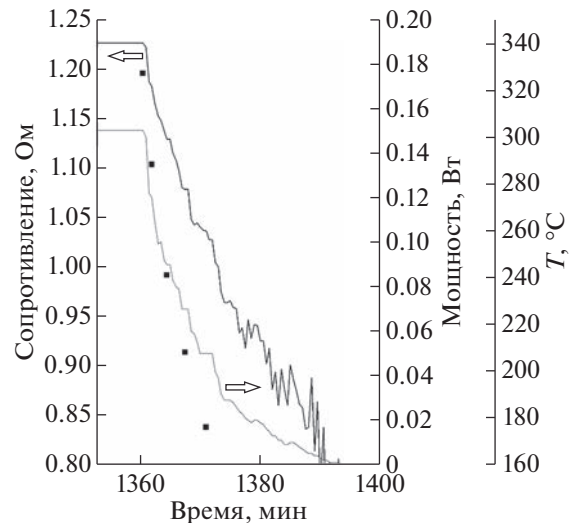
незначительно превышающих комнатную, можно принимать значение  $\epsilon$  в диапазоне 3–4%. В целом же описанная методика не может претендовать на определение и учет температурных зависимостей теплофизических параметров и должна



**Рис. 4.** Экспериментальное распределение температуры по Al пленке толщиной 600 нм и диаметром 18 мм, подогреваемой со стороны рамки (точки); серия расчетных зависимостей (сплошные линии), аппроксимирующих экспериментальные данные, при значениях коэффициента теплопроводности 2.8 (1), 3.0 (2) и 3.2 Вт · см<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup> (3),  $\epsilon = 5\%$ .

быть рассмотрена как источник некоторых средних значений для не слишком широких температурных интервалов. Также на основании полученных данных мы не можем дать четкого объяснения того факта, что коэффициент теплопроводности получаемых магнетронным напылением алюминиевых пленок в любом случае довольно высок и сравним с таковым для массивных образцов. В научной литературе при регистрации аномально высокой, против ожидаемой, теплопроводности в качестве возможной причины указывается, в частности, “передача энергии электронов через границы кристаллических зерен посредством фононов” [10].

При изучении свойств пленок из алюминия и меди отдельно было уделено внимание их электрической проводимости. Для свободновисящей алюминиевой пленки толщиной 72 нм оценки удельного электрического сопротивления и ТКС были сделаны из зависимостей сопротивления и характерных температур пленки от выделяемой в ней мощности электрического тока (рис. 5). Удельное электрическое сопротивление оценивается величиной  $\rho = 6 \times 10^{-8}$  Ом · м, а ТКС составляет  $(0.8\text{--}1.0) \times 10^{-3}$ . Также с целью уточнения данных о сопротивлении проводили напыление пленок различной толщины (как алюминиевых, так и медных) на стеклянные полоски и затем измеряли удельное электросопротивление образцов. Данные приведены в табл. 4 и дополнены табличными значениями для массивных образцов этих металлов. Электропроводность образцов пленок из Al уступает электропроводности образ-



**Рис. 5.** Временные зависимости температуры в центре нагреваемой током пленки из Al толщиной 72 нм (точки) и сопротивления образца при уменьшении мощности нагрева (сплошные линии). Зависимости использованы для оценки удельного сопротивления и ТКС пленки.

цов монолитного металла более чем втрое, а пленок из Cu — более чем в два раза.

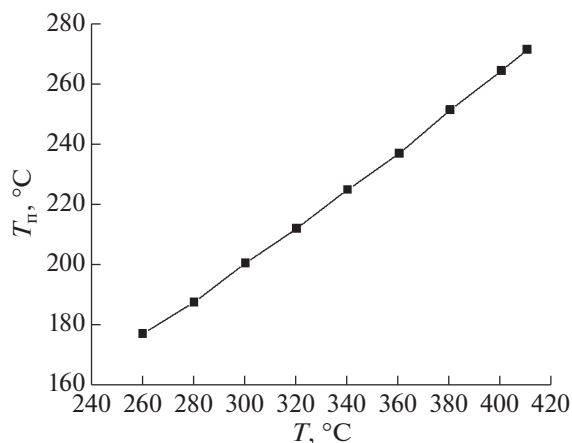
Излучательная способность меди определена из калибровочной кривой, снятой при устанавливаемом для пирометра значении параметра  $\epsilon = 10\%$  (рис. 6). Из-за малого реального значения излучательной способности в регистрируемом пирометром потоке содержится заметная добавка, не связанная с тепловым излучением медной пленки.

**Таблица 3.** Значение коэффициента теплопроводности пленок из Al к в зависимости от принимаемого для расчетов коэффициента излучательной способности  $\epsilon$

| $\epsilon$ , %                                     | 5   | 4   | 3   | 2   |
|----------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| $\kappa$ , Вт · см <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup> | 3.0 | 2.5 | 1.8 | 1.2 |

**Таблица 4.** Сводные значения удельного электрического сопротивления пленок из Al и Cu различных толщин, напыленных на подложки из стекла; дополнительно приведены справочные значения для монолитных образцов ( $\infty$ )

| Al       |                                  | Cu       |                                  |
|----------|----------------------------------|----------|----------------------------------|
| $d$ , нм | $\rho$ , $\times 10^{-8}$ Ом · м | $d$ , нм | $\rho$ , $\times 10^{-8}$ Ом · м |
| 65       | 9.4                              | 150      | 3.7                              |
| 135      | 9.3                              | 300      | 3.9                              |
| 270      | 8.8                              | 600      | 3.5                              |
| $\infty$ | 2.8                              | $\infty$ | 1.7                              |



**Рис. 6.** Калибровочная зависимость показаний пирометра  $T_p$  от измеряемой термпарой температуры  $T$  поверхности напыленной медной пленки при установке значения параметра  $\varepsilon = 10\%$ .

Относительно этой добавки сделаны два предположения: она остается постоянной при изменении температуры нагревателя; температурные зависимости коэффициента излучательной способности подобны для медной и алюминиевой пленок, т.е. наблюдается его слабый рост с нагревом. Мы приняли величину добавки равной 40% от потока, регистрируемого в точке графика (рис. 6) с наименьшей температурой. После вычитания этой добавки из регистрируемого пирометром потока можно воспользоваться выражением (3) для расчета действительного значения излучательной способности, если в подынтегральном выражении использовать действительную температуру, измеряемую термпарой. Результаты представлены в табл. 5. В дальнейшем при оценке теплопроводности свободновисящих пленок меди использовалось значение  $\varepsilon = 1.8\%$ , наиболее соответствующее температурному диапазону, в ко-

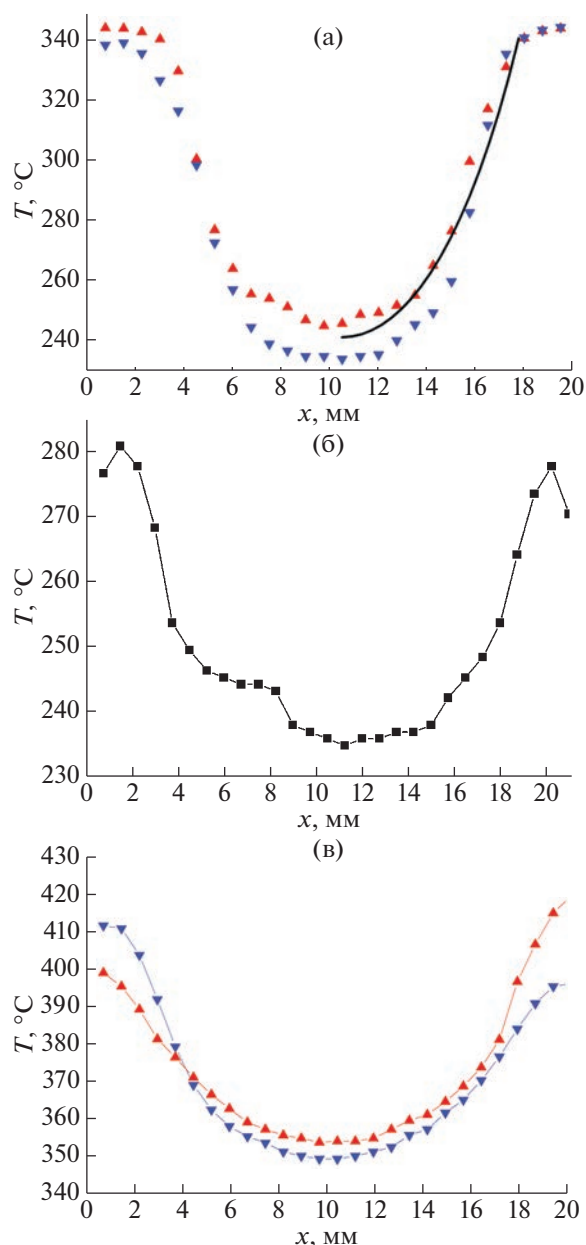
тором проводили измерения. Распределения температуры в пленках из меди толщиной 150, 300 и 600 нм, приведены на рис. 7а–7в. На рис. 7а сплошной кривой обозначена расчетная зависимость, соответствующая значению  $\kappa = 2.1 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  и оптимально аппроксимирующая экспериментальную кривую (показанную точками). Построение расчетных зависимостей для пленок двух других толщин также дают близкие значения коэффициента теплопроводности:  $\kappa = 1.9\text{--}2.0 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  для медной пленки толщиной 300 нм и  $\kappa = 2.0\text{--}2.1 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  для пленки толщиной 600 нм. Зависимости коэффициента теплопроводности от толщины образца в изученном диапазоне толщин, таким образом, не наблюдается.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определенные в работе теплофизические характеристики свободновисящих металлических пленок — коэффициент теплопроводности и излучательная способность — позволяют рассчитывать распределение температуры по апертуре абсорбционных фильтров ЭУФ-излучения и других созданных на базе тонких пленок и работающих на пропускание в условиях высоких тепловых нагрузок элементов приборов и схем. Примененная методика, основанная на пирометрической регистрации температуры в диапазоне длин волн ИК излучения 2–5 мкм, конечно, не может претендовать на высокую точность определения параметров или на получение их температурных зависимостей, особенно при измерении слабо нагретых пленок с низкой излучательной способностью. Однако она показала себя вполне пригодной для получения необходимых для расчетов ориентировочных значений, а также для понимания зависимости характеристик от толщины пленок. Установлено, что многослойные пленки  $\text{Mo/ZrSi}_2$  и

**Таблица 5.** Результат вычисления по калибровочной зависимости (рис. 6) излучательной способности напыленной медной пленки:  $T_p$  — температура; выдаваемая пирометром при излучательной способности  $\varepsilon = 10\%$ ;  $F$  — тепловой поток на пирометр в соответствии с формулой (3);  $T$  — температура пленки, определяемая из зависимости  $T_p(t)$ ;  $\varepsilon$  — рассчитанная излучательная способность образца

|                       |      |       |       |     |     |     |       |       |       |
|-----------------------|------|-------|-------|-----|-----|-----|-------|-------|-------|
| $T_p, ^\circ\text{C}$ | 177  | 187.5 | 200.5 | 212 | 225 | 237 | 251.5 | 264.5 | 271.5 |
| $F$ , отн. ед.        | 0.82 | 1.1   | 1.5   | 1.9 | 2.4 | 3.0 | 3.8   | 4.6   | 5.1   |
| $T, ^\circ\text{C}$   | 260  | 280   | 300   | 320 | 340 | 360 | 380   | 400   | 410   |
| $\varepsilon, \%$     | 1.7  | 1.7   | 1.8   | 1.9 | 1.9 | 2.0 | 2.0   | 2.1   | 2.1   |



**Рис. 7.** Пирометрическое распределение температуры по диаметру подогреваемых со стороны рамки свободно висящих медных пленок толщиной 150 (а), 300 (б) и 600 нм (в), полученные при прямых и обратных измерениях (точки) и в результате расчетов при значении коэффициента  $\kappa = 2.1 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ .

пленки из чистого Al обладают высокой теплопроводностью, практически не уступая по этому параметру образцам из монокристаллического молибдена и алюминия. Для тонких медных и бериллиевых пленок ситуация иная: коэффициент теплопроводности в 1.5–2 раза ниже, чем у массивных образцов металла. Тем не менее, для всех образцов, для которых также измеряли удельное электросопротивление (пленки из Al, Cu и Be), было отме-

чено, что отличие этого параметра от табличных значений для чистых металлов более существенно.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0030-2021-0022.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brouns D. // Adv. Opt. Technol. 2017. V. 6. Iss. 3–4. P. 221.  
<https://www.doi.org/10.1515/aot-2017-0023>
2. Van de Kerkhof M., Jasper H., Levasier L., Peeters R., van Es R., Bosker J.-W., Zdravkov A., Lenderink E., Evangelista F., Broman P., Bilski B., Last T. // Proc. SPIE. 2017. V. 10143. P. 101430D.  
<https://www.doi.org/10.1117/12.2258025>
3. Барышева М.М., Зуев С.Ю., Лопатин А.Я., Лучин В.И., Пестов А.Е., Салащенко Н.Н., Цыбин Н.Н., Чхало Н.И. // Журнал технической физики. 2020. Т. 90. Вып. 11. С. 1806.  
<https://www.doi.org/10.21883/JTF.2020.11.49966.150-20>
4. Салащенко Н.Н., Чхало Н.И. Состояние дел и перспективы развития рентгеновской литографии // Труды школы молодых ученых “Современная рентгеновская оптика – 2022”. 19–22 сентября 2022, Нижний Новгород. С. 72.  
<http://modern.xray-optics.ru>
5. Smith H.I. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1996. V. 14. № 6. P. 4318.  
<https://www.doi.org/10.1116/1.589044>
6. Okada M., Kishiro T., Yanagihara K., Ataka M., Anazawa N., Matsui S. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2010. V. 28. № 4. P. 740.  
<https://www.doi.org/10.1116/1.3449270>
7. Hädrich M., Siefke T., Banash M., Zeitner U.D. // Photonics Views. 2022. V. 19. Iss. 5. P. 28.  
<https://www.doi.org/10.1002/phvs.202200036>
8. Hust J.G., Lankford A.B. Thermal conductivity of aluminum, copper, iron, and tungsten for temperatures from 1 K to the melting point. National Bureau of Standards, Boulder, CO (USA). Chemical Engineering Science Div. 1984.
9. Avery A.D., Mason S.J., Basset D., Wesenberg D., Zink B.L. // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. Iss. 21. P. 214410.  
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.92.214410>
10. Cheng Z., Liu L., Xu S., Lu M., Wang X. // Sci. Rep. 2015. V. 5. № 1. P. 1.  
<https://www.doi.org/10.1038/srep10718>
11. Zhang X., Xie H., Fujii M., Ago H., Takahashi K., Ikuta T., Abe H., Shimizu T. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. № 17. P. 171912.  
<https://www.doi.org/10.1063/1.1921350>
12. Völklein F., Reith H., Meier A. // Physica Status Solidi A. 2013. V. 210. Iss. 1. P. 106.  
<https://www.doi.org/10.1002/pssa.201228478>

13. Kim D.J., Kim D.S., Cho S., Kim S.W., Lee S.H., Kim J.C. // *Int. J. Thermophys.* 2004. V. 25. № 1. P. 281.  
<https://www.doi.org/10.1023/b:ijot.0000022340.65615.22>
14. Bodenschatz N., Liemert A., Schnurr S., Wiedwald U., Ziemann P. // *Rev. Sci. Instr.* 2013. V. 84. № 8. P. 084904.  
<https://www.doi.org/10.1063/1.4817582>
15. Zhu L.D., Sun F.Y., Zhu J., Tang D.W., Li Y.H., Guo C.H. // *Chin. Phys. Lett.* 2012. V. 29. № 6. P. 066301.  
<https://www.doi.org/10.1088/0256-307X/29/6/066301>
16. Greppmair A., Stoib B., Saxsena N., Gerstberger C., Müller-Bushbaum P., Stutzmann M., Brandt M.S. // *Rev. Sci. Instr.* 2017. V. 88. № 4. P. 044903.  
<https://www.doi.org/10.1063/1.4979564>
17. Гусев С.А., Дроздов М.Н., Клуенков Е.Б., Лопатин А.Я., Лучин В.И., Парьев Д.Е., Пестов А.Е., Салащенко Н.Н., Цыбин Н.Н., Чхало Н.И., Шмаенок Л.А. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2012. № 6. С. 23.
18. Chkhalo N.I., Drozdov M.N., Gusev S.A., Lopatin A.Ya., Luchin V.I., Salashchenko N.N., Tatarskiy D.A., Tsybin N.N., Zuev S.Yu. // *Appl. Opt.* 2019. V. 58. № 1. P. 21.  
<https://www.doi.org/10.1364/AO.58.000021>
19. Зуев С.Ю., Лопатин А.Я., Лучин В.И., Салащенко Н.Н., Татарский Д.А., Цыбин Н.Н., Чхало Н.И. // *Журнал технической физики.* 2022. Т. 92. Вып. 1. С. 92.  
<https://www.doi.org/10.21883/JTF.2022.01.51857.197-21>
20. Chkhalo N.I., Drozdov M.N., Klunov E.B., Kuzin S.V., Lopatin A.Ya., Luchin V.I., Salashchenko N.N., Tsybin N.N., Zuev S.Yu. // *Appl. Opt.* 2016. V. 55. № 17. P. 4683.  
<https://www.doi.org/10.1364/AO.55.004683>
21. Volkov Y.A., Palatnik L.S., Pugachev A.T. // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 1976. V. 70. P. 2244.
22. Boiko B.T., Pugachev A.T., Bratsychin V.M. // *Thin Solid Films.* 1973. V. 17. Iss. 2. P. 157.  
[https://www.doi.org/10.1016/0040-6090\(73\)90124-7](https://www.doi.org/10.1016/0040-6090(73)90124-7)
23. Kralik T., Musilova V., Hanzelka P., Frolec J. // *Metrologia.* 2016. V. 53. № 2. P. 743.  
<https://www.doi.org/10.1088/0026-1394/53/2/743>

## Measurements of Thermophysical Characteristics of Thin Film Metal Filters for Extreme Ultraviolet Radiation

A. Ya. Lopatin<sup>1,\*</sup>, V. I. Luchin<sup>1</sup>, N. N. Salashchenko<sup>1</sup>, N. N. Tsybin<sup>1</sup>, N. I. Chkhalo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute for Physics of Microstructures RAS, Nizhny Novgorod, 603087 Russia*

*\*e-mail: lopatin@ipm.sci-nnov.ru*

Knowledge of the emissivity and thermal conductivity of thin metal films used in conjunction with multilayer mirrors for spectral selection of radiation in the extreme ultraviolet and soft X-ray wavelength ranges is necessary in order to correctly calculate the heating of film elements at high heat loads. Heating is associated with the absorption in the film of a significant fraction of the incident intensity, and the concept of a high heat load is somewhat arbitrary, since even at an absorbed intensity level of the order of  $1 \text{ W/cm}^2$  a freestanding film can be heated in vacuum by several hundred degrees. In the first approximation, to estimate the thermal conductivity coefficient, one could use tabular values for massive samples of the corresponding metals or use the well-known Wiedemann–Franz law which links the thermal conductivity and the electrical resistivity of the sample – the latter is easier to be measured. However, an analysis of the literature data indicates significant errors that are possible when using any of these approaches. Therefore, in this work, we have measured the thermal conductivity directly by processing the temperature distribution obtained by IR pyrometry over a film sample mounted on a heated frame or heated by a flowing electric current. Thermophysical characteristics (thermal conductivity and emissivity) were determined for samples of film absorption filters based on Mo, Al, and Be of submicron thickness (from 100 nm), as well as for films of copper – a metal whose bulk samples have high thermal and electrical conductivity. As expected, significant differences were found between the thermal and electrical properties of the film materials and the properties of the same metals in monolithic samples.

**Keywords:** coefficient of thermal conductivity, emissivity, magnetron sputtering, thin film metal filter, extreme ultraviolet radiation, Wiedemann–Franz law, porometry, current heating, heat loads, temperature coefficient of resistance.

УДК 535-32

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЖИДКОГО СТЕКЛА ДЛЯ СГЛАЖИВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2023 г. М. С. Михайленко<sup>а</sup>, М. В. Зорина<sup>а</sup>, Д. В. Петрова<sup>а, б, с, \*</sup>,  
А. Е. Пестов<sup>а</sup>, И. Л. Струля<sup>д</sup>, Н. И. Чхало<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, 603950 Россия

<sup>б</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия

<sup>с</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, 153045 Россия

<sup>д</sup>ОАО “Композит”, Королев, 141070 Россия

\*e-mail: petrovadar@ipmras.ru

Поступила в редакцию 30.12.2022 г.

После доработки 11.02.2023 г.

Принята к публикации 11.02.2023 г.

Предлагается использовать “жидкие стекла” различных составов в качестве подложек для рентгенооптических элементов космического базирования. Одним из основных требований, предъявляемых к таким материалам, является наименьшая масса и возможность обработки поверхности. Особые требования предъявляют к шероховатости поверхности, которая должна быть менее 1 нм, а точность формы — на уровне единиц нанометров. В качестве материала, позволяющего сформировать необходимую форму и шероховатость поверхности, а также обеспечить последующую обработку, было предложено использовать класс соединений на основе силикатов щелочных металлов или сильных органических оснований. Исследован эффект сглаживания шероховатости поверхности жидкого стекла трех различных составов, нанесенного на пленки хрома и никеля. До и после нанесения структур шероховатость всех поверхностей измеряли в атомно-силовом микроскопе. Шероховатость рассчитывали с помощью функции спектральной плотности мощности (PSD-функции). Нанесенные на поверхность структуры подвергались облучению ускоренными ионами аргона с энергией 800 эВ. Были измерены глубина травления и эффективная шероховатость. Один из исследуемых составов показал удовлетворительное снижение шероховатости и стойкость этого эффекта при ионном травлении.

**Ключевые слова:** жидкие стекла, метасиликат натрия, тонкие пленки, ионное травление, атомно-силовая микроскопия.

**DOI:** 10.31857/S1028096023120142, **EDN:** ABCUFD

### ВВЕДЕНИЕ

С развитием телескопов космического базирования возрос интерес к поиску новых материалов, которые можно использовать в качестве материалов подложек оптических элементов. Основными требованиями, предъявляемыми к таким материалам, являются наименьшая масса и возможность обработки поверхности. Требования к точности формы и шероховатости поверхности оптических элементов вытекают из критерия Марешаля [1]. Для вакуумного (ВУФ) и экстремального ультрафиолетового (ЭУФ) диапазонов длин волн электромагнитного излучения ( $\lambda = 10\text{--}200$  нм) эффективная шероховатость поверхности должна быть менее 1 нм, а точность формы должна быть лучше  $\lambda/14$ , где  $\lambda$  — рабочая длина волн.

На данный момент наиболее перспективным материалом в качестве подложек для оптических элементов является бериллий, однако при работе

с ним существует ряд ограничений, одним из которых является токсичность бериллиевой пыли, образующейся при механической обработке. И главное, бериллий плохо поддается ионной полировке [2–4]. Поэтому возникла необходимость поиска покрытия, которое позволило бы сформировать необходимую поверхность, удовлетворяющую требованиям, описанным выше.

В качестве состава, обеспечивающего сглаживание поверхности оптических элементов, было выбрано “жидкое стекло” — в первую очередь из-за доступности реагента, нетоксичности и повышенной термостойкости. Само понятие “жидкое стекло” довольно обширно и включает в себя щелочные растворы силикатов. “Жидкое стекло” может быть калиевым, натриевым, литиевым, а также на основе четвертичного аммония или других сильных органических оснований. Область составов жидких стекол охватывает широкий

диапазон. Они начинаются с высокощелочных систем и высококремнеземистых полисиликатных растворов и заканчиваются в области стабилизированных кремнезольей [5].

Растворимые стекла (силиката натрия, калия и лития) представляют собой вещества в аморфном состоянии, состав которых определяется содержанием оксидов  $\text{SiO}_2$  и  $M_2\text{O}$ , где  $M$  — это атом К, Na или Li. Одной из важных характеристик такого стекла является его силикатный модуль — мольное соотношение  $\text{SiO}_2/M_2\text{O}$ . Чаще всего натриевые жидкие стекла выпускают с силикатным модулем, лежащим в пределах 2–3.5, калиевые стекла — с модулем 2.8–4 [5, 6].

Области применения жидких стекол разнообразны — от машиностроения, производства строительных материалов, синтетических моющих средств и сорбентов до лакокрасочной и целлюлозной промышленности. Одним из наиболее интересных применений водорастворимых жидких стекол является полировка различных поверхностей.

## ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Ионное травление проводили на установке ионно-пучкового травления, подробно описанной в [7]. Для проведения эксперимента образец устанавливали на предметный столик по нормали к пучку ионов. Для контроля глубины травления использовали “свидетель”, часть поверхности которого была закрыта маской. Далее в камере создавали рабочее давление аргона  $1.3 \times 10^{-2}$  Па, устанавливали плотность тока ионов ( $j = 0.5$  мА/см<sup>2</sup>) и ускоряющее напряжение ( $U_{\text{ускор}} = 800$  В), значение которого и определяет энергию ионов. Образец подвергался ионной бомбардировке. После измеряли глубину травления и шероховатость поверхности. Глубину травления измеряли с помощью интерференционного микроскопа белого света Talysurf CCI 2000 (измеряли высоту ступеньки, образовавшейся на границе маски).

До и после нанесения структур измеряли шероховатость всех поверхностей в атомно-силовом микроскопе (АСМ) NTegra. Шероховатость рассчитывали с помощью функции спектральной плотности мощности (PSD-функции) [8] по двум кадрам  $40 \times 40$  и  $2 \times 2$  мкм.

Толщину пленок жидкого стекла измеряли гравиметрически [9, 10], она составляла около 500 нм.

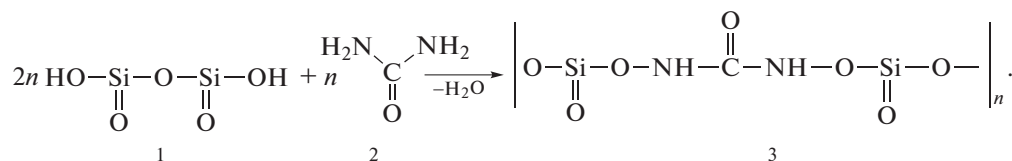
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе исследован эффект сглаживания шероховатости поверхности жидкого стекла трех различных составов, нанесенного на пленки хрома, бериллия и пластины кварца.

В первую очередь был приготовлен и исследован 45%-ный водный раствор чистого метасиликата натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), который при высыхании дает пленку примерного состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ . К сожалению, этот слой обладает недостаточной для практического применения водостойкостью и долговечностью. Образовавшаяся при высыхании прозрачная пленка силиката натрия с невысоким модулем со временем может мутнеть, затем растрескивается и осыпается. Растрескивание и потерю прозрачности такой пленки вызывает ее последовательная гидратация—дегидратация в сочетании с поглощением  $\text{CO}_2$ . При этом на поверхности силиката может образовываться пленка карбоната натрия [11, 12]. Несмотря на это, существующие методы модификации жидких стекол позволяют значительно улучшить свойства силикатов. Повышения качества пленок, их гидрофобности и стабильности можно добиться, добавляя органические основания.

Проанализировав материалы, представленные в отечественной и зарубежной литературе, в том числе патентной, посвященной вопросам получения силикатов органических оснований [13–20], мы выбрали два метода модификации раствора метасиликата натрия, подходящие для полировки покрытий. Поэтому в дальнейшем были приготовлены еще два состава жидкого стекла.

В первом случае в качестве органического основания была использована мочевины ( $\text{NH}_2$ )<sub>2</sub>CO (2). Она хорошо растворяется в жидком стекле с эндотермическим эффектом. После растворения образуются прозрачные растворы с увеличенной вязкостью. Введение мочевины в состав жидкого стекла значительно повышает pH раствора, что приводит к гидролизу растворимого стекла с образованием свободного гидроксида натрия и геля кремниевой кислоты  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (1). В свою очередь мочевины может связываться как со щелочью до образования нейтральных солей, так и с гелем кремниевой кислоты до образования не растворимых в воде полисиликатамидов (3), что значительно увеличивает гидрофобность полученных пленок [13]:



**Таблица 1.** Измерение шероховатости (нм) хромовых пленок после нанесения жидкого стекла

| Состав жидкого стекла                                                   | Результаты атомно-силовой микроскопии |     |                |     |
|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----|----------------|-----|
|                                                                         | Кадр 40 × 40 мкм                      |     | Кадр 2 × 2 мкм |     |
| Без покрытия                                                            | 3.9                                   |     | 3.6            |     |
| Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>                                        | 3.1                                   |     | 3.2            |     |
| Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO   | 3.4                                   | 2.7 | 2.9            | 3.8 |
| ((N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O · nSiO <sub>2</sub> | 3.1                                   |     | 4.1            |     |

Таким образом был приготовлен водный раствор жидкого стекла с содержанием метасиликата натрия и мочевины около 34.0 и 4.5% соответственно, соотношение компонентов было взято из патентной литературы [13].

Во втором случае в процессе взаимодействия метасиликата натрия с тетраметиламмония гидроксидом был получен силикат четвертичного аммониевого основания с общей формулой ((N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O · nSiO<sub>2</sub> [14]. Из полученного силиката органического основания также готовили 45%-ный водный раствор.

Все жидкие стекла приготовленных составов были нанесены в одинаковых условиях на кремниевые пластины с пленкой хрома толщиной 500 нм. В табл. 1 сведены результаты изменения шероховатости хромового зеркала в зависимости от нанесения на его поверхность жидкого стекла определенного состава.

Предпринимались попытки нанесения жидкого стекла на хромовые пленки с меньшей толщиной слоя — 100 нм, однако были обнаружены следы травления исходной кремниевой подложки вследствие сильнощелочной среды жидких зеркал, pH которых в зависимости от состава варьируется в диапазоне 11.5–13 [13, 20]. Данный факт накладывает существенное ограничение на использование жидких стекол на тонких пленках.

Кроме того, были проведены опыты по исследованию стойкости пленок к ионной бомбардировке нанесенного слоя жидкого стекла. Результаты показали сглаживающий эффект шероховатости до значения  $\sigma_{\text{eff}} = 0.86$  нм в диапазоне пространственных частот  $4.9 \times 10^{-2}$ – $6.3 \times 10^1$  мкм<sup>−1</sup> (рис. 1).

Проанализировав данные, полученные на хромовых пленках, и выявив, что наиболее подходящим составом жидкого стекла является состав, содержащий мочевины, который дает удовлетворительное снижение шероховатости и стойкость

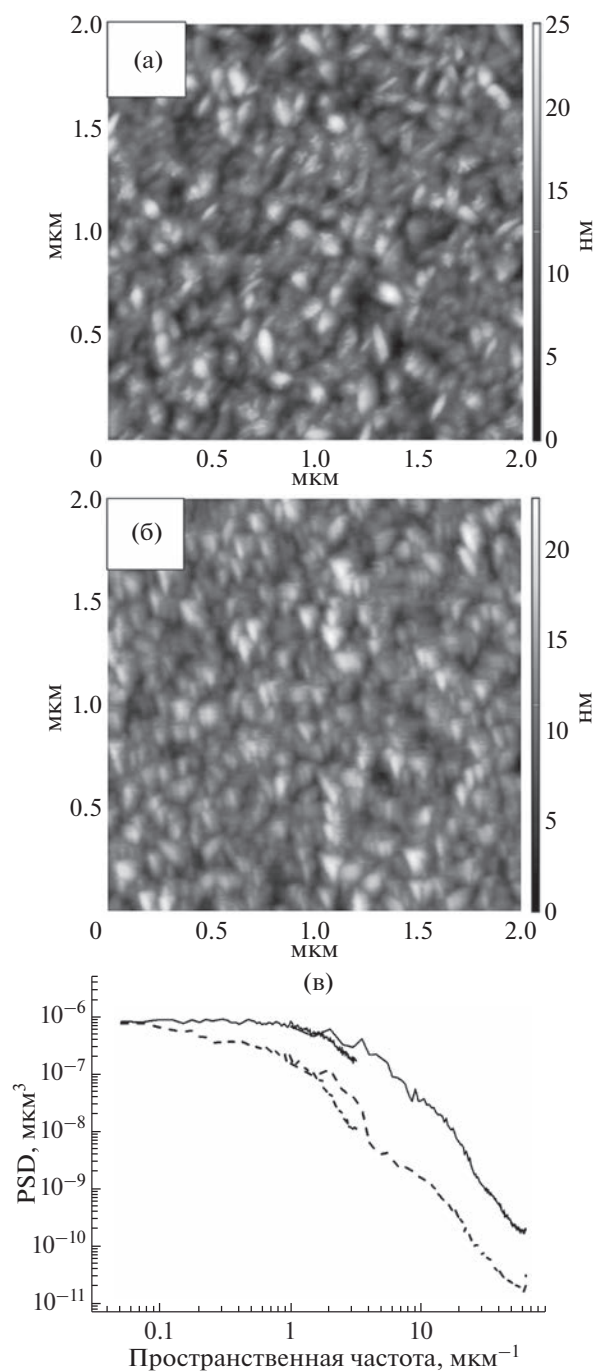
этого эффекта при ионном травлении, мы решили исследовать эффект сглаживания этого состава на других поверхностях.

В первую очередь состав жидкого стекла с мочевиной был нанесен на пластину кремния, покрытую пленкой бериллия толщиной 210 нм. Полученные образцы обладали высокой шероховатостью поверхности и мелкозернистой структурой с большим количеством включений (рис. 2). Это явление может быть связано с особенностями застывания жидких стекол на различных поверхностях, в частности с процессами коагуляции частиц оксида кремния и кремниевой кислоты в процессе высыхания [11, 12]. Подобные явления были замечены также и на поверхностях хрома, однако в меньших количествах. Исходя из неудачи получения достаточного эффекта сглаживания на бериллиевых пленках было решено провести опыт на модифицированных поверхностях бериллия.

На поверхность металлической цельной шайбы ( $\varnothing = 25$  мм) из бериллия методом электрохимического осаждения был нанесен слой никеля толщиной 100 мкм, 50 мкм из которых были сняты при механической полировке. Поверхность и ее спектр приведены на рис. 3. Эффективная шероховатость в диапазоне пространственных частот  $4.9 \times 10^{-2}$ – $6.3 \times 10^1$  мкм<sup>−1</sup> составила  $\sigma_{\text{eff}} = 2.8$  нм.

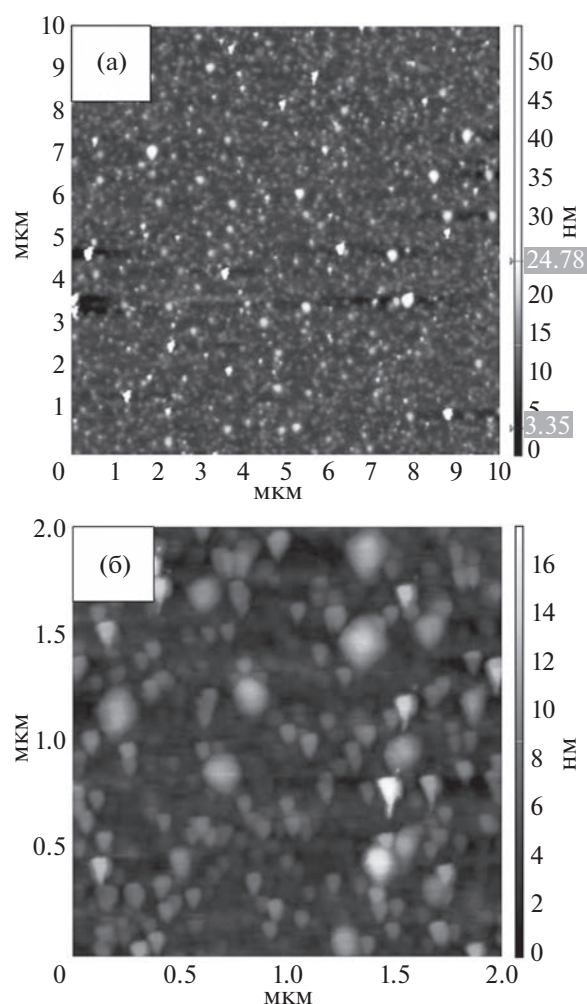
После нанесения жидкого стекла с мочевиной амплитуда поверхности в кадре 40 × 40 мкм уменьшилась почти в полтора раза и шероховатость в диапазоне пространственных частот 0.049–3.17 мкм<sup>−1</sup> увеличилась на 2 Å. В кадре 2 × 2 мкм проявилась структура, которая ухудшила высокочастотную шероховатость в два раза до значения 1 нм в диапазоне пространственных частот 3.7–63.5 мкм<sup>−1</sup> (рис. 4).

После ионного травления эффективная шероховатость поверхности снизилась до значения  $\sigma_{\text{eff}} = 1.9$  нм. В то же время шероховатость в диа-



**Рис. 1.** АСМ-изображения участка  $2 \times 2$  мкм: а – исходная поверхность пленки хрома; б – поверхность жидкого стекла с добавкой мочевины; в – PSD-функция до ионного травления (сплошные линии,  $\sigma_{\text{eff}} = 2.6$  нм) и после (штриховые линии,  $\sigma_{\text{eff}} = 0.86$  нм). Здесь и далее кривые рассчитывали по двум кадрам  $40 \times 40$  и  $2 \times 2$  мкм.

пазоне высоких пространственных частот  $3.7\text{--}63.5 \text{ мкм}^{-1}$ , который оказывает существенное влияние на коэффициенты отражения многослойных рентгеновских зеркал, снизилась до  $0.19 \text{ нм}$  (рис. 5).



**Рис. 2.** АСМ-изображения участков поверхности пленки бериллия после нанесения жидкого стекла с добавкой мочевины: а –  $10 \times 10$ ; б –  $2 \times 2$  мкм.

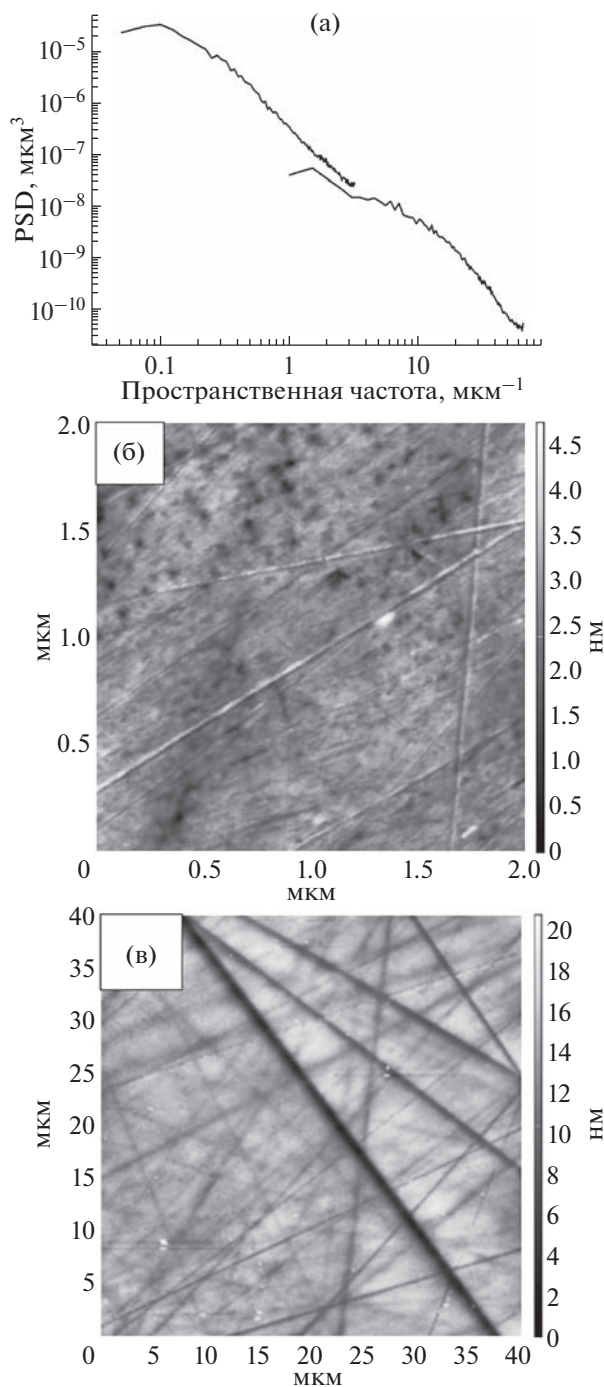
## МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЖИДКОГО СТЕКЛА

### *Раствор метасиликата натрия с мочевиной (карбамидом)*

В колбе на магнитной мешалке при комнатной температуре перемешивали  $3.4 \text{ г}$  ( $27.8 \text{ ммоль}$ ) сухого метасиликата натрия,  $450 \text{ мг}$  ( $7.5 \text{ ммоль}$ ) мочевины в  $7 \text{ мл}$  деионизированной воды до полного их растворения.

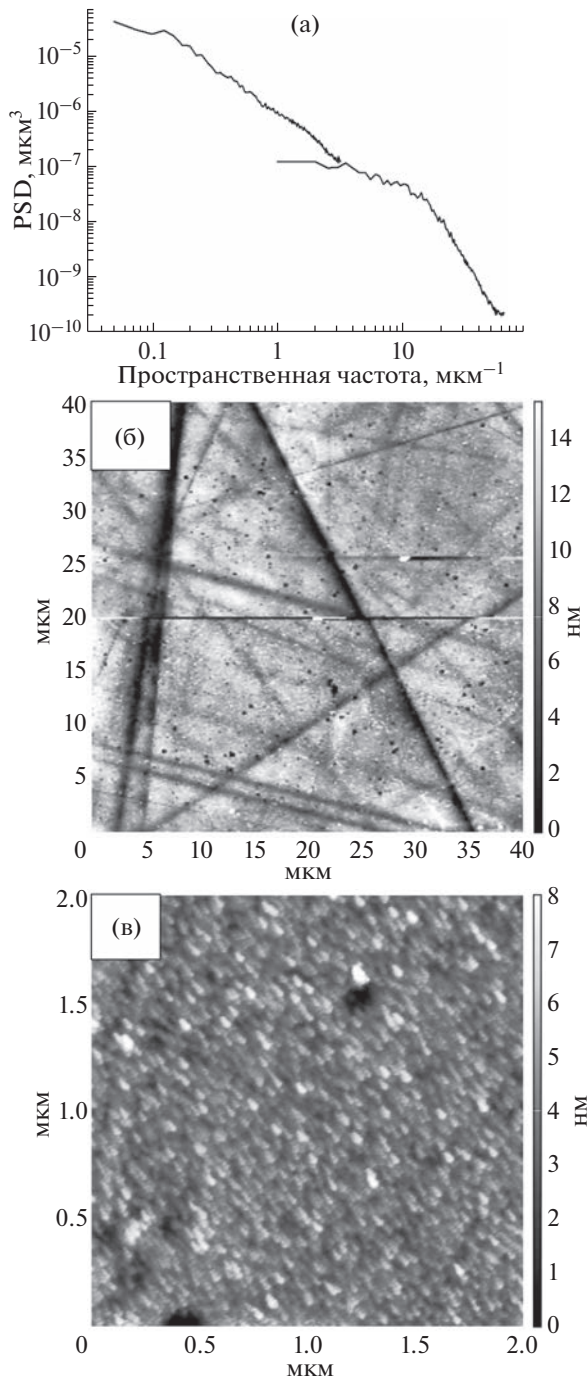
### *Приготовление раствора силиката четвертичного аммониевого основания*

В колбе на магнитной мешалке смешивали  $5 \text{ мл}$   $45\%$ -ного ( $18.9 \text{ ммоль}$ ) раствора метасиликата натрия с  $11 \text{ мл}$   $25\%$ -ного ( $26.4 \text{ ммоль}$ ) раствора тетраметиламмония гидроксида. Полученный раствор перемешивали в течение  $2 \text{ ч}$  при комнатной



**Рис. 3.** PSD-функция для исходной поверхности Ni на Be ( $\sigma_{\text{eff}} = 2.8$  нм) (а) и ее АСМ-изображения в разном масштабе (б, в).

температуре. Реакционную смесь, расслаивающуюся на две фазы, оставляли при комнатной температуре до выпадения осадка (процесс длительный, полное выпадение осадка происходит по прошествии недели). Выпавший осадок отфильтровывали с помощью фильтра Шота, промывали сначала метанолом, затем диэтиловым эфиром, сушили на воздухе. Выход 1.95 г, 46%.

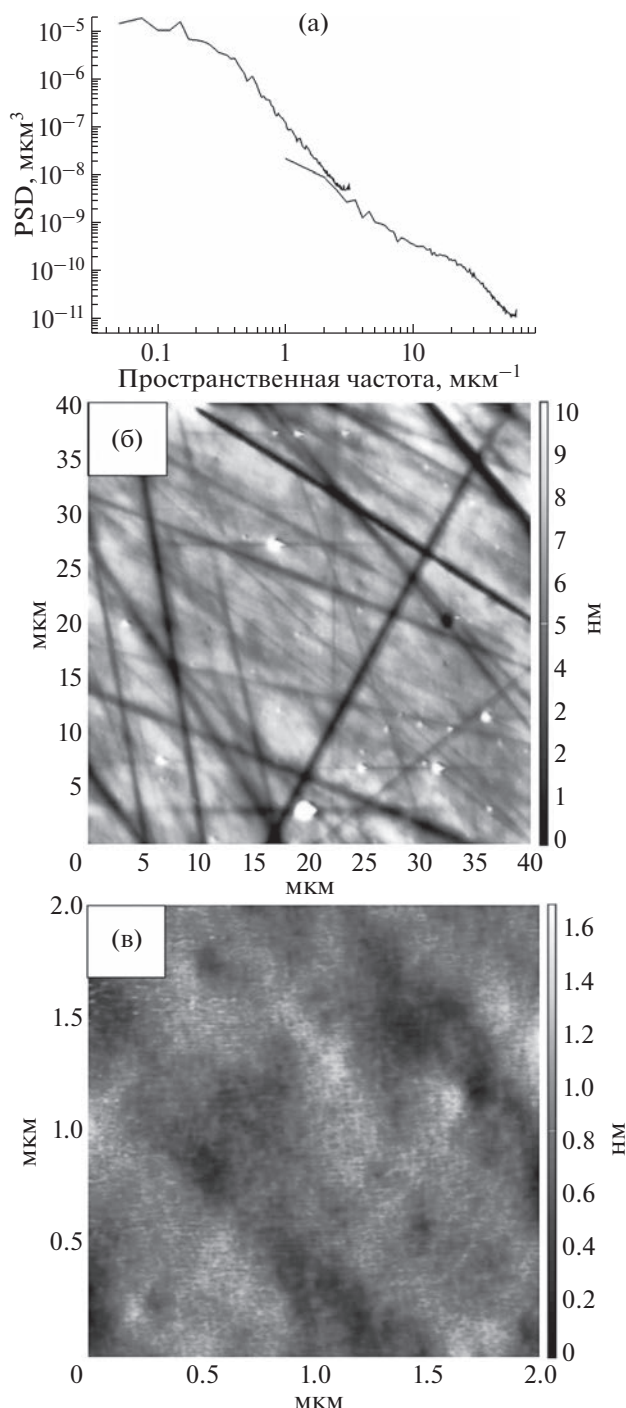


**Рис. 4.** PSD-функция для исходного слоя “жидкого стекла” на поверхности Ni на Be ( $\sigma_{\text{eff}} = 3.6$  нм) (а) и ее АСМ-изображения в разном масштабе (б, в).

Полученный силикат аммониевого основания растворяли в 4.5 мл деионизированной воды.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследован эффект сглаживания шероховатости поверхности “жидкого стекла” трех различных составов, нанесенного на пленки



**Рис. 5.** PSD-функция для слоя “жидкого стекла” после травления на поверхности Ni на Be ( $\sigma_{\text{eff}} = 1.9 \text{ nm}$ ) (a) и ее АСМ-изображения в разном масштабе (б, в).

хрома и никеля. В первом случае состав  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  показал небольшой эффект сглаживания (на уровне 10% от исходной шероховатости), однако оказался нестабильным и гидрофобным. Состав  $((\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  в одной из реализаций показал лучшую сглаживающую способность, но до-

биться меньших значений эффективной шероховатости поверхности путем ионной полировки не удалось. Состав  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , содержащий мочевины, оказался наиболее удачным — в частности, после ионного травления удалось получить приемлемые значения шероховатости для ЭУФ-диапазона длин волн электромагнитного излучения.

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность сглаживания шероховатости поверхности рентгенооптических элементов, которые не поддаются финишной полировке, в диапазоне пространственных частот  $4.9 \times 10^{-2} - 6.3 \times 10^1 \text{ mkm}^{-1}$  путем нанесения “жидкого стекла” состава  $(\text{Na}_2\text{SiO}_3 + (\text{NH}_2)_2\text{CO})$  с последующей полировкой ускоренными ионами аргона с энергией 800 эВ и плотностью тока  $0.7 \text{ mA/cm}^2$  по нормали к поверхности. На пленках хрома толщиной 500 нм с исходной шероховатостью на уровне 3.9 нм в диапазоне пространственных частот  $0.049 - 3.17 \text{ mkm}^{-1}$  и 3.6 нм в диапазоне  $3.7 - 63.5 \text{ mkm}^{-1}$  после нанесения слоя “жидкого стекла” и ионной полировки удалось получить эффективную шероховатость 0.86 нм во всем диапазоне пространственных частот. Пленки никеля с исходной шероховатостью 2.8 нм удалось сгладить до значения 1.9 нм, однако в области высоких пространственных частот, в которой шероховатость определяет коэффициенты отражения многослойных рентгеновских зеркал, удалось получить значение 0.19 нм, что полностью отвечает требованиям, предъявляемым к оптическим элементам в ЭУФ-диапазоне длин волн.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0030-2021-0022 с использованием оборудования ЦКП “Физика и технологии микро- и наноструктур” при ИФМ РАН.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Born M., Wolf E. Principles of Optics. Cambridge: Cambridge University Press, 1999. 528 p.
2. Chkhalo N.I., Mikhaylenko M.S., Mil'kov A.V., Pestov A.E., Polkovnikov V.N., Salashchenko N.N., Strulya I.L., Zorina M.V., Zuev S.Yu. // Proc. SPIE. 2017. V. 10235. P. 102350M. <https://doi.org/10.1117/12.2269312>
3. Mikhailenko M.S., Chkhalo N.I., Pestov A.E., Polkovnikov V.N., Zorina M.V., Zuev S.Yu., Kazakov D.S., Milkov A.V., Strulya I.L., Filichkina V.A., Kozlov A.S. // Appl. Optics. 2019. V. 58. № 13. P. 3652. <https://doi.org/10.1364/AO.58.003652>
4. Mikhailenko M.S., Zorina M.V., Pariev D.E., Pestov A.E., Salashchenko N.N., Strulya I.L., Churin S.A., Chkhalo N.I. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neu-

- tron Tech. 2017. V. 11. P. 485.  
<https://doi.org/10.1134/S102745101703017X>
5. *Фиговский О.Л., Кудрявцев П.Г.* // Инженерный вестн. Дона. 2014. № 2 (29). С. 117.
  6. *Корнеев В.И., Данилов В.В.* Жидкое и растворимое стекло. СПб: Стройиздат, 1996. 216 с.
  7. *Chkhalo N.I., Kaskov I.A., Malyshev I.V., Mikhaylenko M.S., Pestov A.E., Polkovnikov V.N., Salashchenko N.N., Toropov M.N., Zabrodin I.G.* // Precision Engin. 2017. V. 48. P. 338.  
<https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2017.01.004>
  8. *Chkhalo N.I., Salashchenko N.N., Zorina M.V.* // Rev. Sci. Instrum. 2015. V. 86. № 1. P. 016102.  
<https://doi.org/10.1063/1.4905336>
  9. *Шупенев А.Е., Панкова Н.С., Коршунов И.С., Григорьянц А.Г.* // Изв. вузов. Машиностроение. 2019. Т. 4. С. 18.  
<https://doi.org/10.18698/0536-1044-2019-4-18-27>
  10. *Николаенко Ю.М., Корнеев А.С., Эфрос Н.Б., Бурховецкий В.В., Решидова И.Ю.* // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. С. 44.  
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.13.47958.17743>
  11. *Фирстов А.П.* // Литейщик России. 2015. № 7. С. 15.
  12. *Фирстов А.П.* // Евразийский союз ученых (ЕСУ). 2019. № 10 (67). С. 61.  
<https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2019.6.67.417>
  13. А.с. 1377262 (СССР). Связующее для древесных плит / Николаев Н.Е., Мирецкий В.Ю. // Б.И. 1988. № 8. С. 4.
  14. Патент 2683320 (РФ). Двойной полисиликат щелочного металла и органического основания / ООО "ХИМУНИВЕРС". Обухова В.Б., Пестерников Г.Н. // Б.И. 2019. № 10. С. 12.
  15. Патент 22999229 (РФ). Огнезащитный лак / Левищев А.Н., Павлюкович Н.Г., Казиев М.М., Валецкий П.М. // Б.И. 2007. № 14. С. 17.
  16. Patent 3239549 (USA). Alkali Metal and Quaternary Ammonium Double Salts of Silicic Acid / Philadelphia Quartz Company, Weldes H.H.W. // 1966. № 50877. P. 22.
  17. Patent 3383386 (USA). Process for Making Alkali Metal Quaternary Ammonium Silicates / Philadelphia Quartz Company, Weldes H.H.W. // 1968. № 500328. P. 12.
  18. Patent 3630954 (USA). Organic Amine-Strong Base Stabilized High Surface Area Silica Sols and Method for Preparing Same / E.I. du Pont de Nemours and Company, Yates P.C. // 1971. № 823185. P. 12.
  19. Patent 3769309 (USA). Process for Alkali Metal and Quaternary Nitrogen Compound Double Salts of Silicic Acid / Philadelphia Quartz Company, Weldes H.H.W. // 1973. № 50877. P. 12.
  20. *Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л.* // Нанотехнологии в строительстве. 2014. Т. 6. № 6. С. 27.  
<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-27-45>

## The Potential of Liquid Glass Using for Smoothing the Surface of Optical Elements

M. S. Mikhaylenko<sup>1</sup>, M. V. Zorina<sup>1</sup>, D. V. Petrova<sup>1, 2, 3, \*</sup>, A. E. Pestov<sup>1</sup>, I. L. Strulya<sup>4</sup>, N. I. Chkhalo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physics of Microstructures RAS, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

<sup>2</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia

<sup>3</sup>Institute of Solution Chemistry named G.A. Krestov RAS, Ivanovo, 153045 Russia

<sup>4</sup>ОАО Kompozit, Korolev, 140070 Russia

\*e-mail: petrovadar@ipmras.ru

It is proposed to use "liquid glasses" of different compositions as substrates for space-based X-ray optical elements. One of the main requirements for such materials is the smallest mass and the possibility of surface treatment. Special requirements are imposed on the surface roughness, which must be less than 1 nm, and the shape accuracy should be at the level of units of nanometers. It is proposed to use a class of compounds based on alkali metal silicates or strong organic bases as a material, which allows forming the required shape and roughness, as well as providing subsequent treatment. The effect of smoothing the surface roughness of liquid glasses of three different compositions deposited on chromium and nickel films has been studied. Before and after the deposition of the structures, the roughness of all surfaces has been studied using an atomic force microscope. The roughness has been calculated using the power spectral density function (PSD function). The structures deposited on the surface, were irradiated with accelerated argon ions with an energy of 800 eV. The etch depth and effective roughness have been measured. One of the studied compositions has demonstrated a satisfactory reduction in roughness and the stability of this effect during ion etching.

**Keywords:** liquid glasses, sodium metasilicate, thin films, ion etching, atomic force microscopy.

УДК 538.971

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТРАВЛЕНИЯ ИОННЫМИ ПУЧКАМИ НА ШЕРОХОВАТОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО САПФИРА

© 2023 г. М. С. Михайленко<sup>а</sup>, \*, А. Е. Пестов<sup>а</sup>, М. В. Зорина<sup>а</sup>,  
А. К. Чернышев<sup>а</sup>, Н. И. Чхало<sup>а</sup>, И. Э. Шевчук<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, 603950 Россия

\*e-mail: mikhaylenko@ipmras.ru

Поступила в редакцию 11.12.2022 г.

После доработки 05.02.2023 г.

Принята к публикации 05.02.2023 г.

Для повышения средней и пиковой мощности современных лазерных систем появилась необходимость в новых материалах или возможностях модификации имеющихся для создания композитов на их основе. Такие композитные материалы с применением оптических материалов с высокой теплопроводностью могут послужить для отведения тепла от активной среды. Такую же задачу должны решать подложки рентгенооптических элементов, работающих под мощными пучками синхротронного излучения. Одним из перспективных материалов для этих целей выступает монокристаллический сапфир, так как обладает достаточно высокой теплопроводностью ( $\sim 23\text{--}25$  Вт/(м · К) при 323 К) и низким температурным коэффициентом линейного расширения ( $\sim 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> при  $T = 323$  К). В настоящей работе изучено влияние энергии и углов падения ионов аргона на поверхность образца на поверхностную шероховатость  $a$ -среза (1120) монокристаллического сапфира. В ходе работы был продемонстрирован эффект сглаживания шероховатости поверхности на 30% относительно исходного значения в диапазоне пространственных частот  $0.049\text{--}63$  мкм<sup>-1</sup>. Также показана возможность ионной обработки образцов, в частности, при углах падения ионов  $\pm 40^\circ$  на поверхность образца значение ее эффективной шероховатости не сильно изменяется, что позволяет проводить локальную коррекцию ошибок формы объекта, не приводя к значительным изменениям качества поверхности.

**Ключевые слова:** монокристаллический сапфир, ионное травление, шероховатость поверхности, физическое распыление.

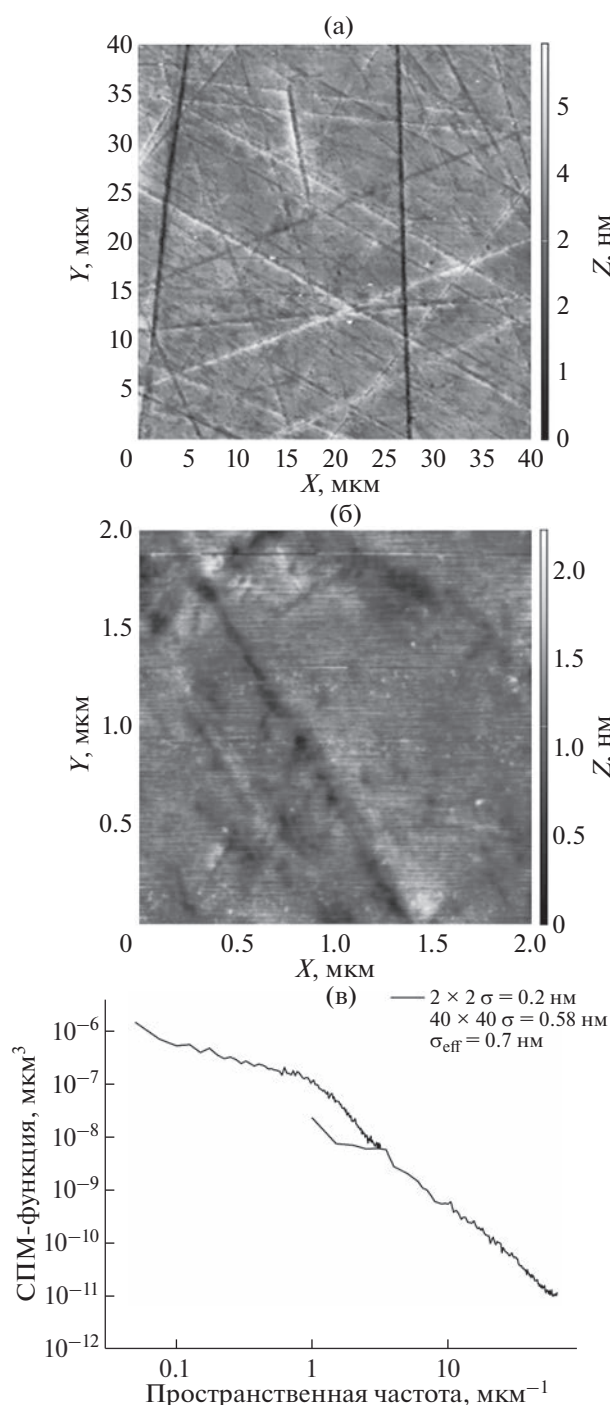
DOI: 10.31857/S1028096023120154, EDN: BDOLQV

### ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллический сапфир в силу своих теплофизических свойств рассматривают как один из перспективных материалов для отвода тепла от оптических элементов, работающих под высокими тепловыми нагрузками [1–6]. В такой роли он может быть интересен в качестве подложек многослойных рентгеновских зеркал, устанавливаемых под мощными пучками синхротронного излучения, особенно это важно для первичных оптических элементов. Другой перспективной областью для применения монокристаллического сапфира является отведение тепла от активных элементов современных лазерных систем. Одним из возможных способов достижения этих целей является создание композитных материалов [7], чаще всего это достигается посадкой материалов на оптический контакт. При таком контакте материа-

лы сближаются настолько, что имеет место уже силы межмолекулярных связей, и их практически невозможно разделить или сдвинуть друг относительно друга, а главное, падающее излучение почти не отражается от границы раздела (коэффициенты отражения на уровне  $\sim 10^{-4}\text{--}10^{-7}$ ).

В обоих случаях принципиальным является обеспечение минимальной шероховатости ( $\sigma_{\text{eff}} < 0.5$  нм) поверхности и высокая точность ее формы [8]. Однако получение качественных поверхностей из монокристаллического сапфира с шероховатостью менее 0.5 нм является сложной задачей. Одной из перспективных методик, позволяющих проводить коррекцию формы поверхности и позволяющих сглаживать шероховатость поверхности является травление ионными пучками, которая активно применяется для широкого круга оптических материалов [9–11].



**Рис. 1.** АСМ-изображения исходной поверхности монокристаллического сапфира размером  $2 \times 2$  (а) и  $40 \times 40$  мкм (б) и соответствующий СПМ-функция поверхности (в).

Настоящая работа посвящена исследованию влияния травления ионными пучками на шероховатость поверхности  $\alpha$ -среза ( $11\bar{2}0$ ) монокристаллического сапфира повернутого на  $3^\circ$  от **п**. Распыление монокристаллов существенно отли-

чается от распыления аморфных материалов, немонотонной угловой зависимостью коэффициента распыления ввиду наличия упорядоченной структуры, что приводит к таким эффектам как каналирование и фокусировка импульса атомов отдачи в сторону наиболее плотной упаковки [12–14].

## ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве образцов использовали диски из  $\alpha$ -среза ( $11\bar{2}0$ ) монокристаллического сапфира, повернутого на  $3^\circ$  от вектора нормали к поверхности, диаметром 25 мм и толщиной 3 мм. Ориентация кристалла определена методом дифракции рентгеновских лучей. Эффективная шероховатость  $\sigma_{\text{eff}}$  составила  $\sim 0.7$  нм в диапазоне пространственных частот  $\nu$   $0.049\text{--}63$  мкм<sup>–1</sup>. Эксперименты проводили на установке для ионного травления [15], оснащенной источником ускоренных ионов КЛАН-103М (с термокатодом) с квазипараллельным ионным пучком, накальным нейтрализатором для работы с диэлектрическими материалами и поворотным столиком, с помощью которого задавали угол падения ионов на поверхность образца. Во всех экспериментах использовали рабочий газ Ag. Контроль глубины травления проводили путем закрытия части поверхности образца маской. В результате ионного травления на границе маски формировалась ступенька, высоту которой измеряли с помощью интерференционного микроскопа белого света TalySurf CCI2000. Для адекватного сравнения влияния ионного травления на шероховатость поверхности измерения шероховатости проводили при травлении материала на глубину порядка 1 мкм и более. Шероховатость поверхности оценивали по методике, основанной на построении функции спектральной плотности мощности функции шероховатости (СПМ-функции) по данным измерений методом атомной силовой спектроскопии (АСМ) с помощью микроскопа Ntegra Prima (NT-MDT). Измерительный стенд и методика подробно описаны в работе [16].

На рис. 1 приведены АСМ-изображения исходной поверхности монокристаллического сапфира размером  $2 \times 2$  и  $40 \times 40$  мкм, а также соответствующие им спектры и значения эффективной шероховатости  $\sigma_{\text{eff}}$ , которая определяется площадью под кривой СПМ-функции.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе работы были получены экспериментальные зависимости скорости травления от энергии энергии ускоренных ионов аргона, а также от

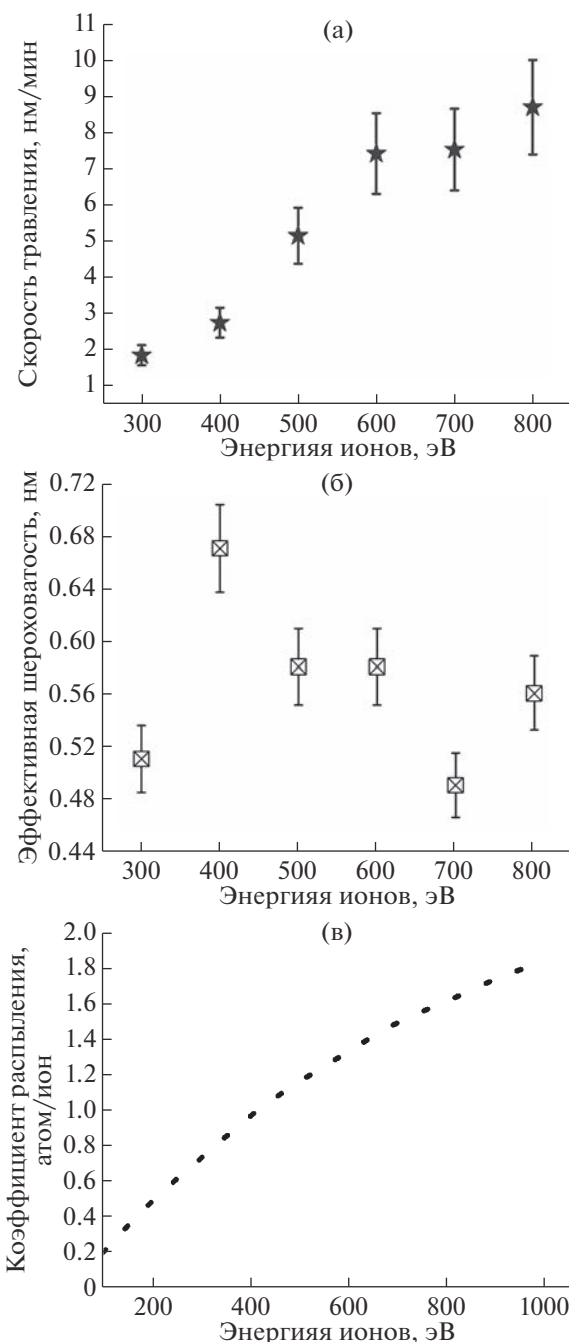
угла их падения на поверхность образца. На рис. 2 приведены зависимости скорости травления и значения эффективной шероховатости от энергии ионов, а также расчетная зависимость коэффициента распыления, полученная с помощью программного пакета TRIM08.

Из полученных зависимостей видно, что расчетная и экспериментальная кривые имеют схожий вид и при значении энергии 800 эВ еще не выходят на насыщение. Также из рис. 2б можно заметить, что для всех значений энергии ионов наблюдается сглаживание исходной шероховатости, а наименьшее значение эффективной шероховатости в диапазоне пространственных частот 0.049–63 мкм<sup>-1</sup> достигается при  $E_{\text{ион}} = 700$  эВ. Соответствующие этой энергии АСМ-изображения и СПМ-функция шероховатости приведены на рис. 3.

На рис. 3б можно видеть, что следы механической полировки сгладились после ионного травления, что и проявилось на спектре в виде снижения значения СПМ-функции при значении пространственной частоты  $>0.1$  мкм<sup>-1</sup>.

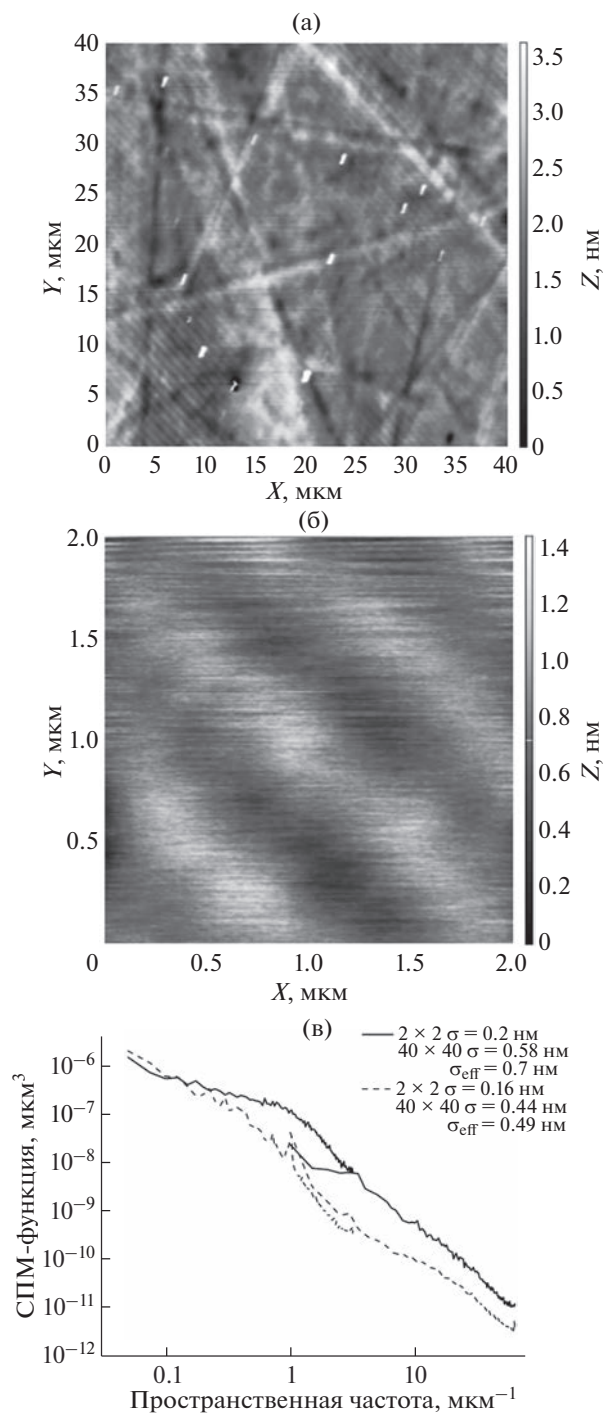
Исходя из полученных данных была проведена серия экспериментов по изучению скорости травления и влиянию углов падения ионов на поверхность образца на значение шероховатости поверхности при энергии ионов 700 эВ. На рис. 4 приведены полученные зависимости, а также для сравнения приведен расчетный коэффициент распыления аморфного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На рис. 4в присутствуют 2 точки перегиба, а сама кривая имеет вид, соответствующий зависимости  $\sim 1/\cos\Theta$ , где угол  $\Theta$  – угол падения ионов на поверхность образца в градусах. Такая зависимость характерна для практически всех аморфных материалов [17, 18]. В то же время кривая на рис. 4а имеет иной вид, с максимумом значения скорости травления (пропорциональным коэффициенту распыления) при углах падения 40°, что подтверждает наличие кристаллической структуры в изучаемых образцах. Важным вопросом является сравнение данных о скорости травления сапфира с таковым для других материалами. Согласно работам [17, 18], скорость травления монокристаллического Si  $V_{\text{тр}} \sim 50$  нм/мин, а SiO<sub>2</sub>  $V_{\text{тр}} \sim 35$  нм/мин при параметрах ионного пучка  $E_{\text{ион}} = 700$  эВ,  $J = 0.7$  мА/см<sup>2</sup>,  $\Theta = 0^\circ$ , в то время как скорость травления сапфира при этих параметрах составляет  $V_{\text{тр}} \sim 7.5$  нм/мин. Такие значения скорости травления позволяют создавать форму на поверхности сапфиров с относительно большой стрелкой прогиба.



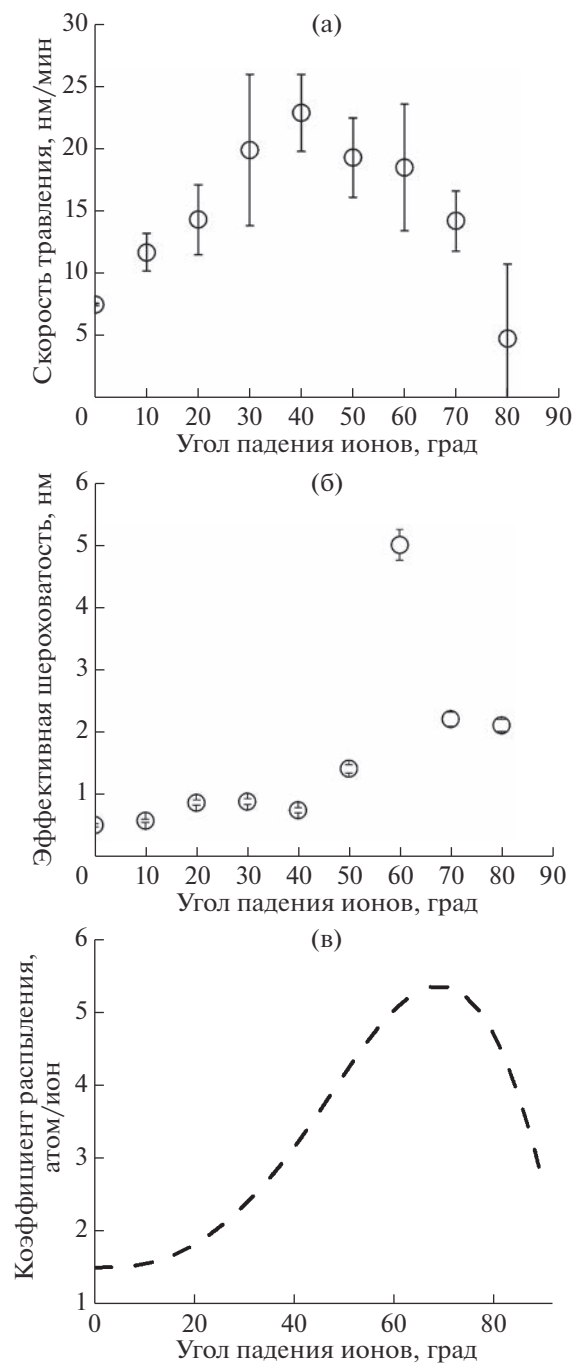
**Рис. 2.** (а) Экспериментальная зависимость скорости травления монокристаллического сапфира от энергии ионов аргона; (б) экспериментальная зависимость значения эффективной шероховатости поверхности монокристаллического сапфира от энергии ионов аргона; (в) расчетная зависимость коэффициента распыления сапфира от энергии ионов аргона.

Если говорить про поведение шероховатости, то наилучший результат был получен при нормальном падении ионов на поверхность. При значениях углов падения 20°–40° значение эффективной шероховатости практически не изме-



**Рис. 3.** АСМ-изображения поверхности монокристаллического сапфира размером  $2 \times 2$  (а) и  $40 \times 40$  мкм (б) после обработки ускоренными ионами аргона с энергией 700 эВ при плотности ионного тока  $0.7 \text{ mA/cm}^2$ ; пространственный спектр шероховатости (в).

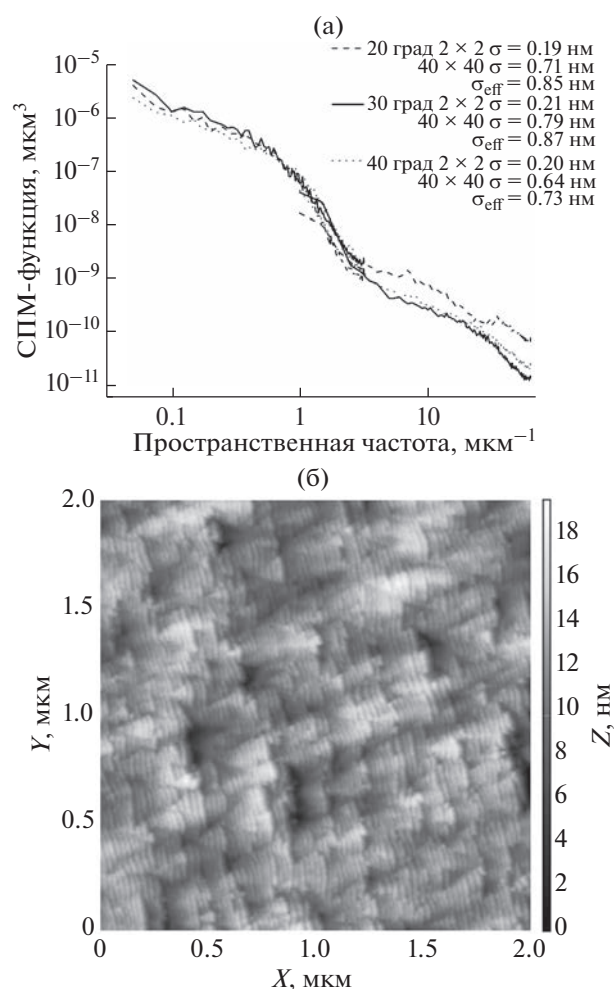
нялось, кроме малых отклонений в области высоких пространственных частот ( $3.7\text{--}63.5 \text{ мкм}^{-1}$ ), что продемонстрировано на рис. 5а. В то же время при углах  $60^\circ$  на поверхности начинает прояв-



**Рис. 4.** (а) Экспериментальная зависимость скорости травления монокристаллического сапфира от угла падения ионов аргона; (б) экспериментальная зависимость значения эффективной шероховатости поверхности монокристаллического сапфира от угла падения ионов аргона; (в) расчетная зависимость коэффициента распыления сапфира от угла падения ионов аргона.

ляться волнистая структура (“ripples”) [19]. АСМ кадры такой структуры приведены на рис. 5б.

Исследование показало, что травление ускоренными ионами аргона может быть использовано



**Рис. 5.** (а) СПМ-функции поверхностей, облученных ускоренными ионами аргона с энергией 700 эВ, соответствующие углам падения пучка на поверхность образца  $20^\circ$ – $40^\circ$ ; (б) Волнообразная структура на поверхности образца, полученная в результате травления ионами аргона при падении пучка под углом  $60^\circ$  к поверхности образца.

для обработки поверхности монокристаллического сапфира с сохранением и даже незначительным сглаживанием шероховатости поверхности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучено влияние энергии и углов падения ионов аргона на шероховатость поверхности монокристаллического сапфира. В ходе работы был продемонстрирован эффект сглаживания шероховатости поверхности на 30% относительно исходного значения шероховатости в диапазоне пространственных частот  $0.049$ – $63 \text{ мкм}^{-1}$ . Также показана возможность ионной обработки таких поверхностей, в частности, при углах падения ионов  $\pm 40^\circ$  на поверхность образца значение эф-

фективной шероховатости не сильно изменяется, что позволяет проводить локальную коррекцию ошибок формы и формировать поверхность с требуемыми параметрами. Скорость травления сапфира при таких параметрах является достаточно высокой  $V_{\text{тр}} \sim 23 \text{ нм/мин}$ , что, конечно, ниже чем у традиционных оптических материалов, но достаточно для применения методов ионно-пучковой обработки.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2021-1362) и с использованием оборудования ЦКП “Физика и технологии микро- и наноструктур” при ИФМ РАН. Исследования образцов выполнены в лаборатории диагностики радиационных дефектов в твердотельных наноструктурах ИФМ РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (г/з № 0030-2021-0030).

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furuse H., Koike Y., Yasuhara R. // Opt. Lett. 2018. V. 43. Iss. 13. P. 3065. <https://doi.org/10.1364/OL.43.003065>
2. Boley C.D., Rubenchik A.M. // Appl. Opt. 2013. V. 52. Iss. 14. P. 3329. <https://doi.org/10.1364/AO.52.003329>
3. De Zanet A., Casalegno V., Salvo M. // Ceram. Int. 2021. V. 47. Iss. 6. P. 7307. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.146>
4. Morán-Ruiz A., Vidal K., Larranaga A., Montero R., Arriortua M.I. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. Iss. 38. P. 17053. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.122>
5. Freitas A.Z., Freschi L.R., Samad R.E., Zezell D.M., Gouw-Soares S.C., Vieira N.D., Jr. // Laser Phys. Lett. 2010. V. 7. P. 236. <https://doi.org/10.1002/lapl.200910133>
6. Soares L.E.S., Martin A.A., Pinheiro A.L.B. Degree of conversion in dental resins polymerized by Argon laser, halogen lamp and LED: a Raman study // Lasers in Dentistry IX. 2003, San Jose, CA, US. V. 4950. P. 229. <https://doi.org/10.1117/12.476445>
7. Kuznetsov I., Pestov A., Mukhin I., Volkov M., Zorina M., Chkhalo N., Palashov O. // Opt. Lett. 2020. V. 45. Iss. 2. P. 387. <https://doi.org/10.1364/OL.384898>
8. Mikhailenko M.S., Zorina M.V., Kuznetsov I.I., Palashov O.V., Pestov A.E., Chkhalo N.I. // Technical Physics. 2020. V. 65. № 11. P. 1828. <https://doi.org/10.1134/S1063784220110286>
9. Mikhailenko M.S., Pestov A.E., Chkhalo N.I., Zorina M.V., Chernyshev A.K., Salashchenko N.N., Kuznetsov I.I. // Appl. Opt. 2022. V. 61. Iss. 10. P. 2825. <https://doi.org/10.1364/AO.455096>

10. *Mikhailenko M.S., Chkhalo N.I., Churin S.A., Pestov M.A.E., Polkovnikov V.N., Salashchenko N.N., Zorina M.V.* // Appl. Opt. 2016. V. 55. Iss. 6. P. 1249. <https://doi.org/10.1364/AO.55.001249>
11. *Chkhalo N.I., Churin S.A., Pestov A.E., Salashchenko N.N., Vainer Yu.A., Zorina M.V.* // Opt. Express. 2014. V. 22. Iss. 17. P. 20094. <https://doi.org/10.1364/OE.22.020094>
12. *Onderdelinden D.* // Appl. Phys. Lett. 1966. V. 8. № 8. P. 189. <https://doi.org/10.1063/1.1754548>
13. *Lehmann Ch., Sigmund P.* // J. Phys. Status Solidi B. 1966. V. 16. Iss. 2. P. 507.
14. *Chkhalo N.I., Kaskov I.A., Malyshev I.V., Mikhaylenko M.S., Pestov A.E., Polkovnikov V.N., Salashchenko N.N., Toropov M.N., Zabrodin I.G.* // Precision Engineering. 2017. V. 48. P. 338. <https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2017.01.004>
15. *Chkhalo N.I., Salashchenko N.N., Zorina M.V.* // Rev. Sci. Instrum. 2015. V. 86. Iss. 1. P. 016102. <https://doi.org/10.1063/1.4905336>
16. *Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2010. V. 268. Iss. 11–12. P. 1818. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091>
17. *Wei Q., Li K.-D., Lian J., Wang L.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. № 17. P. 172002. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/17/172002>
18. *Sigmund P.* // Phys. Rev. 1969. V. 187. P. 383. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.184.383>
19. *Bradley R.M., Harper J.M.E.* // J. Vacuum Sci. Technol. A. 1988. V. 6. Iss. 4. P. 2390. <https://doi.org/10.1116/1.575561>

## Study of the Influence of Ion-Beam Etching on the Surface Roughness of Single-Crystal Sapphire

**M. S. Mikhailenko<sup>1,\*</sup>, A. E. Pestov<sup>1</sup>, M. V. Zorina<sup>1</sup>, A. K. Chernyshev<sup>1</sup>, N. I. Chkhalo<sup>1</sup>, I. E. Shevchuk<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institute for the Physics of Microstructures, RAS, Nizhny Novgorod, 603950 Russia*

*\*e-mail: mikhaylenko@ipmras.ru*

To increase the average and peak power of modern laser systems, there is a need for new materials or the possibility of modifying existing ones to create composites based on them. Such composite materials using optical materials with high thermal conductivity can serve to remove heat from the active medium. Most often, this is achieved by planting materials on an optical contact. One of the promising materials for these purposes is single-crystal sapphire, since it has a sufficiently high thermal conductivity ( $\sim 23\text{--}25 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ ) at 323 K) and a low temperature coefficient of linear expansion ( $\sim 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  at  $T = 323 \text{ K}$ ). The effect of the energy and angles of incidence of argon ions on the surface roughness of A-cut single-crystal sapphire was studied in this work. In the course of the work, the effect of smoothing the surface roughness by 30% relative to the initial value of roughness in the spatial frequency range  $0.049\text{--}63 \mu\text{m}^{-1}$  was demonstrated. The possibility of ion treatment of such surfaces is also shown, in particular, at angles of incidence of ions  $\pm 40^\circ$  on the sample surface, the value of effective roughness does not change much, which allows local correction of shape errors without leading to significant changes.

**Keywords:** single crystal sapphire, ion etching, surface roughness, physical sputtering.

УДК 520.6.05

## ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АППАРАТУРЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ КОСМИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В ВУФ-ДИАПАЗОНЕ СПЕКТРА

© 2023 г. С. В. Кузин<sup>а</sup>, \*, С. А. Богачев<sup>б</sup>, А. С. Кириченко<sup>б</sup>, А. А. Перцов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт солнечно-земной физики СО РАН,  
Иркутск, 664033 Россия

<sup>б</sup>Институт космических исследований РАН, Москва, 117485 Россия

\*e-mail: kuzin@iszf.irk.ru

Поступила в редакцию 29.07.2023 г.

После доработки 14.09.2023 г.

Принята к публикации 14.09.2023 г.

Рассмотрены особенности разработки и эксплуатации космической аппаратуры для регистрации излучения и изображений в вакуумном ультрафиолетовом диапазоне спектра. Основными факторами, влияющими на работоспособность аппаратуры в этом диапазоне в условиях космического пространства, являются контаминация, температурный режим, перепад давления, акустические и механические нагрузки на этапе выведения, невесомость, радиационные нагрузки. Эти факторы зачастую связаны между собой и действуют комплексно. Проведен анализ влияния этих факторов на эксплуатационные характеристики аппаратуры и возможностей его снижения.

**Ключевые слова:** космическое приборостроение, вакуумный ультрафиолетовый диапазон, факторы воздействия.

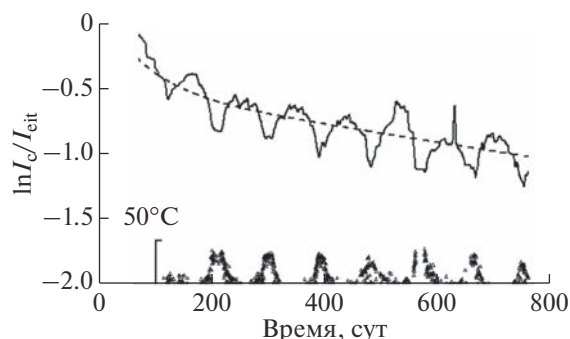
DOI: 10.31857/S1028096023120117, EDN: AJQPMQD

### ВВЕДЕНИЕ

Излучение в вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) области спектра (5–200 нм), с одной стороны, распространено среди астрофизических объектов, а с другой – полностью поглощается в атмосфере Земли. По этой причине космические исследования в ВУФ-диапазоне стали возможными после начала космической эры. Первые изображения самого яркого (с точки зрения земного наблюдателя) космического источника ВУФ-излучения – Солнца – были получены в начале 60-х годов прошлого века на геофизических ракетах в США и СССР с помощью камеры обскуры с регистрацией изображений на специальные безжелатиновые фотопластинки [1, 2]. Более поздние исследования проводили также с помощью изображающих спектрометров на основе изогнутых дифракционных решеток [3], а также за счет применения оптики скользящего падения [4, 5]. В начале 80-х годов прошлого века широкое распространение получила отражающая оптика нормального падения на основе многослойных покрытий, которая практически сразу стала использоваться в космических экспериментах [6]. В настоящее время почти все космические исследования в ВУФ-области спектра проводят с использованием многослойных зеркал нормального

падения (например, приборы EIT [7], TESIS [8, 9], SDO/AIA [10]). Особенностью современных инструментов ВУФ-диапазона являются требования к возможности их длительной эксплуатации в космических условиях (так, телескоп EIT на станции SOHO работает уже более 15 лет), а также требования к высокому качеству изображения, которого достигают за счет высокого разрешения инструмента в сочетании с его высокой чувствительностью. В частности, с помощью ВУФ-инструментов для исследования Солнца в настоящее время достигнуто угловое разрешение 0.5''–1.0'', которое позволяет разрешать недоступные еще два десятилетия назад объекты, такие как микровспышки [11–14] и нановспышки [15, 16], спиккулы [17] и макроспиккулы [18, 19], а также отдельные ВУФ- и рентгеновские точки [20–22].

Астрофизическими источниками излучения в ВУФ-диапазоне являются практически все газоплазменные структуры низкой плотности. В них происходит возбуждение ионов различных элементов за счет тепловых и нетепловых процессов, а низкая плотность делает эту среду относительно прозрачной и позволяет излучению выходить из нее с относительно небольшими потерями и искажениями. К таким объектам относятся короны звезд, верхние атмосферы планет, межпланетные

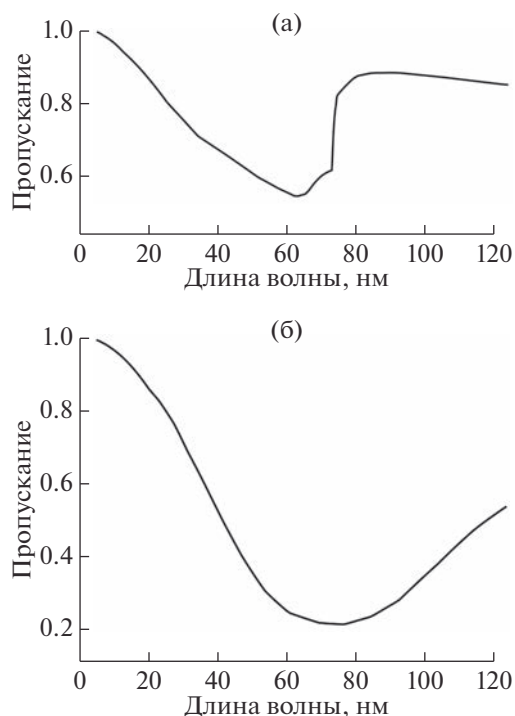


**Рис. 1.** Падение чувствительности ВУФ-телескопа СПИРИТ/КОРОНАС-Ф в диапазоне 30.4 нм (сплошная линия) и изменение температуры прибора (точки). Пунктиром показана тенденция долговременного падения чувствительности. По оси  $x$  – время с момента запуска. По оси  $y$  – логарифм отношения среднего сигнала телескопа к среднему сигналу эталона, в качестве которого был выбран телескоп SOHO/EIT, работавший в близкой области спектра.

и межзвездные плазменные структуры. Происходящие в них процессы представляют значительный интерес для исследования. Изучают не только структуру и динамику, но и температурный состав этих объектов (например, [23, 24]), а также распределение плотности [25].

### ФАКТОРЫ ВЛИЯНИЯ НА КОСМИЧЕСКУЮ АППАРАТУРУ ВУФ-ДИАПАЗОНА

В состав космической ВУФ-аппаратуры входят оптические элементы трех основных видов: фокусирующие (зеркала) или диспергирующие (дифракционные решетки) элементы, фильтры и детекторы. Они размещаются на силовой конструкции, которая обеспечивает их взаимное положение. Управление детектором и другими электронными и электронно-механическими узлами, сбор информации, ее обработку и передачу осуществляет бортовой компьютер (блок электроники). На все эти элементы влияют разные факторы, характерные для космического пространства. Контаминация, т.е. осаждение на поверхности различных летучих веществ, более всего воздействует на оптические элементы. Температурный режим влияет на все элементы телескопа: оптику, конструкцию и электронные узлы. Механические и акустические нагрузки, резкое изменение давления на этапе запуска спутника воздействуют в первую очередь на тонкопленочные фильтры и механические узлы. Невесомость влияет на прецизионные зеркала и на механические узлы инструмента. Радиационные нагрузки сказываются на электронных компонентах прибора, в первую очередь на детекторах изображений.



**Рис. 2.** Пропускание пленок воды (а) и углерода (б) толщиной 10 нм в ВУФ-диапазоне спектра.

### КОНТАМИНАЦИЯ

Под контаминацией в космическом приборостроении, как правило, подразумевают осаждение на поверхности прибора тонких пленок сублимированных веществ. Контаминация приводит к снижению эффективности регистрации аппаратуры в ВУФ-диапазоне спектра (рис. 1) и в меньшей мере к увеличению уровня рассеянного света, что проявляется практически сразу после вывода прибора в космос. На скорость контаминации влияют несколько факторов – поле температур внутри прибора, характер контаминантов, их распределение внутри прибора, уровень ионизирующих излучений и другие факторы. Наиболее чувствительны к контаминации поверхности оптических элементов. Слои контаминантов толщиной всего лишь 10 нм могут уменьшить пропускание в отдельных участках ВУФ-диапазона вдвое (рис. 2). При осаждении контаминантов на зеркалах ВУФ-диапазона снижение коэффициента отражения будет еще более значительным в силу прохождения излучения через слой контаминантов дважды.

Источником контаминантов могут быть как материалы самого прибора, так и атмосфера космического аппарата. Соответствующие вещества можно условно разделить на два типа – летучие (низкомолекулярные вещества с высоким давлением насыщенного пара, такие как вода, спирты)

и продукты разложения высокомолекулярных органических веществ.

Источниками низкомолекулярных веществ являются главным образом “аккумуляторы” — пористые конструкционные материалы прибора или материалы с развитой поверхностью, а также относительно герметичные полости в приборе, такие как глухие резьбовые отверстия. Накопление летучих веществ в этих “аккумуляторах” происходит при наземных работах с инструментами, при очистке узлов прибора от загрязнений. Особенность этого типа контаминации — ее быстрое проявление, загрязнение в первую очередь холодных поверхностей, возможность сублимации контаминированных пленок (рис. 1). Для уменьшения влияния контаминации низкомолекулярных веществ необходимо применять различные конструкционные решения: например, минимизацию замкнутых объемов в аппаратуре, установку криоловушек и геттеров, нагревателей оптических элементов и детекторов, выбор материалов со слаборазвитой поверхностью. Необходимо по возможности проводить предпусковые работы и хранить летную аппаратуру в сухой атмосфере или атмосфере нейтральных газов, провести обезгаживание или отжиг аппаратуры как можно ближе к моменту ее установки на спутник.

Источником высокомолекулярных органических веществ являются различные пластиковые конструкционные материалы, печатные платы, оплетки проводов, лакокрасочные покрытия, смазочные вещества. Состав этих веществ очень сложный и практически не поддается анализу: это могут быть неполимеризованные вещества или продукты разложения полимеризованных веществ под воздействием ионизирующего излучения или заряженных частиц. Основными особенностями высокомолекулярных веществ являются их большая молекулярная масса и относительно низкая предрасположенность к возгонке после контаминации. Таким образом, эти вещества могут контаминировать даже на “горячие” поверхности и образовывать на них устойчивое покрытие. С другой стороны, количество высокомолекулярных веществ и скорость их контаминации, как правило, меньше, чем низкомолекулярных. Уменьшить контаминацию высокомолекулярных веществ можно на этапе конструирования аппаратуры за счет минимизации количества электронных узлов, кабелей, электромеханических приводов в том объеме прибора, где размещены оптические элементы. При выборе лакокрасочных покрытий, фиксаторов резьбы, клеевых соединений следует при возможности отдавать предпочтение материалам, полимеризующимся при высоких температурах. Как и в случае низкомолекулярных веществ, оптимально предусмотреть установку геттеров и криоловушек, проводить отжиг и обезгаживание инструмента на этапе пред-

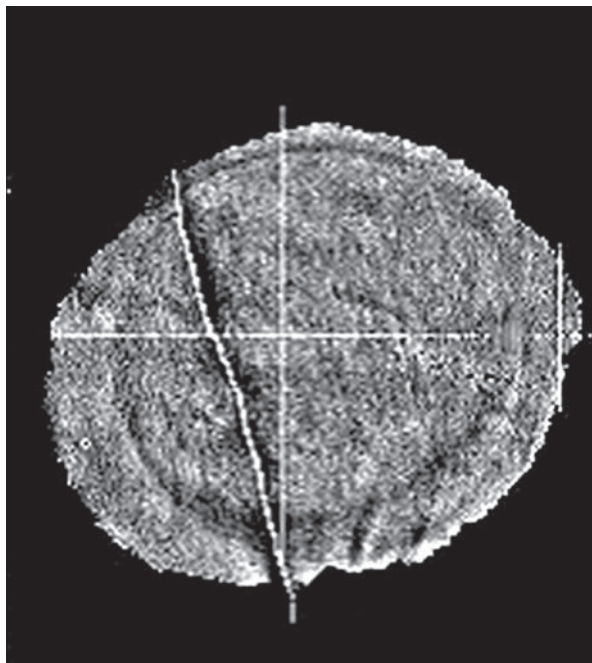
полетной подготовки. Необходимо отметить, что из-за контаминации скорость деградации аппаратуры практически не поддается оценке на этапе ее разработки и изготовления.

### ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ

Для космических оптических экспериментов характерен специфический температурный режим в силу двух основных факторов — отсутствия теплопередачи через конвекцию и низкого отношения массы к объему в оптической аппаратуре. Это может приводить к большим температурным градиентам и большим перепадам температуры, особенно в случае инструментов, размещаемых на низкоорбитальных спутниках. Кроме того, современные детекторы требуют собственного охлаждения, и для них обычно реализуют температурный контур внутри прибора. Возникающие градиенты температуры могут вызывать термодеструкцию как несущей конструкции оптической системы (“оптической скамьи”), так и зеркал. Оба эти фактора приводят к изменению оптической системы, ее дефокусировке. Наиболее критично это в случае многозеркальных систем с большим внутренним увеличением. Точность соблюдения межзеркальных расстояний в подобных системах может составлять единицы микрон на сотнях миллиметрах, что соответствует изменению температуры на несколько градусов конструкции из алюминиевого сплава на той же базе. Термодеструкция зеркал приводит к изменению их радиуса кривизны и эксцентриситета, что особенно значимо для прецизионных систем. Необходимо отметить, что если коэффициенты температурного расширения (КТР) материала подложки зеркала и оправы не согласованы, то этот эффект может усилиться.

При размещении научного прибора на космическом аппарате есть два основных подхода к обеспечению терморежима. Либо аппаратура полностью отводится по тепловым потокам от спутника, либо со стороны аппарата накладываются ограничения на температуру в посадочных местах и тепловые потоки — по теплопроводности и иногда по радиационному обмену. Как правило, диапазон допустимых температур в посадочных местах составляет 30–50°C, что не позволяет термостабилизировать инструмент с требуемой точностью.

Есть два основных способа термостабилизации инструмента — пассивный и активный. В первом случае предусматривают изготовление критичных к термодеструкции элементов конструкции и узлов, а также оптических элементов из материалов с низким КТР. В случае конструкционных материалов это могут быть инварные сплавы или композитные материалы, в случае оптических элементов — плавленый кварц или оптическая ке-



**Рис. 3.** Разрыв входного фильтра ВУФ-телескопа СПИРИТ/КОРОНАС-Ф после шести месяцев эксплуатации.

рамика типа зеродура или ситалла. Необходимо отметить, что композитные материалы с низким КТР, как правило, имеют высокий коэффициент потери массы и развитую поверхность, что усиливает контаминационные процессы, а инварные сплавы в свою очередь обладают невысокими конструкционными свойствами (например, низким модулем Юнга) и плохо обрабатываются.

Активная термостабилизация предполагает установку нагревателей на ключевых конструкционных и оптических элементах с целью поддержания рабочей температуры выше той, которая может быть достигнута в эксплуатационных условиях. Вариантом активной термостабилизации оптических инструментов является их фокусировка в космосе с использованием активного подвеса одного или нескольких зеркал на линейных микроприводах. Недостаток этого подхода заключается в том, что возрастает энергопотребление прибора и падает его общая надежность за счет появления еще одного контура управления. В целом термодеструкции довольно хорошо рассчитывают — есть модули как в пакетах современных систем автоматического проектирования, так и автономные программы.

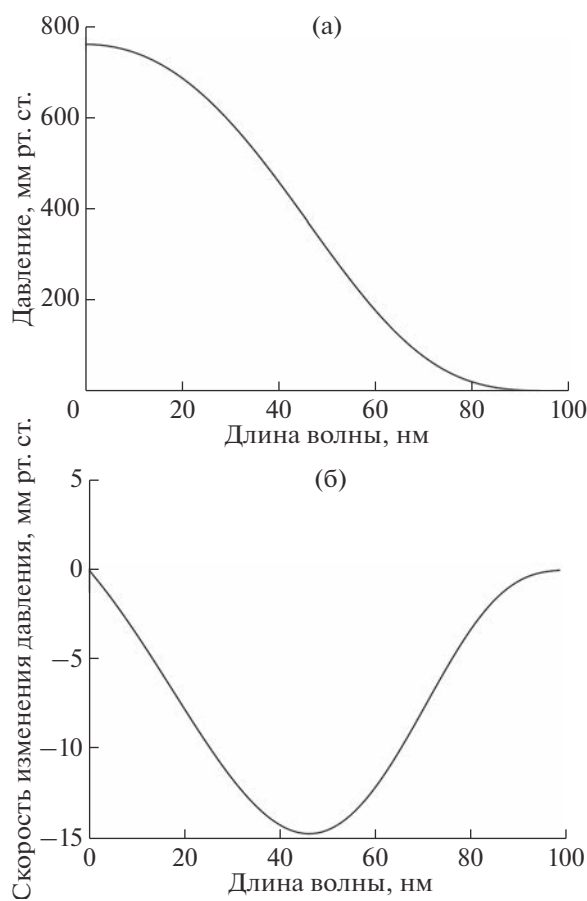
Отдельно необходимо отметить температурное воздействие на входные оптические элементы прибора — тонкопленочные фильтры ВУФ-диапазона. Особенно критично воздействие на них в случае солнечных инструментов, когда температура на входном окне прибора может достигать

100°C, либо на низкоорбитальных спутниках, где возможно термоциклирование. В первом случае (при длительном воздействии высоких температур) возможно изменение структуры и химического состава фильтра, что приводит к изменению его оптических характеристик — прозрачности рабочего и поглощению оптического диапазона спектра, а также к изменению механических свойств. Во втором случае (термоциклирование) многочисленные натяжения и провисания фильтра могут вызвать его механическое разрушение (рис. 3). Аналитически рассчитать воздействие температуры на деградацию тонкопленочных фильтров практически невозможно, поэтому необходимо проводить экспериментальные исследования различных тонкопленочных структур как на длительное воздействие повышенных температур, так и на термоциклирование. Результатом этих испытаний должен быть отбор тонкопленочных структур и поддерживающих сеток для минимального ухудшения их механических и оптических (пропускание в рабочем диапазоне длин волн и блокировка оптического излучения) свойств.

#### МЕХАНИЧЕСКИЕ И АКУСТИЧЕСКИЕ НАГРУЗКИ, ПЕРЕПАД ДАВЛЕНИЯ

Соответствующие виды нагрузок (механические и акустические) возникают, как правило, на этапе выведения аппаратуры в космос. Несмотря на большое время воздействия (несколько минут), они весьма критичны для функционирования прибора. К механическим нагрузкам относятся линейные перегрузки, удары и вибрации. Воздействия, как правило, гораздо более сильные, чем аналогичные воздействия на лабораторную аппаратуру: удары достигают 100 g, линейные перегрузки 10 g, амплитуда виброускорения (1–10) g. Это может приводить к деформации конструкции и/или разрушению отдельных элементов, особенно подложек зеркал в случае их жесткого крепления. К сожалению, рассчитать эти воздействия практически невозможно в силу целого ряда причин, несмотря на наличие специализированных программных сред. Поэтому применяют комплексный подход, связанный с конструктивными решениями (применением демпферов, повышением частот резонансов конструкции, активной фокусировкой после выведения на орбиту) в сочетании с комплексными испытаниями, во время которых инструмент подвергается перегрузкам, превышающими ожидаемые в два–четыре раза.

Расчет механических воздействий, в первую очередь ударов и вибровоздействий, хоть и представлен в коммерческом программном обеспечении, крайне приблизительный и может служить только для оценки этих воздействий на аппаратуру. Отдельно необходимо отметить такой вид ме-



**Рис. 4.** Изменение атмосферного давления при запуске ракеты (а) и скорость его изменения (б).

ханического воздействия, как разгрузка прибора в условиях невесомости. Этот фактор критичен для прецизионных оптических приборов, приборов с относительно нежесткой конструкцией и для некоторых механических приводов, например, крышек. Это воздействие довольно хорошо моделируется, по крайней мере для отдельных узлов прибора, и может быть учтено. Для относительно нежестких конструкций проводят специальные испытания с компенсацией гравитации.

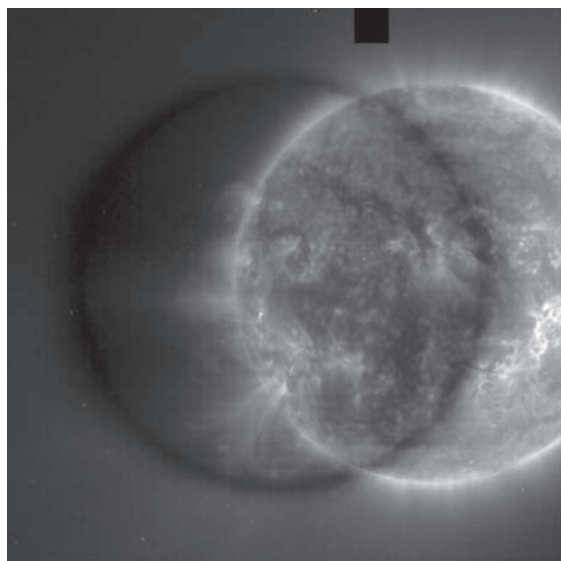
Акустические нагрузки и перепад давлений критически воздействуют на тонкопленочные фильтры ВУФ-диапазона. Устойчивость к этим воздействиям определяется материалом и структурой пленки, а также размером и формой ячеек поддерживающей сетки. Характерный ход и скорость изменения давления при запуске ракеты приведен на рис. 4. Как видно из рисунка, максимальная скорость изменения давления на 45–50 с полета составляет 15 мм рт. ст./с. Если механическая прочность фильтров на перепад давления известна, то эти графики позволяют оценить сечение дренажных отверстий в оптического объеме, в котором эти фильтры установлены.



**Рис. 5.** Макет фильтра для акустических испытаний с ячейкой поддерживающей сетки разных размеров (2.5, 5, 10 и 20 мм).

Акустические нагрузки при запуске аппаратуры также весьма значительны — их среднеквадратичный уровень может достигать 145 дБ. Аналитически рассчитать стойкость тонкопленочных фильтров к акустическим нагрузкам практически невозможно в силу того, что объем под обтекателем спутника и внутренний объем прибора представляют собой резонаторы со своими резонансами. Помимо этого, объем под обтекателем обычно заполнен другой аппаратурой, которая также воздействует на акустическое поле. По этой причине оптимальным представляется проведение квалификационных испытаний тонкопленочных фильтров на акустическое воздействие. Для этих испытаний и испытаний на стойкость к перепаду давлений оптимально изготовить несколько макетов фильтров с различными пленками на поддерживающих сетках с различными характеристиками ячеек (рис. 5).

Очевидно, что в случае использования тонкопленочных фильтров на поддерживающей сетке их механические свойства улучшаются при уменьшении размера ячейки. Однако при этом падает пропускание фильтра из-за технологического предела толщины перемычки сетки (0.2–0.3 мм) и возрастания отношения части сетки, занятой перемычками, к ее общей площади. Этот фактор может быть уменьшен за счет применения сеток с гексагональной структурой. Второй фактор — увеличение дифракции на структуре сетки, что может привести к вкладу дифракции в изображение в рабочем диапазоне длин волн.

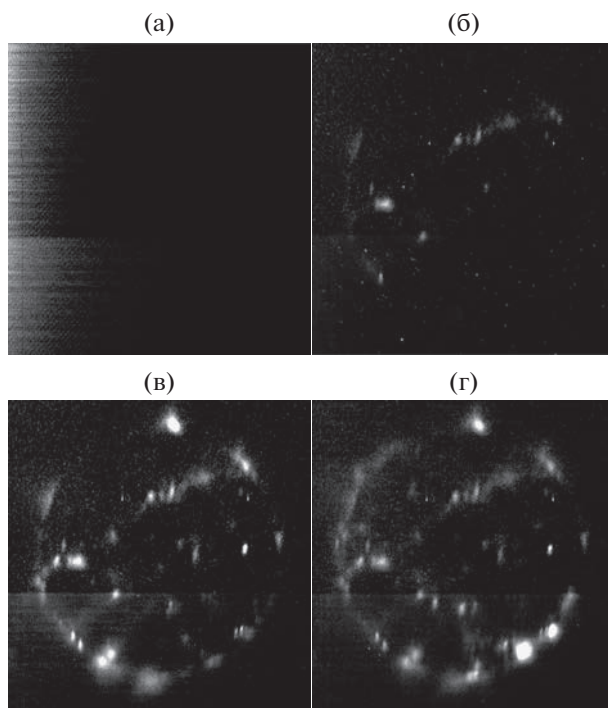


**Рис. 6.** Дegradaция чувствительности ПЗС-матрицы после длительного воздействия ВУФ-излучения с длиной волны 19 нм (по данным телескопа EIT/SOHO).

### РАДИАЦИОННЫЕ НАГРУЗКИ

Под радиационными нагрузками подразумевают воздействие на инструмент жесткого электромагнитного излучения или заряженных частиц, которые приводят к структурным изменениям элементов прибора. Выделяют четыре основных типа воздействия: излучение рабочего диапазона длин волн, жесткое рентгеновское излучение, легкие заряженные частицы (электроны и протоны), тяжелые заряженные частицы. Эти воздействия отличаются механизмом взаимодействия с элементами аппаратуры, вызываемыми эффектами и интенсивностью воздействия. В настоящей работе мы не будем рассматривать повреждения, вызванные жестким рентгеновским излучением, легкими и тяжелыми заряженными частицами в силу того, что они не являются специфическими для ВУФ-аппаратуры и хорошо описаны в соответствующей литературе [26, 27].

Для ВУФ-аппаратуры наиболее специфичным и критическим является воздействие излучения рабочего (ВУФ) диапазона на чувствительную поверхность детектора. В качестве приемников излучения ВУФ-диапазона сейчас чаще всего используют твердотельные кремниевые приемники с обратной засветкой, т.е. такие, у которых физическая система переноса и считывания заряда находится на обратной (не экспонируемой) стороне чипа. ВУФ-излучение попадает на свободную от электродов и других полупроводниковых элементов сторону детектора. Как правило, толщина кремния в таких приемниках составляет около 10 мкм. В зависимости от длины волны излучение может либо полностью поглощаться в чувстви-



**Рис. 7.** Дegradaция ПЗС-матрицы (светлые области) под воздействием излучения с длиной волны 0.84 нм в эксперименте СПИРИТ/КОРОНАС-Ф: (а) 12-й день после запуска; (б) 54-й день; (в) 107-й день; (г) 163-й день.

тельном слое кремния, либо достигать полупроводниковых элементов на обратной стороне приемника, вызывая их деградацию. В случае полного поглощения излучения радиационные повреждения детектора проявляются как снижение чувствительности за счет образования ловушек в кремнии (рис. 6). В случае повреждения полупроводниковой структуры результатом воздействия будет повышение уровня темнового сигнала в областях, подвергшихся облучению (рис. 7). Как правило, оба эти эффекта обратимы, и уменьшаются после “отжига” детектора, т.е. повышения температуры рабочей области приемника на несколько десятков градусов. Установка системы подогрева приемника излучения может служить одним из способов уменьшения радиационных повреждений.

В дополнение к этому детектор может быть оборудован затвором, который открывается только на время экспонирования. Этот метод чрезвычайно эффективен, однако добавление электромеханического узла с собственной системой управления приводит к снижению надежности. Кардинально повысить радиационную стойкость приемника излучения можно также с помощью предварительной конвертации рабочего ВУФ-излучения в оптическое с помощью люминесцентных экранов или в электроны с помощью фотокатодов.

В обоих случаях это, однако, приводит к снижению частотно-контрастных характеристик получаемого изображения, энергетического разрешения и зачастую к снижению эффективности регистрации и/или отношения сигнал/шум.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Космические оптические инструменты ВУФ-диапазона крайне чувствительны к различным воздействиям. Часть их характерна для других прецизионных приборов (механические и температурные воздействия, радиационные нагрузки на электронные узлы и другие воздействия), но есть и специфические (перепад давления, акустические нагрузки, радиационные повреждения ВУФ-излучением). Для минимизации этих факторов необходимы комплексные решения на всех этапах разработки и изготовления аппаратуры, включая выбор материалов, включение в состав инструмента вспомогательных узлов, проведение тестов и подготовительных процедур, разработку специальных режимов работы аппаратуры и так далее.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-72-30002).

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blake R.L., Chubb T.A., Friedman H., Unzicker A.E. // *Astrophys. J.* 1963. V. 137. P. 3. <https://doi.org/10.1086/147479>
2. Mandelstam S.L. // *Space Sci. Rev.* 1965. V. 4. P. 587. <https://doi.org/10.1007/BF00216272>
3. Tousey R., Bartoe J.-D.F., Brueckner G.E., Purcell J.D. // *Appl. Optics.* 1977. V. 16. P. 870. <https://doi.org/10.1364/AO.16.000870>
4. Giacconi R., Reidy W.P., Vaiana G.S., van Speybroeck L.P., Zehnpfennig T.F. // *Space Sci. Rev.* 1969. V. 9. Iss. 1. P. 3. <https://doi.org/10.1007/BF00187578>
5. Tsuneta S., Acton L., Bruner M., Lemen J., Brown W., Carvalho R., Catura R., Freeland S., Jurcevich B., Morrison M., Ogawara Y., Hirayama T., Owens J. // *Sol. Phys.* 1991. V. 136. Iss. 1. P. 37. <https://doi.org/10.1007/BF00151694>
6. Walker A.B.C., Barbee T.W., Hoover R.B., Lindblom J.F. // *Science.* 1988. V. 241. Iss. 4874. P. 1781. <https://doi.org/10.1126/science.241.4874.1781>
7. Delaboudinière J.-P., Artzner G.E., Brunaud J. et al. // *Sol. Phys.* 1995. V. 162. P. 291. <https://doi.org/10.1007/BF00733432>
8. Kuzin S.V., Bogachev S.A., Zhitnik I.A., Pertsov A.A., Ignatiev A.P., Mitrofanov A.V., Slemzin V.A., Shestov S.V., Sukhodrev N.K., Bugaenko O.I. // *Adv. Space Res.* 2008. V. 43. Iss. 6. P. 1001. <https://doi.org/10.1016/j.asr.2008.10.021>
9. Kuzin S.V., Zhitnik I.A., Shestov S.V. et al. // *Sol. System Res.* 2011. V. 45. Iss. 2. P. 162. <https://doi.org/10.1134/S0038094611020110>
10. Lemen J.R., Title A.M., Akin D.J. et al. // *Sol. Phys.* 2012. V. 275. Iss. 1–2. P. 17. <https://doi.org/10.1007/s11207-011-9776-8>
11. Mitra-Kraev U., Del Zanna G. // *Astronomy Astrophys.* 2019. V. 628. P. 134. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201834856>
12. Li Z., Su Y., Veronig A.M., Kong Sh., Gan W., Chen W. // *Astrophys. J.* 2022. V. 930. Iss. 2. P. 147. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/ac651c>
13. Kirichenko A.S., Bogachev S.A. // *Sol. Phys.* 2017. V. 292. Iss. 9. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s11207-017-1146-8>
14. Kirichenko A.S., Bogachev S.A. // *Astrophys. J.* 2017. V. 840. Iss. 1. P. 45. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/aa6c2b>
15. Ulyanov A.S., Bogachev S.A., Reva A.A., Kirichenko A.S., Loboda I.P. // *Astronomy Lett.* 2019. V. 45. Iss. 4. P. 248. <https://doi.org/10.1134/S1063773719040078>
16. Ulyanov A.S., Bogachev S.A., Loboda I.P., Reva A.A., Kirichenko A.S. // *Sol. Phys.* 2019. V. 294. Iss. 9. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s11207-019-1472-0>
17. Shimojo M., Kawate T., Okamoto T.J., Yokoyama T., Narukage N., Sakao T., Iwai K., Fleishman G.D., Shibata K. // *Astrophys. J. Lett.* 2020. V. 888. Iss. 2. P. L28. <https://doi.org/10.3847/2041-8213/ab62a5>
18. Loboda I.P., Bogachev S.A. // *Astronomy Astrophys.* 2017. V. 597. P. A78. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201527559>
19. Loboda I.P., Bogachev S.A. // *Sol. Phys.* 2015. V. 290. Iss. 7. P. 1963. <https://doi.org/10.1007/s11207-015-0735-7>
20. Madjarska M.S. // *Living Rev. Sol. Phys.* 2019. V. 16. Iss. 1. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s41116-019-0018-8>
21. Reva A., Ulyanov A., Kirichenko A., Bogachev S., Kuzin S. // *Sol. Phys.* 2018. V. 293. Iss. 10. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s11207-018-1363-9>
22. Reva A., Kuzin S., Bogachev S., Shestov S. // *Sol. Phys.* 2012 V. 276. Iss. 1. P. 97. <https://doi.org/10.1007/s11207-011-9883-6>
23. Shestov S.V., Kuzin S.V., Urnov A.M., Ulyanov A.S., Bogachev S.A. // *Astronomy Lett.* 2010. V. 36. Iss 1. P. 44. <https://doi.org/10.1134/S1063773710010056>
24. Urnov A.M., Shestov S.V., Bogachev S.A., Goryaev F.F., Zhitnik I.A., Kuzin S.V. // *Astronomy Lett.* 2007. V. 33. Iss 6. P. 396. <https://doi.org/10.1134/S1063773707060059>
25. Shestov S.V., Urnov A.M., Kuzin S.V., Zhitnik I.A., Bogachev S.A. // *Astronomy Lett.* 2009. V. 35. Iss. 1. P. 45. <https://doi.org/10.1134/S106377370901006X>
26. Benton E.R., Benton E.V. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2001. V. 184. P. 255. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00748-0](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00748-0)
27. Белоус А.И., Солодуха В.А., Шведов С.В. Космическая электроника. М.: Техносфера, 2015. 718 с.

## Specific Aspects of Design and Use of Instruments for Space EUV Experiments

S. V. Kuzin<sup>1, \*</sup>, S. A. Bogachev<sup>2</sup>, A. S. Kirichenko<sup>2</sup>, A. A. Pertsov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solar-Terrestrial Physics SB RAS, Irkutsk, 664033 Russia*

<sup>2</sup>*Space Research Institute of Russian Academy of Science, Moscow, 117485 Russia*

*\*e-mail: kuzin@iszf.irk.ru*

The specific aspects of design and operation of space instruments for recording radiation and images in the extreme ultraviolet (EUV) range of the spectrum are considered. The main factors affecting the reliability of EUV instruments are contamination temperature regime pressure drop acoustic pressure shocks vibration overloads at the launch stage weightlessness and radiation damage. These factors are often interconnected and operate in a complex manner. The analysis of the influence of these factors on the main characteristics of the instruments and the possibilities of its reduction is carried out.

**Keywords:** space instruments, extreme ultraviolet, impact factors.

УДК 535-34

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕНТГЕНООПТИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МНОГОСЛОЙНЫХ ЗЕРКАЛ C/Si И B<sub>4</sub>C/Si

© 2023 г. Р. М. Смертин<sup>a, \*</sup>, М. М. Барышева<sup>a</sup>, С. А. Гарахин<sup>a</sup>, М. В. Зорина<sup>a</sup>, С. Ю. Зуев<sup>a</sup>, В. Н. Полковников<sup>a</sup>, Н. И. Чхало<sup>a</sup>, Д. Б. Радищев<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, 607680 Россия

<sup>b</sup>Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, 603950 Россия

\*e-mail: smertin\_ruslan@ipmras.ru

Поступила в редакцию 28.11.2022 г.

После доработки 10.02.2023 г.

Принята к публикации 10.02.2023 г.

Синтезированы и изучены рентгенооптические и механические свойства диэлектрических многослойных зеркал на основе пар материалов C/Si и B<sub>4</sub>C/Si. Зеркала были оптимизированы на длину волны 13.5 нм. Найдены параметры технологического процесса напыления, обеспечивающие одновременно выполнение трех условий: относительно высокие коэффициенты отражения на рабочей длине волны, близкие к нулю механические напряжения в пленке и отсутствие электропроводности. При нулевых внутренних напряжениях коэффициент отражения многослойных зеркал C/Si, нанесенных на суперполированные кремниевые подложки, на рабочей длине волны 13.5 нм составляет  $R = 11\%$ , спектральная полоса пропускания  $\Delta\lambda = 0.33$  нм. Зеркало B<sub>4</sub>C/Si обеспечило следующие характеристики:  $R = 8.2\%$ , спектральная полоса пропускания  $\Delta\lambda = 0.3$  нм. Однако в многослойных зеркалах B<sub>4</sub>C/Si был обнаружен блистеринг — появление пузырей на пленке из-за скопившегося внутри водорода, что исключило их применение для нанесения на коммерчески доступные микроэлектромеханические системы микрозеркал. Нанесение покрытия C/Si позволило впервые получить работоспособную микроэлектромеханическую систему, отражающую рентгеновское излучение на рабочей длине волны 13.5 нм. Коэффициент отражения составил  $R \sim 3\%$ . Низкое значение коэффициента отражения обусловлено высокой, около 2 нм, микрошероховатостью поверхности микрозеркал микроэлектромеханической системы. Проведенное исследование указывает на принципиальную возможность создания матричного рентгенооптического элемента для модуляции пространственно-временных характеристик рентгеновских пучков.

**Ключевые слова:** рентгеновское излучение, многослойные зеркала, внутренние напряжения, ЭУФ-литография, безмасочная литография, микроэлектромеханическая система.

DOI: 10.31857/S1028096023120233, EDN: BIIQNG

### ВВЕДЕНИЕ

Литография является ключевой технологией производства элементов микро- и нанoeлектроники, определяющей топологические нормы и степень интеграции сверхбольших интегральных схем. В настоящее время при производстве слоев чипов с минимальными топологическими размерами используют проекционную литографию в области экстремального ультрафиолета (ЭУФ-литографию) на рабочей длине волны 13.5 нм. Основной проблемой традиционной литографии, основанной на проекции изображения маски на пластину с резистом, является сильная зависимость стоимости литографического процесса от объемов производства. Это обусловлено большим числом и дороговизной масок. Технология становится конкурентоспособной только при массовом производстве — от миллиона чипов в

год [1]. Поэтому поиск альтернативных методов литографии, которые обеспечат нанометровую топологию литографического процесса и слабую зависимость стоимости процесса литографии от масштабов производства, является крайне актуальной задачей.

Решение этой проблемы — развитие безмасочных методов литографии. Одним из перспективных кандидатов является безмасочная рентгеновская литография, предложенная в [2]. Пространственное разрешение определяется короткой длиной волны (13.5 нм и менее), а функцию маски выполняет микроэлектромеханическая система (МЭМС) микрозеркал, управляемых электрическими сигналами. В [3–5] показано, что, во-первых, на экспериментальную МЭМС удалось нанести отражающее покрытие Mo/Si с коэффициентом отражения 40% на длине волны 13.5 нм. Во-вторых,

производительность таких литографов при реалистичных параметрах оптики и лабораторных источников рентгеновского излучения может достигать единиц пластин (диаметр 300 мм) в час, что представляет интерес не только для мелкосерийного, но даже для массового производства.

Ключевой проблемой, препятствующей развитию этой прорывной технологии, является отсутствие работоспособных МЭМС, отражающих рентгеновское излучение. В упомянутой выше работе после нанесения токопроводящих отражающих покрытий Mo/Si МЭМС потеряла работоспособность. Еще одной проблемой нанесения отражающих покрытий на МЭМС являются механические напряжения в пленках [6–8], приводящие к катастрофическому искажению формы поверхности микрозеркал в силу малой, на уровне долей микрометров, толщине микрозеркала. В этой связи поиск новых композиций многослойных зеркал, обеспечивающих высокие коэффициенты отражения при отсутствии электропроводности и внутренних механических напряжений, является крайне актуальной задачей для развития безмасочной рентгеновской литографии.

В качестве отражающих покрытий изучали многослойные зеркала C/Si и B<sub>4</sub>C/Si. Выбор таких материалов обусловлен высоким уровнем их электросопротивления. В качестве экспериментальных образцов МЭМС использовали коммерчески доступные матрицы микрозеркал марки DLP6500 0.65 1080pMVSPS600 DMD фирмы Texas Instruments [9]. Впервые удалось получить работоспособную МЭМС, отражающую рентгеновское излучение на рабочей длине волны 13.5 нм.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Многослойные зеркала C/Si и B<sub>4</sub>C/Si изготавливали методом магнетронного распыления при постоянном токе:  $I_C = 0.8$  А,  $I_{Si} = 0.6$  А и  $I_{B_4C} = 0.9$  А. Период зеркал оптимизирован для работы на длине волны 13.5 нм при нормальном падении и составляет  $d \sim 7$  нм. В качестве рабочей среды использован высокочистый (99.998%) газ аргон, а также смесь из двух газов Ag и H<sub>2</sub>. Рабочее давление газа при технологическом процессе в разных экспериментах менялось от  $1 \times 10^{-3}$  до  $1.2 \times 10^{-2}$  Торр. В среде рабочего газа Ag + H<sub>2</sub> парциальное давление аргона оставалась неизменным  $\sim 1 \times 10^{-3}$  Торр, а общее давление увеличивалось за счет добавления водорода.

Первоначально зеркала осаждали на гладкие (величина среднеквадратичной шероховатости  $\sim 0.2$  нм) кремниевые пластины для микроэлектроники. Подробнее об условиях напыления и лабораторных методах метрологии написано в [10]. Структурные параметры отражающих покрытий — средние толщины пленок и дисперсия толщин,

уровень шероховатостей и профиль границ разделов — определяли при совместной обработке кри-вых отражения в области 13.5 нм и на длине волны 0.154 нм с использованием программного пакета Multifitting [11].

Спектральные и угловые зависимости коэффициентов отражения в окрестности длины волны 13.5 нм измерены на стенде спектральных измерений на основе лазерно-плазменного источника в диапазоне длин волн 5–50 нм — стенд рефлектометра на базе монохроматора Черни—Тернера и лазерно-плазменного источника рентгеновского излучения [12, 13].

Внутренние напряжения, которые приводят к деформации подложки, определяли по формуле Стоуни [14–16]:

$$\sigma = \frac{E}{6(1-\nu)} \frac{d_{\text{подл}}^2}{d_{\text{пл}}} \left( \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right), \quad (1)$$

где,  $\sigma$  — напряжения,  $E$  — модуль Юнга материала пластины,  $\nu$  — коэффициент Пуассона материала пластины,  $d_{\text{подл}}$  — толщина пластины,  $d_{\text{пл}}$  — толщина пленки,  $R_1$  — исходный радиус кривизны пластины,  $R_2$  — радиус кривизны пластины после осаждения пленки.

В качестве исходной пластины использовали подложки из монокристаллического кремния с ориентацией (100), толщиной 300 мкм. Для такой пластины коэффициент:

$$\frac{E}{6(1-\nu)} = 30 \text{ ГПа}. \quad (2)$$

Радиус кривизны определяли по изменению расстояния между отраженными от искривленной подложки исходно параллельными лазерными лучами. При толщине подложки 300 мкм и толщине отражающего покрытия 350 нм погрешность определения напряжения составляла  $\Delta\sigma = \pm 22$  МПа. Как показал эксперимент, этой чувствительности было недостаточно для надежного получения пленок с близким к нулю внутренним напряжением. Поэтому после минимизации напряжения до предельных величин технологический процесс оптимизировали уже на основе анализа изгиба микрозеркал МЭМС. Для исследования формы поверхности микрозеркал использовали интерферометр белого света ZYGO NewView 7300 [17].

Шероховатость поверхности контролировали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) NTEGRA Prima (NT-MDT) [18]. При измерении в АСМ для восстановления профиля поверхности из экспериментальных данных вычитают поверхность первого порядка (наклон образца), отклонения от плоскостности высоких порядков (второго, третьего) не вычитают и считают реальной формой поверхности.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Как отмечено ранее, одним из ключевых требований к отражающему покрытию является отсутствие электропроводности. Для исследования отбирали материалы, которые уже активно используются при создании рентгенооптических элементов для этой спектральной области: Mo, Nb, Y, Si, C и  $B_4C$ . В случае металлов для подавления электропроводности использовали реактивное распыление, когда в рабочую смесь к Ag добавляли химически активные газы, такие как кислород и азот. Как показали эксперименты, все нитриды этих металлов оказались электропроводящими, и на последующих этапах исследования их не применяли.

С окислением ситуация была более удачной. Удалось получить диэлектрические зеркала на основе структуры  $MoO_x/SiO_y$  с коэффициентом отражения  $R = 20\%$  на длине волны 13.5 нм, что связано с большим поглощением оксидов. Содержание кислорода в слоях Mo увеличивалось до тех пор, пока не пропадала электропроводность. Однако проблемой стали сильные, на уровне нескольких сотен МПа, внутренние напряжения.

В этой связи основные усилия были направлены на изучение многослойных зеркал C/Si и  $B_4C/Si$ , которые уже изначально демонстрируют диэлектрические свойства. Согласно теоретическим расчетам, идеальные рентгеновские зеркала  $B_4C/Si$  и C/Si обладают высокими коэффициентами отражения — 58 и 55% соответственно. Поэтому основной задачей было обеспечить близкие к нулю внутренние напряжения при максимально возможном сохранении высокого коэффициента отражения.

Один из традиционных методов понижения уровня внутренних напряжений — повышение рабочего давления в камере напылительной установки, которое за счет большого числа столкновений летящих атомов от мишени к подложке приводит к снижению энергии поступающих на подложку атомов. Для исследования были изготовлены многослойные системы Si/C и Si/ $B_4C$  с разным соотношением толщин слоев при “стандартном” давлении рабочего газа  $\sim 10^{-3}$  Торр.

В табл. 1 представлены коэффициенты отражения и механические напряжения в многослойной системе  $B_4C/Si$  в зависимости от доли слоев  $B_4C$  в периоде. По ним были определены оптимальные параметры многослойной системы. Многослойное зеркало  $B_4C/Si$  имеет максимальный коэффициент отражения  $\sim 41\%$  и напряжения  $\sim -1500$  МПа при соотношении толщин слоев 0.5. Для дальнейших работ по уменьшению внутренних напряжений было выбрано именно это соотношение толщин слоев.

**Таблица 1.** Зависимость коэффициента отражения и напряжения в многослойных зеркалах  $B_4C/Si$  от толщины слоя  $B_4C$  в периоде структуры

| $t(B_4C)/d$ | $R, \%$ | $E, \text{МПа}$ |
|-------------|---------|-----------------|
| 0.69        | 32      | –1900           |
| 0.56        | 33      | –1600           |
| 0.5         | 41      | –1500           |
| 0.4         | 38.3    | –1320           |

**Таблица 2.** Зависимость коэффициента отражения и механического напряжения в многослойных зеркалах  $B_4C/Si$

| Давление аргона, $10^{-3}$ Торр | $R, \%$  | $E, \text{МПа}$ |
|---------------------------------|----------|-----------------|
| 1                               | 38.3     | –1320           |
| 3                               | 34       | –1150           |
| 5                               | 13.11    | –470            |
| 10                              | <3       | –60             |
| 12                              | $\sim 0$ | –50             |

В табл. 2 приведена зависимость коэффициента отражения и внутренних напряжений от давления рабочего газа, выраженного через “стандартное” давление  $\sim 10^{-3}$  Торр, принятого за единицу. Как и ожидалось, повышение рабочего давления Ag приводит к уменьшению внутренних напряжений в структуре. Однако при этом сильно уменьшается отражательная способность. Такое уменьшение коэффициента отражения происходит за счет сильного увеличения шероховатости межслоевых границ вследствие понижения плотности пленок и увеличения уровня дефектов. Важным является тот факт, что данная система не обладает нулевыми внутренними напряжениями даже при двенадцатикратном увеличении давления рабочего газа.

Аналогичные исследования были проведены и для системы C/Si. В табл. 3 представлены коэффициенты отражения многослойной системы C/Si в зависимости от доли C в периоде. Для этой структуры максимум коэффициента отражения  $\sim 35\%$  достигают при доле углерода в периоде около 0.4. Внутренние напряжения также достигают высоких, на уровне  $-900$  МПа, значений. Для дальнейших работ по уменьшению внутренних напряжений было выбрано именно это соотношение толщин слоев.

В табл. 4 приведена зависимость коэффициента отражения и внутренних напряжений от давления рабочего газа, выраженного через “стандартное” давление  $\sim 10^{-3}$  Торр, принятого за единицу. Как видно из таблицы, повышение рабочего давления, как и в системе  $B_4C/Si$ , приводит к уменьшению внутренних напряжений в структуре. Силь-

**Таблица 3.** Зависимость коэффициента отражения и механического напряжения в зеркалах Si/C от толщины слоя C в периоде структуры

| $t(C)/d$ | $R, \%$ |
|----------|---------|
| 0.29     | 23      |
| 0.36     | 29      |
| 0.4      | 35      |
| 0.44     | 21.5    |

**Таблица 4.** Зависимость коэффициента отражения и механического напряжения в зеркалах C/Si

| Давление аргона, $10^{-3}$ Торр | $R, \%$ | $E, \text{МПа}$ |
|---------------------------------|---------|-----------------|
| 1                               | 35      | –900            |
| 5                               | 10      | –230            |
| 10                              | 3       | –170            |

**Таблица 5.** Зависимость коэффициента отражения и напряжений в многослойных зеркалах  $B_4C/Si$  от парциального давления  $H_2$ 

| $\% H_2$ | $R, \%$ | $E, \text{МПа}$ |
|----------|---------|-----------------|
| 0        | 41      | –1500           |
| 75       | 8.1     | –240            |
| 100      | 8.2     | –60             |

**Таблица 6.** Зависимость коэффициента отражения и механических напряжений в многослойных зеркалах C/Si от парциального давления  $H_2$  и толщины слоя C в периоде

| $\% H_2$ | $t(C)/d$ | $R, \%$ | $E, \text{МПа}$ |
|----------|----------|---------|-----------------|
| 0        | 0.4      | 32.5    | –900            |
| 75       | 0.5      | 13      | –60             |
| 75       | 0.57     | 12.5    | –35             |
| 75       | 0.64     | 11      | –7              |
| 87       | 0.64     | 10      | –4              |
| 100      | 0.64     | 11.6    | +10             |
| 120      | 0.64     | 10      | +7              |
| 150      | 0.64     | 6.47    | +20             |

но уменьшается отражательная способность. Важным является тот факт, что данная система также не обладает нулевыми внутренними напряжениями даже при десятикратном увеличении давления рабочего газа. А такое сильное увеличение давления рабочего газа снижает уровень отражательной способности до значений, близких к нулю.

Еще один способ минимизации внутренних напряжений — использование водорода в каче-

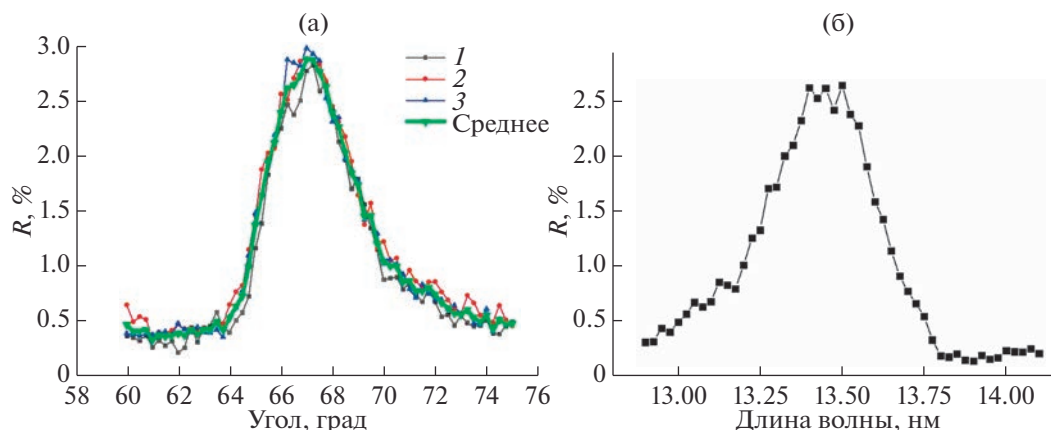
стве химически активного компонента в смеси с аргоном [19]. Водород соединяет оборванные связи на поверхности пленки, что может привести к компенсации дефектов в структуре пленки и, соответственно, к уменьшению внутренних напряжений.

Предварительные исследования механических напряжений и плотности отдельных пленок Si, C и  $B_4C$  показали, что наибольший положительный эффект на внутренние напряжения водород оказывает на  $B_4C$ . Поэтому вначале была изучена система  $B_4C/Si$ . Так как заметного влияния на внутренние напряжения и плотности пленок тока разряда не было обнаружено, токи на магнетронах в эксперименте не менялись и составляли для Si 600, для C 800 и для  $B_4C$  900 мА. Содержание  $H_2$  в смеси рабочего газа изменялось до 100% по отношению к давлению Ar. Соотношение толщин слоев материалов в периоде составляло 1 : 1, так как такое соотношение в структуре обеспечивает максимальную отражательную способность этой системы (табл. 1). В табл. 5 приведены коэффициенты отражения и напряжения в системе  $B_4C/Si$  в зависимости от содержания водорода в среде рабочего газа. Процентное содержание водорода указано относительно давления аргона в смеси рабочего газа.

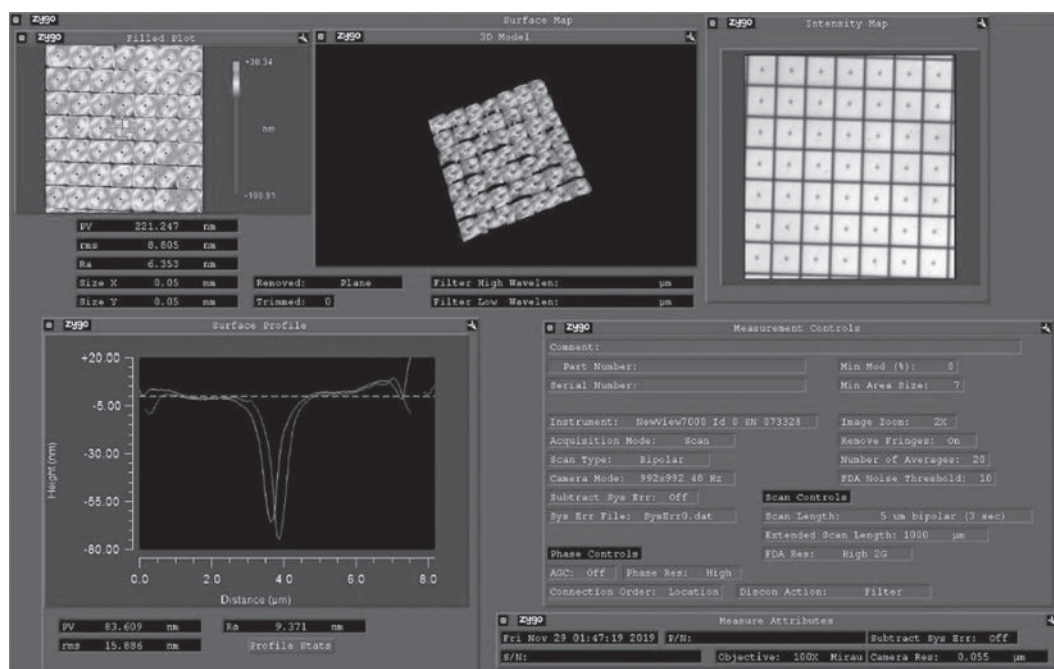
Добавление водорода привело к значительному уменьшению уровня внутренних напряжений. Коэффициент отражения составил ~8%. Можно было ожидать дальнейшего понижения внутренних напряжений с увеличением содержания  $H_2$ , однако эксперимент прекратился, так как на поверхности структуры были обнаружены микрократеры с вырванным веществом — так называемый эффект блистеринга [20]. И чем больше содержание водорода в смеси рабочего газа, тем больше размер микрократеров.

В табл. 6 приведены коэффициенты отражения и внутренние напряжения в системе C/Si в зависимости от содержания водорода в среде рабочего газа и соотношения толщин слоев в периоде. Во второй, третьей и четвертой строках таблицы показано, что при одном и том же содержании  $H_2$  внутренние напряжения заметно, в разы, падают с увеличением доли C в периоде. Максимальная доля C в периоде была ограничена значением 0.64, что связано с заметными потерями коэффициента отражения из-за увеличения доли углерода в периоде. Поэтому дальнейшие эксперименты были проведены с этим содержанием C в периоде многослойных зеркал.

Из таблицы видно, что при давлении водорода в диапазоне 80–100% происходит смена знака механических напряжений. Иными словами, существует состояние с нулевым значением внутренних напряжений в многослойных зеркалах C/Si. Коэффициент отражения находится на уровне



**Рис. 1.** Угловая (а) (три последовательных измерения коэффициента отражения (1–3) и среднее по трем измерениям) и спектральная (б) зависимости коэффициента отражения на длине волны 13.5 нм от МЭМС с отражающим покрытием C/Si.



**Рис. 2.** Данные измерений матрицы микрозеркал на интерференционном микроскопе Zygo, объектив  $\times 100$ , x- и y-срезы.

$R \sim 11\%$ . Также в этой системе отсутствует блистеринг, характерный для системы  $B_4C/Si$ . Таким образом, система C/Si, осажденная в смеси аргон + водород при содержании водорода в среде рабочего газа между 80 и 100% от давления аргона, соответствует всем требованиям: имеет высокое электросопротивление, нулевые внутренние напряжения и приемлемый для безмасочной литографии коэффициент отражения  $R \sim 11\%$  на рабочей длине волны 13.5 нм.

Эта структура была нанесена на поверхность МЭМС микрозеркал. На рис. 1 приведены спек-

тральная и угловая зависимости коэффициента отражения в окрестности длины волны 13.5 нм от МЭМС DLP6500 0.65 1080pMVSPS600 DMD фирмы Texas Instruments. Коэффициент отражения составил  $R = 2.8\%$ .

После осаждения отражающего покрытия МЭМС сохраняла свою работоспособность как на воздухе, так и в вакууме. Низкий коэффициент отражения по сравнению со свидетелем, нанесенным на кремниевую суперполированную пластину, объясняется достаточно большой шероховатостью поверхности микрозеркал, которая со-

ставила по кадру АСМ  $3 \times 3$  мкм  $\sigma_{3 \times 3} = 2.4$  нм и по кадру  $1 \times 1$  мкм  $\sigma_{1 \times 1} = 1.9$  нм. Также вклад в падение коэффициента отражения может внести неплоскостность микрозеркал. На рис. 2 приведена измеренная на интерферометре белого света форма поверхности микрозеркал — их  $x$ - и  $y$ -срезы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены физические и рентгенооптические характеристики многослойных систем C/Si и B<sub>4</sub>C/Si. Установлено, что повышение рабочего давления приводит к уменьшению внутренних напряжений и уменьшению коэффициента отражения на рабочей длине волны 13.5 нм. Уменьшение коэффициентов отражения происходит из-за увеличения количества дефектов и уменьшения плотности материалов слоев.

Установлено, что добавление водорода в среду рабочего газа при изготовлении многослойных систем приводит к уменьшению внутренних напряжений и уменьшению коэффициента отражения. В системе B<sub>4</sub>C/Si на поверхности обнаружены кратеры с вырванным веществом — так называемый блистеринг. Данный факт не позволяет использовать эту систему в качестве отражающих покрытий для рентгенооптических приложений.

В системе C/Si получено состояние с нулевыми внутренними напряжениями при соотношении парциального давления водород : аргон  $\approx 0.87 : 1$ . При нулевых внутренних напряжениях коэффициент отражения этой системы, осажденной на гладкие кремниевые подложки,  $R = 11\%$ . При осаждении на поверхность матрицы микрозеркал  $R = 2.8\%$ . Отражательная способность понижается за счет большой шероховатости поверхности микрозеркал на уровне  $\sigma \sim 2$  нм. После осаждения отражающего покрытия C/Si на поверхность матрицы микрозеркал матрица сохраняет работоспособность.

Работа доказала принципиальную возможность создания рентгенооптического элемента для модуляции пространственно-временных характеристик рентгеновских пучков, однако практическое применение требует улучшения качества поверхности микрозеркал.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 21-72-30029) с использованием оборудования ЦКП “Физика и технология микро- и наноструктур” ИФМ РАН.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://elcombase.ru/news/38/>.
2. Choksi N., Pickard D.S., McCord M., Pease R.F.W. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1999. V. 17. P. 3047. <https://doi.org/10.1116/1.590952>
3. Chkhalo N., Polkovnikov V., Salashchenko N., Toropov M. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2017. V. 35. P. 062002. <https://doi.org/10.1116/1.4995369>
4. Chkhalo N.I., Polkovnikov V.N., Salashchenko N.N., Toropov M.N. // Proc. SPIE. 2016. V. 10224. P. 102241O. <https://doi.org/10.1117/12.2267125>
5. Chen Y., Shroff Y. // Proc. SPIE. 2006. V. 6151. P. 1512D. <https://doi.org/10.1117/12.655113>
6. Nix W.D. // Metall. Trans. A. 1989. V. 20. № 11. P. 2217. <https://doi.org/10.1007/BF02666659>
7. Гофман Р.У. Физика тонких пленок. Т. 3. М.: Мир, 1968.
8. Андреев С.С., Клюенков Е.Б., Мизинев А.Л., Полковников В.Н., Салащенко Н.Н., Суслов Л.А., Чернов В.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2005. № 2. С. 45.
9. <https://static.chipdip.ru/lib/051/DOC013051769.pdf>.
10. Polkovnikov V.N., Salashchenko N.N., Svechnikov M.V., Chkhalo N.I. // Physics-USpekhi. 2020. V. 63. Iss. 1. P. 83. <https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.05.038623>
11. Svechnikov M. // J. Appl. Crystallogr. 2020. V. 53. Iss. 1. P. 244. <https://doi.org/10.1107/S160057671901584X>
12. Гарахин С.А., Забродин И.Г., Зуев С.Ю., Касков И.А., Лопатин А.Я., Нечай А.Н., Полковников В.Н., Салащенко Н.Н., Цыбин Н.Н., Чхало Н.И. // Квантовая электроника. 2017. Т. 47. № 4. С. 385.
13. Garakhin S.A., Chkhalo N.I., Kas'kov I.A., Lopatin A.Ya., Malyshev I.V., Nechay A.N., Pestov A.E., Polkovnikov V.N., Salashchenko N.N., Svechnikov M.V., Tsybin N.N., Zabrodin I.G., Zuev S.Yu. // Rev. Sci. Instrum. 2020. V. 91. Iss. 6. P. 063103. <https://doi.org/10.1063/1.5144489>
14. Stoney G.G. // Proc. R. Soc. Lond. A. 1909. V. 82. P. 172. <https://doi.org/10.1098/rspa.1909.0021>
15. Brenner A., Senderoff S. // J. Res. Nat'l. Bur. Stand. 1949. V. 42. P. 105.
16. Добрынин А.В. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 18. С. 32.
17. <http://www.lao.cz/data/ke-stazeni/datasheet-newview-7300-d838.pdf>
18. Chkhalo N.I., Salashchenko N.N., Zorina M.V. // Rev. Sci. Instrum. 2015. V. 86. Iss. 1. P. 016102. <https://doi.org/10.1063/1.4905336>
19. Takahashi H., Nishiguchi A., Nagata H., Kataoka H., Fujishima M. // Thin Solid Films. 1996. V. 281. P. 348. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(96\)08631-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(96)08631-2)
20. Condon J.B., Schober T. // J. Nucl. Mater. 1993. V. 207. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(93\)90244-S](https://doi.org/10.1016/0022-3115(93)90244-S)

## Study of the X-Ray Optical and Mechanical Characteristics of C/Si and B<sub>4</sub>C/Si Multilayer Mirrors

R. M. Smertin<sup>1, \*</sup>, M. M. Barysheva<sup>1</sup>, S. A. Garakhin<sup>1</sup>, M. V. Zorina<sup>1</sup>, S. Yu. Zuev<sup>1</sup>, V. N. Polkovnikov<sup>1</sup>,  
N. I. Chkhalo<sup>1</sup>, D. B. Radishchev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Physics of Microstructures RAS, Nizhny Novgorod, 607680 Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Applied Physics RAS, Nizhny Novgorod, 603950 Russia*

*\*e-mail: smertin\_ruslan@ipmras.ru*

The X-ray optical and mechanical properties of dielectric multilayer mirrors based on pairs of C/Si and B<sub>4</sub>C/Si materials are synthesized and studied. The mirrors are optimized for a wavelength of 13.5 nm. The parameters of the deposition process are found that simultaneously ensure the fulfillment of three conditions: relatively high reflection coefficients at the operating wavelength, near-zero mechanical stresses in the film, and the absence of electrical conductivity. At zero internal stresses, the reflection coefficient of C/Si multilayer mirrors deposited on superpolished silicon substrates at an operating wavelength of 13.5 nm is  $R = 11\%$ , the spectral bandwidth is  $\Delta\lambda = 0.33$  nm. The B<sub>4</sub>C/Si mirror provides the following characteristics:  $R = 8.2\%$ , spectral bandwidth  $\Delta\lambda = 0.3$  nm. However, blistering has been found in B<sub>4</sub>C/Si multilayer mirrors, i.e., the appearance of bubbles on the film due to the accumulation of hydrogen inside, which excludes their use for deposition on commercially available microelectromechanical system micromirrors. The deposition of a C/Si coating made it possible for the first time to obtain a workable system that reflects X-rays at an operating wavelength of 13.5 nm. The reflection coefficient is about  $R \sim 3\%$ . The low value of the reflection coefficient is due to the high, about 1.5 nm, microroughness of the surface of the microelectromechanical system micromirrors. The study performed indicates the fundamental possibility of creating a matrix X-ray optical element for modulating the spatiotemporal characteristics of X-ray beams.

**Keywords:** X-ray radiation, multilayer mirrors, internal stresses, EUV lithography, maskless lithography, microelectromechanical system.

УДК 621.396.9

## МИКРОПОЛОСКОВЫЙ КРЕМНИЕВЫЙ ДЕТЕКТОР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИХ ПРОЦЕССОВ НА ПУЧКЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. В. М. Аульченко<sup>a</sup>, А. А. Глушак<sup>a, c, d</sup>, В. В. Жуланов<sup>a</sup>, А. Н. Журавлев<sup>a, c</sup>,  
В. А. Киселев<sup>a</sup>, В. Н. Кудрявцев<sup>a, b</sup>, П. А. Пиминов<sup>a, c</sup>, В. М. Титов<sup>a</sup>, Л. И. Шехтман<sup>a, b, d, \*</sup>

<sup>a</sup>Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН,  
Новосибирск, 630090 Россия

<sup>b</sup>Новосибирский государственный университет,  
Новосибирск, 630090 Россия

<sup>c</sup>Центр коллективного пользования “СКИФ” Института катализа им. Г.К. Борескова,  
Новосибирск, 630090 Россия

<sup>d</sup>Томский государственный университет, Томск, 634050 Россия

\*e-mail: L.I.Shekhtman@inp.nsk.su

Поступила в редакцию 12.01.2023 г.

После доработки 20.03.2023 г.

Принята к публикации 20.03.2023 г.

В статье описано текущее состояние разработки прототипа детектора для изучения быстропротекающих процессов (DIMEX) основанного на кремниевом микрополосковом сенсоре. Кремниевый микрополосковый сенсор изготовлен из кремния *n*-типа с *p*-имплантами в форме полосок. На полоски по всей длине нанесены алюминиевые контакты с площадками для микросварки на концах. Сигналы с полосок считываются с помощью специально разработанной для этого проекта интегральной схемы DMXS6A, которая содержит шесть регистрирующих электронных каналов со схемой компенсации темнового тока на входе, четырьмя интеграторами, 32 ячейками аналоговой памяти и аналоговым сдвиговым регистром. Каждая полоска сенсора соединена с охранным кольцом через резистор 400 Ом и со входом канала регистрации через резистор 100 кОм. Такой резистивный делитель на входе канала регистрации позволяет адаптировать динамический диапазон интегратора микросхемы регистрации к полному диапазону изменения потока фотонов в канале вывода синхротронного излучения № 8 накопителя ВЭПП-4М, оснащенного девятиполюсным вигглером с полем 1.95 Тл в качестве источника синхротронного излучения. Измерения динамического диапазона прототипа DIMEX-Si показали, что максимальный поток, который может быть зарегистрирован в линейном режиме, превышает  $10^5$  фотонов/канал от каждого сгустка электронов в накопителе. Также была продемонстрирована способность детектора регистрировать сигналы от сгустков, следующих через 55 нс в многосгустковом режиме, имитирующем работу строящегося в Новосибирской области источника синхротронного излучения поколения 4+ СКИФ, на котором планируется применять такой детектор.

**Ключевые слова:** быстропротекающие процессы, детонационные процессы, координатные детекторы, детекторы с временным разрешением, электронный канал регистрации, микрополосковый кремниевый детектор, специализированная интегральная схема, синхротронное излучение.

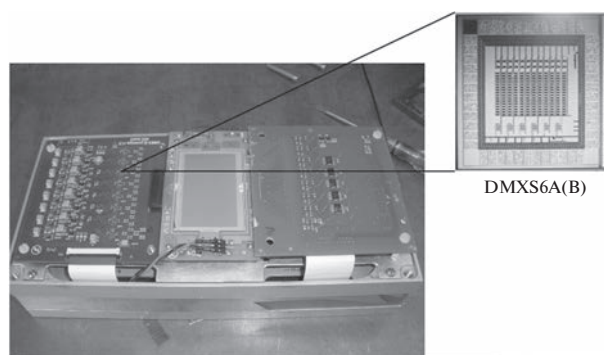
**DOI:** 10.31857/S1028096023120038, **EDN:** AYRQNA

### ВВЕДЕНИЕ

В Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН в Центре коллективного пользования “Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения” (ЦКП СЦСТИ) активно развивают методики исследования быстропротекающих процессов с помощью пучков синхротронного излучения (СИ). На двух источниках СИ, работающих в ЦКП СЦСТИ, накопителях ВЭПП-3 и ВЭПП-4М работают станции “Суб-микросе-

кундная диагностика” и “Экстремальное состояние вещества” [1–3].

Основным регистрирующим устройством на обеих станциях является детектор DIMEX-G (Detector for imaging of explosions), основанный на многоэлементной газовой ионизационной камере высокого давления, наполненной смесью Xe + 25% CO<sub>2</sub> при давлении 7 атм. [4–9]. DIMEX-G регистрирует сигналы СИ от каждого сгустка электронов в накопителе и записывает их во внут-



**Рис. 1.** Фотография прототипа DIMEX-Si с топологией специализированной ИС DMXS6A регистрации излучения (на вставке).

ренную память до появления сигнала от следующего сгустка. Таким образом, этот детектор записывает изображение тени от быстро движущегося объекта каждые 125 нс на ВЭПП-3 (двухсгустковый режим) и каждые 200 нс на ВЭПП-4М (шестисгустковый режим). DIMEX-G — однокоординатный детектор, имеющий 512 каналов, расположенных с шагом 100 мкм. Максимальный сигнал, который детектор может зарегистрировать в линейном режиме соответствует потоку ~2000 фотонов/канал от одного сгустка электронов (энергия фотонов 20 кэВ). Детектор может записать в процессе эксперимента до 100 кадров, максимальная частота записи — 10 МГц. Пространственное разрешение DIMEX-G составляет 250 мкм при средней энергии фотонов в спектре СИ 20 кэВ, квантовая эффективность достигает 40%.

DIMEX-G эффективно используют уже более 17 лет на ВЭПП-3 и более семи лет на ВЭПП-4М для исследований детонационных и ударно-волновых процессов [10–13]. Тем не менее, этот детектор имеет ряд существенных ограничений и для дальнейшего улучшения его параметров требуются значительные изменения конструкции как самого детектирующего элемента, так и электроники регистрации. Так, максимальный поток фотонов, который может регистрировать DIMEX-G, ограничен из-за накопления объемного заряда ионов в газе. Максимальная скорость записи кадров ограничена из-за низкой скорости дрейфа и продольной диффузии электронов, а также из-за недостаточной скорости работы электроники регистрации. Пространственное разрешение лимитировано поперечной диффузией электронов в газе. Все эти проблемы можно решить переходом от газовой технологии на твердотельную и заменой газовой ионизационной камеры на микрополосковый кремниевый детектор с быстродействующей электроникой регистрации [14–19]. Подвижность дырок в кремнии всего в два раза меньше, чем электронов, в отличие от ксенона, где ионы медленнее электронов более чем на три порядка. Также, сама величина подвижности носителей в

кремнии выше, чем в газе, а напряженность электрического поля в кремниевом сенсоре и в газовом зазоре близки. Таким образом, эффекты объемного заряда в кремниевом сенсоре будут проявляться при существенно более высоком потоке фотонов по сравнению с газовым детектором.

### ПРОТОТИП КРЕМНИЕВОГО МИКРОПОЛОСКОВОГО ДЕТЕКТОРА

Для исследования основных параметров детектора на основе кремниевых микрополосковых сенсоров был создан прототип DIMEX-Si [16–18] (рис. 1). Прототип включает в себя кремниевый сенсор с чувствительной областью  $30 \times 51$  мм, изготовленный фирмой Hamamatsu Photonics. Чувствительная область покрыта 512 полосками длиной 30 мм и расположенными с шагом 50 мкм. Каждая полоска представляет собой  $p$ -имплант на  $n$ -кремнии, покрытый алюминиевым металлическим контактом. Толщина сенсора 320 мкм. Полоски соединены с заземленным охранным кольцом через резисторы 400 Ом. Напряжение смещения, подаваемое на общий электрод на противоположной стороне сенсора, составляет 300 В.

В центральной части сенсора 96 полосок соединены с помощью микросварки с электронной регистрацией, основанной на специализированной интегральной схеме (ИС) DMXS6A(B), разработанной специально для этого проекта [19]. ИС содержит 6 каналов, каждый включает в себя преобразователь напряжения в ток, схему компенсации темнового тока, четыре интегратора с цепью сброса, 32 ячейки аналоговой памяти (по 8 ячеек на интегратор) и выходной аналоговый сдвиговый регистр (рис. 2). На входе каждого канала имеется последовательно включенный резистор 10 кОм (в дальнейшем увеличенный до 100 кОм, как показано ниже). Резистор 400 Ом на сенсоре и резистор 10 кОм (100 кОм) на плате регистрации обеспечивают ослабление входного тока в канал ИС DMXS6A(DMXS6B), чтобы адаптировать динамический диапазон интеграторов к диапазону зарегистрированного потока фотонов в сенсоре.

Прототип DIMEX-Si с первой версией ИС DMXS6A, был исследован в более ранних работах [17–19]. Было показано, что кремниевый микрополосковый детектор действительно дает возможность существенно повысить максимальный регистрируемый поток фотонов от одного сгустка электронов в накопителе, улучшить пространственное и временное разрешение, а новая электроника регистрации дает возможность повысить частоту записи кадров до 40 МГц. Однако существенным недостатком новой ИС был высокий уровень шума, который не позволял повысить отношение сигнала к шуму по сравнению с газовым детектором [18, 19]. В результате моделирования и дальнейшего анализа был найден источник повышенного шума. Им оказалась схема компенса-

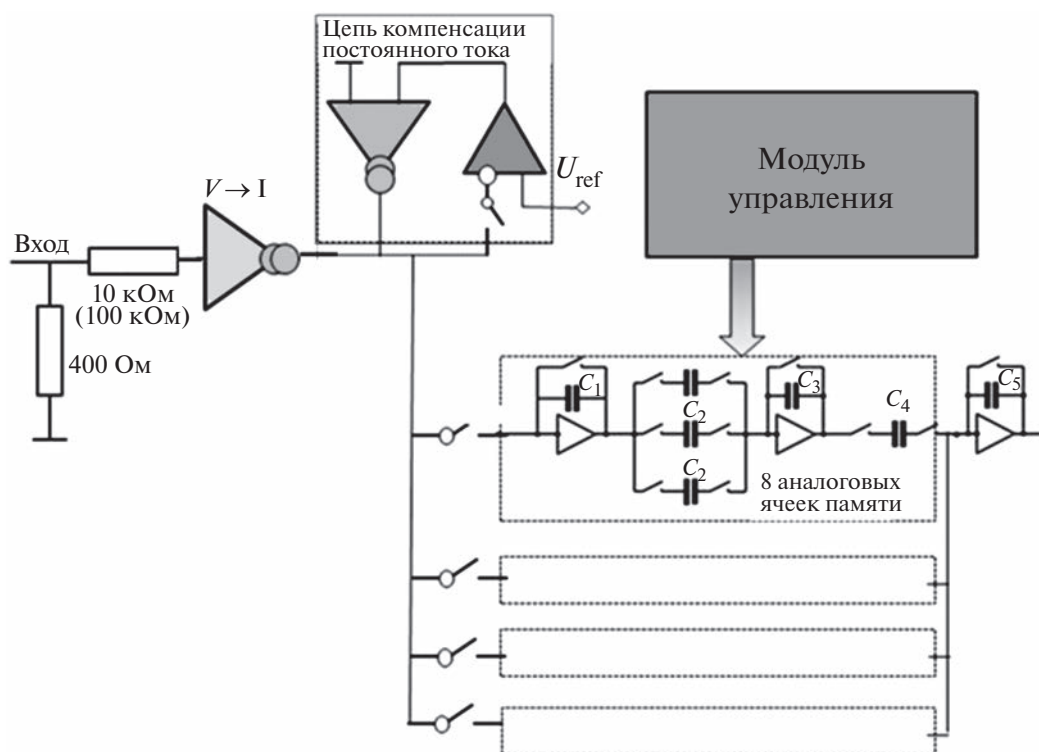


Рис. 2 Блок-схема ИС DMXS6A с резистивным делителем на входе канала регистрации (не входит в состав ИС).

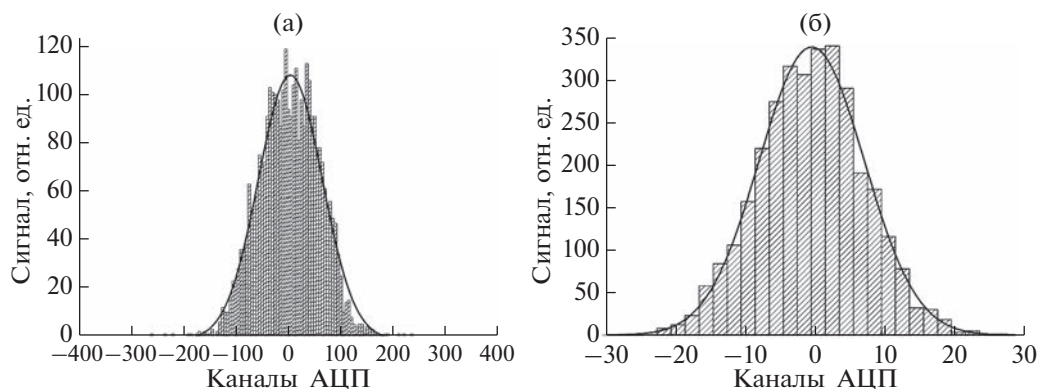
ции темнового тока. В этой схеме выход усилителя в цепи обратной связи оставался подключенным к управляющему входу генератора компенсирующего тока во время экспозиции. В то же время вход усилителя в обратной связи в этой фазе был отключен от цепи сигнала. В результате, шум на выходе усилителя в обратной связи существенно возрастал, что приводило к соответствующему увеличению шума тока компенсации. В новой версии ИС DMXS6B в схему компенсации темнового тока был добавлен ключ, отключающий выход усилителя в обратной связи от управляющего входа генератора тока компенсации. Напряжение обратной связи сохранялось на специальной емкости, подключенной к управляющему входу генератора тока компенсации. Новая версия ИС была произведена в 2021 г., и все измерения, описанные в настоящей статье, сделаны с прототипом DIMEX-Si с электроникой регистрации на основе ИС DMXS6B.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ПРОТОТИПА DIMEX-Si С НОВОЙ ВЕРСИЕЙ ИС DMXS6B

Для измерения величины шума и сравнения шума в новой версии ИС регистрации со старой версией были набраны данные без облучения детектора. Сравнение гистограмм распределения сигнала в этих измерениях показаны на рис. 3 для DMXS6A (рис. 3а) и DMXS6B (рис. 3б). Шум (стандартное отклонение распределения сигнала)

с новой версией ИС уменьшился в восемь раз, с 61 до 7.5 бинов аналого-цифрового преобразователя (АЦП).

Для измерения зависимости сигнала в детекторе от поглощенного потока фотонов детектор облучали потоком СИ. Поток фотонов, падающий на детектор, задавали изменением высоты выходного отверстия коллиматора. Предварительно было проведено измерение полной энергии, поглощаемой в кремниевом сенсоре толщиной 320 мкм, с помощью мониторингового детектора с точно таким же сенсором, как и в DIMEX-Si. В мониторинговом детекторе одна полоска была подключена ко входу осциллографа и, таким образом, можно было измерить полный заряд, протекающий через один канал детектора при поглощении фотонов от одного сгустка электронов. Это измерение было проведено при одной фиксированной высоте выходного отверстия коллиматора, далее поток фотонов рассчитывали исходя из известной высоты выходного отверстия коллиматора и расчетной средней энергии фотонов в спектре поглощенного излучения, которая для перпендикулярного положения детектора по отношению к пучку равна 17 кэВ. На рис. 4 показан результат измерения зависимости сигнала в детекторе от высоты выходного отверстия коллиматора (нижняя шкала) и потока фотонов (верхняя шкала). Кроме того, поток фотонов был также рассчитан с помощью электронной калибровки (правая шкала). Для этого на вход канала регистрации подавали из-



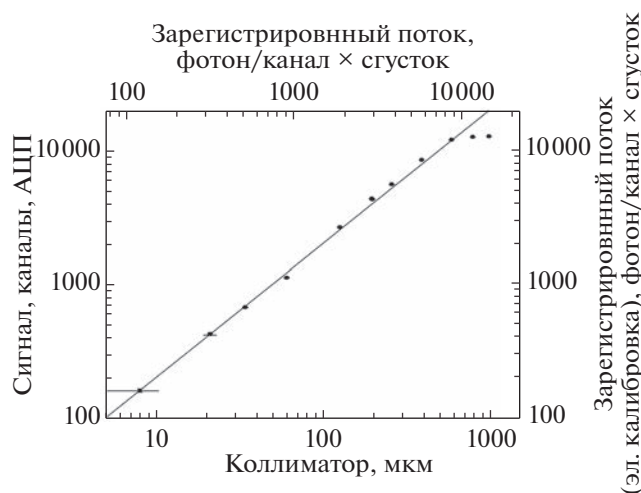
**Рис. 3.** Гистограммы распределения шумового сигнала, полученные без облучения детектора в двух версиях ИС регистрации: а – DMXS6A, стандартное отклонение шумового распределения равно 61 каналу АЦП; б – DMXS6B, стандартное отклонение шумового распределения равно 7.5 каналов АЦП.

вестный сигнал и по величине выходного сигнала рассчитывали калибровочную константу, определяющую величину бина АЦП в единицах заряда на входе. Из рис. 4 видно, что поток, рассчитанный с помощью электронной калибровки, совпадает с результатом, полученным с помощью измерения с мониторным детектором с точностью около 10%.

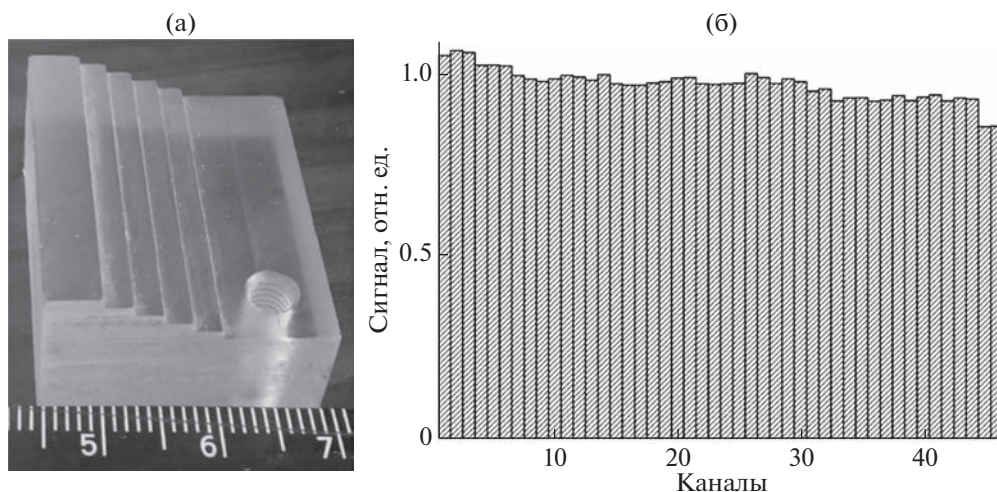
Из рис. 4 видно также, что при потоке около 10000 фотонов на канал от одного сгустка сигнал выходит на насыщение. Это связано с перегрузкой интеграторов в ИС регистрации. В этом измерении на входе каналов регистрации были включены резисторы 10 кОм. Таким образом, чтобы достичь максимального регистрируемого потока

в  $10^5$  фотонов/канал от одного сгустка, нужно еще в десять раз уменьшить входной ток, для чего резисторы на входе каналов должны быть увеличены до 100 кОм. Следует отметить, что собственный шум канала регистрации, равный 7.5 бинам АЦП (рис. 3), соответствует примерно семи фотонам с энергией 17 кэВ. Таким образом, статистические флуктуации сигнала при максимальном регистрируемом потоке в 10000 фотонов, равные 100 фотонам, существенно превышают собственный шум канала. Поток фотонов, при котором статистический шум сравним с собственным шумом канала, равен 49 фотонам/канал. Если принять это значение потока фотонов в качестве нижней границы динамического диапазона, то ширина динамического диапазона детектора в этом режиме равна  $\sim 200$ . В режиме с ослабленным в десять раз входным током собственный шум канала в 7.5 бинов АЦП соответствует статистическим флуктуациям потока в  $\sim 70$  фотонов. В этом случае значение потока, при котором статистический шум сравним с собственным шумом канала, равно, соответственно, 4900 фотонов/канал. Поскольку максимальная граница динамического диапазона достигает  $10^5$  фотонов/канал, ширина динамического диапазона в этом случае равна  $\sim 20$ .

Для дополнительной проверки правильности оценки величины регистрируемого потока и шума были сделаны снимки малоконтрастного тест-объекта (рис. 5а). Тест-объект представляет собой блок из полиметилметакрилата с четырьмя ступеньками высотой 1 мм и шириной 2.5 мм. Данные, получаемые с детектора, представляют собой набор из 32 массивов по 96 чисел. Каждое число – это сигнал, полученный из соответствующего канала детектора. Массив из 96 чисел соответствует сигналу, полученному от одной вспышки СИ, в дальнейшем будем называть такой массив кадром. Весь набор из 32 кадров будем называть фильмом. Для получения изображения тест-объекта из первичных данных, полученных экспозицией тест-



**Рис. 4.** Зависимость сигнала на детекторе с ИС DMXS6A от высоты выходного отверстия коллиматора и поглощенного потока фотонов. На шкалах сверху и справа показано соответствие расчетам поглощенного потока на основе измерения мониторным детектором и с использованием электронной калибровки соответственно.



**Рис. 5.** Внешний вид тест-объекта (а) и изображение тест-объекта, полученное с помощью СИ в режиме с максимальным регистрируемым потоком фотонов 10000 фотонов/канал (б).

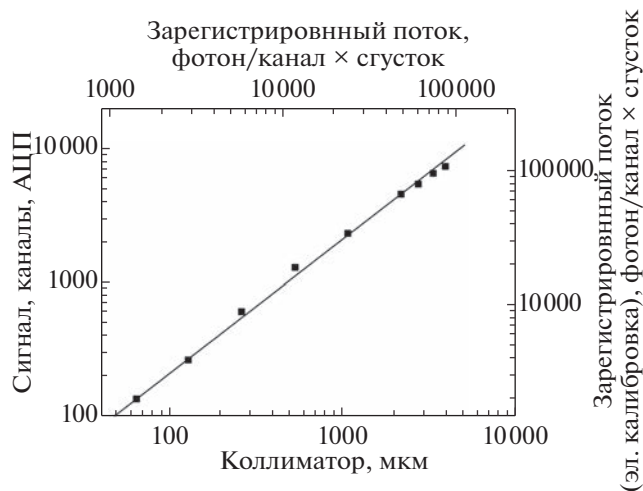
объекта в СИ, вычитали данные, полученные без облучения детектора. Далее данные нормировали на изображение “плоского поля”, т.е. на результат экспозиции детектора без тест-объекта с повышенной статистикой. Для получения изображения “плоского поля” было сделано 100 фильмов в режиме, идентичном режиму экспозиции тест-объекта, и усредненный результат использовали для нормировки. Одномерное изображение тест-объекта показано на рис. 5б. Из рисунка видно, что контрастность ступеньки полиметилметакрилата высотой 1 мм равна примерно 5%, а значение потока фотонов, вычисленное по величине флуктуаций сигнала (поток эквивалентный шуму, NEQ) равно примерно 10000 фотонов/канал.

Для получения максимального регистрируемого потока  $10^5$  фотонов/канал резисторы на входе каналов регистрации были заменены на с 10 кОм на 100 кОм, и все последующие измерения проводили с измененным вариантом электроники регистрации. Результат измерения зависимости сигнала от регистрируемого потока фотонов приведен на рис. 6. Из рисунка видно, что поток в  $10^5$  фотонов может быть зарегистрирован в этом режиме на самом краю линейного диапазона работы интеграторов.

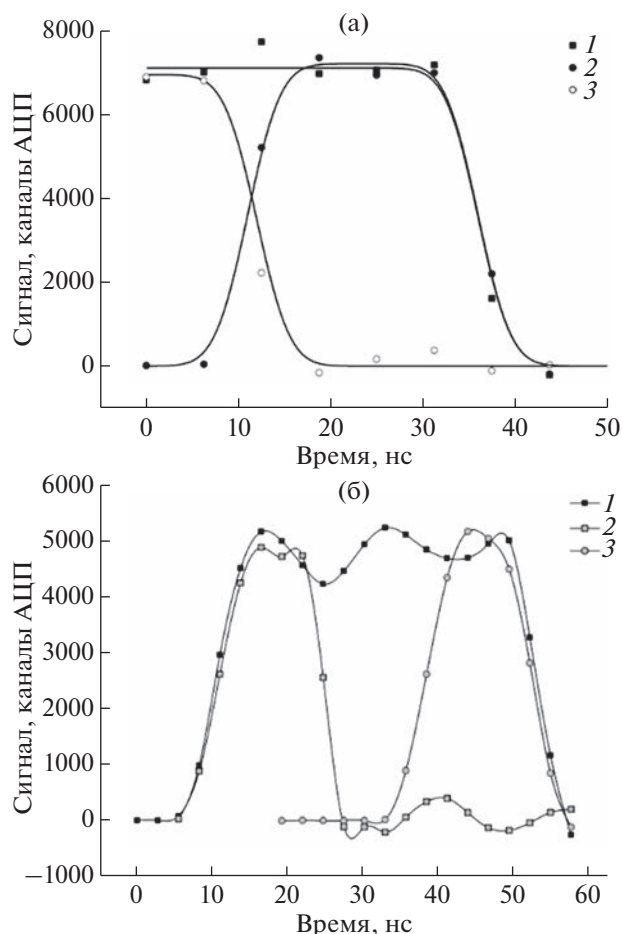
Важным параметром детектора является его временное разрешение и предельная частота записи кадров. Эти параметры связаны друг с другом, поскольку временное разрешение детектора определяет минимальное время, необходимое для экспозиции и записи сигнала от одной вспышки СИ в аналоговую память. Временное разрешение и предельная частота записи кадров в основном определяются параметрами ИС регистрации, поскольку импульс тока с полосы сенсора от одной вспышки СИ длится всего несколько нс. Изучение временного разрешения детектора с ИС DMXS6B

проводили путем измерения зависимости сигнала в нескольких соседних кадрах от задержки между синхроимпульсом, задающим начало последовательности сигналов, управляющих работой ИС, и моментом вспышки СИ. Сравнение этих измерений для детекторов с первым вариантом ИС DMXS6A и с новой версией ИС DMXS6B приведено на рис. 7.

Временное разрешение детектора — это длительность фазы перехода от нулевого сигнала до



**Рис. 6.** Зависимость сигнала на детекторе с ИС DMXS6B от высоты выходного отверстия коллиматора и поглощенного потока фотонов с увеличенными резисторами на входе каналов регистрации. На шкалах сверху и справа показано соответствие расчетам поглощенного потока на основе измерения мониторным детектором и с использованием электронной калибровки соответственно. Измерение проводили при перпендикулярном положении детектора по отношению к пучку СИ.



**Рис. 7.** Зависимость сигнала в двух соседних кадрах от задержки между синхроимпульсом детектора и моментом вспышки СИ на детекторе: а) с ИС DMXS6A, 1 – время экспозиции кадра 50 нс, кадр № 19, 2 – время экспозиции кадра 25 нс, кадр № 18, 3 – время экспозиции кадра 25 нс, кадр № 19; б) с ИС DMXS6B, 1 – время экспозиции кадра 55 нс, кадр № 9, 2 – время экспозиции кадра 27.5 нс, кадр № 9, 3 – время экспозиции кадра 27.5 нс, кадр № 8.

максимального сигнала в кадре. Это время равно свертке длительности токового импульса с полосы сенсора и постоянной времени интегратора (передний фронт), которая определяется верхним пределом полосы частот. В обоих вариантах ИС это время равно примерно 7 нс. В первом варианте ИС во временной последовательности сигналов присутствовала фаза, когда сигнал не равен нулю в обоих соседних кадрах. В этой фазе два интегратора одновременно присоединены к входному сигналу. В ИС DMXS6B эта фаза была убрана. Следует отметить, что первый интегратор отключается раньше, а второй интегратор подключается позже, чем в DMXS6A. Это привело к появлению фазы, в которой сигнал отсутствует и в первом, и во втором кадре. Такая особенность временной диаграммы помогла дополнительно снизить уровень шума, однако из-за этого значительно

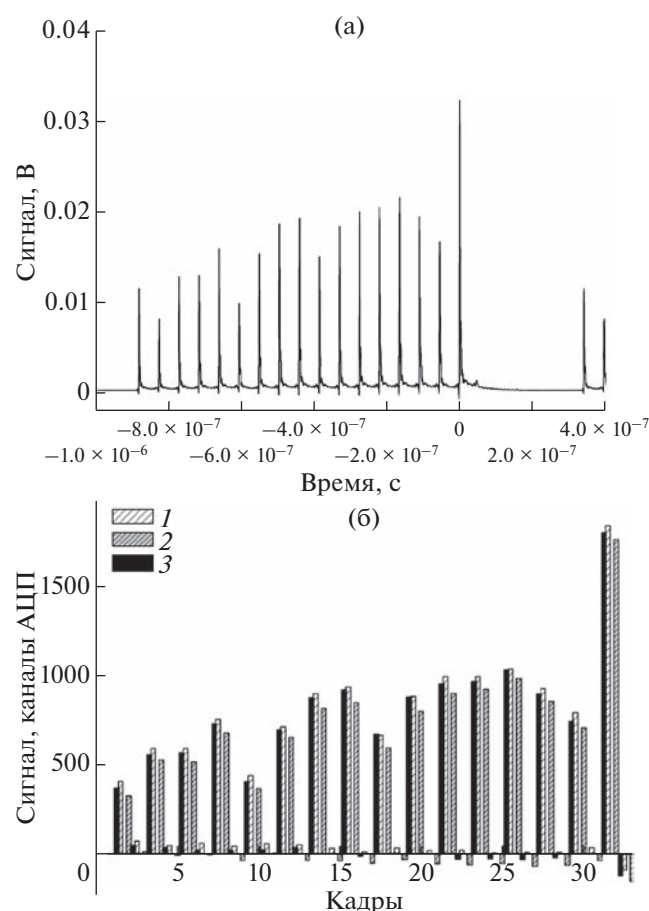
уменьшилась длительность фазы максимального сигнала в кадре, которая при периоде следования кадров 27.5 нс, составляет всего около 5 нс. Малая длительность фазы максимального сигнала в кадре означает, что требования к стабильности синхроимпульсов детектора относительно пролета сгустков в накопителе должна быть повышена. Кроме того, это означает, что максимальная частота записи кадров не может превышать 40 МГц.

Для работы с DIMEX-Si в накопителе должна быть создана последовательность электронных сгустков, расстояние между которыми равно или кратно периоду следования кадров в детекторе. Схема компенсации темнового тока, которая обеспечивает стабильный нулевой уровень сигнала в отсутствие облучения, должна быть отключена во время экспозиции. Важно, чтобы в момент отключения на входах каналов регистрации отсутствовал сигнал с сенсора. Для этого в последовательности электронных сгустков в накопителе должен быть разрыв в 200–300 нс. Для изучения возможности работы детектора в многосгустковом режиме на ВЭПП-4М был реализован режим с последовательностью из 17 электронных сгустков, следующих с интервалом 55 нс. В первом измерении в этом режиме важно было понять принципиальную возможность работы, которая, в частности, определяется свойствами схемы компенсации темнового тока. На рис. 8а показана осциллограмма сигнала с одной полосы мониторингового кремниевого детектора, которая показывает зависимость тока сенсора от времени.

На рис. 8а видны сигналы от 17 сгустков с различным током и разрыв в их последовательности длительностью примерно 330 нс. Для стабильной работы ИС DMXS6B схема компенсации темнового тока должна быть отключена перед началом экспозиции во время этого разрыва. На рис. 8б показаны сигналы в одном из каналов детектора в трех последовательных фильмах. Детектор работал с периодом смены кадров равным половине расстояния между сгустками, для того, чтобы видеть, насколько хорошо сигналы от разных сгустков можно разделить, а также каков уровень сигнала в отсутствии облучения между сгустками. Из рис. 8б видно, что сигнал флуктуирует от кадра к кадру примерно на 10%. Меняется как уровень сигнала в кадрах, соответствующих пролету сгустка, так и уровень сигнала в кадрах, где облучение отсутствует. Это свидетельствует о присутствии нестабильности синхроимпульсов, управляющих работой детектора, относительно моментов пролета сгустков, а также о возможном неоптимальном положении по времени момента отключения схемы компенсации темнового тока. Эти проблемы требуют дальнейшего изучения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Новая версия ИС регистрации DMXS6B позволила значительно уменьшить уровень шума в



**Рис. 8.** Работа DIMEX-Si в многосгустковом режиме: (а) осциллограмма сигнала с одной полосы мониторингового детектора; (б) сигнал в одном канале в трех последовательных фильмах DIMEX-Si.

прототипе детектора DIMEX-Si. Испытания детектора на пучке СИ на накопителе ВЭПП-4М показали, что максимальный поток фотонов, который может быть зарегистрирован в линейном режиме при величине последовательного резистора на входе канала регистрации 10 кОм (ИС DMXS6A), составляет  $10^4$  фотонов/канал от одного электронного сгустка. При увеличении сопротивления резисторов до 100 кОм и соответствующем ослаблении доли тока, вытекающем из сенсора на вход каналов регистрации, максимальный регистрируемый поток увеличивается в десять раз и достиг  $10^5$  фотонов/канал от одного электронного сгустка (ИС DMXS6B). Этот результат исключительно важен с точки зрения увеличения точности измерений с использованием детектора DIMEX-Si при проведении экспериментов.

Временное разрешение детектора с новой версией ИС регистрации осталось таким же, как и с первой версией ИС. Временная диаграмма работы канала регистрации в новой версии ИС была изменена таким образом, что теперь требуется бо-

лее точная настройка и стабилизация работы синхронизации детектора с накопителем. В дальнейшем при разработке полноформатной интегральной схемы для финального варианта детектора нужно учесть возникшую проблему и сделать возможной гибкую регулировку параметров временной диаграммы ИС.

В процессе измерений был впервые реализован многосгустковый режим на накопителе ВЭПП-4М. Продемонстрирована принципиальная возможность работы детектора DIMEX-Si в режиме с заполнением кольца накопителя электронными сгустками, следующими через 55 нс, с разрывом в последовательности сгустков длительностью около 330 нс. Подобный режим будет реализован на источнике СИ СКИФ.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа по измерению характеристик детектора DIMEX-Si выполнена при частичной поддержке Правительством Российской Федерации, согласно Постановлению 220 от 09 апреля 2010 г. (Соглашение 075-15-2022-1132 от 01.07.2022 г.).

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tolochko B.P., Kosov A.V., Evdakov O.V., Zhogin I.L., Ten K.A., Prueel E.R., Shekhtman L.I., Aulchenko V.M., Zhulanov V.V., Piminov P.F., Nazmov V.P., Zolotarev K.V., Kulipanov G.N. // Phys. Procedia. 2016. V. 84. P. 427. <https://www.doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.072>
2. Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V., Berkkaev D.E., Borin V.M., Dorokhov V.L., Karnaev S.E., Kiselev V.A., Levichev E.B., Meshkov O.I., Mishnev S.I., Nikitin S.A., Nikolaev I.B., Sinyatkin S.V., Vobly P.D., Zolotarev K.V., Zhuravlev A.N. // Phys. Procedia. 2016. V. 84. P. 19. <https://www.doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.005>
3. Aulchenko V.M., Zhulanov V.V., Kulipanov G.N., Ten K.A., Tolochko B.P., Shekhtman L.I. // Physics-Uspekhi. 2018. V. 61. № 6. P. 515. <https://www.doi.org/10.3367/UFNe.2018.01.038339>
4. Aulchenko V., Papushev P., Ponomarev S., Shekhtman L., Zhulanov V. // J. Synchrotron Radiation. 2003. V. 10. № 5. P. 361. <https://www.doi.org/10.1107/S0909049503009142>
5. Aulchenko V., Evdakov O., Ponomarev S., Shekhtman L., Ten K., Tolochko B., Zhogin I., Zhulanov V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2003. V. 513. Iss. 1–2. P. 388. <https://www.doi.org/10.1016/j.nima.2003.08.067>
6. Aulchenko A., Zhulanov V., Shekhtman L., Tolochko B., Zhogin I., Evdakov O., Ten K. // Nuclear Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2005. V. 543. Iss. 1. P. 350. <https://www.doi.org/10.1016/j.nima.2005.01.254>
7. Aulchenko V.M., Evdakov O.V., Shekhtman L.I., Ten K.A., Tolochko B.P., Zhogin I.L., Zhulanov V.V. // J. Instrumentation. 2008. V. 3. № 5. P. P05005. <https://www.doi.org/10.1088/1748-0221/3/05/P05005>

8. Aulchenko V.M., Eydokov O.V., Shekhtman L.I., Ten K.A., Tolochko B.P., Zhogin I.L., Zhulanov V.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 603. Iss. 1–2. P. 73. <https://www.doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.163>
9. Aulchenko V.M., Baru S.E., Eydokov O.V., Leonov V.V., Papushev P.A., Porosev V.V., Savinov G.A., Sharafutdinov M.R., Shekhtman L.I., Ten K.A., Titov V.M., Tolochko B.P., Vasiljev A.V., Zhogin I.L. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2010. V. 623. Iss. 1. P. 600. <https://www.doi.org/10.1016/j.nima.2010.03.083>
10. Ten K.A., Prueel E.R., Merzhievsky L.A., Lukjanchikov L.A., Tolochko B.P., Zhogin I.L., Shekhtman L.I. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 603. Iss. 1. P. 160. <https://www.doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.192>
11. Titov V.M., Prueel E.R., Ten K.A., Luk'yanchikov L.A., Merzhievskii L.A., Tolochko B.P., Zhulanov V.V., Shekhtman L.I. // Combustion, Explosion and Shock Waves. 2011. V. 47. № 6. P. 615. <https://www.doi.org/10.1134/S0010508211060013>
12. Prueel E.R., Ten K.A., Tolochko B.P., Merzhievskii L.A., Luk'yanchikov L.A., Aulchenko V.M., Zhulanov V.V., Shekhtman L.I., Titov V.M. // Doklady Physics. 2013. V. 58. № 1. P. 24. <https://www.doi.org/10.1134/S1028335813010035>
13. Ten K.A., Prueel E.R., Kashkarov A.O., Rubtsov I.A., Antipov M.V., Georgievskaya A.B., Mikhailov A.L., Spirin I.A., Aulchenko V.M., Shekhtman L.I., Zhulanov V.V., Tolochko B.P. // Combustion, Explosion and Shock Waves. 2018. V. 54. № 5. P. 606. <https://www.doi.org/10.1134/S0010508218050143>
14. Shekhtmana L.I., Aulchenko V.M., Kudryavtsev V.N., Kutovenko V.D., Titov V.M., Zhulanova V.V., Prueel E.L., Ten K.A., Tolochko B.P. // Phys. Procedia. 2016. V. 84. P. 189. <https://www.doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.033>
15. Aulchenko V., Prueel E., Shekhtman L., Ten K., Tolochko B., Zhulanov V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2017. V. 845. P. 169. <https://www.doi.org/10.1016/j.nima.2016.05.096>
16. Shekhtman L.I., Aulchenko V.M., Zhulanov V.V., Kudashkin D.V. // Bull. RAS: Phys. 2019. V. 83. № 2. P. 220. <https://www.doi.org/10.3103/S1062873819020254>
17. Shekhtman L., Aulchenko V., Kudryavtsev V., Kutovenko V., Titov V., Zhulanov V. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2299. Iss. 1. P. 050004. <https://www.doi.org/10.1063/5.0030393>
18. Shekhtman L., Aulchenko V., Kudashkin D., Kudryavtsev V., Prueel E., Ten K., Tolochko B., Zhulanov V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2020. V. 958. P. 162655. <https://www.doi.org/10.1016/j.nima.2019.162655>
19. Aulchenko V.M., Shekhtman L.I., Zhulanov V.V. // Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing. 2020. V. 56. P. 81. <https://www.doi.org/10.3103/S8756699020010112>

## Microstrip Silicon Detector for Study of Ultra-Fast Processes at the Synchrotron Radiation Beam

V. M. Aulchenko<sup>1</sup>, A. A. Glushak<sup>1, 3, 4</sup>, V. V. Zhulanov<sup>1</sup>, A. N. Zhuravlev<sup>1, 3</sup>, V. A. Kiselev<sup>1</sup>, V. N. Kudryavtsev<sup>1, 2</sup>, P. A. Piminov<sup>1, 3</sup>, V. M. Titov<sup>1</sup>, L. I. Shekhtman<sup>1, 2, 4, \*</sup>

<sup>1</sup>Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

<sup>2</sup>Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia

<sup>3</sup>Synchrotron Radiation Facility SKIF, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

<sup>4</sup>Томский государственный университет, Томск, 634050 Россия

\*e-mail: L.I.Shekhtman@inp.nsk.su

Present status of the development of the prototype of the Detector for imaging of explosions (DIMEX) based on silicon microstrip sensor is discussed. The prototype includes silicon *p-in-n* sensor with metal strips in direct contact with *p*-implants. Strips are 30 mm long and have 50 μm pitch. Signals from the strips are read out with specially developed ASICs DMXS6A, that include 6 channels with DC compensation circuit at the input, four integrators, 32 analogue memory cells and output analogue shift register. The prototype detector has 96 registration channels provided with 16 DMXS6A ASICs. Each strip of the sensor is connected to the guard-ring through a 400 Ohm resistor and through 100 kOhm resistor to the input of the front-end ASIC. This resistive divider allows to adapt the dynamic range of the integrator of the ASIC to the full flux range of the beam line 8 at the VEPP-4M storage ring that includes 9-pole wiggler with 1.9 T B-field as SR source. The measurements of the dynamic range of the DIMEX-Si prototype demonstrate that maximum photon flux from one bunch that can be measured by this detector exceeds 100 000 photons per channel. For these measurements the sensor was inclined at an angle of 1.7 degrees with respect to the beam plane in order to increase quantum efficiency. The possibility to work in multi-bunch mode with bunches following in 55 ns is demonstrated, that proves that this detector can be successfully exploited at new SR-source SKIF that is under construction in Novosibirsk region.

**Keywords:** fast processes, detonation processes, coordinate detectors, time-resolved detectors, electronic registration channel, microstrip silicon detector, specialized integrated circuit, synchrotron radiation.

УДК 621.793.16

## СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЯХ СИСТЕМ Ni–P–W И W–C, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ И ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

© 2023 г. В. В. Душик<sup>а</sup>, \*, Е. А. Рубан<sup>а</sup>, А. Б. Дровосеков<sup>а</sup>,  
А. А. Шапоренков<sup>а</sup>, Н. В. Рожанский<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: v.dushik@gmail.com

Поступила в редакцию 22.01.2023 г.

После доработки 16.03.2023 г.

Принята к публикации 16.03.2023 г.

Изучены особенности сопряжения слоев системы W–C, полученных методом химического осаждения из газовой фазы, и слоев Ni–P–W различного состава, полученных методом химико-каталитической металлизации. Слои Ni–P–W использовали в качестве опорных для покрытий системы W–C для улучшения адгезионной прочности наносимых покрытий к сталям и сопротивления к нагрузкам, направленным по нормали к поверхности. Методами растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучены морфология, фазовый и элементный состав полученных слоев, а также фазовые превращения, протекающие в слоях в процессе термической обработки. Механические испытания показали, что по совокупности характеристик слой Ni–P с низким содержанием фосфора демонстрируют наилучшие опорные свойства.

**Ключевые слова:** многослойные покрытия, химическое газозофазное осаждение, химико-каталитическое осаждение, никель, карбид вольфрама.

DOI: 10.31857/S102809602312004X, EDN: BDJLH

### ВВЕДЕНИЕ

Создание новых защитных покрытий является одним из ключевых направлений материаловедения. Существует широкий спектр защитных покрытий и методов их нанесения, среди которых выделяют методы плакировки, гальванизации, анодной обработки, газотермического и вакуумного напыления, обладающие высокой технологичностью, производительностью и в некоторой степени универсальностью в контексте наносимых материалов [1–3]. Однако упомянутые методы имеют ограниченную эффективность при нанесении покрытий на изделия сложной геометрической формы. Указанных недостатков можно избежать, применяя метод химического газозофазного осаждения (CVD – chemical vapor deposition) – технологию нанесения металлических и металло-керамических покрытий путем химического преобразования поверхности покрываемых деталей газозофазных реагентов [4]. Технология позволяет получать твердые слои теоретической плотности

на деталях сложной формы за счет высокой проникающей способности газовых сред и их высокой химической активности, не требующей применения физических полей и плазменной активации процесса [5–8]. Однако и эта технология обладает рядом ограничений, которые сужают спектр применений. Это высокая себестоимость покрытий и плохая адгезия к железосодержащим сплавам, главным образом сталям любого известного в промышленности состава. Указанную проблему удастся решить путем нанесения промежуточного адгезионного слоя никеля, который обеспечивает прочную адгезионную связь CVD-покрытия, нанесенного из фторидных сред [9]. Выбор метода нанесения опорного слоя никеля должен учитывать преимущества химического осаждения из газовой фазы, т.е. должен быть нечувствителен к геометрии детали. Применение метода газозофазного осаждения для нанесения никеля связано с использованием высокотоксичных прекурсоров, например, тетракарбонила никеля

$\text{Ni}(\text{CO})_4$  [4], что ужесточает требования к охране труда производственных помещений и приводит к загрязнению реакционной зоны кислородсодержащими продуктами его распада, ингибирующими рост покрытий из гексафторида вольфрама. Альтернативным решением может служить применение метода химико-каталитической металлизации [10, 11]. Метод позволяет наносить покрытия из сплавов никеля в широком диапазоне составов. Вследствие отсутствия необходимости применения внешних источников тока он нечувствителен к геометрии детали.

Настоящая работа посвящена решению задачи улучшения адгезионной прочности CVD-покрытий. На основании первичных исследований [12, 13] был выбран перспективный метод создания адгезионных слоев системы  $\text{Ni-P-W}$  – метод химико-каталитической металлизации. Особое внимание уделено исследованию комплекса эксплуатационных характеристик многослойных покрытий  $\text{Ni-P-W/W-C}$  различного состава на стали марки Ст3, а также структурных и фазовых превращений, протекающих в слоях покрытия в процессе их нанесения.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве материалов подложки в работе были использованы образцы меди марки М0 для измерения толщины и изучения фазового состава и образцы стали марки Ст3 для остальных видов исследований. Поверхность всех шести граней образцов шлифовали с помощью набора шлифовальной бумаги зернистостью 240, 400, 600, после обезжиривали в изопропиловом спирте с применением ультразвуковой обработки в течение 5 мин и сушили при комнатной температуре.

На поверхности стальных образцов формировали опорный слой на базе никеля толщиной 10 мкм методом химико-каталитической металлизации из растворов, состав образцов представлен в табл. 1 [14, 15]. Слой осаждали в термостатируемой ячейке при температуре 95°C. Для получения целевой толщины были проведены предварительные исследования кинетики осаждения покрытий, в результате которых было определено время осаждения покрытия толщиной 10 мкм (табл. 1).

На слоях никеля формировали покрытие из карбида вольфрама методом химического осаждения из газовой фазы [4, 5, 8] в режиме, представленном в табл. 2. Режим подобран таким об-

**Таблица 1.** Состав растворов и режим осаждения покрытий на основе никеля

| Компонент                                                            | Содержание, г/л |           |           |
|----------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------|-----------|
|                                                                      | Раствор 1       | Раствор 2 | Раствор 3 |
| Никеля сульфат $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$             | 30              | 20        | 14        |
| Глицин $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$                      | 30              | —         | 15        |
| Яблочная кислота $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$                    | —               | —         | 11        |
| Натрия ацетат $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$    | —               | 10        | —         |
| Натрия гипофосфит $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 20              | 30        | 30        |
| Натрия вольфрамат $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | —               | —         | 7         |
| Режим осаждения                                                      |                 |           |           |
| Температура осаждения, °C                                            | 95              | 95        | 95        |
| Время осаждения, мин                                                 | 20              | 25        | 55        |
| pH                                                                   | 7.1             | 3.6       | 6.9       |

**Таблица 2.** Режимы осаждения карбида вольфрама

| Параметры                                                                             | Режим 1   | Режим 2   |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|
| Температура осаждения, °C                                                             | 550       | 600       |
| Соотношение расходов газов $Q(\text{WF}_6) : Q(\text{H}_2) : Q(\text{C}_3\text{H}_8)$ | 1 : 3 : 6 | 1 : 3 : 5 |
| Общее давление, Торр                                                                  | 200       | 150       |
| Время осаждения, мин                                                                  | 60        | 60        |

разом, чтобы целевое покрытие имело фазовый состав  $WC_{1-x}$ . Толщины покрытий определяли по поперечному шлифу при помощи оптической измерительной системы микротвердомера ПМТ-3М.

Твердость материалов измеряли на микротвердомере ПМТ-3М методом Виккерса [16] при нагрузках 10 г для химико-каталитических покрытий и при нагрузке 50 г для CVD-покрытий, а также при измерении твердости подложки. Измерения проводили в три этапа — в исходном состоянии, после осаждения опорного никелевого слоя и после осаждения CVD-слоя. Для измерения твердости никелевые покрытия после термической обработки помещали в камеру для осаждения CVD-покрытий, не допуская их контакта с химически активной газовой фазой, моделируя тем самым условия, которые возникают в подложке непосредственно в процессе химического газофазного осаждения.

Критические нагрузки, приводящие к разрушению покрытия, в том числе его когезионную/адгезионную прочность, определяли в соответствии с ASTM C 1624-05 [17] на адгезиметре CSM Instruments REVETEST методом измерительного царапания: минимальная нагрузка 1.0 Н, наибольшая нагрузка 91.0 Н, скорость нагружения 90.0 Н/мин, индентор — алмазный конус Rockwell C (радиус закругления 200 мкм), длина царапины 5 мм.

Фазовый состав материалов изучали методом рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре HZG-4 ( $CuK_{\alpha 1,2}$ -излучение) в интервале углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $150^\circ$  с шагом  $0.01^\circ$ . Время сканирования составляло 5 с на шаг. Фазовый состав изучали на всех этапах нанесения покрытий. Исследование химико-каталитических покрытий проводили до и после отжига. Отжиг покрытий на базе никеля представлял собой имитацию условий осаждения карбида вольфрама на начальных этапах, когда на поверхности никелевых покрытий формируется тонкий рентгенопрозрачный слой вольфрама, изолирующий поверхность материала от воздействия газовой среды, в определенных температурных режимах (табл. 2). После того как слой вольфрама был сформирован, оставшееся время материалы выдерживали в камере при температуре осаждения в атмосфере аргона.

Анализ поверхности проводили методом растровой электронной микроскопии в электронном микроскопе Tescan Vega 3, оснащенный приставкой для микрорентгеноспектрального анализа, а также методом рентгеновской фотоэлектрон-

ной спектроскопии (РФЭС) на установке Omicron ESCA+.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение морфологии покрытий (рис. 1) показало характерное глобулярное строение и высокую шероховатость поверхности сплава никель—фосфор. Покрытия с большим содержанием фосфора и вольфрама, напротив, имели более гладкое строение, которое в целом сохраняет морфологию поверхности. Элементный состав покрытий указан в табл. 3.

Изучение фазового состава покрытий на основе никеля в исходном состоянии показало, что их строение близко к аморфному, причем если в случае сплавов Ni—P, полученных из растворов 1 и 2,

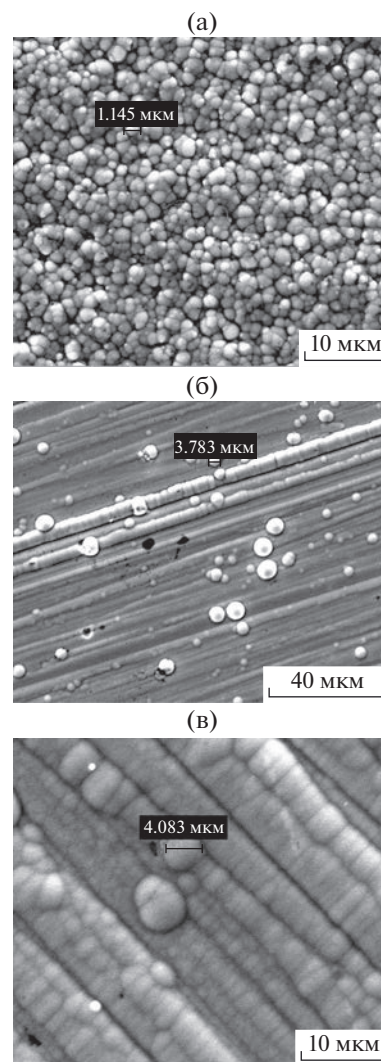


Рис. 1. Морфология покрытий Ni—P из раствора 1 (а), из раствора 2 (б) и покрытия Ni—P—W из раствора 3 (в).

Таблица 3. Элементный состав полученных покрытий

| Покрытие из раствора 1 |                    | Покрытие из раствора 2 |                    | Покрытие из раствора 3 |                    |
|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|
| Элемент                | Содержание, мас. % | Элемент                | Содержание, мас. % | Элемент                | Содержание, мас. % |
| Ni                     | 93                 | Ni                     | 82                 | Ni                     | 80                 |
| P                      | 4.5                | P                      | 14                 | P                      | 14                 |
| C                      | 2.5                | C                      | 4                  | W                      | 3.2                |
|                        |                    |                        |                    | C                      | 2.8                |

можно отметить уширенный пик никеля, то Ni–W–P находится в рентгеноаморфном состоянии. Покрытия Ni–P и Ni–W–P толщиной 10 мкм прозрачны для рентгеновского излучения, о чем свидетельствует сигнал подложки (медь) на дифрактограммах (рис. 2).

РФЭС-анализ всех сплавов показал металлический никель во всех полученных покрытиях — окисленные состояния не были определены. Фосфор с малым содержанием в сплаве присутствовал преимущественно в свободной форме либо в форме фосфата, что вполне вероятно, несмотря на то, что методом энергодисперсионного анализа не был обнаружен кислород в составе сплава. В остальных сплавах наблюдалось характерное для связи никель–фосфор смещение энергии связи, однако наличие таких связей не дает гарантии существования химического соединения никеля и фосфора, поскольку никель не был обнаружен в окисленной форме.

Вольфрам в сплаве с никелем и фосфором находится в окисленной форме — наблюдаются два пика, характерные для оксида и карбида, либо фосфида вольфрама. Ввиду высокого сродства вольфрама к неметаллическим компонентам сплава любое из предполагаемых состояний вольфра-

ма может в равной степени существовать в изучаемом сплаве. Тем не менее для механических свойств существование в сплаве карбида вольфрама наиболее предпочтительно, поскольку его присутствие должно существенно увеличить твердость всего покрытия, из-за того, что карбид вольфрама является одним из наиболее твердых керамических соединений, известных науке [18]. Данные РФЭС-анализа представлены на рис. 3.

В соответствии с литературными данными [11] отжиг покрытий, полученных методом химико-каталитической металлизации, приводит к распаду их аморфной структуры, который сопровождается выделением кристаллических фаз и изменением механических характеристик покрытия. Проведенный отжиг показал образование фосфида никеля во всех полученных сплавах (рис. 4), а также кристаллического никеля. В частности, интенсивность линий никеля в спектре сплава Ni–P (5%) (рис. 4а, 4б) наиболее высокая, а фазы Ni<sub>3</sub>P наиболее низкая, что согласуется с результатом элементного анализа покрытий. Возможно, формирование многофазной композиционной структуры является причиной увеличения твердости покрытий в процессе их отжига. Стоит отметить, что покрытия сохранили относительную прозрачность для рентгеновского излучения, и линии меди все еще видны на дифрактограммах, но с меньшей интенсивностью.

Помимо выделения фазы Ni<sub>3</sub>P на представленных дифрактограммах можно отметить появление пиков в районе 45°, 52° и 67°, которые могут быть отнесены к какой-либо из фаз вольфрама. В частности, вероятно образование фазы фосфида вольфрама, который был определен методом РФЭС (рис. 4), однако кристаллографических данных для фосфидов вольфрама обнаружить не удалось по причине того, что система вольфрам–фосфор недостаточно изучена. Вероятность обнаружения металлического вольфрама в сплаве после отжига крайне мала ввиду высокой реакционной способности вольфрама по отношению к неметаллическим компонентам сплава (фосфору, углероду), высокой растворимости металли-

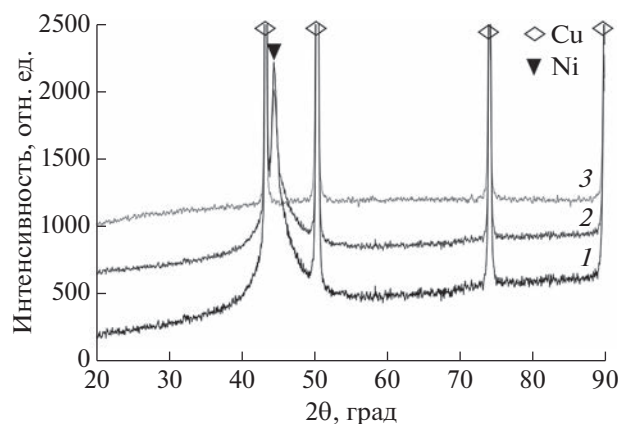


Рис. 2. Фазовый состав покрытий: Ni–P (5%) (1); Ni–P (14%) (2); Ni–P–W (3).

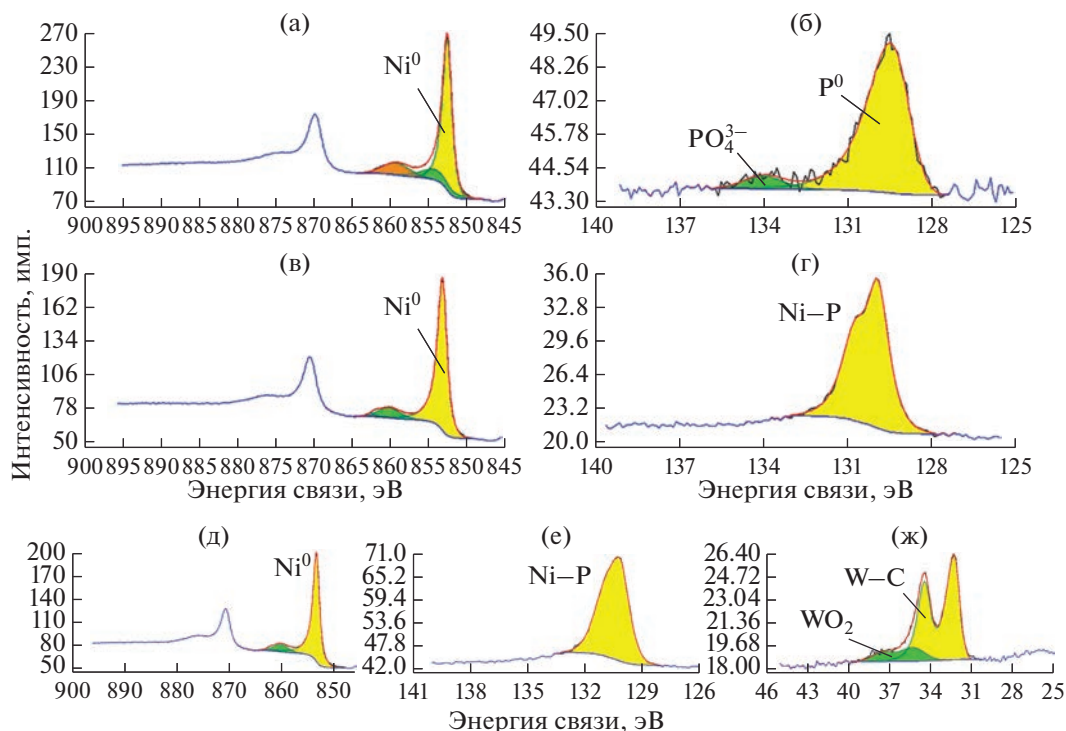


Рис. 3. Результаты РФЭС-анализа поверхности образцов с химико-каталитическими покрытиями Ni–P (5%) (а, б), Ni–P (14%) (в, г) и Ni–P–W (д, е, ж): пик никеля (а, в, д); пик фосфора (б, г, е); пик вольфрама (ж).

ческого вольфрама в никеле и сигнала металлического вольфрама, который поступает с поверхности покрытия вследствие особого режима отжига покрытий.

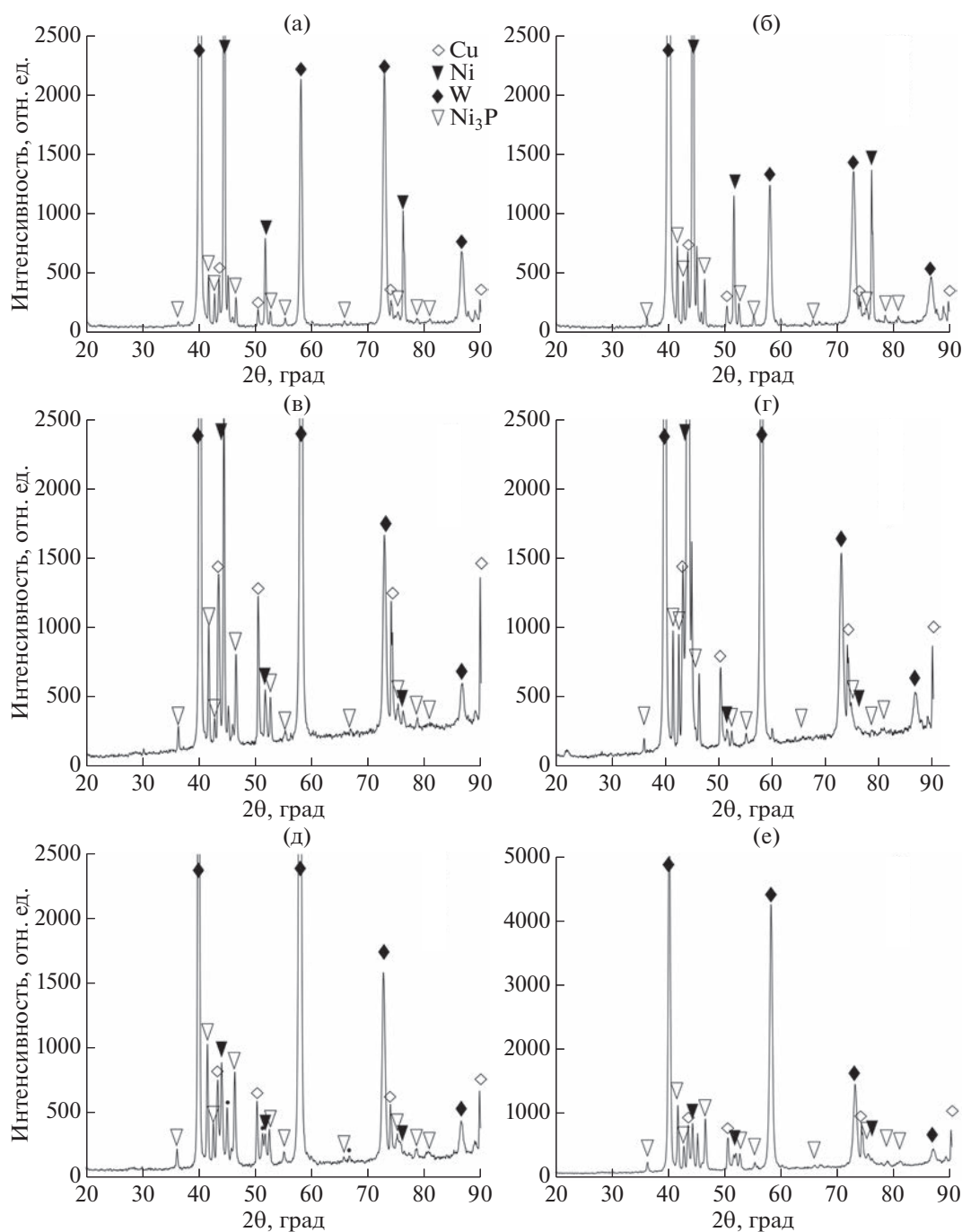
На подготовленные методом химико-каталитической металлизации подложки методом химического осаждения из газовой фазы наносили покрытие из карбида вольфрама, типичный фазовый состав которого при двух температурных режимах представлен на рис. 5. Полученные покрытия при температурном режиме 550°C не имели сколов и других дефектов, однако при температуре осаждения 600°C на всех образцах покрытия наблюдали образование трещин (рис. 6б). На формирование трещин мог повлиять неоптимальный режим осаждения покрытия (расход газовой смеси, отношения компонентов смеси, температура осаждения), режим охлаждения CVD-установки, а также состав химико-каталитического подслоя.

Послойное измерение микротвердости показало относительно низкую исходную твердость никелевых покрытий и ее увеличение в результате осаждения CVD-подслоя. Значения твердости подслоев возросли в два раза и более, что соответствует твердости вольфрама. Данные о микротвердости слоев в исходном состоянии и после хими-

ческого осаждения карбида вольфрама в разных температурных режимах приведены на рис. 7.

Тесты адгезионной и когезионной прочности методом измерительного царапания показали, что когезионное и адгезионное разрушение покрытий с малым содержанием фосфора наступает при больших нагрузках, чем у покрытий, содержащих вольфрам и большое количество фосфора. Результаты этих тестов представлены в табл. 4 и на рис. 8. При незначительных нагрузках покрытие не разрушается, и испытание протекает в режиме сухого трения. При преодолении рубежа в 5.5 Н (для покрытия Ni–P (5%), аналогично и для других покрытий) резко увеличивается амплитуда колебаний акустической эмиссии, связанной с началом когезионного разрушения, которое заключается в образовании первичных трещин.

Увеличение нагрузки до 21.1 Н приводит к образованию кольцевых трещин. С дальнейшим ростом нагрузки мы достигаем пределов прочности верхнего CVD-слоя покрытия, и при нагрузке 33 Н наступает первое адгезионное разрушение по границе покрытие–подслой. Событие сопровождается изменением амплитуды колебания и коэффициента трения (рис. 8а). Это говорит о том, что произошла смена материала, с которым соприкасается алмазный конус.



**Рис. 4.** Фазовые диаграммы образцов покрытий Ni–P (5%) (а, б), Ni–P (14%) (в, г) и Ni–P–W (д, е), полученные после отжига в атмосфере  $WF_6 + H_2$  при 550°C (а, в, д) и 600°C (б, г, е).

**Таблица 4.** Результаты измерительного царапания полученных образцов

| Образец | Состав     | Сопротивление<br>нормальным нагрузкам, Н<br>(образование первичных<br>трещин) | Когезионная прочность, Н<br>(отслоение по границе<br>покрытие–подслой) | Адгезионная прочность, Н<br>(отслоение покрытия<br>от подложки) |
|---------|------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 1       | Ni–P (5%)  | 5.5                                                                           | 33.0                                                                   | 65.1                                                            |
| 2       | Ni–P (14%) | 4.2                                                                           | 30.0                                                                   | 47.8                                                            |
| 3       | Ni–P–W     | 5.2                                                                           | 21.8                                                                   | 36.8                                                            |

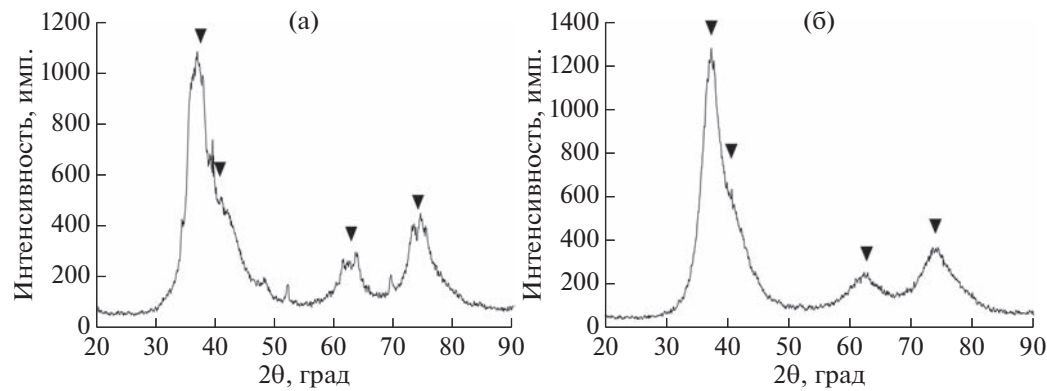


Рис. 5. Фазовый состав CVD-покрытий, полученных при 550 (а) и 600°С (б). Символами отмечены пики фазы  $WC_{1-x}$ .

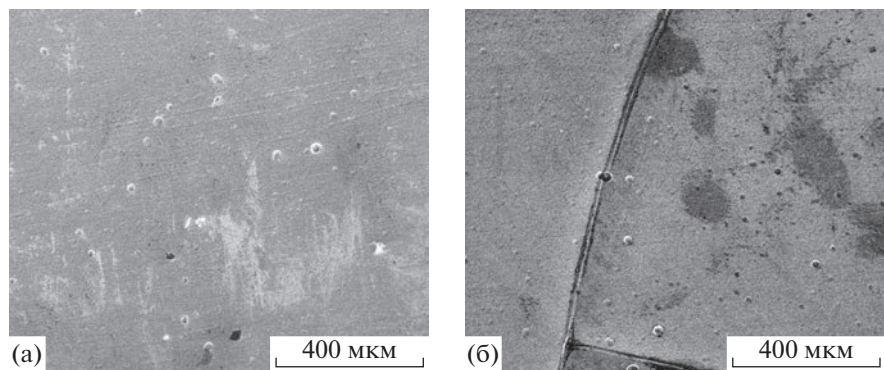


Рис. 6. Морфология CVD-покрытий, полученных при 550 (а) и 600°С (б).

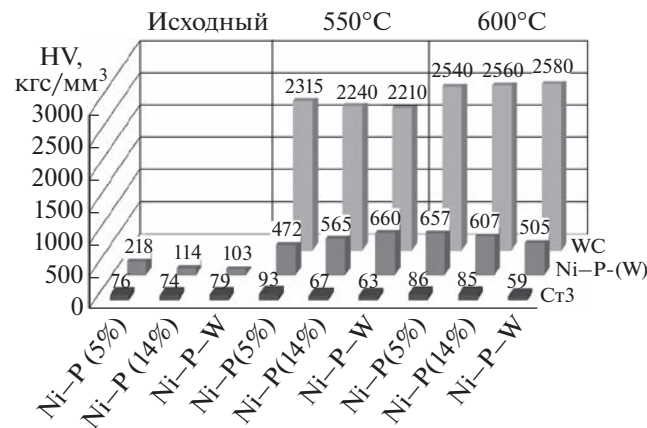
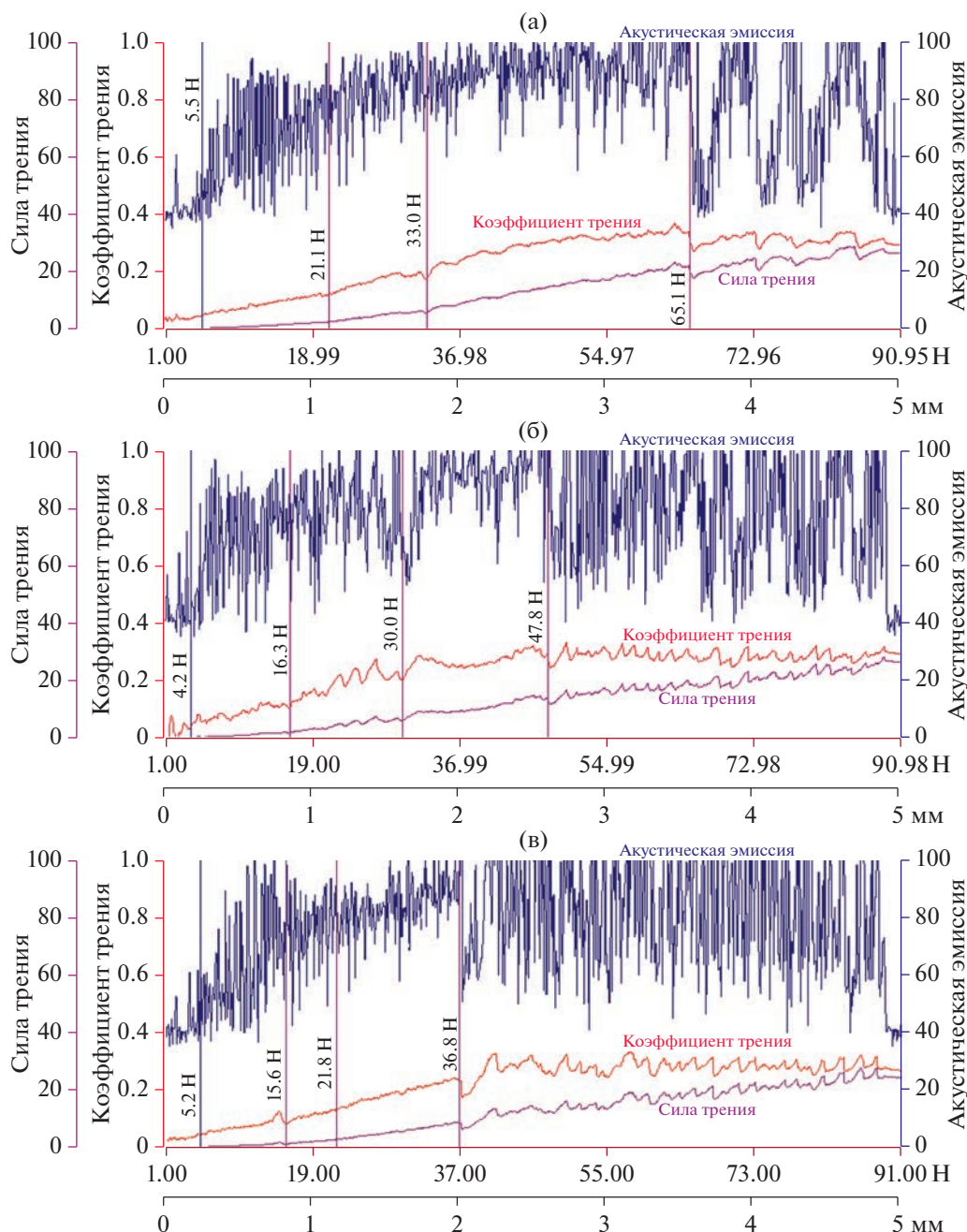


Рис. 7. Микротвердость слоев в многослойном покрытии Ni–P–W + W–C.

Аналогично при 65.1 Н возникает адгезионное разрушение покрытие–подложка, о чем также свидетельствует поведение графиков акустической эмиссии и коэффициентов трения. Из анализа полученных данных следует, что наилучшие

адгезионные и когезионные свойства демонстрируют покрытия состава Ni–P (5%), поскольку все обозначенные выше этапы разрушения покрытия возникают при больших нагрузках, нежели на поверхности сплавов Ni–P (14%) и Ni–P–W.



**Рис. 8.** Результаты адгезионного и когезионного тестов для образцов CVD-покрытия, полученного при 550°C, с подслоем Ni–P–(W) состава: а – Ni–P (5%); б – Ni–P (14%); в – Ni–P–W.

## ВЫВОДЫ

В ходе CVD-процесса в материале подложки протекают фазовые превращения, которые приводят к образованию двухфазной структуры Ni + Ni<sub>3</sub>P, обладающей повышенной твердостью. Оптимальная температура осаждения CVD-покрытия 550°C, а повышение температуры увеличивает склонность покрытий к растрескиванию. Слои Ni–P–(W) обеспечивают удовлетворительную ад-

гезионную прочность многослойного покрытия, наилучшие результаты показывает слой с наименьшим содержанием фосфора и не содержащий вольфрам.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 122011300078-1).

Аналитические измерения выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ажогин Ф.Ф., Бельский М.А., Галль И.Е. и др. Гальванотехника: Справочник. М.: Металлургия, 1987. 736 с.
2. Анциферов В.Н., Бобров Г.В., Дружинин Л.К. и др. Порошковая металлургия и напыленные покрытия: Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1987. 792 с.
3. Mattox D.M. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing. Noyes Publications, 1998. 945 p.
4. Pierson H.O. Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD). Principles, Technology and Application. Second Edition. Noyes Publications, 1999. 506 p.
5. Dushik V.V., Rozhanskii N.V., Lifshits V.O. et al. // Mater. Lett. 2018. V. 228. № 10. P. 164.
6. Dushik V.V., Redkina G.V., Rozhanskii N.V. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2020. V. 56. № 7. P. 1321.
7. Dushik V.V., Lakhotkin Y.V., Kuzmin V.P. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2018. V. 54. № 7. P. 1315.
8. Dushik V.V., Rozhanskii N.V., Zalavutdinov R.K. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. № 5. P. 919.
9. Högberg H., Tägtström P., Lu J., Jansson U. // Thin Solid Films. 1996. V. 272. Iss. 1. P. 116.
10. Riedel W. Electroless Nickel Plating. Hertfordshire: Finishing Publication LTD, 1991.
11. Krutskikh V.M., Drovosekov A.B., Ivanov V.M. // Russ. J. Electrochem. 2016. V. 52. № 9. P. 873.
12. Душик В.В., Рубан Е.А., Шапоренков А.А. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2021. № 12. С. 15.
13. Душик В.В., Левдикова К.С., Шапоренков А.А. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2022. № 2. С. 43.
14. Дровосеков А.Б., Алиев А.Д., Рожанский Н.В. // Практика противокоррозионной защиты. 2018. Т. 90. № 4. С. 9.
15. Дровосеков А.Б. // Практика противокоррозионной защиты. 2020. Т. 25. № 2. С. 66.
16. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. М.: Изд-во стандартов, 1977. 35 с.
17. ASTM C1624-05. Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing. 2015. 29 p.
18. Lassner E., Schubert W.D. Tungsten. Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds. Springer, 1999. 422 p.

## Synergetic Effect in Multilayer Coating Systems Ni–P–W and W–C Obtained by Chemical-Catalytic Metallization and Chemical Vapor Deposition

V. V. Dushik<sup>1</sup>, \*, E. A. Ruban<sup>1</sup>, A. B. Drovosekov<sup>1</sup>, A. A. Shaporenkov<sup>1</sup>, N. V. Rozhanskiy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, 119071 Russia

\*e-mail: v.dushik@gmail.com

The interface features of the W–C system obtained by chemical vapor deposition and Ni–P–W layers of various compositions obtained by chemical-catalytic metallization are studied. Ni–P–W layers are used as support layers for coatings of the W–C system to improve the adhesive strength of the applied coatings to steels and resistance to loads directed along the normal to the surface. The methods of scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and X-ray photoelectron spectroscopy have been used to study the morphology, phase and elemental composition of the obtained layers, as well as phase transformations occurring in the layers during heat treatment. Mechanical tests have shown that Ni–P layers with low phosphorus content, in terms of their characteristics, demonstrate the best support properties.

**Keywords:** multilayer coatings, chemical vapor deposition, chemical-catalytic deposition, nickel, tungsten carbide.

УДК 621.38:539.1

## ОБРАЗОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ НА ОСНОВЕ ГАЛЛИЯ ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , GaN) ПРИ ТОРМОЖЕНИИ ПРОТОНОВ

© 2023 г. В. В. Козловский<sup>а</sup>, \*, А. Э. Васильев<sup>а</sup>, \*\*, А. А. Лебедев<sup>б</sup>, \*\*\*, Е. Е. Журкин<sup>а</sup>, \*\*\*\*, М. Е. Левинштейн<sup>б</sup>, \*\*\*\*\*, А. М. Стрельчук<sup>б</sup>, \*\*\*\*\*

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251 Россия

<sup>б</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021 Россия

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

\*\*e-mail: electrych@mail.ru

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

\*\*\*\*e-mail: ezhurkin@phmf.spbstu.ru

\*\*\*\*\*e-mail: melev@nimis.ioffe.ru

\*\*\*\*\*e-mail: anatoly.strelchuk@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 25.04.2023 г.

После доработки 29.06.2023 г.

Принята к публикации 29.06.2023 г.

С помощью математического моделирования каскада смещений в двух широкозонных полупроводниках на основе галлия — оксиде галлия ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) и нитриде галлия (GaN) — рассмотрены особенности генерации пар Френкеля при рассеянии протонов с энергией 8 и 15 МэВ. Впервые рассчитано количество смещений, создаваемых не только первично выбитыми атомами, но и атомами отдачи, генерируемыми в каскадах смещений. Расчеты показали, что при протонном облучении, например,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , доля вакансий в подрешетке кислорода, созданных непосредственно протонами, составляет всего 12%. Остальные 88% создаются атомами отдачи в каскадных процессах. Для подрешетки галлия эти цифры составляют 25 и 75% соответственно. Поэтому процессы компенсации проводимости GaN и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , наблюдаемые при протонном облучении, будут определяться глубокими центрами, созданными не первично выбитыми атомами, а атомами отдачи, образовавшимися в каскадах смещений. Проведено сравнение с экспериментальными данными, и оценена доля пар Френкеля, диссоциирующих в процессе облучения.

**Ключевые слова:** протонное облучение, оксид галлия, нитрид галлия, радиационные дефекты, численное моделирование, каскадные процессы, пара Френкеля.

**DOI:** 10.31857/S1028096023120099, **EDN:** BHSYBZ

### ВВЕДЕНИЕ

Эффективность процесса вторичного радиационного дефектообразования в полупроводниках определяется прежде всего тем, насколько полно происходит диссоциация первично созданных радиационных дефектов — пар Френкеля — вакансия—межузельный атом. На устойчивость генетически родственной пары Френкеля сильно влияет зарядовое состояние ее компонент [1–4]. Таким образом, процесс диссоциации пар Френкеля определяется в основном двумя факторами: их распределением по расстоянию между компонентами и наличием электронов и дырок, обуславливающих перезарядку компонент. Атомы отдачи, а, следовательно, и пары Френкеля, могут

образовываться либо при взаимодействии с протонами (так называемые первично выбитые атомы), либо в каскадных процессах при взаимодействии первично выбитых атомов большой энергии с атомами решетки (так называемые вторично выбитые атомы). Ранее в [5, 6] было изучено образование радиационных дефектов при торможении протонов с энергией порядка МэВ в наиболее изученном к настоящему времени широкозонном полупроводнике — карбиде кремния SiC. В [5] было аналитически изучено только образование первично выбитых атомов при взаимодействии с протонами с энергией 8 и 15 МэВ и оценены так называемые коэффициенты размножения. В [6] решена более сложная задача — впервые

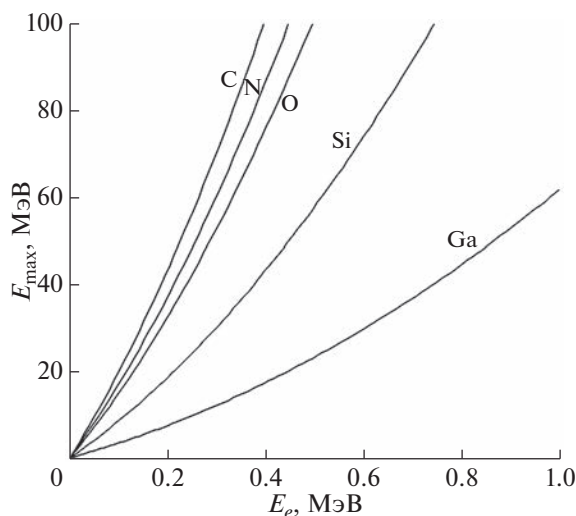


Рис. 1. Зависимость максимальной энергии  $E_{\max}$ , переданной атому решетки основных широкозонных полупроводников, от энергии бомбардирующего электрона  $E_e$ .

численно рассчитано образование дефектов в каскадных процессах при протонном облучении SiC. Целью настоящей работы было проведение аналогичных исследований двух интенсивно развивающихся в настоящее время широкозонных полупроводников на основе галлия — оксида галлия ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) и нитрида галлия (GaN).

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для численного моделирования торможения протонов в SiC использовали пакет программ Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM) [7], основанный на теоретических моделях, описанных в [8]. Расчет проводили в режиме Full Cascade.

Ключевой параметр, необходимый для проведения расчетов, — пороговая энергия смещения атома из узла решетки (подрешетки) ( $E_d$ ). Для новых галлиевых широкозонных полупроводников получение достоверных значений параметра  $E_d$  представляет особую проблему. Остановимся на этом вопросе подробнее. Наиболее точным методом определения пороговой энергии дефектообразования  $E_d$  в подрешетках полупроводников является исследование зависимостей параметров облученного полупроводника от энергии бомбардирующих электронов. Как известно, атому решетки массой  $M$  (массовое число  $A$ ) при упругом взаимодействии с релятивистским электроном с энергией  $E_e$  и массой  $m$  может быть передана энергия  $E$ , значение которой лежит в пределах от нуля до максимальной:

$$E_{\max} = 2E_e(E_e + 2m_e c^2) / M c^2 = E_e(E_e + 1.022) / (469A) \text{ [МэВ]}. \quad (1)$$

При  $E_{\max}$ , равной пороговой энергии образования дефекта  $E_d$ , формула (1) определяет граничную энергию электрона  $E_{\text{гран}}$ , выше которой начинают генерироваться первичные точечные дефекты вакансии—межузельный атом (пара Френкеля). На рис. 1 представлена полученная по формуле (1) зависимость для пяти химических элементов, образующих три основных широкозонных полупроводника — SiC, GaN,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

К настоящему времени достоверная работа по определению  $E_d$  выполнена только для карбида кремния. В [9, 10] было показано, что при облучении карбида кремния минимальные значения граничной энергии электронов, при которых наблюдается образование радиационных дефектов, в подрешетке атомов кремния составляют  $\sim 250$  кэВ, а в подрешетке атомов углерода  $\sim 90$  кэВ. Пороговая энергия образования радиационных дефектов в карбиде кремния, определенная по формуле (1), составляет для подрешетки кремния  $\sim 24$  эВ, для подрешетки углерода  $\sim 18$  эВ. Отдельно отметим, что для карбида кремния достоверно установлено, что за изменение электрофизических свойств при облучении ответственны радиационные дефекты, образующиеся только в подрешетке атомов углерода [1, 11].

Для галлиевых бинарных полупроводников энергетические пороги определены с достаточной точностью только в случае арсенида галлия, строго говоря, не относящегося к широкозонным полупроводникам в силу сравнительно небольшой ширины запрещенной зоны (1.45 эВ). По данным [12, 13] энергетические пороги в GaAs составляют  $\sim 9.8$  эВ в обеих подрешетках. Тщательное изучение природы радиационных дефектов, образующихся в GaAs, в частности при протонном облучении, позволило установить, что изменение свойств связано с радиационными дефектами в подрешетке мышьяка [1, 12]. Генетически родственные дефекты в подрешетке галлия активно рекомбинируют уже при комнатной температуре.

Долгое время пороговое значение энергии порядка 10 эВ считали приемлемым для галлиевой подрешетки и в двух новых материалах — оксиде и нитриде галлия. Как видно из рис. 1, граничная энергия электронов, при которой атому галлия передается энергия  $\sim 10$  эВ, составляет  $\sim 250$  кэВ. Однако в диапазоне энергии бомбардирующих электронов 200–400 кэВ в нитриде галлия влияние облучения на свойства материала не было зарегистрировано [1]. В [14] на основе экспериментальных данных была сделана новая оценка порога:  $E_d(\text{Ga}) = 20.5$  эВ. В этом случае граничная энергия электронов по формуле (1) составляет 450 кэВ. Позже в [15] уточнили граничную энер-

**Таблица 1.** Количество смещений, созданных в пленке  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ( $\rho = 6.44 \text{ г/см}^3$ ,  $E_d(\text{Ga}) = 25 \text{ эВ}$ ;  $E_d(\text{O}) = 28 \text{ эВ}$ ) толщиной 50 мкм в первичных и вторичных столкновениях, в расчете на один протон

| $E_p$ , МэВ | Подрешетка | Вакансии, созданные протоном при образовании первично выбитых атомов | Вакансии, образованные в каскаде первично выбитых атомов | Сумма вакансий в подрешетках |
|-------------|------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------|
| 8           | Ga         | 0.88                                                                 | 2.75                                                     | 3.63                         |
|             | O          | 0.35                                                                 | 2.78                                                     | 3.13                         |
| 15          | Ga         | 0.45                                                                 | 1.35                                                     | 1.80                         |
|             | O          | 0.18                                                                 | 1.35                                                     | 1.53                         |

**Таблица 2.** Количество смещений, созданных в пленке GaN ( $\rho = 6.1 \text{ г/см}^3$ ,  $E_d(\text{Ga}) = 20.5 \text{ эВ}$ ,  $E_d(\text{N}) = 10.8 \text{ эВ}$ ) толщиной 50 мкм в первичных и вторичных столкновениях, в расчете на один протон

| $E_p$ , МэВ | Подрешетка | Вакансии, созданные протоном при образовании первично выбитых атомов | Вакансии, образованные в каскаде первично выбитых атомов | Сумма вакансий в подрешетках |
|-------------|------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------|
| 8           | Ga         | 1.12                                                                 | 4.17                                                     | 5.29                         |
|             | N          | 0.57                                                                 | 6.62                                                     | 7.19                         |
| 15          | Ga         | 0.57                                                                 | 2.25                                                     | 2.82                         |
|             | N          | 0.28                                                                 | 6.44                                                     | 6.72                         |

гию электронов, при которой в нитриде галлия изменяется фотолюминесценция, — 440 кэВ. Это соответствует порогу  $\sim 19 \text{ эВ}$ . Значительно сложнее со значением пороговой энергии в подрешетке азота. В [14] приводится значение 10.8 эВ. Это соответствует граничной энергии электронов (согласно (1)) всего 65 кэВ. В [15] такая граничная энергия не была обнаружена. Авторы [15] предположили, что генетически родственные дефекты в подрешетке азота активно рекомбинируют уже при комнатной температуре.

В [16], указывая на недостатки методики, использованной в [15], предположили, что порог будет выше раза в полтора. Здесь же приведем теоретические оценки для GaN, выполненные в [17] методом молекулярной динамики, — 45 эВ для атома галлия и 100 эВ для атома азота. Как и ожидалось, наиболее тяжелая ситуация с определением энергетических порогов сложилась для самого “молодого” широкозонного полупроводника — оксида галлия. Прямые эксперименты по определению  $E_d$  еще не проводились. В расчетах используют теоретические оценки 25 (Ga) и 28 эВ (O), сделанные в [18–20].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1–3 приведены результаты численного моделирования количества вакансий в подрешетках широкозонного полупроводника на основе галлия (GaN,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) и для сравнения в SiC, а также полного числа вакансий в расчете на падающий на пленку протон. В третьих графах табл. 1–3

приведены результаты столкновений протонов с атомами обеих подрешеток изучаемых бинарных широкозонных полупроводников. Следующие графы отражают количество вакансий, созданных в подрешетках атомами отдачи. Например, атомы галлия в оксиде галлия могут выбиваться из узлов атомами отдачи любой природы (в равной степени и галлия, и кислорода). В пятых колонках представлено общее количество вакансий, образующихся в пленке толщиной 50 мкм. Укажем, что анализ проводился при статистике 100 тысяч упавших на пленку протонов.

Проведем анализ результатов численного расчета, представленных в табл. 1–3, и сравним с аналитическими выражениями. Для аналитического выражения используем классическую формулу Резерфордовского рассеяния, описывающую сечение получения атомом отдачи с атомным номером  $A$  и зарядовым числом  $Z$  энергии больше  $E_d$  при взаимодействии с протоном с энергией  $E_p$ :

$$\sigma_d = (1/4\pi\epsilon_0)^2 \pi(Z^2 e^4 m_p / M E_p E_d) = 2.6 \times 10^{11} Z^2 / (4 A E_p [\text{эВ}] E_d [\text{эВ}]) \text{ [барн]}. \quad (2)$$

Данные табл. 1 позволяют сделать несколько выводов: с уменьшением энергии протонов примерно в два раза (от 15 до 8 МэВ) в согласии с законом Резерфордовского рассеяния (формула (2)) в это же число раз должно увеличиться и сечение столкновений  $\sigma$  и, как следствие, количество вакансий, создаваемых непосредственно протоном. Согласно данным, приведенным в третьей графе,

**Таблица 3.** Количество смещений, созданных в пленке SiC ( $\rho = 3.21 \text{ г/см}^3$ ,  $E_d(\text{Si}) = 24 \text{ эВ}$ ,  $E_d(\text{C}) = 18 \text{ эВ}$ ) толщиной 50 мкм в первичных и вторичных столкновениях, в расчете на один протон

| $E_p$ , МэВ | Подрешетка | Вакансии, созданные протоном при образовании первично выбитых атомов | Вакансии, образованные в каскаде первично выбитых атомов | Сумма вакансий в подрешетках |
|-------------|------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------|
| 8           | Si         | 0.52                                                                 | 1.44                                                     | 1.96                         |
|             | C          | 0.30                                                                 | 1.75                                                     | 2.05                         |
| 15          | Si         | 0.27                                                                 | 0.69                                                     | 0.96                         |
|             | C          | 0.15                                                                 | 0.84                                                     | 0.99                         |

эта закономерность хорошо прослеживается для атомов обеих подрешеток. Этот вывод используем позже, сравнивая расчетные результаты с экспериментальными данными, полученными при промежуточных значениях энергии (от 8 до 15 МэВ).

Другая характеристика резерфордовского закона – зависимость  $\sigma \propto Z^2/(AE_d)$  – очень хорошо просматривается в количестве рассеяний протона, например, на атомах Ga и O (табл. 1–3, графы 3). Согласно этой зависимости количество вакансий  $\eta_{\text{ПВА}}$  (ПВА – первично выбитые атомы), созданных непосредственно протонами в подрешетке галлия ( $\eta_{\text{ПВА}} = \sigma_d N$ ), в 2.5 раза больше, чем в подрешетке кислорода, несмотря на то, что концентрация  $N$  атомов кислорода в оксиде галлия больше концентрации атомов галлия в 1.5 раза ( $5.67 \times 10^{22}$  и  $3.78 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$  соответственно).

Однако в каскадном процессе количество создаваемых вакансий в обеих подрешетках примерно одинаково. Часто используемые в литературе так называемые коэффициенты размножения ( $\nu$ ), равные отношению полного количества

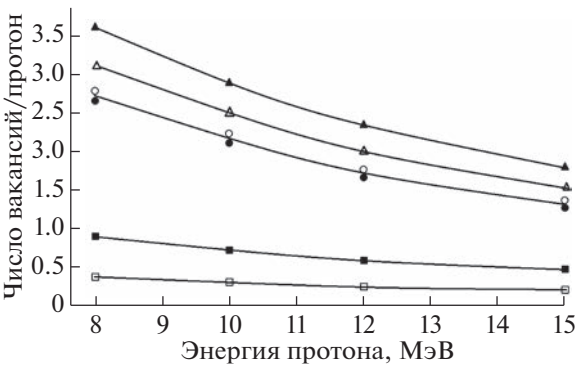
вакансий (или пар Френкеля)  $\eta_{\text{ФР}}$  к количеству вакансий, образованных первично выбитыми атомами  $\eta_{\text{ПВА}}$ , составляют в случае  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  для подрешетки кислорода 8.5, для галлия 4.0.

При протонном облучении доля вакансий, созданных непосредственно протонами, составляет 12% для подрешетки кислорода. Остальные 88% создаются атомами отдачи в каскадных процессах. Для подрешетки кремния эти цифры составляют 25 и 75% соответственно. Полное количество вводимых вакансий на один протон составляет для  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  3.33, для GaN 9.54, для SiC 1.95. Эти цифры могут косвенно говорить о будущей радиационной стойкости приборов на основе трех рассматриваемых широкозонных полупроводников по отношению к протонному облучению. Более точная оценка возможна после установления для каждого полупроводника реального вторичного дефектообразования в каждой подрешетке. На рис. 2 представлена зависимость количества вакансий, создаваемых в первичных и вторичных процессах, от энергии протонов.

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Как известно, введение радиационных дефектов в широкозонный полупроводник создает глубокие уровни, приводящие к уменьшению концентрации электронов в зоне проводимости (для  $n$ -типа) и компенсации проводимости материала. Табл. 1–3 показывают, что процессы компенсации проводимости всех трех полупроводников будут определяться глубокими центрами, созданными не первично выбитыми атомами, а атомами отдачи, образовавшихся в каскадах смещений. Для сравнения будем использовать экспериментальные данные, полученные для разных полупроводников единым способом – измерением электрофизических (гальванических или емкостных) свойств барьера Шоттки [21–24]. В этих работах на основе стандартной формулы рассчитывали скорость удаления носителей заряда  $\eta_e$ :

$$\eta_e = (n_0 - n)/D, \tag{3}$$



**Рис. 2.** Зависимость количества смещений, создаваемых в первичных (квадраты) и вторичных (кружки) процессах, в пленке  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , в расчете на один протон от энергии протонов: сплошные символы – смещения в подрешетке галлия; пустые символы – смещения в подрешетке кислорода. Расчет по программе SRIM [7] в случае облучения образцов  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  толщиной 50 мкм. Треугольниками обозначены суммы вакансий, создаваемых в подрешетках в обоих процессах.

где  $n_0$  и  $n$  — концентрации носителей заряда в полупроводнике до и после облучения соответственно,  $D$  — доза облучения.

В настоящей работе были использованы протоны с энергией 8 МэВ при облучении нитрида галлия и карбида кремния. В [1, 21, 22] те же полупроводники облучали протонами с энергией 15 МэВ. Для оксида галлия были использованы данные всего двух существующих работ [23, 24], в которых проводили облучение протонами с энергией 10 МэВ. Данные суммированы в табл. 4.

Начнем сравнение с наиболее изученного за сорок лет широкозонного полупроводника — с карбида кремния. Как видно из табл. 4, при облучении протонами с энергией 15 МэВ  $\eta_e$  составляет 50–60 см<sup>-1</sup>, в то время как  $\eta_{\text{ФР}}$  в подрешетке углерода составляет 198 см<sup>-1</sup>. Значит, от 25 до 30% пар Френкеля в подрешетке углерода избегает рекомбинации. Близкие цифры получаются и в случае облучения карбида кремния протонами с энергией 8 МэВ.

Более сложная ситуация складывается для полупроводника со всего лишь двадцатилетней историей — нитрида галлия. Данные, полученные и в настоящей работе, и в [21, 22] (табл. 4), показывают, что скорость удаления носителей заряда примерно в четыре раза меньше, чем скорость образования радиационных дефектов в подрешетке галлия. Если справедлива гипотеза, высказанная в [15], о преобладающей роли именно этой подрешетки, то разделяются также примерно 25% пар Френкеля, образовавшихся в подрешетке галлия. Отметим, что проведенные в [21, 22] эксперименты выполнены на слоях нитрида галлия, выращенных методом хлоридно-гидридной газовой эпитаксии. Для слоев GaN, выращенных различными методами, в литературе приводятся различные значения параметра  $\eta_e$ . Так, при одинаковой энергии протонов (например, 1 МэВ) можно встретить в литературе значения  $\eta_e$  от 440 до 3880 см<sup>-1</sup> [25, 26].

Наконец, обратимся к последнему, самому молодому из рассматриваемых широкозонных полупроводников — оксиду галлия. Эксперименты по определению  $\eta_e$  были выполнены только в последние пять лет [23, 24]. Полученные значения  $\eta_e$  составили 235.7 [23] и ~400 см<sup>-1</sup> [24]. Расчетные значения  $\eta_{\text{ФР}}$  в случае облучения оксида галлия протонами с энергией 10 МэВ составляют 575 см<sup>-1</sup> для подрешетки галлия и 480 см<sup>-1</sup> для подрешетки кислорода (табл. 2). Если предполагать участие радиационных дефектов обеих подрешеток в компенсации проводимости Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, то степень диссоциации пар Френкеля будет от 25 до 40%.

Сравнивая экспериментальные значения параметра  $\eta_e$  для трех анализируемых полупровод-

**Таблица 4.** Сравнение расчетных скоростей образования пар Френкеля  $\eta_{\text{ФР}}$  и экспериментальных скоростей удаления носителей заряда  $\eta_e$  в трех широкозонных полупроводниках при облучении протонами с энергией несколько МэВ

| $E_p$ , МэВ    | Подрешетка                  | $\eta_{\text{ФР}}$ , см <sup>-1</sup> |
|----------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| Оксид галлия   |                             |                                       |
| 10             | Ga                          | 575                                   |
|                | O                           | 480                                   |
|                | $\eta_e$ , см <sup>-1</sup> | 235.7 [23]<br>400 [24]                |
| Нитрид галлия  |                             |                                       |
| 8              | Ga                          | 1058                                  |
|                | N                           | 1438                                  |
|                | $\eta_e$ , см <sup>-1</sup> | 235–260                               |
| Нитрид галлия  |                             |                                       |
| 15             | Ga                          | 564                                   |
|                | N                           | 1344                                  |
|                | $\eta_e$ , см <sup>-1</sup> | 130–145 [21, 22]                      |
| Карбид кремния |                             |                                       |
| 8              | Si                          | 392                                   |
|                | C                           | 410                                   |
|                | $\eta_e$ , см <sup>-1</sup> | 110–130                               |
| Карбид кремния |                             |                                       |
| 15             | Si                          | 192                                   |
|                | C                           | 198                                   |
|                | $\eta_e$ , см <sup>-1</sup> | 50–60 [1]                             |

ников, можно сказать, что количество радиационных дефектов, создаваемых при протонном облучении в оксиде и нитриде галлия, достаточно близкое; однако это количество примерно вдвое превышает количество радиационных дефектов в карбиде кремния.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые с помощью математического моделирования рассчитано количество смещений, создаваемых не только первично выбитыми атомами, но и атомами отдачи, генерируемыми в каскадах смещений в двух широкозонных полупроводниках на основе галлия — оксида галлия (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и нитрида галлия (GaN) при рассеянии протонов с энергией 8 и 15 МэВ.

В ходе проведенных исследований было установлено, что полное количество вводимых вакан-

сий на один протон составляет для  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  3.33, для GaN 9.54, для SiC 1.95. Эти цифры могут лишь косвенно говорить о радиационной стойкости приборов на основе трех рассматриваемых широкозонных полупроводников по отношению к протонному облучению. Более точная оценка возможна после установления для каждого полупроводника реального вторичного радиационного дефектообразования в каждой подрешетке [27, 28]. Показано, что при протонном облучении доля вакансий, созданных непосредственно протонами, во всех подрешетках не превышает 25%. Остальные 75% создаются атомами отдачи в каскадных процессах. Поэтому процессы компенсации проводимости галлиевых широкозонных полупроводников, наблюдаемые при протонном облучении, будут определяться глубокими центрами, созданными не первично выбитыми атомами, а атомами отдачи, образовавшихся в каскадах смещений. Проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных, на основе которого установлено, что доля пар Френкеля, диссоциирующих на отдельные компоненты, составляет от 25 до 40%.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 22-12-00003).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kozlovski V., Abrosimova V. Radiation Defect Engineering. Selected Topics in Electronics and Systems V. 37. Singapore: World Scientific, 2005. 264 p.
2. Claeys C., Simoen E. Radiation Effects in Advanced Semiconductor Materials and Devices. Berlin: Springer-Verlag, 2002. 401 p.
3. Strokana N.B., Ivanov A.M., Savkina N.S. et al. // Semiconductors. 2004. V. 38. P. 807.
4. Van Lint V.A.J. Mechanisms of Radiation Effects in Electronic Materials. John Wiley & Sons, 1980.
5. Козловский В.В., Васильев А.Э., Лебедев А.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 7. С. 19.
6. Козловский В.В., Васильев А.Э., Карасев П.А., Лебедев А.А. // Физика и техника полупроводников. 2018. Т. 52. № 3. С. 327.
7. SRIM-2013 Software Package. <http://www.srim.org>  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8103-1\\_3](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8103-1_3)
8. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Matter. New York: Pergamon, 1985.
9. Steeds J.W., Carosella F., Evans G.A. et al. // Mater. Sci. Forum. 2001. V. 353–356. P. 381.
10. Steeds J.W., Evans G.A., Furkert S. et al. // Diamond Related Mater. 2002. V. 11. P. 1923.
11. Lebedev A.A. Radiation Effects in Silicon Carbide // Materials Research Forum LLC, Millersville, USA, 2017. V. 6. PA 17551.
12. Pons D., Bourgoin J.C. // J. Phys. C. 1985. V. 18. P. 3839.
13. Barry A.L., Maxseiner R., Wojcik R. et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1990. V. 37. № 6. P. 1726.
14. Look D.C., Reynolds D.C., Hemsky J.W. et al. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 2273.
15. Ionascut-Nedelcescu A., Carlone C., Houdayer A., von Bardeleben H.J., Cantin J.-L., Raymond S. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2002. V. 49. P. 2733.
16. Emtsev V.V., Davydov V.Yu., Emtsev K.V., Poloskin D.S., Oganesyan G.A., Kozlovski V.V., Haller E.E. // Phys. Stat. Sol. C. 2003. № 2. P. 601.
17. Pearton S.J., Ren F., Patrick E., Law M.E., Polyakov A.Y. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2016. V. 5. P. Q35.
18. Bardeleben H.J., Zhou S., Gerstmann U. et al. // APL Mater. 2019. V. 7. P. 022521.
19. Kim J., Pearton S.J., Fares C. et al. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 10.
20. Farzana E., Chaiken M.F., Blue T.E. et al. // APL Mater. 2019. V. 7. P. 022502.
21. Лебедев А.А., Белов С.В., Мынбаева М.Г. и др. // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49. Вып. 10. С. 1386.
22. Lebedev A.A., Belov S.V., Mynbayeva M.G. et al. // Mater. Sci. Forum. 2016. V. 858. P. 1186.
23. Yang J., Chen Z., Ren F. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2018. V. 36. № 1. P. 011206.
24. Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Shchemerov I.V. et al. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 113. P. 092102.
25. Karmarkar A.P., White B.D., Buttari D., Fleetwood D.M., Schrimpf R.D., Weller R.A., Brillson L.J., Mishra U.K. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2005. V. 52. P. 2239.
26. Aurret F.D., Goodman S.A., Hayes M., Legodi M.J., Hurlavard S.S., Friedland E., Beaumont B., Gibart P. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2001. V. 175–177. P. 292.
27. Козловский В.В., Васильев А.Э., Емцев В.В., Оганесян Г.А., Лебедев А.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 12. С. 20.
28. Pearton S.J., Ren F., Mastro M. Gallium Oxide. Technology, Devices and Applications. Elsevier, 2019.

## Formation of Radiation Defects in Wide-Band Semiconductors Based on Gallium ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , GaN) under Proton Irradiation

V. V. Kozlovski<sup>1</sup>, \*, A. E. Vasil'ev<sup>1</sup>, \*\*, A. A. Lebedev<sup>2</sup>, \*\*\*, E. E. Zhurkin<sup>1</sup>, \*\*\*\*, M. E. Levinshtein<sup>2</sup>, \*\*\*\*\*, A. M. Strelchuk<sup>2</sup>, \*\*\*\*\*

<sup>1</sup>Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 195251 Russia

<sup>2</sup>Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021 Russia

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

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

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

\*\*\*\*e-mail: ezhurkin@phmf.spbstu.ru

\*\*\*\*\*e-mail: melev@nimis.ioffe.ru

\*\*\*\*\*e-mail: anatoly.strelchuk@mail.ioffe.ru

Using mathematical modeling of the displacement cascade in two wide-gap semiconductors based on gallium, gallium oxide ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) and gallium nitride (GaN), the features of the generation of Frenkel pairs during the scattering of protons with energies of 8 and 15 MeV are considered. The number of displacements created not only by primary knocked-on atoms, but also by recoil atoms generated in displacement cascades is calculated for the first time. Calculations have shown that under proton irradiation of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , for example, the fraction of vacancies in the oxygen sublattice created directly by protons is only 12%. The remaining 88% are created by recoil atoms in cascade processes. For the gallium sublattice, these fractions are 25 and 75%, respectively. Therefore, the processes of compensating the conductivity of GaN and  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  observed under proton irradiation will be determined by deep centers created not by primary knocked-on atoms, but by recoil atoms formed in displacement cascades. A comparison with experimental data is made, and the fraction of Frenkel pairs dissociating during irradiation is estimated.

**Keywords:** proton irradiation, gallium oxide, gallium nitride, radiation defects, numerical simulation, cascade processes, Frenkel pair.

УДК 546.22/.24

## МОДЕЛЬ СТРУКТУРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ВАКАНСИЙ И ОБРАЗОВАНИЯ СЕМЕЙСТВА ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ $A^I-B^{III}-C^{VI}$

© 2023 г. Д. С. Мазинг<sup>а, \*</sup>, О. А. Александрова<sup>а, \*\*</sup>, В. А. Мошников<sup>а, \*\*\*</sup>

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,  
Санкт-Петербург, 197022 Россия

\*e-mail: dmazing@yandex.ru

\*\*e-mail: oaaleksandrova@gmail.com

\*\*\*e-mail: vamoshnikov@mail.ru

Поступила в редакцию 15.01.2023 г.

После доработки 27.03.2023 г.

Принята к публикации 27.03.2023 г.

Характерной особенностью тройных халькогенидных соединений  $A^I-B^{III}-C^{VI}$ , оказывающей существенное влияние на возможность управления функциональными свойствами материалов на их основе, является сильная склонность к отклонению от стехиометрии. Проведено обоснование существования тройных полупроводниковых соединений с упорядоченными вакансиями в нанокристаллах системы  $A^I-B^{III}-C^{VI}$  с использованием метода триангуляции (метода Горюновой Н.А. для прогнозирования состава алмазоподобных полупроводников). С учетом предположения образования электронейтральных дефектных комплексов, состоящих из вакансий в позиции атома I группы  $2[0]_I^{-1}$  и двукратно ионизированного антиструктурного дефекта  $In_I^{+2}$ , вакансии представлены как псевдоэлемент периодической системы нулевой группы, при этом соединение рассмотрено с позиций концентрационного тетраэдра, и операции триангуляции переходят в операции тетраэдрации. При наличии такого “виртуального” элемента вместо единственного состава в системе  $A^I-B^{III}-C_2^{VI}$  определяется известная по данным литературы совокупность тройных соединений с упорядоченным содержанием вакансий, отвечающих полупроводникам, имеющим четыре связи на индивидуальный атом.

**Ключевые слова:** соединения с упорядоченными вакансиями, метод триангуляции, соединения I–III–VI, квантовые точки, дефектный комплекс.

**DOI:** 10.31857/S1028096023120130, **EDN:** BKBGTU

### ВВЕДЕНИЕ

Коллоидные квантовые точки (ККТ), синтезируемые методами растворной химии полупроводниковые нанокристаллы, в которых носители заряда испытывают пространственное ограничение в трех пространственных направлениях, как функциональные материалы в настоящее время активно внедряют в различные области электроники, прежде всего в технологиях дисплеев, солнечной энергетики, катализа и биомедицинской диагностики [1–7]. С учетом токсичности классических наночастиц на основе халькогенидов кадмия и свинца, а также нанокристаллов перовскитов (таких как  $CsPbX_3$ ,  $X = Cl, Br, I$ ), активно проводят исследования по поиску новых полупроводниковых соединений для формирования ККТ, технологии их получения и способов управления физическими свойствами. В связи с этим

актуальными представляются полупроводниковые ККТ тройных халькогенидных соединений системы  $A^I-B^{III}-C^{VI}$ , кристаллы которых обладают ромбической структурой, а также тетрагональной (типа халькопирита) и кубической (типа сфалерита). Нанокристаллы этой системы характеризуются перестраиваемыми полосами поглощения и фотолюминесценции в видимой и ближней инфракрасной областях, большим стоксовым сдвигом, большими показателями поглощения и длительным временем затухания фотолюминесценции [8–11]. Следует отметить, что их значения квантового выхода не уступают классическим бинарным квантовым точкам [12]. Основным недостатком люминесцентных приборов на основе таких систем является сложность получения узкой полной ширины на полувысоте спектра испускания, что ограничивает их использование в техно-

логии дисплеев и некоторых биомедицинских диагностических методиках (например, мультиплексирование).

Известно, что оптическими свойствами ККТ тройных соединений  $A^I-B^{III}-C^{VI}$  можно управлять не только путем изменения размера частиц, но и путем управления составом, кристаллической и дефектной структурой материала, а именно соотношением элементов I и III группы в металлической подсистеме и соотношением металл/неметалл в соединении в целом [13]. Природу люминесценции этих ККТ, которая является предметом многочисленных исследований, связывают с механизмами излучательной рекомбинации донорно-акцепторных пар собственных точечных дефектов кристаллической решетки, процессами рекомбинации локализованной дырки и делокализованного электрона в зоне проводимости, либо с комбинациями этих моделей [7, 14]. Дополнительную трудность в трактовке спектров фотолюминесценции вызывает разнообразие типов точечных дефектов структуры в этих материалах. Например, для  $Cu-In-S$  это могут быть антиструктурные дефекты  $In_{Cu}$ ,  $Cu_{In}$ , вакансии в соответствующих подрешетках  $V_{Cu}$ ,  $V_S$ , междоузельные атомы  $Cu_i$ , ионизированные атомы металла в узлах решетки  $Cu^{2+}$  [15]. От преобладающей концентрации дефектов существенно зависят пути излучательной рекомбинации и вид спектра фотолюминесценции (как интенсивность, так и максимум длины волны испускания).

Согласно теоретическим представлениям по прогнозированию состава тройных соединений (метод, предложенный в ФТИ проф. Н.А. Горюновой [16]) в таких системах должно быть только одно соединение, отвечающее формуле  $A^I-B^{III}-C_2^{VI}$ , что показано в работе [9]. В литературе отмечено также имеющее место в этих полупроводниковых системах сильное отклонение от стехиометрии с образованием так называемых соединений с упорядоченными вакансиями с различным соотношением катионов I и III групп в металлической подрешетке [13–15]. Для тройных систем  $A^I-B^{III}-C^{VI}$  со значительной концентрацией точечных дефектов выдвинуто предположение об образовании дефектных комплексов  $(2[0]_I^{-1} + In_1^{+2})$ , состоящих из вакансии в позиции атома I группы  $2[0]_I^{-1}$  и двукратно ионизированного антиструктурного дефекта  $In_1^{+2}$  (атом индия в позиции атома I группы) [16, 17].

Актуальной задачей для эффективного применения данного класса материалов и обеспечения воспроизводимости свойств фотолюминесценции коллоидных нанокристаллов является разработка теоретических представлений о процессах образования и упорядочения точечных дефектов

как в объемных монокристаллах, так и в нанокристаллических материалах.

Целью настоящей работы является развитие модельных представлений о процессе образования соединений с упорядоченными вакансиями в системах I–III–VI в рамках расширенного метода Н.А. Горюновой.

### ТРИАНГУЛЯЦИЯ СИСТЕМ $A^I-B^{III}-C^{VI}$

Накопленные экспериментальные данные различных авторов свидетельствуют о том, что в системе  $A^I-B^{III}-C^{VI}$  существует целый класс различных соединений. Так, для системы  $Cu-In-Se$  при увеличении содержания индия приводят формульные составы  $CuInSe_2$ ,  $CuIn_3Se_5$ ,  $CuIn_5Se_8$ ,  $CuIn_7Se_{11}$ ,  $Cu_3In_5Se_9$  [17–22], в [8] также предполагаются составы с повышенным содержанием элемента I группы (например,  $Cu_3InS_3$ ,  $Cu_7In_3S_8$ ). Кристаллическая структура всех перечисленных соединений характеризуется средним количеством связей на один элемент равным четырем, и, таким образом, эти соединения относятся к классу алмазоподобных полупроводниковых материалов, которые впервые были описаны Н.А. Горюновой [15]. Но с физико-химической точки зрения, согласно правилу Горюновой, существует только одно соединение с формулой  $A^I-B^{III}-C_2^{VI}$ . Метод триангуляции системы  $A^I-B^{III}-C^{VI}$  на примере  $Ag-In-Se$  приведен на рис. 1а. Метод триангуляции – стандартный метод физико-химического анализа, позволяющий путем построения квазибинарных разрезов сводить сложные многокомпонентные системы к простейшим известным видам. Согласно этому методу, проводят построение разрезов, соответствующих условиям восьми валентных электронов, приходящихся в среднем на один атом неметалла (первый разрез или “правило восьмерки”) и среднему числу электронов, равному 4, приходящихся на каждый атом (второй разрез или “правило четверки” для алмазоподобных полупроводников). Если эти разрезы пересекаются в пределах концентрационного треугольника, отображающего совокупность всех составов тройной системы, то существует тройное соединение с алмазоподобной структурой или структурами, отвечающими вышеперечисленным условиям. Если такие разрезы пересекаются на одной из сторон концентрационного треугольника, то существуют бинарные соединения, отвечающие необходимым условиям. Например, в системе  $A^I-D^{II}-C^{VI}$  пересечение таких разрезов отвечает полупроводникам типа  $D^{II}C^{VI}$ .

На рис. 1 изображены конфигурационные точки, отвечающие условию “восьмерки” –  $Ag_2Se$  и  $In_2Se_3$  – и конфигурационные точки, отвечающие

условиям “четверки” —  $\text{In}_2\text{Se}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}_3$ . Как видно из рис. 1, разрезы фазовых диаграмм  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  и  $\text{In}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}_3$  пересекаются внутри концентрационного треугольника. Точка их пересечения соответствует составу  $\text{AgInSe}_2$ . Суммарное количество валентных  $s$ - и  $p$ -электронов для этого соединения соответствует 16. Среднее количество валентных электронов на один атом неметалла равно 8. Среднее количество валентных электронов, приходящееся на один атом в кристаллической решетке в целом, равно 4. Эти условия соответствуют возможности образования анализируемых алмазоподобных кристаллических структур.

Такое тройное соединение в анализируемых системах  $A^I-B^{III}-C^{VI}$  — единственное. Поэтому возникает теоретическая необходимость объяснения или опровержения данных [16–21] об образовании целого класса соединений с фиксированными значениями отклонения от стехиометрии по соотношению количества атомов в подрешетке металла к количеству в подрешетке неметалла (для рассматриваемых типов кристаллических структур стехиометрическое отношение количества атомов в подрешетке металла и неметалла равно единице).

Ранее, в [23, 24], гибкое расширение рамок модели Горюновой Н.А. по триангуляции тройных систем  $\text{Cs}-\text{Pb}-X$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) позволило выделить структурный элемент в перовскитных нанокристаллах  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), ответственный за фотолюминесценцию, более высокую радиационную стойкость и быстрый анионный обмен при получении твердых растворов.

### ОСОБЕННОСТИ ТЕТРАЭДРАЦИИ ПСЕВДОЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЫ $[0]-\text{Ag}-\text{In}-\text{Se}$

Для развития модельных представлений введем понятие вакансии ( $[0]$ ) как псевдоэлемента нулевой группы, т.е. элемента у которого отсутствуют собственные  $s$ - и  $p$ -электроны. На рис. 16 для пояснения введенного понятия представлена триангуляция “псевдотройной” системы  $[0]-\text{In}-\text{Se}$ . Как видно из рисунка, в системе присутствует пересечение разрезов внутри концентрационного треугольника, отвечающих условиям “четверки” и “восьмерки”, которое соответствует составу  $[0]\text{In}_2\text{Se}_3$ . Для образования соединений со структурами типа сфалерита или халькопирита с таким формульным составом эти условия являются необходимыми, но не достаточными.

Правильная кристаллохимическая формула соединения системы  $A^I-B^{III}-C^{VI}$  должна содержать информацию об упорядоченных вакансиях в подрешетке металла. Причем соотношение позиций в подрешетке металла к числу позиций в подрешетке неметалла для данных кристаллических

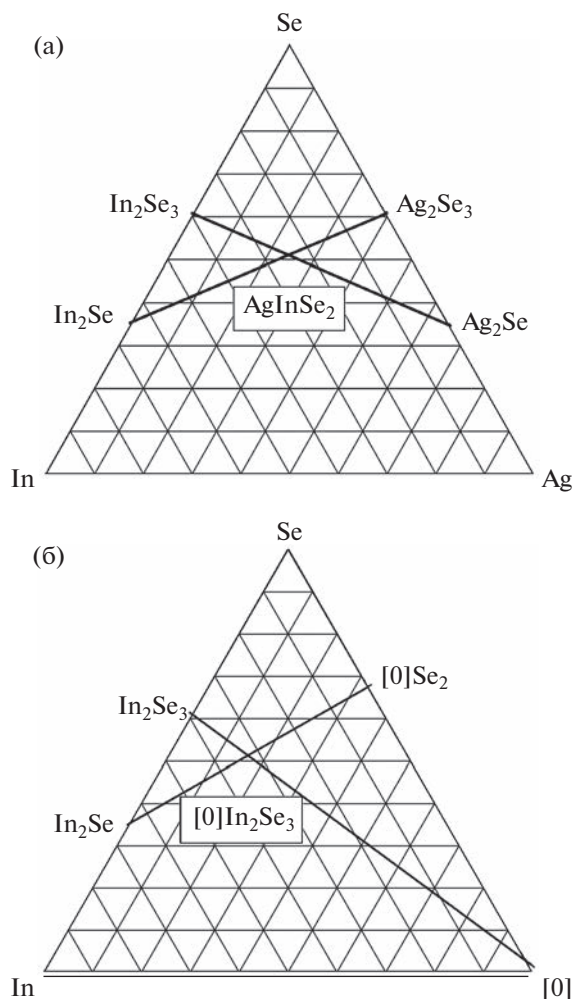


Рис. 1. Триангуляция тройной системы  $\text{Ag}-\text{In}-\text{Se}$  (а) и псевдотройной системы  $[0]-\text{In}-\text{Se}$  (б).

структур должно соответствовать необходимому значению равному единице.

Распространим введенное понятие вакансии  $[0]$  как элемента нулевой группы на систему  $A^I-B^{III}-C^{VI}$ , которая в этом случае превращается в четверную систему  $[0]-A^I-B^{III}-C^{VI}$ . В качестве примера на рис. 2 приведен концентрационный тетраэдр  $[0]-\text{Ag}-\text{In}-\text{Se}$ . Сечение тетраэдра в виде треугольника  $\text{Ag}_2\text{Se}-[0]-\text{In}_2\text{Se}_3$  отвечает условию “восьмерки”, а линия  $\text{AgInSe}_2-[0]\text{In}_2\text{Se}_3$ , находящаяся в плоскости этого треугольника также соответствует и выполнению условия “четверки”.

На треугольной грани тетраэдра  $\text{Ag}-\text{In}-[0]$  нет точек пересечения, соответствующих условиям пересечения разрезов по правилам “восьмерки” и “четверки” (на этой грани отсутствуют составы, отвечающие среднему количеству  $s$ - и  $p$ -электронов на один атом равному четырем, все элементы имеют меньшее количество валентных электронов). На треугольной грани  $\text{Ag}-\text{Se}-[0]$  линии,

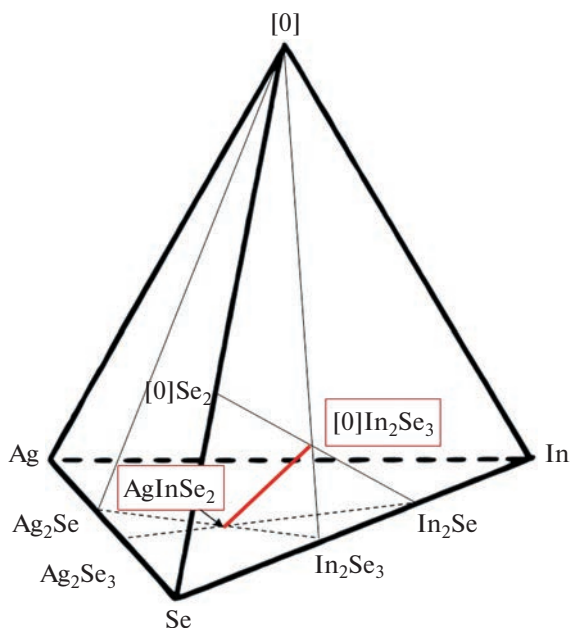


Рис. 2. Тетраэдрация псевдочетверной системы [0]–Ag–In–Se.

построенные по правилам “восьмерки” и “четверки”, существуют, однако они не пересекаются внутри треугольника.

Таким образом, этим условиям формально отвечают составы, лежащие на квазибинарном разрезе  $\text{AgInSe}_2$ – $[0]\text{In}_2\text{Se}_3$ , с помощью которого объясняется неединственное решение для составов, отвечающих одновременному выполнению условия “восьмерки” и “четверки”.

Реализация упорядоченного распределения вакансий по подрешетке металла, безусловно, ограничена условием небольшого количества вакансий вводимого в формульный состав. Ведение дополнительных вакансий как элемента нулевой группы в формульную запись четверного соединения требует усложнения условия распределения вакансий и расширения количества рассматриваемых элементарных ячеек.

Рассмотрим введение в формульный состав однородно распределенных вакансий [0] в подрешетке элемента первой группы, с учетом образования электронейтральных дефектных комплексов  $(2[0]_{\text{Ag}}^{-1} + \text{In}_{\text{Ag}}^{+2})$ . Количество вакансий [0], приходящихся на одну формульную единицу  $\text{AgInSe}_2$  обозначим через  $j$ . Тогда для кристаллических фаз вдоль разреза диаграммы  $\text{AgInSe}_2$ – $[0]\text{In}_2\text{Se}_3$  семейство четверных соединений будет описываться формулой:

$$[0]_{j/(j+1)}\text{Ag}_{1/(j+1)}\text{In}_{(2j+1)/(j+1)}\text{Se}_{(3j+2)/(j+1)}.$$

При подстановке значений  $j$  от 0 до 3 получаются формулы, соответствующие наблюдаемым экспе-

риментально составам соединений с упорядоченными вакансиями:

$$j = 0 - \text{стехиометрический } \text{AgInSe}_2,$$

$$j = 1 - [0]_{1/2}\text{Ag}_{1/2}\text{In}_{3/2}\text{Se}_{5/2} - [0]\text{AgIn}_3\text{Se}_5,$$

$$j = 2 - [0]_{2/3}\text{Ag}_{1/3}\text{In}_{5/3}\text{Se}_{8/3} - [0]_2\text{AgIn}_5\text{Se}_8,$$

$$j = 3 - [0]_{3/4}\text{Ag}_{1/4}\text{In}_{7/4}\text{Se}_{11/4} - [0]_3\text{AgIn}_7\text{Se}_{11}.$$

Данная запись формульного состава не охватывает целый ряд возможных соединений с упорядоченными вакансиями с меньшим обеднением элементом I группы, для которых также выполняются правила “четверки” и “восьмерки” ( $[0]_2\text{Ag}_3\text{In}_7\text{Se}_{12}$  – 1 дефектный комплекс на шесть формульных единиц  $\text{AgInSe}_2$ ,  $[0]\text{Ag}_2\text{In}_4\text{Se}_7$  – 1 комплекс на семь единиц,  $[0]_2\text{Ag}_5\text{In}_9\text{Se}_{16}$  – 1 комплекс на восемь единиц и т.д., общая формула  $[0]_{2m}\text{Ag}_n - 3m\text{In}_n + m\text{Se}_{2n}$ , где  $m$  – число дефектных комплексов,  $n$  – число формульных единиц).

Таким образом, введение вакансий как псевдоэлемента нулевой группы приводит в рамках расширенной модели Н.А. Горюновой к переходу от рассмотрения обычной тройной системы к четверной ( $[0]$ – $A^I$ – $B^{\text{III}}$ – $C^{\text{VI}}$ ). В этом случае вместо единственного решения возможно предсказать ряд соединений с фиксированными значениями концентраций вакансий в подрешетке элемента I группы. Переход от кристаллохимических формул к обычной записи приводит к формулам химических соединений, экспериментально наблюдаемым различными авторами [17–22]. Такие соединения формируются при синтезе в условиях избыточной концентрации прекурсоров элементов III группы. Образование вакансий в узлах элементов I группы более вероятно, чем в узлах элементов III группы из-за индивидуальных свойств атомов. Условия электронейтральности сохраняются при образовании трех вакансий в подрешетке элемента I группы с преобразованием одной из вакансий в антиструктурный дефект замещения. Этот важный вывод указывает на возможность осуществлять структурный фазовый переход при малых размерах ККТ и практически неизменных значениях параметров кристаллической решетки с насыщением их вакансиями до определенного уровня с частичным образованием антиструктурных дефектов. Этот вывод согласуется со структурными исследованиями [25].

Отметим, что в кристаллической ячейке  $\text{AgInSe}_2$  без вакансий содержится 16 базовых элементов. При образовании вакансий, например, в случае  $[0]\text{AgIn}_3\text{Se}_5$ , количество атомов в металлической подрешетке остается равным количеству атомов в подрешетке неметалла (с учетом вакансии как элемента металлической подрешетки нулевой группы), что обеспечивает выполнение условий “четверки” и “восьмерки”.

В случае избытка элемента I группы при синтезе ККТ также могут возникать точечные дефекты в виде соответствующих междоузельных атомов. Можно предположить, что образование данного типа дефектов, в силу относительного большого ионного радиуса  $\text{Ag}^+$ , менее вероятно для соединений на основе серебра, по сравнению с халькогенидами меди–индия. Из-за различия зарядовых состояний условие электронейтральности будет выполняться при антиструктурном замещении  $\text{Cu}_{\text{In}}^{2-}$  и компенсации появившегося заряда двумя положительно заряженными ионизированными междоузельными атомами меди  $2\text{Cu}_i^+$  (дефектный комплекс  $\text{Cu}_{\text{In}}^{2-} + 2\text{Cu}_i^+$ ) [21].

Особенность расчета вероятных соединений по методу Н.А. Горюновой заключается в том, что преобладающие дефекты не содержат вакансий, и поэтому термин соединение с упорядоченными вакансиями в случае возникновения пар дефектов  $\text{Cu}_{\text{In}}^{2-} + 2\text{Cu}_i^+$  не применим. Возникает вопрос о предположительном соответствии таких обогащенных атомами I группы соединений методу Горюновой.

В соединении, обогащенном медью, например  $\text{Cu}_7\text{In}_3\text{Se}_8$ , в узлах с кристаллообразующими связями находятся 5 атомов меди, которые обеспечивают выполнение правила “четверки”. Два междоузельных атома меди из условия электронейтральности при условии избытка меди находятся в заряженном состоянии, и они не учитываются при определении среднего количества кристаллообразующих связей на один атом. Общее количество валентных электронов тогда равно 64, а число атомов без учета междоузельных 16, и правило “четверки”, таким образом, выполняется.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В системе  $A^{\text{I}}-B^{\text{III}}-C^{\text{VI}}$  рассмотрение вакансий в подрешетке элемента I группы как четвертого псевдоэлемента нулевой подгруппы позволяет перейти от триангуляции к тетраэдрации, и предсказать образование семейства соединений с упорядоченными вакансиями, удовлетворяющие правилам Горюновой. Конфигуративные точки этого семейства находятся внутри конфигурационного тетраэдра вдоль разреза  $(A^{\text{I}}-B^{\text{III}}-C_2^{\text{VI}})-( [0]-B_2^{\text{III}}-C_3^{\text{VI}} )$ . Предсказываемые соединения  $A^{\text{I}}-B^{\text{III}}-C^{\text{VI}}$ , обогащенные элементом I группы, возникающие в связи с образованием электронейтральной пары дефектов, например,  $\text{Cu}_{\text{In}}^{2-} + 2\text{Cu}_i^+$  в системе  $\text{Cu}-\text{In}-\text{Se}$ , также соответствуют правилам Горюновой при учете того, что междоузельные атомы не приняты во внимание при определении среднего числа связей на атом.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kagan C.R., Lifshitz E., Sargent E.H., Talapin D.V. // Science. 2016. V. 353. № 6302. P. 885. <https://www.doi.org/10.1126/science.aac5523>
2. Choi M.K., Yang J., Hyeon T., Kim D.H. // npj Flexible Electronics. 2018. V. 2. P. 10. <https://www.doi.org/10.1038/s41528-018-0023-3>
3. García de Arquer F.P., Armin A., Meredith P., Sargent E.H. // Nat. Rev. Mater. 2017. V. 2. P. 16100. <https://www.doi.org/10.1038/natrevmats.2016.100>
4. Pelaz B., Alexiou C., Alvarez-Puebla R.A., Alves F., Andrews A.M., Ashraf S., Balogh L.P., Ballerini L., Bestetti A., Brendel C. et al. // ACS Nano. 2017. V. 11. P. 2313. <https://www.doi.org/10.1021/acsnano.6b06040>
5. Sharan A., Sabino F.P., Janotti A., Gaillard N., Ogitsu T., Varley J.B. // J. Appl. Phys. 2020. V. 127. № 6. P. 065303. <https://www.doi.org/10.1063/1.5140736>
6. Du J., Singh R., Fedin I., Fuhr A.S., Klimov V.I. // Nature Energy. 2020. V. 5. P. 409. <https://www.doi.org/10.1038/s41560-020-0617-6>
7. Regmi G., Ashok A., Chawla P., Semalti P., Velumani S., Sharma S.N., Castaneda H. // J. Mater. Sci.: Mater. Electronics. 2020. V. 31. № 10. P. 7286. <https://www.doi.org/10.1007/s10854-020-03338-2>
8. Aldakov D., Lefrançois A., Reiss P. // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. № 24. P. 3756. <https://www.doi.org/10.1039/C3TC30273C>
9. Mazing D.S., Karmanov A.A., Matyushkin L.B., Aleksandrova O.A., Pronin I.A., Moshnikov V.A. // Glass Phys. Chem. 2016. V. 42. P. 497. <https://www.doi.org/10.1134/S1087659616050114>
10. Mazing D.S., Korepanov O.A., Aleksandrova O.A., Moshnikov V.A. // Opt. Spectrosc. 2018. V. 125. P. 773. <https://www.doi.org/10.1134/S0030400X1811019X>
11. Korepanov O.A., Mazing D.S., Aleksandrova O.A., Moshnikov V.A., Komolov A.S., Lazneva E.F., Kirilenko D.A. // Phys. Solid State. 2019. V. 61. P. 2325. <https://www.doi.org/10.1134/S1063783419120217>
12. Ghosh S., Mandal S., Mukherjee S., De C.K., Samanta T., Mandal M., Roy D., Mandal P.K. // J. Phys. Chem. Lett. 2021. V. 12. № 5. P. 1426. <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c03519>
13. Yarema O., Yarema M., Wood V. // Chem. Mater. 2018. V. 30. № 5. P. 1446. <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04710>
14. Berends A.C., Mangnus M.J., Xia C., Rabouw F.T., de Mello Donega C. // J. Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. № 7. P. 16006. <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b03653>
15. Leach A.D., Macdonald J.E. // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. № 3. P. 572. <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b02211>
16. Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М.: Сов. радио, 1968.

17. Coughlan C., Ibáñez M., Dobrozhan O., Singh A., Cabot A., Ryan K.M. // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 9. P. 5865. <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00376>
18. Jeong S., Yoon H.C., Han N.S., Oh J.H., Park S.M., Min B., Do Y.R., Song J.K. // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. № 5. P. 3149. <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00043>
19. Merino J.M., Mahanty S., Leon M., Diaz R., Rueda F., De Vidales J.M. // *Thin Solid Films.* 2000. V. 361. P. 70. [https://www.doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00771-3](https://www.doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00771-3)
20. Yarema O., Yarema M., Bozyigit D., Lin W.M., Wood V. // *ACS Nano.* 2015. V. 9. № 11. P. 11134. <https://www.doi.org/10.1021/acs.nano.5b04636>
21. Zhang S.B., Wei S.H., Zunger A. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. P. 4059. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4059>
22. Zhang S.B., Wei Su-Huai, Zunger A., Katayama-Yoshida H. // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 57. P. 9642. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.57.9642>
23. Matyushkin L.B., Moshnikov V.A. // *Semiconductors.* 2017. V. 51. P. 1337. <https://www.doi.org/10.1134/S106378261710013X>
24. Aleshin A.N., Shcherbakov I.P., Kirilenko D.A., Matyushkin L.B., Moshnikov V.A. // *Phys. Solid State.* 2019. V. 61. P. 256. <https://www.doi.org/10.1134/S1063783419020021>
25. Omata T., Nose K., Otsuka-Yao-Matsuo S. // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. № 7. P. 073106. <https://www.doi.org/10.1063/1.3103768>

## Model of Structural Ordering of Vacancies and Formation of a Family of Ternary Compounds in I–III–VI Systems

D. S. Mazing<sup>1, \*</sup>, O. A. Aleksandrova<sup>1, \*\*</sup>, V. A. Moshnikov<sup>1, \*\*\*</sup>

<sup>1</sup>*St. Petersburg Electrotechnical University, St. Petersburg, 197022 Russia*

\*e-mail: dmazing@yandex.ru

\*\*e-mail: oaaleksandrova@gmail.com

\*\*\*e-mail: vamoshnikov@mail.ru

A characteristic feature of  $A^I-B^{III}-C^{VI}$  ternary chalcogenide compounds, which has a significant effect on the possibility of controlling the functional properties of materials based on them, is a strong tendency to stoichiometry deviation. The existence of ordered vacancy compounds in nanocrystals of the  $A^I-B^{III}-C^{VI}$  system was substantiated using the triangulation method (N.A. Goryunova's method for predicting the composition of diamond-like semiconductors). Taking into account the assumption of the formation of electrically neutral defect complexes consisting of a vacancy in the position of the group I atom  $2[0]_I^{-1}$  and a doubly ionized antistructural defect  $In_I^{+2}$  vacancies are presented as a pseudo-element of the “zero group”, while the system is considered from the point of view of the concentration tetrahedron so that the triangulation operations are transformed into tetrahedration operations. In the presence of such a “virtual” element, instead of a single stoichiometric composition in the  $A^I-B^{III}-C^{VI}$  system, a set of ternary compounds with an ordered content of vacancies known from the literature is determined, corresponding to semiconductors with four bonds per individual atom.

**Keywords:** ordered vacancy compound, triangulation method,  $A^I-B^{III}-C^{VI}$  compounds, quantum dots, defect complex.

УДК 539.51

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2023 г. В. Н. Кудияров<sup>а</sup>, \*, Р. Р. Эльман<sup>а</sup>, Н. Е. Курдюмов<sup>а</sup>, Н. С. Пушилина<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Томск, 634050 Россия

\*e-mail: kudiyarov@tpu.ru

Поступила в редакцию 27.08.2022 г.

После доработки 18.10.2022 г.

Принята к публикации 18.10.2022 г.

Показано, что частицы композита на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок, сформированные методом механического синтеза в высокоэнергетической шаровой мельнице, обладают структурой типа ядро–оболочка. Ядром в данном случае выступают частицы гидрида магния размером 4–8 мкм, а оболочкой — осажденные на поверхность наночастицы углерода и углеродные нанотрубки. Кроме того, продемонстрировано, что в процессе механического синтеза композита некоторая часть нанотрубок внедряется в поверхность частиц гидрида магния, в результате чего формируются центры захвата и каналы для диффузии водорода. Данный факт в совокупности с каталитическим влиянием присутствующих в нанотрубках металлических наночастиц приводит к снижению энергии, необходимой для сорбции и десорбции водорода гидридом магния по механизму “перетекания”. В свою очередь снижение энергии приводит к уменьшению температуры начала выхода водорода с 200°C для чистого гидрида магния до 100°C для композита и появлению максимума интенсивности десорбции водорода из композита при 180°C. *In situ* анализ фазовых переходов в композите при дегидрировании показал, что происходящие структурно-фазовые превращения можно разделить на три этапа. Первый этап характеризуется отжигом дефектов и релаксацией структуры без десорбции водорода, на втором этапе происходит десорбция водорода по механизму “спилловера” без диссоциации гидридов, и на третьем этапе происходит диссоциация гидридов с последующей десорбцией оставшегося водорода.

**Ключевые слова:** композит, гидрид магния, частицы со структурой ядро–оболочка, углеродные нанотрубки, водород, десорбция, синхротронное излучение, фазовые переходы.

DOI: 10.31857/S1028096023060109, EDN: DJZURS

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие водородной энергетики напрямую связано с разработкой способов очистки, накопления и хранения водорода. Гидриды металлов являются одними из наиболее эффективных и привлекательных для этого материалов, поскольку обладают высокой объемной плотностью, сравнимой с жидким водородом, однако их использование не требует поддержания низкой температуры. Из бинарных гидридов особый интерес представляет гидрид магния [1], отличающийся доступностью на территории Российской Федерации, высокой емкостью (до 7.6 мас. %) и объемной плотностью (до 109 г. Н<sub>2</sub>/л). Следует отметить, что гидрид магния обладает высокой температурой сорбции и десорбции, а также низкой скоростью этих процессов из-за наличия оксидного слоя, ограниченной скорости диссоциации молекул водорода на поверхности и низкой подвижности

водорода в гидридной фазе [2, 3]. Кроме того, гидриды металлов в чистом виде характеризуются низкой теплопроводностью, что приводит к снижению эффективности систем очистки, накопления и хранения водорода при их масштабировании.

Улучшение свойств гидридов металлов, в том числе повышение их теплопроводности, возможно при добавлении к ним различных каталитических веществ [4–10], включая углеродные наноматериалы [11, 12]. Так, добавление углеродных нанотрубок (УНТ) позволяет улучшить кинетические свойства гидрида магния и понизить температуру сорбции и десорбции водорода [13–16]. Для синтеза композитов на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок используют планетарные мельницы, которые обладают такими преимуществами перед другими типами мельниц, как большой диапазон энергий, прилагае-

мых к частицам порошка, универсальность, а также простота эксплуатации и хорошая изученность. Измельчение в планетарной мельнице позволяет удалить оксидную пленку с поверхности магния, уменьшить размеры частиц измельчаемого материала и способствует получению композита  $\text{Mg/MgH}_2$ —УНТ [11, 12, 15].

Для сформированных композитов характерны различные структурные особенности и, как следствие, свойства в зависимости от параметров их синтеза. Важную роль при применении композитов на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок в системах очистки, накопления и хранения водорода играют фазовые переходы в процессе дегидрирования композитов. Использование рентгеновской дифрактометрии на синхротронном излучении *in situ* позволяет изучить особенности структурно-фазового состояния композитов и установить закономерности фазовых переходов в них в процессе дегидрирования для лучшего понимания механизмов сорбции—десорбции водорода.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения композитов был использован порошок магния МПФ-4 высокой чистоты 99.2% с частицами размером 50–300 мкм, а также одностенные углеродные нанотрубки (содержание нанотрубок  $\geq 75$  мас. %) Tuball компании OCSiAl с наружным диаметром  $1.6 \pm 0.4$  нм и содержанием металлических примесей (Fe) менее 12 мас. %. Исходный порошок магния состоял из частиц неправильной геометрической формы (стружка), а углеродные нанотрубки были связаны в большие плотные пучки разной длины и толщины. Средний размер частиц порошка магния МПФ-4 составлял 150 мкм.

Получение гидрида магния и изучение свойств полученного композита осуществлено с использованием специально разработанного в отделении экспериментальной физики Томского политехнического университета автоматизированного комплекса GRAM (Gas Reaction Automated Machine). Разработанный комплекс позволяет изучать процессы сорбции и десорбции водорода различными материалами с определением основных кинетических и термодинамических параметров указанных процессов.

Планетарная шаровая мельница “АГО-2” использована для синтеза композитов при различных параметрах измельчения (частота вращения барабана варьировали в диапазоне от 5 до 15 Гц, продолжительность синтеза — от 60 до 180 мин). Морфология композитов была изучена методом растровой электронной микроскопии на микроскопе TESCAN VEGA 3 SBU, анализ элементного состава композитов был выполнен методом энер-

годисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием приставки OXFORD X Max 50.

Изучение особенностей структуры композитов и выявление фазовых переходов в них в процессе дегидрирования выполнено *in situ* на станции “Прецизионная дифрактометрия II” Института ядерной физики СО РАН на канале № 6 синхротронного излучения накопителя электронов “ВЭПП-3” [17, 18].

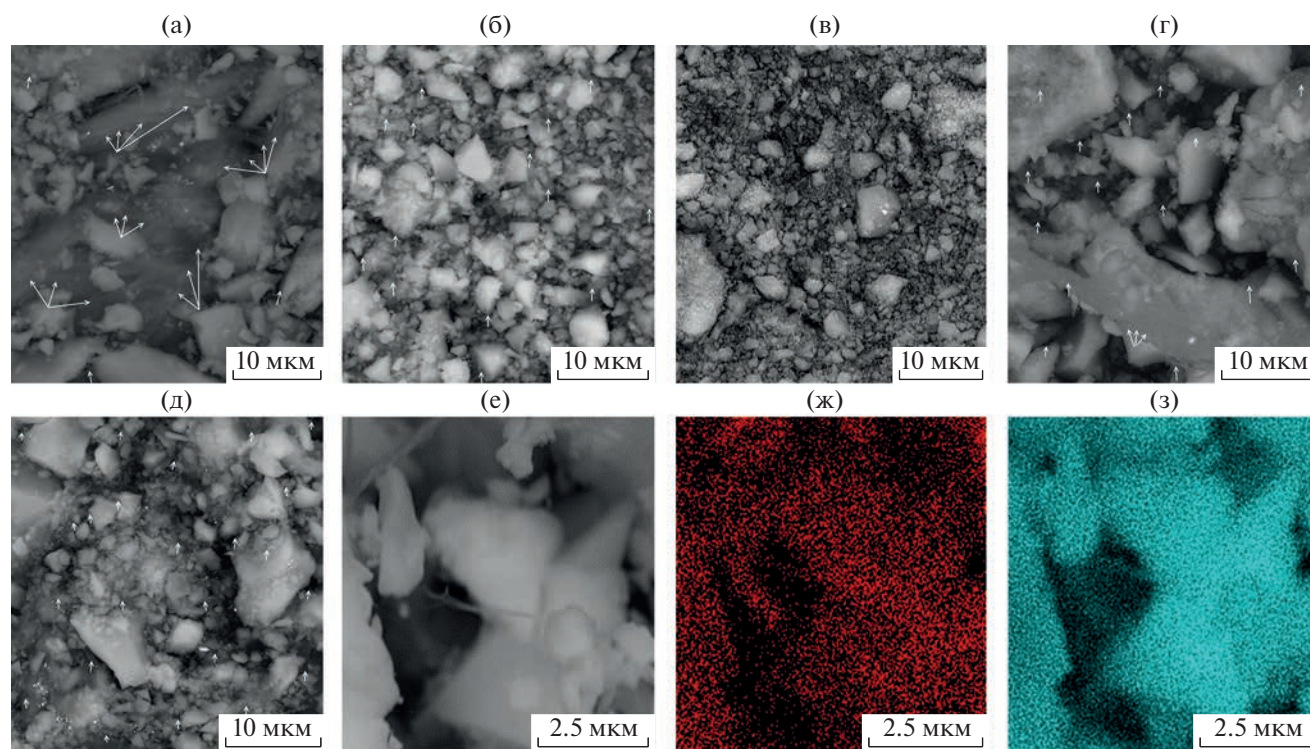
Особенностью станции является применение на порошковом дифрактометре однокоординатного детектора ОД-3М. Детектор состоит из многопроволочной пропорциональной газовой камеры, регистрирующего блока с координатным процессором и компьютера [19]. Однокоординатные детекторы регистрируют рассеянное излучение одновременно в некотором интервале углов ( $\sim 30^\circ$ ) по 3328 каналам с быстродействием до 10 МГц. Исследуемый образец помещали в камеру, которую прокачивали аргоном для удаления воздуха, и осуществляли линейный нагрев образца до температуры  $425^\circ\text{C}$  со скоростью  $6^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Длина волны излучения —  $1.01 \text{ \AA}$ ; время экспозиции 1 мин. Регистрацию десорбированных газов в процессе нагрева осуществляли масс-спектрометром. Запись дифрактограмм осуществляли каждую минуту при дегидрировании, всего было получено 70 дифрактограмм. Обработку измеренных дифрактограмм и идентификацию рефлексов проводили с использованием программ PDF-2-search-match [20], FullProf [21], Crystallographica Search-Match [22]. Анализ выхода газов при термостимулированной десорбции выполняли с использованием масс-спектрометра UGA100 фирмы Stanford Research Systems.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны изображения композитов на основе гидрида магния и УНТ, полученных методом механического синтеза в высокоэнергетической шаровой мельнице при различных значениях частоты вращения барабана и продолжительности синтеза.

Формирование композитов при частоте 5 Гц и продолжительности синтеза 60 мин (рис. 1а) приводит к неравномерному распределению углеродных нанотрубок по объему композита: существуют области с большим количеством пучков нанотрубок, тогда как в других областях на частицах магния УНТ не обнаружено. Увеличение частоты вращения барабанов при синтезе композитов до 10 и 15 Гц приводит к разрушению структуры углеродных нанотрубок, что видно из рис. 1б, 1в, на которых отсутствуют УНТ, сохранившие свою структуру.

Для сохранения структуры УНТ в составе композита и получения более равномерного распре-



**Рис. 1.** Изображения композитов на основе гидрида магния и УНТ (показаны стрелками), полученных методом механического синтеза в высокоэнергетической шаровой мельнице при различных значениях частоты вращения барабана и продолжительности синтеза: а – 5 Гц, 60 мин; б – 10 Гц, 60 мин; в – 15 Гц, 60 мин; г – 5 Гц, 120 мин; д – 5 Гц, 180 мин; е – 5 Гц, 180 мин при большем увеличении, демонстрирующие внедрение УНТ в поверхность гидрида магния, и карты распределения углерода (ж) и магния (з) в композите.

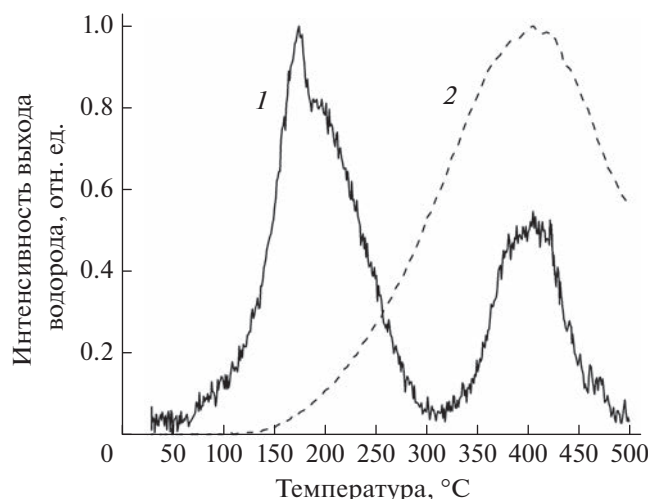
деления УНТ по объему композитов их синтез осуществляли при частоте вращения барабанов 5 Гц и продолжительности синтеза 120 и 180 мин. Как видно из рис. 1г–1е, увеличение продолжительности синтеза при сохранении частоты вращения барабанов 5 Гц приводит к формированию композитов с равномерно распределенными по объему УНТ. Необходимо отметить, что размеры частиц в полученном при частоте 5 Гц и продолжительности измельчения 60 мин композите варьируются в широких пределах от 1 до 24 мкм. Увеличение продолжительности измельчения до 180 мин приводит к формированию большего количества частиц меньшего размера – средний размер частиц составляет  $6 \pm 2$  мкм.

Анализ морфологии и элементного состава композитов, сформированных при частоте вращения барабанов 5 Гц и продолжительности синтеза 180 мин, показал, что частицы композита имеют структуру типа ядро–оболочка: частицы гидрида магния размерами 4–8 мкм покрыты наночастицами углерода и УНТ. Нанотрубки оказывают влияние на сорбционные и десорбционные свойства магния/гидрида магния [23–27], что может являться следствием внедрения некоторых УНТ в структуру гидрида магния, что со-

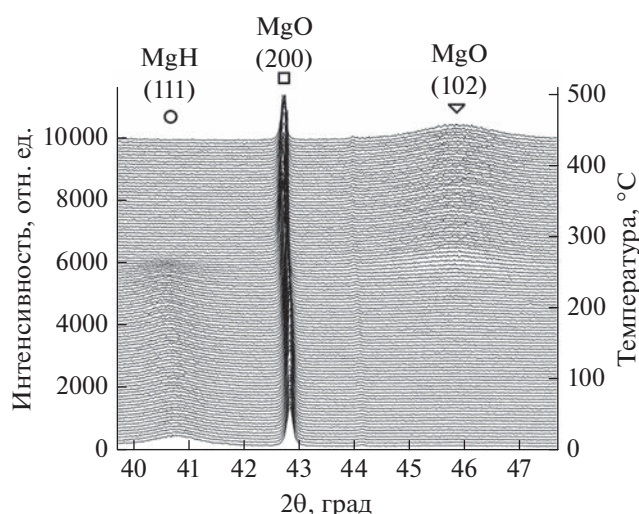
здает центры захвата и каналы для диффузии водорода и тем самым снижает энергию, необходимую для сорбции и десорбции водорода гидридом магния по механизму “перетекания” [28–33].

На рис. 2 представлены кривые термостимулированной десорбции водорода, полученные для чистого гидрида магния и для композита на основе гидрида магния и УНТ, сформированного при частоте вращения барабанов 5 Гц и продолжительности синтеза 180 мин. Формирование специфичной структуры композита приводит к снижению температуры начала десорбции водорода до 100°C по сравнению с чистым гидридом магния (200°C). Отличительной особенностью кривых термостимулированной десорбции композита является наличие максимума интенсивности десорбции водорода при 180°C. Для определения особенностей фазовых переходов в композите в процессе дегидрирования (*in situ*) выполнены рентгеноструктурные исследования образцов композита, сформированного при частоте вращения барабанов 5 Гц и продолжительности синтеза 180 мин, результаты представлены на рис. 3.

Установлено, что фазовые переходы в композите в процессе дегидрирования происходят в три этапа. На первом этапе, при нагреве от 23 до



**Рис. 2.** Кривые термостимулированной десорбции водорода для композита на основе гидрида магния и УНТ, сформированного при частоте 5 Гц и продолжительности синтеза 180 мин (1), и чистого гидрида магния (2).



**Рис. 3.** Дифрактограммы, полученные в процессе дегидрирования композита на основе гидрида магния и УНТ, сформированного при частоте 5 Гц и продолжительности синтеза 180 мин.

100°C, за счет термического отжига дефектов и релаксации кристаллической структуры происходит уменьшение размеров кристаллитов. В результате этих процессов на дифрактограммах, полученных от образца, рефлексы, соответствующие  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>, смещаются в сторону больших углов  $\theta$  по сравнению с положением рефлексов, представленных на дифрактограммах исходного гидрида магния. Выход водорода на кривых термостимулированной десорбции не был зафиксирован на данном этапе. Второй этап характеризу-

ется интенсивным выходом водорода, в связи с чем на кривых термостимулированной десорбции наблюдали повышение интенсивности линии водорода (рис. 2). Данный процесс прослеживается по представленным дифрактограммам композита: начиная с температуры ~100°C на дифрактограмме происходит смещение рефлексов, соответствующих гидриду магния, в сторону меньших углов  $\theta$  относительно положения рефлексов исходного гидрида магния, что связано с процессом десорбции водорода. Стоит отметить, что выход водорода на втором этапе из композита происходит без диссоциации гидрида магния, что подтверждает образование каналов диффузии водорода, представляющих собой внедренные УНТ, а также эффект “перелива”. На третьем этапе, при температуре выше 320°C, начинается процесс диссоциации гидрида магния, который завершается при температуре 355°C. Исходя из дифрактограмм композита, дальнейший нагрев сопровождается только смещением в сторону больших углов  $\theta$  рефлексов, соответствующих фазе чистого магния, что обусловлено отжигом дефектов и термическим расширением решетки материала. Третий этап сопровождается десорбцией оставшегося в композите водорода, что видно на кривых термостимулированной десорбции, представленных на рис. 2. Максимум интенсивности десорбции приходится на температуру 400°C, что по литературным данным [34–36] соответствует десорбции водорода после диссоциации гидрида магния.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучена морфология композитов на основе гидрида магния и УНТ, сформированных методом механического синтеза в высокоэнергетической шаровой мельнице при различных значениях частоты вращения барабана и продолжительности синтеза. Показано, что частицы композита имеют структуру типа ядро–оболочка, где ядрами являются частицы гидрида магния размерами 4–8 мкм, а оболочкой – наночастицы углерода и УНТ. При синтезе композита наблюдали внедрение УНТ в структуру гидрида магния, что создает центры захвата и каналы для диффузии водорода. Это, в совокупности с содержащимися в УНТ металлическими наночастицами, приводит к снижению энергии, необходимой для сорбции и десорбции водорода гидридом магния по механизму “перелива”. В свою очередь снижение энергии приводит к уменьшению температуры начала выхода водорода с 200°C для чистого гидрида магния до 100°C для композита и появлению максимума интенсивности десорбции водорода при 180°C на кривых термостимулированной десорбции водорода из композита. *In situ* анализ фазовых переходов в композите при дегидрирова-

нии показал, что происходящие структурно-фазовые превращения можно разделить на три этапа. Первый этап характеризуется отжигом дефектов и релаксацией структуры без десорбции водорода; на втором этапе происходит десорбция водорода по механизму “спилловера” без диссоциации гидридов; на третьем этапе происходит диссоциация гидридов с последующей десорбцией оставшегося водорода.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Института катализа СО РАН Шмакову А.Н. и Винокурову З.С. за помощь в проведении исследований на станции “Прецизионная дифрактометрия II”. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-01280), а также в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang X., Liu Y., Ren Z., Zhang X., Hu J., Huang Z., Lu Y., Gao M., Pan H. // *Energy Environ. Sci.* 2020. V. 14. № 4. P. 2302.
2. Wen J., de Rango P., Allain N., Laversenne L., Grosdidier T. // *J. Power Sources*. 2020. V. 480. P. 13.
3. Sun Y., Shen C., Lai Q., Liu W., Wang D.W., Aguey-Zinsou K.F. // *Energy Storage Mater.* 2018. V. 10. P. 168.
4. Kudiyarov V., Lyu J., Semenov O., Lider A., Chaemchuen S., Verpoort F. // *Appl. Mater. Today*. 2021. V. 25. P. 19.
5. Shao H., Wang Y., Xu H., Li X. // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. № 7. P. 2211.
6. Hanada N., Ichikawa T., Fujii H. // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. № 15. P. 7188.
7. Lyu J., Kudiyarov V., Lider A. // *Nanomater.* 2020. V. 10. P. 31.
8. Shao H., Wang Y., Xu H., Li X. // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. № 7. P. 2211.
9. Wang Y., Lan Z., Huang X., Liu H., Guo J. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. № 54. P. 28863.
10. Kadri A., Yao X. // *Int. J. Recent Technol. Eng.* 2019. V. 8. № 1. P. 3149.
11. Lototsky M., Sibanyoni J.M., Denys R.V., Williams M., Pollet B.G., Yartys V.A. // *Carbon*. 2013. V. 57. P. 146.
12. Wu C.Z., Wang P., Yao X., Liu C., Chen D.M., Lu G.Q., Cheng H.M. // *J. Alloys Compd.* 2006. V. 414. № 1–2. P. 259.
13. Chen D., Chen L., Liu S., Ma C.X., Chen D.M., Wang L.B. // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 372. № 1–2. P. 231.
14. Huang Z.G., Guo Z.P., Calka A., Wexler D., Liu H.K. // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 427. № 1–2. P. 94.
15. Kudiyarov V.N., Elman R.R., Kurdyumov N. // *Metals*. 2021. V. 11. № 9. 14 p.
16. Kudiyarov V.N., Kashkarov E.B., Syrtanov M.S., Lider A.M. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2017. V. 42. P. 10604.
17. Шмаков А.Н., Толочко Б.П., Жогин И.Л., Шеромов М.А. Станция “Прецизионная дифрактометрия II” на канале СИ № 6 накопителя электронов ВЭПП-3 // Тез. докл. VII нац. конф. РСНЭ-НБИК 2009. М.: ИК РАН–РНЦ КИ. 2009. С. 559.
18. Шмаков А.Н., Иванов М.Г., Толочко Б.П., Шарфутдинов М.Р., Анчаров А.И., Жогин И.Л., Шеромов М.А. Новые возможности для рентгенодифракционных исследований в Сибирском центре СИ // Тезисы XVIII Междунар. конф. по использованию синхротронного излучения. 2010. С. 68.
19. Аульченко В.М. Однокоординатный рентгеновский детектор // Школа молодых специалистов “Синхротронное излучение. Дифракция и рассеяние”. 2009. С. 6.
20. PDF-2 2023. <https://www.icdd.com/pdf-2>. International centre for diffraction data
21. FullProf suite. <https://www.ill.eu/sites/fullprof>. Institut Laue-Langevin
22. Crystallographica Search-Match. <https://www.iucr.org/resources/other-directories/software/crystallographica-search-match>. International Union of Crystallography.
23. Wu C., Cheng H.M. // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. № 26. P. 5390.
24. Yao X., Wu C., Du A., Lu G.Q., Cheng H., Smith S.C., Zou J., He Y. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. № 24. P. 11697.
25. Shim J.H., Park M., Lee Y.H., Kim S., Im Y.H., Suh J.Y., Cho Y.W. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. № 1. P. 349.
26. Amirkhiz B.S., Danaie M., Mitlin D. // *Nanotechnology*. 2009. V. 20. № 20. 14 p.
27. Wu C., Wang P., Yao X., Liu C., Chen D., Lu G.Q., Cheng H. // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. № 47. P. 22217.
28. Pandey S.K., Singh R.K., Srivastava O.N. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. № 23. P. 9379.
29. Du A.J., Smith S.C., Yao X.D., He Y., Lu G.Q. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2006. V. 29. № 1. P. 7.
30. Ullah Rather S., Hwang S.W. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. № 40. P. 18114.
31. Wu C.Z., Wang P., Yao X., Liu C., Chen D.M., Lu G.Q., Cheng H.M. // *J. Alloys Compd.* 2006. V. 420. № 1–2. P. 278.
32. Campos R.B.V., Camargo S.A.D.S., Brum M.C., Santos D.S.D. // *Mater. Res.* 2017. V. 20. P. 85.
33. Shen C., Aguey-Zinsou K.F. // *Frontiers Energy Res.* 2017. V. 5. P. 6.
34. Sun Y., Shen C., Lai Q., Liu W., Wang D.W., Aguey-Zinsou K.F. // *Energy Storage Mater.* 2018. V. 10. P. 168.
35. Crivello J.C., Dam B., Denys R.V., Dornheim M., Grant D.M., Huot J., Jensen T.R., de Jongh P., Latroche M., Milanese C., Milc'ius D., Walker G.S., Webb C.J., Zlotea C., Yartys V.A. // *Appl. Phys. A*. 2016. V. 122. № 2. P. 20.
36. Liu J., Schaefer H.T., Martin P.F., McGrail B.P., Fijfield L.S. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2019. V. 2. № 7. P. 5272.

## Structural Features and Phase Transitions in the Process of Dehydrogenation of Composite Based on Magnesium Hydride and Carbon Nanotubes

V. N. Kudiyarov<sup>1, \*</sup>, R. R. Elman<sup>1</sup>, N. E. Kurdyumov<sup>1</sup>, N. S. Pushilina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

\*e-mail: kudiyaarov@tpu.ru

Composite based on magnesium hydride and carbon nanotubes, formed by mechanical synthesis in a high-energy ball mill, is a core-shell structure with magnesium hydride particles 4–8  $\mu\text{m}$  in size, coated with nanosized particles of carbon and carbon nanotubes; in addition, the introduction of CNTs into the structure of magnesium hydride takes place. The introduction of carbon nanotubes into magnesium hydride creates trapping centers and channels for hydrogen diffusion, which leads to a decrease in the energy, required for hydrogen sorption and desorption by magnesium hydride by the spillover mechanism. In turn, the decrease in energy leads to a decrease in the temperature of the onset of hydrogen release from 200°C for pure magnesium hydride to 100°C for the composite and the appearance of a low-temperature maximum of hydrogen desorption intensity (180°C) for the composite. An in situ analysis of phase transitions during dehydrogenation showed that phase transitions in the composite are divided into three main stages. The first stage is characterized by defect annealing and structure relaxation without desorption of hydrogen; at the second stage, hydrogen is desorbed by the spillover mechanism without dissociation of hydrides; and at the third stage, hydrides are dissociated followed by desorption of the remaining hydrogen.

**Keywords:** composite, magnesium hydride, carbon nanotubes, hydrogen, desorption, synchrotron radiation, phase transitions.

УДК 537:534

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 В УСЛОВИЯХ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ $N^+$

© 2023 г. В. Л. Воробьев<sup>а</sup>, \*, П. В. Быков<sup>а</sup>, Ф. З. Гильмутдинов<sup>а</sup>,  
А. Л. Ульянов<sup>а</sup>, В. Я. Баянкин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,  
Ижевск, 426067 Россия

\*e-mail: Vasily\_L.84@udman.ru

Поступила в редакцию 17.01.2023 г.

После доработки 15.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

В работе исследовано влияние имплантации ионов  $N^+$  на химический состав и атомную структуру поверхностных слоев титанового сплава ВТ6. Показано накопление азота в поверхностных слоях до концентраций 30 ат. % и более и образование химических соединений нитрида титана TiN в виде фазовых включений. Предположительно, это обусловлено процессами химической природы, в частности, химической активностью атомов титана, их склонности к взаимодействию с атомами азота. Кроме этого, несмотря на то, что в условиях ионной бомбардировки интегральная концентрация кислорода в поверхностных слоях снижается из-за распыления, тем не менее в более глубоких слоях наблюдается окисление компонентов титанового сплава ВТ6. Предположительно, в окислении компонентов титанового сплава участвуют как кислород из естественного оксидного слоя, так и из остаточной атмосферы вакуумной камеры, проникающий в более глубокие поверхностные слои в процессе облучения. Накопление азота, образование нитридов титана и окисление компонентов титанового сплава ВТ6 свидетельствуют о существенной роли процессов химической природы в формировании структурно-фазового состояния поверхностных слоев титанового сплава ВТ6 в условиях имплантации ионов  $N^+$ .

**Ключевые слова:** титановый сплав ВТ6, имплантация ионов  $N^+$ , нитриды и оксиды титана, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, процессы химической природы.

**DOI:** 10.31857/S1028096023100217, **EDN:** PQWWDR

### ВВЕДЕНИЕ

Ионная имплантация в металлы и их сплавы позволяет существенно изменить характеристики поверхностных слоев, повышая их твердость, прочность, коррозионную стойкость и другие свойства [1–10]. Влияние имплантации ионов  $N^+$  на титановые сплавы исследовано во многих работах [6–11], в которых различными методами показано образование износостойких фаз из нитридов титана на их поверхности. Однако, несмотря на продолжающиеся исследования в этом направлении, в указанных выше работах практически не уделено внимание влиянию компонентов металлических сплавов, в частности титановых сплавов, и их склонности к образованию соединений с имплантируемым элементом на формирование химического и фазового состава поверхностных слоев. В то время как это влияние может быть определяющим в накоплении имплантируемого элемента, образовании химических соединений и фаз, а, следовательно, и свойств металлических сплавов [12, 13].

Поэтому целью настоящей работы являлось исследование влияния компонентов титанового сплава ВТ6 на особенности формирования химического и фазового состава, а также атомной структуры поверхностных слоев титанового сплава ВТ6 в условиях ионной имплантации азота.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титановые образцы ВТ6 представляли собой пластины с размерами 10 × 10 мм и толщиной 2 мм. Сплав ВТ6 системы Ti–Al–V относится к числу наиболее распространенных титановых сплавов. Алюминий в этих сплавах повышает прочностные и жаропрочные свойства, а ванадий — прочностные свойства и пластичность. Поверхность образцов подвергали механической шлифовке и полировке. После этого образцы очищали в органических растворителях с применением ультразвука.

Перед ионной имплантацией образцы подвергали рекристаллизационному отжигу при темпе-

ратуре 800°C в течение 1 ч в высоком вакууме  $\sim 10^{-5}$  Па. После отжига проводили финишную полировку поверхности войлоком с использованием полирующих паст с целью очистки от адсорбированных примесей, осаждаемых на поверхность из остаточной атмосферы вакуума в процессе отжига.

Имплантацию ионов  $N^+$  проводили с использованием источника на основе импульсной вакуумной дуги в импульсно-периодическом режиме ( $f = 100$  Гц,  $t = 1$  мс) при энергии ионов 30 кэВ, средней плотности тока ионного пучка 100 мкА/см<sup>2</sup> и при дозе облучения  $10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>. Вакуум в камере имплантера в процессе облучения составлял  $\sim 10^{-2}$  Па. Температура образцов, контролируемая с помощью термопары, не превышала в процессе облучений 300°C. Дополнительно, для сравнения, в аналогичных условиях облучали образцы нержавеющей стали 03X17H12M2T и ARMCO-железа (технически чистого).

Химический состав поверхностных слоев исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометрах SPECS и ESC2401, с использованием  $MgK_{\alpha}$ -излучения (1253.6 эВ). Энергетическая шкала спектрометра откалибрована по энергиям связи Au  $4f_{7/2}$  (84.0 эВ) и Cu  $2p_{3/2}$  (932.8 эВ). Контроль зарядки образцов не использовали, так как они обладали достаточной проводимостью. Значение полной ширины на полувысоте (параметр  $FWHM$ ) пика Au  $4f_{7/2}$  составляет 1.0 эВ. Получены спектры внутренних уровней Ti  $2p$ , Al  $2p$ , V  $2p_{3/2}$ , N  $1s$ , O  $1s$ , C  $1s$  с шагом 0.2 эВ. Обработку спектральных данных и расчет концентраций проводили с помощью компьютерной программы Casa XPS (Version 2.72-r22116). Первым этапом обработки являлось сглаживание пиков, позволяющее увеличить отношение сигнал—шум, далее проводили вычитание фона по методу Ширли и определение интегральной интенсивности сигнала (площадь под кривой). Определив интегральную интенсивность фотоэлектронных пиков, находили состав исследуемого сплава по формуле:

$$C = \frac{C_a/S_a}{\sum (C_i/S_i)},$$

где  $C$  — концентрация,  $C_a$  — интегральная интенсивность сигнала фотоэлектронной линии,  $S_a$  — фактор относительной чувствительности в РФЭС для данного вещества;  $\sum C_i/S_i$  — сумма отношений интегральных интенсивностей к факторам относительной чувствительности для всех элементов, входящих в состав твердого тела. Относительная погрешность определения концентрации элементов составляла 3 ат. %. Послойный элементный анализ осуществлялся травлением поверхности ионами аргона с энергией 4 кэВ и плотностью

тока 30 мкА/см<sup>2</sup>. Скорость травления поверхности при данных параметрах ионного пучка составляет  $\sim 1$  нм/мин. Относительная погрешность определения концентрации элементов 3 ат. % от измеряемой величины.

Рентгеновские дифрактограммы получены с использованием  $CoK_{\alpha}$ -излучения на дифрактометре MINIFLEX-600. Рентгенофазовый анализ проводили в пакете программ, предложенном авторами [14].

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены профили распределения элементов в поверхностных слоях образцов в исходном состоянии (рис. 1а) и после имплантации ионов  $N^+$  (рис. 1б). Из представленных распределений следует, что поверхностный слой исходного образца глубиной до  $\sim 30$  нм состоит в основном из атомов кислорода и титана. Это свидетельствует о достаточно глубоком адсорбированном оксидном слое на исходной поверхности. Основное отличие профиля распределения элементов в образце после ионной имплантации от исходного проявляется в добавлении профиля распределения азота с концентрацией атомов 30 ат. % и более. Следует отметить, что изменение концентрационных профилей распределения титана и азота одинаково. Увеличение концентрации азота в поверхностных слоях сопровождается одновременным ростом концентрации атомов титана. Это свидетельствует о том, что накопление азота и формирование его профиля распределения определяется атомами титана. Вероятнее всего, это обусловлено химической активностью атомов титана, его склонности к образованию соединений с азотом. Это подтверждается низкими значениями энергии Гиббса образования  $\Delta G^\circ = -294.4$  кДж/моль и стандартной энтальпии образования  $\Delta H^\circ = -323$  кДж/моль нитрида титана TiN [15, 16]. Отрицательный знак значений при  $\Delta G^\circ$  и  $\Delta H^\circ$  указывает на возможность протекания реакции при стандартных условиях и чем ниже это значение, тем вероятнее образования данного соединения. Для сравнения стандартная энтальпия образования  $\Delta H^\circ$  для нитрида железа  $Fe_2N$  составляет  $-3.8$  кДж/моль, для  $Fe_4N$  —  $10.9$  кДж/моль [16]. Из указанных значений видно, что стандартная энтальпия образования нитридов железа в десятки раз выше, чем для нитридов титана, например для TiN. Это свидетельствует о том, что химическая активность железа при образовании соединений с азотом существенно ниже, чем титана. По всей видимости, это является причиной того, что при имплантации ионов  $N^+$  с аналогичными параметрами в образцы ARMCO-железа и нержавеющей стали 03X17H12M2T накопление азота до столь высоких значений концентраций,

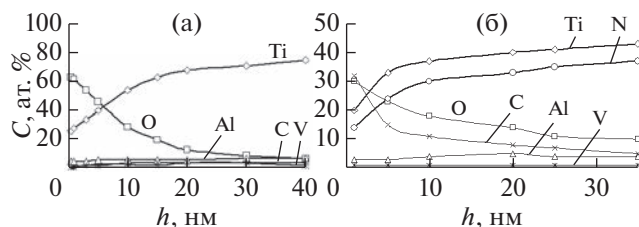


Рис. 1. Профили распределения элементов в поверхностных слоях титанового сплава ВТ6 в исходном состоянии (а) и после имплантации ионов  $N^+$  (б).

как в титановом сплаве, не происходит (рис. 2). Кроме этого, если сравнить профили распределения азота в образцах ARMCO-железа и нержавеющей стали (рис. 2, профили 2 и 3), то, видно, что накопления азота в нержавеющей стали выше, чем в армко-железа. Естественно предположить, что это также связано с наличием в нержавеющей стали атомов хрома с более высокой химической активностью при образовании соединений с азотом, чем у атомов железа. Это подтверждается, например, более низкими значениями  $\Delta G^\circ = -103.5$  кДж/моль и  $\Delta H^\circ = -123.4$  кДж/моль для нитрида хрома  $CrN$ , чем для нитридов железа [15, 16]. Таким образом, сравнительный анализ выше приведенных результатов свидетельствует о существенной роли процессов химической природы в формировании поверхностных слоев металлов при ионной имплантации.

Подробный анализ наиболее информативных РФЭ-спектров компонентов исследуемого сплава в исходном состоянии показал, что в тонких поверхностных слоях до глубины  $\sim 5$  нм максимум спектра  $Ti\ 2p_{3/2}$  приходится на энергию связи 454.6 эВ (рис. 3а). Это свидетельствует о состоянии атомов титана на этих глубинах со степенью окисления  $Ti^{2+}$ , что обусловлено наличием оксидов титана [17, 18]. В более глубоких слоях — 10, 20 нм и более максимум спектра  $Ti\ 2p_{3/2}$  сдвигается в сторону меньших энергий — 454 эВ и его дублет  $Ti\ 2p_{1/2}$  отстоит от него на расстоянии 6.15 эВ (рис. 3а). Данные значения энергий свидетельствуют о преимущественном состоянии атомов титана с металлическим типом связи, что подтверждается эталонными спектрами  $Ti\ 2p$  для чистого титана и литературными данными [17, 18]. Из спектров  $Al\ 2p$  и  $V\ 2p_{3/2}$  также следует, что атомы алюминия и ванадия в приповерхностном слое до  $\sim 5$  нм находятся в окисленном состоянии (рис. 3б, 3в). Например, на глубине 0.5 нм спектр  $Al\ 2p$  содержит доминирующий интенсивный пик с положения максимума при 75 эВ, что обусловлено образованием  $Al-O$  связей. Возможно, алюминий находится в соединениях  $AlO_x$  [19, 20] и  $Al(OH)_3$  [21, 22]. Второстепенный пик при 72 эВ, который становится преобладающим на глубинах

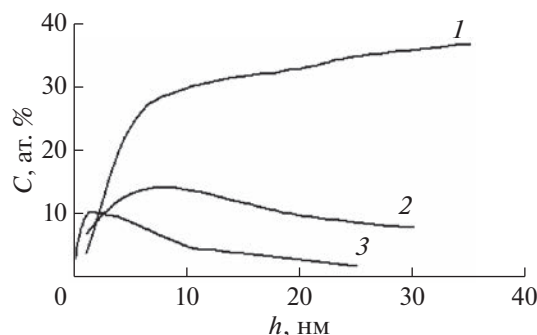
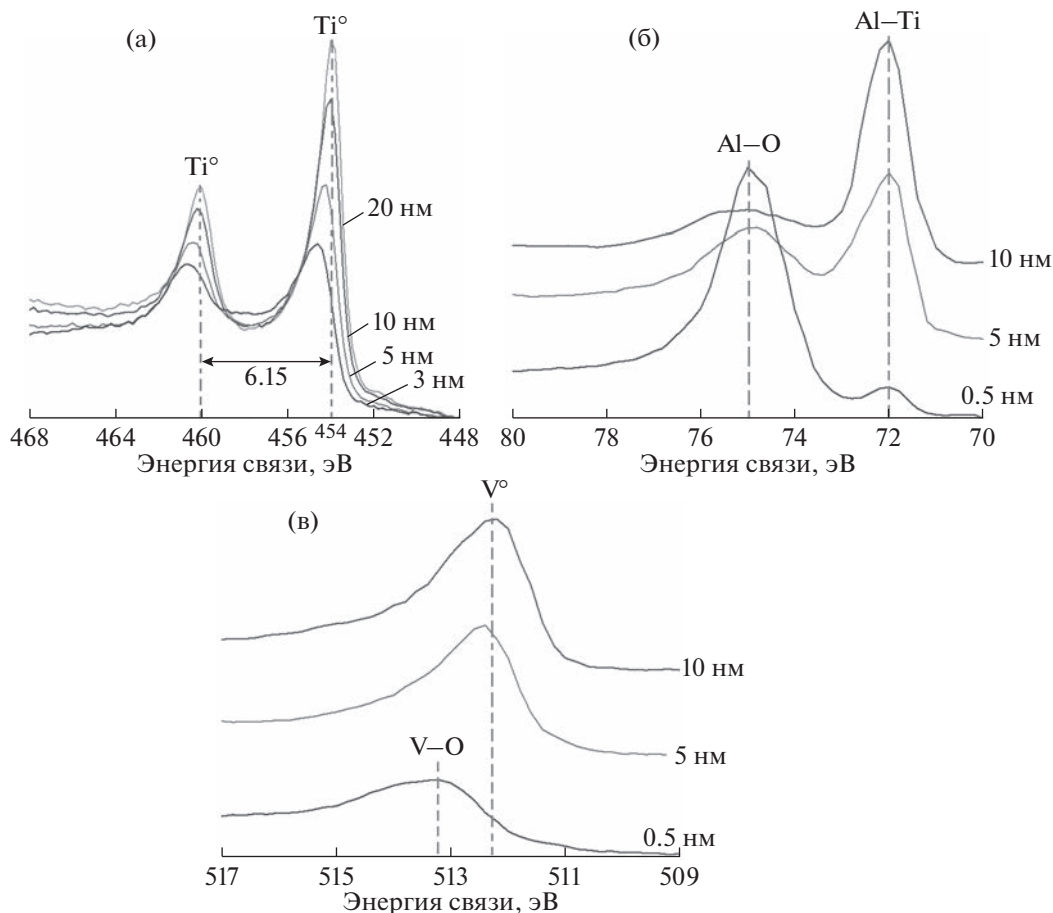


Рис. 2. Распределение азота в образцах титанового сплава (1), нержавеющей стали (2) и ARMCO-железа (3) после имплантации ионов  $N^+$ .

5 нм и более, вероятнее всего, соответствует связи алюминия в окружении атомов металлов и, в основном, атомов титана. Следует обратить внимание на само значение энергии электронов 72 эВ в оболочке  $Al\ 2p$ . Дело в том, что в эталонном образце алюминия это значение энергии составляет 72.8 эВ; в эталонных образцах интерметаллидов  $TiAl$  и  $Ni_3Al$  — 72.4 эВ; в покрытии  $TiAl$  на поверхности титанового сплава ВТ6 — 72.22 эВ [23]. Таким образом, энергия связи электронов на  $Al\ 2p$  уровне в интерметаллидах систем  $Ti-Al$ ,  $Ni-Al$  и в титановом сплаве ВТ6 оказывается сдвинутым в сторону меньших энергий по сравнению с энергией электронов для связи  $Al-Al$  в эталонном алюминии. Такой сдвиг возникает потому, что происходит изменение ближайшего окружения атомов алюминия на атомы других металлов [24]. Самый значительный сдвиг (на  $-0.8$  эВ), наблюдаемый в титановом сплаве ВТ6, обусловлен тем, что изменение локального окружения атомов алюминия в этом случае происходит в большей степени (по сравнению с эталонным алюминием, интерметаллидами  $TiAl$  и  $Ni_3Al$ ). Спектр  $V\ 2p_{3/2}$  в приповерхностном слое  $\sim 0.5$  нм имеет максимум при 513.3 эВ, что свидетельствует об образовании  $V-O$  связей. Вероятнее всего, судя по положению спектра, образуется оксид  $VO$ , в котором атомы ванадия имеют степень окисления  $V^{2+}$  [25]. В более глубоких слоях, аналогично спектру  $Al\ 2p$ , происходит сдвиг спектра  $V\ 2p_{3/2}$  в сторону меньших энергий до 512.2 эВ, что свидетельствует о преимущественно металлическом состоянии атомов ванадия. Под металлическим состоянием атомов понимается расположение атомов в узлах кристаллической решетки твердого раствора.

Таким образом, подробный анализ РФЭ-спектров основных компонентов титанового сплава ВТ6 показал, что сверхтонкий поверхностный слой до  $\sim 5$  нм состоит из смешанных оксидов титана, алюминия и ванадия, а более глубокие слои



**Рис. 3.** РФЭ-спектры Ti 2*p* (а), Al 2*p* (б), V 2*p*<sub>3/2</sub> (в) с поверхности исходного образца ВТ6 в зависимости от глубины расположения анализируемой области.

представлены, в основном, атомами компонентов сплава с металлическим типом связи.

Далее, аналогичным образом, были проанализированы РФЭ-спектры компонентов титанового сплава после имплантации ионов N<sup>+</sup> (рис. 4). Из РФЭ-спектров Ti 2*p* следует, что после облучения ионами азота максимум положения спектра Ti 2*p*<sub>3/2</sub> сдвигается в сторону больших энергий приблизительно на 1 эВ (454.9 эВ), а его дублет Ti 2*p*<sub>1/2</sub> располагается относительно него приблизительно на 5.9 эВ (рис. 4а). Данные значения энергий свидетельствуют о преимущественном состоянии атомов титана в анализируемых слоях со степенью окисления Ti<sup>2+</sup> [17]. Однако это связано не с наличием оксидов титана TiO<sub>2</sub>, как для исходной поверхности, а с образованием нитрида титана TiN [17]. Это подтверждается РФЭ-спектром N 1*s*, а именно пиком с наибольшей интенсивностью на данном спектре, приходящимся на энергию 397.2 эВ (рис. 5). Описать спектр N 1*s* только состоянием от соединения TiN и компонентами от C–N и C–N–H связей не удалось. Поэтому в спектре N 1*s* выделена еще одна ком-

понента с энергией связи 397.5 эВ, которая, вероятнее всего, также предполагает связь между азотом и титаном Ti–N. Это могут быть кластеры нитридов титана промежуточного состава с нестехиометрическим соотношением компонентов, например TiN<sub>0.7</sub> или TiN<sub>0.81</sub> [17]. Кроме этого, рентгеноструктурные исследования позволяют утверждать, что соединение TiN выделяется в виде фазовых включений. Об этом свидетельствует слабоинтенсивный пик на дифрактограмме образца после облучения от фазы TiN (рис. 6). Фазовый состав исходного образца представлен, в основном, α-фазой титана с ГПУ кристаллической решеткой. После имплантации ионов N<sup>+</sup> к α-фазе добавляется фаза TiN.

Отличительной особенностью в спектрах Al 2*p* и V 2*p*<sub>3/2</sub> в образцах после облучения является то, что положения их максимумов, соответствующие связям Al–O и V–O, во всем анализируемом диапазоне глубин не только сохраняются, но и являются преобладающими. Это свидетельствует об окислении атомов алюминия и ванадия в условиях облучения ионами N<sup>+</sup>. Положение максимума

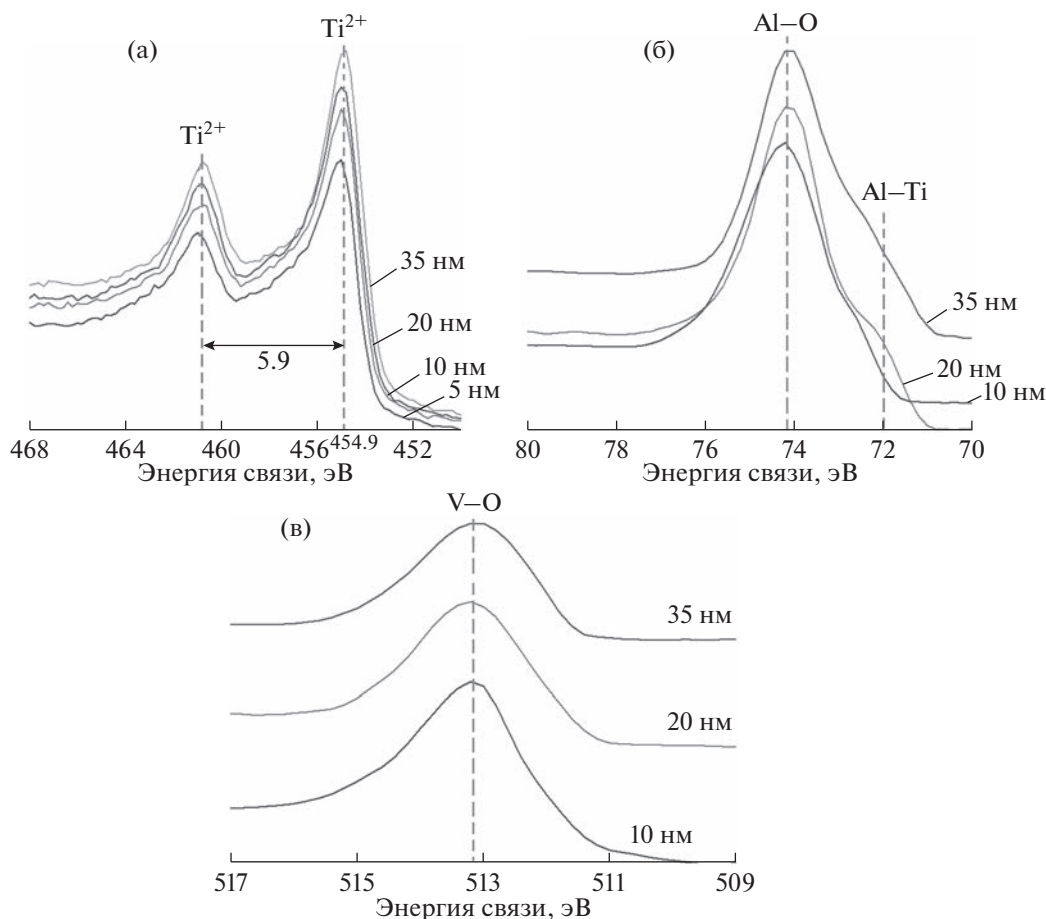


Рис. 4. РФЭ-спектры Ti 2p (а), Al 2p (б) и V 2p<sub>3/2</sub> (в) с поверхности образца после имплантации ионов N<sup>+</sup>.

при 513.2 эВ для спектров V 2p<sub>3/2</sub> (рис. 4в) свидетельствует об образовании оксида двухвалентного ванадия VO [25], во всем анализируемом диапазоне глубин. Более подробный анализ спектра Al 2p позволяет предположить об образовании таких оксидов алюминия, как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и AlO<sub>x</sub> (рис. 7) [24]. Кроме этого, со стороны меньших энергий (около 72 эВ) для всех спектров Al 2p, начиная с глубины 10 нм и более, проявляется уширение пика со стороны меньших энергий, свидетельствующее о наличии атомов алюминия на этих глубинах в металлическом состоянии (рис. 4б).

Анализируя O 1s спектры до и после облучения было выявлено, что в исходном состоянии спектр O 1s на глубине 10 нм и более представлен в основном связями O–Ti и O–Ti–Y, где в качестве Y могут выступать, например, O–H группы [26] (рис. 8). После имплантации ионов N<sup>+</sup> наблюдается уширение пиков спектра O 1s, что проявляется в увеличении параметра *FWHM* (табл. 1). Это свидетельствует о появлении дополнительных состояний атомов кислорода. Учитывая выше проведенный анализ спектров компонентов сплава вполне логично предположить дополнение спек-

тра O 1s компонентами, соответствующими соединениям Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlO<sub>x</sub>, VO и связям O–H. Учитывая концентрации алюминия и ванадия (4 и 1 ат. % соответственно, согласно РФЭС) на этой глубине и их соотношения с кислородом в предполагае-

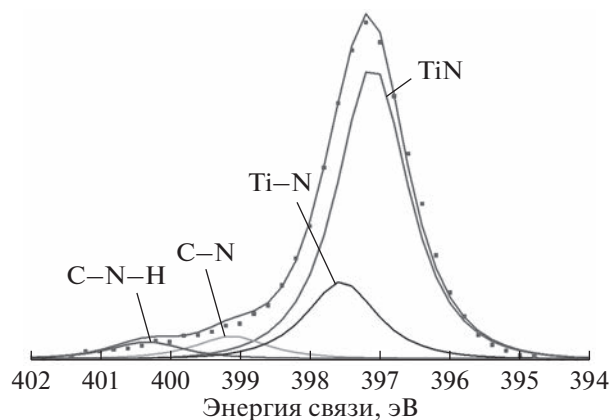
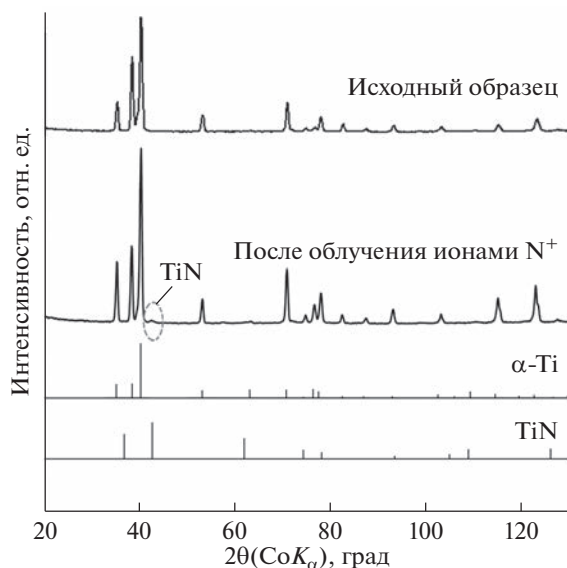
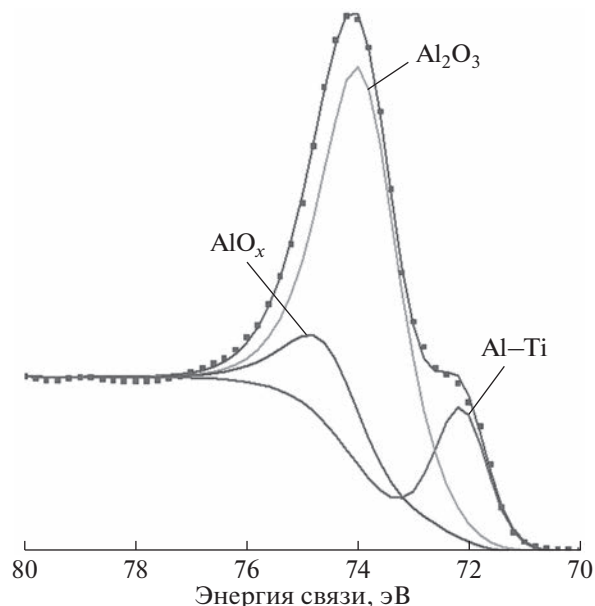


Рис. 5. РФЭ-спектры N 1s образца ВТ6 после имплантации ионов N<sup>+</sup>, полученный с глубины ~10 нм.



**Рис. 6.** Дифрактограммы титанового сплава ВТ6 в исходном состоянии и после имплантации ионов  $N^+$ . Снизу приведены штриховые диаграммы, соответствующие фазам  $\alpha$ -Ti и TiN.

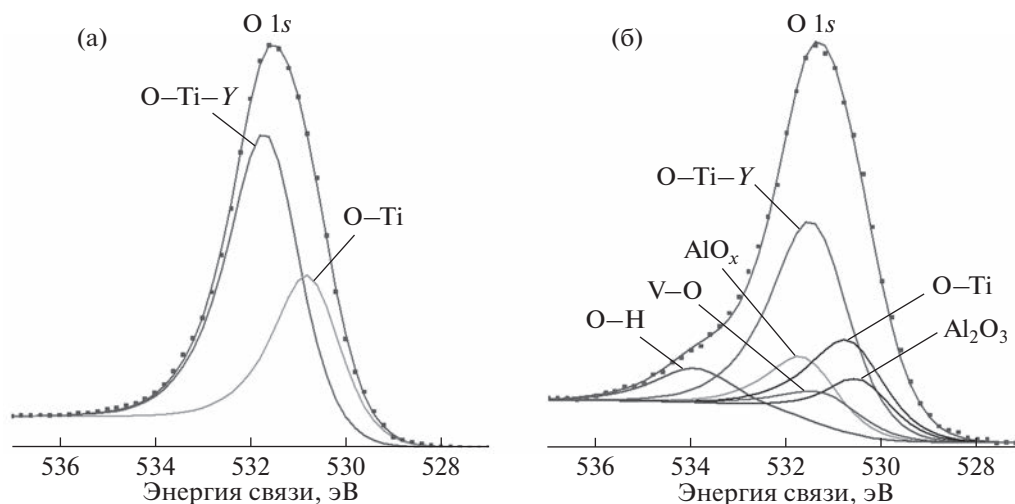


**Рис. 7.** РФЭ-спектр Al 2p, полученный с глубины ~20 нм, образца, после имплантации ионов  $N^+$ .

мых оксидах спектр O 1s можно описать так, как представлено на рис. 8б. Из представленного анализа следует, что преобладает состояние кислорода с O–Ti–Y связями аналогично кислороду на исходной поверхности.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что в условиях имплантации ионов  $N^+$  происходит накопление азота в поверхностных слоях титанового сплава ВТ6 до концентраций более 30 ат. %. Накопление азота сопровождается образованием фазы нитрида титана TiN. По всей видимости, ионы азота, проникая в по-

верхностные слои исследуемого сплава, вступают с атомами титана в химическое взаимодействие, что приводит к их “удержанию” в приповерхностных слоях и, впоследствии, накоплению азота, а также образованию нитридов титана. Кроме этого, происходит окисление компонентов сплава в поверхностных слоях в условиях ионной имплантации. Естественнo предположить, что в процессах окисления участвуют, как атомы кислорода из естественного оксидного слоя, которые проникают в более глубокие поверхностные слои при получении импульса от падающих на них



**Рис. 8.** РФЭ-спектры O 1s, полученные с глубины ~10 нм, образца ВТ6 в исходном состоянии (а) и после имплантации ионов  $N^+$  (б).

**Таблица 1.** Значения ширины спектров O 1s на их полувысоте (*FWHN*), полученных с глубин 1, 5 и 10 нм, в образцах до и после облучения

| <i>h</i> , нм | Исходное состояние | После имплантации ионов N <sup>+</sup> |
|---------------|--------------------|----------------------------------------|
| 1             | 1.9                | 2.3                                    |
| 5             | 2.0                | 2.5                                    |
| 10            | 2.0                | 2.5                                    |

ионов N<sup>+</sup>, так и атомы кислорода из остаточной атмосферы вакуумной камеры. Накопление азота, образование нитрида титана TiN, одинаковый характер изменения профилей распределения титана и азота и окисление компонентов сплава в более глубоких слоях свидетельствуют о существенной роли процессов химической природы в формировании поверхностных слоев в условиях ионной имплантации азота в титановый сплав ВТ6.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 121030100002-0 и при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351 в части проведения исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов Д.А., Крит Б.А., Столяров В.В., Овчинников В.В. // Физика и химия обработки материалов. 2010. № 1. С. 50.
2. Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы. М.: Энергоатомиздат, 1990. 262 с.
3. Jin J., Chen Y., Gao K., Huang X. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 305. P. 93. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.174>
4. Сунгатулин А.Р., Сергеев В.П., Федорищева М.В., Сергеев О.В. // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 315. № 2. С. 134.
5. Братушка С.Н., Маликов Л.В. // Вопросы атомной науки и техники. 2011. № 6. С. 126.
6. Rautray T.R., Narayanan R., Kim K.-H. // Prog. Mater. Sci. 2011. V. 56. Iss. 8. P. 1137. <https://www.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.03.002>
7. Höhl F., Berndt H., Mayr P., Stock H.-R. // Surf. Coat. Technol. 1995. V. 74. P. 765. [https://www.doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)08274-3](https://www.doi.org/10.1016/0257-8972(95)08274-3)
8. Воробьев В.Л., Быков П.В., Колотов А.А., Гильмутдинов Ф.З., Аверкиев И.К., Баянкин В.Я. // Физика металлов и металловедение. 2021. Т. 122. № 12. С. 1. <https://www.doi.org/10.31857/S0015323021120135>
9. Itoh Y., Itoh A., Azuma H., Hioki T. // Surf. Coat. Technol. 1999. V. 111. Iss. 2–3. P. 172. [https://www.doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00728-2](https://www.doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00728-2)
10. Thair L., Mudali U.K., Rajagopalan S., Asokamani R., Raj B. // Corrosion Sci. 2003. V. 45. Iss. 9. P. 1951. [https://www.doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00027-1](https://www.doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00027-1)
11. Nath V.C., Sood D.K., Manory R.R. // Surf. Coat. Technol. 1991. V. 49. Iss. 1–3. P. 510. [https://www.doi.org/10.1016/0257-8972\(91\)90109-A](https://www.doi.org/10.1016/0257-8972(91)90109-A)
12. Воробьев В.Л., Гильмутдинов Ф.З., Быков П.В. и др. // Химическая физика и мезоскопия. 2018. Т. 20. № 3. С. 355.
13. Воробьев В.Л., Гильмутдинов Ф.З., Быков П.В. и др. // Физика металлов и металловедение. 2018. Т. 119. № 9. С. 903. <https://www.doi.org/10.1134/S0015323018090140>
14. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2000. № 8. С. 16. <https://www.doi.org/10.1007/BF02471306>
15. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Издание 2-е, исправленное и дополненное. Ленинградское отделение: Химия, 1978. 392 с.
16. Болгар А.С., Литвиенко В.Ф. Термодинамические свойства нитридов. Киев: Наук. думка, 1980. 282 с.
17. NIST XPS Database (2012) NIST. <https://srdata.nist.gov/xps/EnergyTypeValSrch.aspx>
18. Невфедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия, 1984. 256 с.
19. Kurdi J., Ardelean H., Marcus P., Jonnard P., Arefi-Khonsari F. // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 189. Iss. 1–2. P. 119. [https://www.doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00017-X](https://www.doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00017-X)
20. Ardelean H., Petit S., Laurens P., Marcus P., Arefi-Khonsari F. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 243. Iss. 1–4. P. 304. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.09.122>
21. Lindsay J.R., Rose H.Jr., Swartz W.E.Jr., Watts P.H., Jr., Rayburn K.A. // Appl. Spectroscopy. 1973. V. 27. Iss. 1. P. 1. <https://www.doi.org/10.1366/000370273774333876>
22. Gougousi T., Barua D., Young E.D., Parsons G.N. // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 20. P. 5093. <https://www.doi.org/10.1021/cm0510965>
23. Liu Y., Wang D., Deng C. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 628. P. 208. <https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.144>
24. Vorob'ev V.L., Dobyshcheva L.V., Drozdov A.Yu. et al. // J. Electron Spectroscopy Related Phenomena. 2021. V. 252. P. 147124. <https://www.doi.org/10.1016/j.elspec.2021.147124>
25. Biesinger M.C., Lau Leo W.M., Gerson A.R. et al. // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 257. Iss. 3. P. 887. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>
26. Idriss H. // Surf. Sci. 2021. V. 712. P. 121894. <https://www.doi.org/10.1016/j.susc.2021.121894>

## Features of Formation of Surface Layers of Titanium Alloy VT6 under Conditions of N<sup>+</sup> Ions Implantation

V. L. Vorobyov<sup>1</sup>, \*, P. V. Bykov<sup>1</sup>, F. Z. Gilmutdinov<sup>1</sup>, A. L. Ulyanov<sup>1</sup>, V. Ya. Bayankin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the RAS, Izhevsk, 426067 Russia*

*\*e-mail: Vasily\_L.84@udman.ru*

The effect of implantation of N<sup>+</sup> ions on the chemical composition and atomic structure of the surface layers of titanium alloy VT6 is investigated. The accumulation of nitrogen in the surface layers up to concentrations of 30 at % and more and the formation of chemical compounds of titanium nitride TiN in the form of phase inclusions is shown. Presumably, this is due to processes of chemical nature, in particular, the chemical activity of titanium atoms, their tendency to interact with nitrogen atoms. In addition, despite the fact that in the conditions of ion bombardment, the integral oxygen concentration in the surface layers decreases due to sputtering, nevertheless, oxidation of the components of the titanium alloy VT6 is observed in deeper layers. Presumably, both oxygen from the natural oxide layer and from the residual atmosphere of the vacuum chamber, penetrating into deeper surface layers during irradiation, participate in the oxidation of titanium alloy components. The accumulation of nitrogen, the formation of titanium nitrides and the oxidation of the components of the titanium alloy VT6 indicate a significant role of chemical processes in the formation of the structural-phase state of the surface layers of titanium alloy VT6 under the conditions of implantation of N<sup>+</sup> ions.

**Keywords:** titanium alloy VT6, implantation of N<sup>+</sup> ions, titanium nitrides and oxides, X-ray photoelectron spectroscopy, chemical processes.

УДК 620.193.46/.47:620.194.2

## О ХАРАКТЕРИСТИКАХ И РОЛИ КОТТРЕЛЛОВСКИХ КОСЕГРЕГАЦИЙ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА В ДЕФОРМАЦИОННОМ СТАРЕНИИ И ОХРУПЧИВАНИИ РЯДА СТАЛЕЙ

© 2023 г. Ю. С. Нечаев<sup>а</sup>, \*, Е. А. Денисов<sup>б</sup>, Н. А. Шурыгина<sup>а</sup>, А. О. Черетаева<sup>с</sup>,  
Н. С. Морозов<sup>а</sup>, В. П. Филиппова<sup>а</sup>, Н. М. Александрова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Научный центр металловедения и физики металлов,  
Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии  
им. И.П. Бардина, Москва, 105005 Россия

<sup>б</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>с</sup>Научно-исследовательский институт прогрессивных технологий,  
Тольяттинский государственный университет, Тольятти, 445020 Россия

\*e-mail: yuri1939@inbox.ru

Поступила в редакцию 12.12.2022 г.

После доработки 14.02.2023 г.

Принята к публикации 14.02.2023 г.

Работа посвящена изучению характеристик фазоподобных “атмосфер” Коттрелла (карбогидридоподобных косегрегаций углерода и водорода) на дислокациях в мартенситной и ферритной составляющих в высокопрочной аустенитной стали с пластичностью, наведенной превращением, в связи с проблемами старения, водородного охрупчивания и деградации ряда сталей при эксплуатации. Особое внимание уделено углубленной обработке (новая методика) и анализу термодесорбционных спектров водорода для ряда сталей и железа (в качестве материала сравнения). Были использованы методы термодинамического анализа, методология определения термодинамических характеристик (концентраций водорода, энергий активации и констант скорости десорбционных процессов) и природы “ловушек водорода” посредством анализа наиболее представительных термодесорбционных данных, сопоставления с теоретическими и соответствующими данными, полученными методом трехмерной атомно-зондовой томографии. Проведенные исследования показали возможность образования коттрелловских карбогидридоподобных косегрегаций углерода и водорода на дислокациях в мартенситной и ферритной фазах в высокопрочной аустенитной стали с высокой пластичностью, наведенной превращением, в частности, позволили впервые определить энергии связи водорода с карбогидридоподобными косегрегациями углерода и водорода на дислокациях в мартенситной и ферритной фазах.

**Ключевые слова:** аустенитная сталь с пластичностью, наведенной превращением, мартенситная и ферритная составляющие, термодесорбционные спектры водорода, атомно-зондовая томография, карбогидридоподобные “атмосферы” Коттрелла, деформационное старение, водородное охрупчивание сталей.

**DOI:** 10.31857/S1028096023120178, **EDN:** AAZASO

### ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних 25 лет в ряде стран интенсивно развивают и используют в физическом материаловедении атомно-зондовую томографию для изучения фазовых и структурных особенностей многокомпонентных материалов, что отражено в обзорных статьях [1–4].

В обзоре [1] отмечено, что при помощи этой методики было впервые получено [5–10] прямое экспериментальное доказательство (на атомном уровне) существования, предсказанных в [11, 12],

коттрелловских “облаков” (“атмосфер”, сегрегаций) примесей вблизи дислокаций в кристаллических материалах. Следует подчеркнуть, что в работах [5–10] отмечали наличие ряда аномалий для реальных “облаков” Коттрелла, не отвечающих классической (исключительно теоретической) модели Коттрелла, описанной, например, в книге по теории дислокаций [13]. В данных работах показаны, в частности, аномальные результаты для наносегрегаций бора на краевых дислокациях, расположенных в направлениях  $\langle 100 \rangle$  в интерметаллиде FeAl. Следует отметить, что эти

результаты рассмотрены и в определенной мере интерпретированы в аналитической работе [14], где показана возможность образования коттрелловских “облаков” как из атомов бора, так и из ковалентных комплексов типа  $\text{Fe}_3\text{B}$ .

В работе [15] использовали метод трехмерной атомно-зондовой томографии для изучения наносегрегаций углерода вблизи дислокации в мартенситной стали, содержавшей 0.18 мас. % (т.е. 0.85 ат. %) углерода. В этой работе было показано, что не менее 4/5 углерода находится в наносегрегациях на дислокациях, а также определена сегрегационная емкость по углероду для дислокации атомной длины ( $n_c = 21 \pm 3$ ) в мартенситной стали, на порядок превышающая величину, отвечающую теоретической модели “облаков” Коттрелла [13]. В работе [15] было экспериментально показано наличие карбидоподобной кластеризации углерода вблизи дислокации в мартенситной матрице, что также не соответствует теоретической модели “облаков” Коттрелла [13]. Аномальные результаты [15] рассмотрены в монографии [16], посвященной обзору наиболее важных достижений физического материаловедения и истории его становления, а также в аналитических обзорах [17, 18], где, в частности, показано, что диаметр коттрелловских фазоподобных (карбидоподобных кластеров) наносегрегаций углерода вблизи дислокаций при плотности дислокаций  $\rho_{\text{disl}} \approx 5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$  в мартенсите составляет  $\sim 14 \text{ нм}$ , усредненная локальная концентрация углерода в “облаках” может достигать до  $\sim 8 \text{ ат. \%}$ , а состав отдельных сегрегационных кластеров может достигать величины порядка 25 ат. %, т.е. быть близким к  $\text{Fe}_3\text{C}$  [17, 18].

Настоящая работа посвящена изучению коттрелловских карбогидридоподобных сегрегаций углерода и водорода на дислокациях в мартенситной и ферритной фазах в высокопрочной аустенитной стали с пластичностью, наведенной превращением — ПНП-стали (TRIP), особой группе сталей с высокими показателями прочности, пластичности и трещиностойкости — в связи с актуальными проблемами деформационного старения, водородного охрупчивания и стресс-коррозионного разрушения сталей при эксплуатации [18–21]. Для этого использованы методологические подходы и результаты работ [14, 17–49], в частности, экспериментальные данные для высокопрочных сталей из работ [43–46]. Основная цель работы — показать возможность образования коттрелловских карбогидридоподобных ко-сегрегаций углерода и водорода на дислокациях в мартенситной и ферритной фазах в ПНП-стали, и в частности, определить энергии связи водорода с карбогидридоподобными ко-сегрегациями углерода и водорода на дислокациях в мартенситной и ферритной фазах в ПНП-стали.

## МЕТОДОЛОГИЯ

В настоящей работе, как и в ряде предыдущих работ [17–19, 22–24, 27], были использованы классические методы термодинамического анализа соответствующих экспериментальных и теоретических данных, имеющие характер “опосредованного” эксперимента и позволяющие получать новое знание, не ограниченное рамками какого-либо заранее заданного атомного механизма или модели процесса. Так, в аналитическом обзоре [17] представлены результаты термодинамического анализа соответствующих данных для определения природы и характеристик состояний углерода в сталях; в аналитическом обзоре [22] — для определения природы и характеристик гидридоподобных сегрегаций водорода на дислокациях в палладии; а в аналитической работе [27] — для определения характеристик и состояний границ зерен в металлических материалах при сверхпластичном или интенсивном деформировании. Эти методы (в таком классическом понимании) сравнительно мало использованы российскими и зарубежными исследователями в последние 30 лет. Это может быть связано с кажущейся простотой таких методов (по сравнению с широко применяемыми современными теоретическими методами) и недостаточным пониманием глубины и возможностей методов термодинамического анализа. Следует отметить, что даже в известной монографии по термодинамике конденсированного состояния вещества [28] можно обнаружить примеры нарушения второго закона термодинамики. В часто цитируемых работах [29, 30] использовали теоретическую модель Ориани [31] для термодинамического описания процесса распределения водорода между дислокациями и неискаженной решеткой кристаллического материала (палладия), однако не учитывали известные необходимые условия применимости данной модели. Как показано в аналитическом обзоре [22], это могло привести к неадекватности обработки и интерпретации соответствующих экспериментальных данных.

В настоящей работе была также использована методика [32–35] определения термодинамических характеристик и природы “ловушек водорода” посредством анализа термодесорбционных спектров и других данных для ряда высокопрочных сталей [43, 44] в связи с проблемами деформационного старения, водородного охрупчивания и стресс-коррозионного разрушения трубных сталей при эксплуатации [18–21, 25, 26, 36–38].

Методика [32–35] была разработана для обработки, анализа и интерпретации спектров, водорода полученных с использованием метода термодесорбционной спектроскопии (ТДС) при одной скорости нагрева. Методика позволяет изучать различные состояния водорода и определять от-

вещающие им характеристики, в том числе константы скорости и энергии активации десорбционных процессов. Экспериментальная часть методики не менее информативна, но гораздо менее трудоемка по сравнению с общепринятой (для определения таких характеристик) методикой Киссинджера, требующей использования нескольких скоростей нагрева и имеющей жесткие границы применимости [33, 40–42]. Примененная нами методика основана на аппроксимации гауссианами термодесорбционных спектров водорода и обработке пиков в приближении реакций первого и второго порядка. Методика включает использование нестандартных критериев правдоподобия результатов, а также проверку и уточнение результатов с помощью методов численного моделирования, позволяющих аппроксимировать ТДС-спектры водорода не гауссианами, а кривыми, отвечающими реакциям первого или второго порядка.

Методика содержит несколько последовательных этапов ее реализации, включая аппроксимацию ТДС-спектров водорода с помощью кривых Гаусса, отвечающих различным температурам максимальной скорости десорбции  $T_{\max}$ ; определенную обработку гауссианов в приближении сорбционных процессов с кинетикой, отвечающей реакциям первого и/или второго порядка, с целью определения энергий активации  $Q$  и  $Q^*$  [33] и предэкспоненциальных множителей  $K_0$  констант скорости процессов десорбции водорода  $K(T)$ , включая величины констант скорости при  $T_{\max}$  (в последнем случае внимание уделяют выполнению требования правдоподобия [33, 34] получаемых значений  $Q$ ,  $Q^*$  и  $K_0$ ); уточнение полученных значений  $T_{\max}$  и  $K_0$  и других параметров исходных термодесорбционных спектров в приближении пиков для процессов (реакций) первого или второго порядка с помощью методов численного моделирования [35].

В конечном счете, методика [33–35] позволяет раскрыть физику процессов десорбции водорода при помощи термодинамического анализа получаемых характеристик термодесорбционных пиков и сопоставления с соответствующими теоретическими и экспериментальными данными.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *Обработка термодесорбционных спектров для ряда высокопрочных сталей и железа*

В работе [43] изучена термодесорбция водорода из образцов многофазной ПНП-стали и железа (в качестве материала сравнения), а также трех других высокопрочных сталей: феррито-бейнитной стали, феррито-мартенситной двухфазной стали, S550MC высокопрочной низколегируемой стали. Химический состав и морфологии

этих материалов представлены [43]. Образцы подвергали электрохимическому наводороживанию продолжительностью 1 ч при плотности тока  $0.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  [43].

Образцы ПНП-стали содержали феррит (обладающая фаза), бейнит, остаточный аустенит и небольшое количество мартенсита; толщина образцов составляла  $L = 0.65 \text{ мм}$ , размер зерен феррита  $l \approx 4.0 \text{ мкм}$ . Толщина образцов феррито-бейнитной стали составляла  $L = 1.00 \text{ мм}$ ; размер зерен для ферритной фазы  $l \approx 0.5 \text{ мкм}$ , а для бейнитной фазы  $l \approx 1.5 \text{ мкм}$ . Толщина образцов железа (только ферритная фаза) составляла  $L = 1.80 \text{ мм}$ ; размер зерен для ферритной фазы  $l \approx 30.0 \text{ мкм}$ .

Спектры термодесорбции водорода в [43] получали при четырех скоростях нагрева ( $\beta = 20.0, 13.3, 6.7$  и  $3.3 \text{ K/мин}$ ). Спектры для ПНП-стали описывали тремя термодесорбционными пиками (пики 1–3), а спектры для остальных трех сталей и железа — двумя (пики 1 и 2). Энергии активации десорбции водорода ( $Q$ ), отвечающие каждому из пиков, определяли при помощи метода Киссинджера [39]. Следует отметить, что пик 3 сравнительно небольшой и проявляется при повышенных температурах, в отличие от пиков 1 и 2.

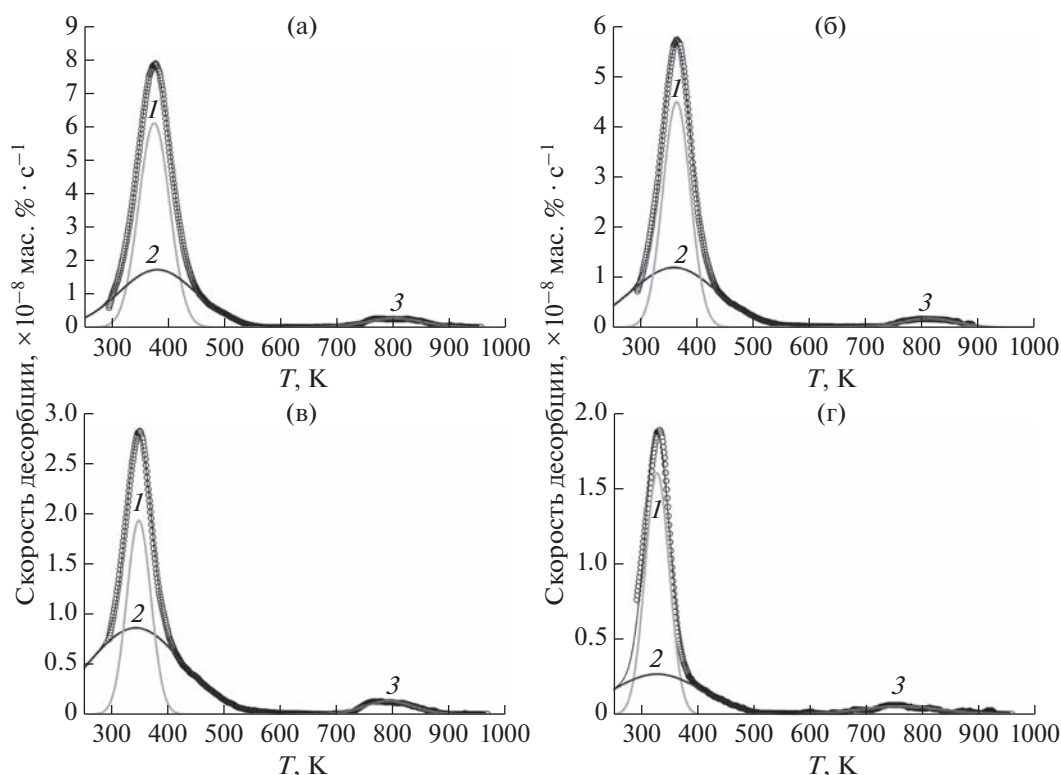
Результаты нашей обработки с помощью методики [33–35] термодесорбционных данных [43] представлены на рис. 1 (для ПНП-стали) и рис. 2 (для железа), а также в табл. 1 (для ПНП-стали и железа) и табл. 2 (для феррито-бейнитной стали). Полученные нами (см. табл. 1 и 2) значения энергий активации десорбции водорода и предэкспоненциальных факторов констант скорости  $K_0$  для трех пиков в ПНП-стали и двух пиков в феррито-бейнитной стали и железе близки к значениям, полученным в [43] при помощи метода Киссинджера. Следует отметить существенное отличие значений энергии активации  $Q$ , соответствующей второму пику, что можно связать с известными ограничениями и/или трудностями применения метода Киссинджера для двух перекрывающихся пиков 1 и 2.

**Оценка характеристического времени десорбции водорода из железа и сталей.** Имеются основания [18, 32, 34] полагать, что процессы десорбции водорода из образцов железа и сталей [43] лимитируются диффузией водорода к ближайшей поверхности образца или соответствующей фазовой составляющей. Кинетическое уравнение и характеристическое время десорбции ( $\tau = 1/K$ ) для каждого из пиков можно представить как:

$$(C_H/C_{0H}) = \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

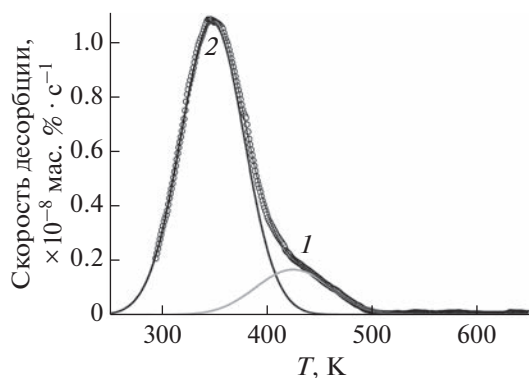
$$\tau = (1/K_0) \exp(-Q/RT), \quad (2)$$

$$K_0 \approx D_{0H}/L^2, \quad (3)$$



**Рис. 1.** Аппроксимация гауссианами (сплошные линии, 1–3) спектра термодесорбции водорода [43] (точки), полученного для образца ПНП-стали, подвергнутого электрохимическому наводороживанию при скорости нагрева  $\beta = 20$  (а); 13.3 (б); 6.66 (в); 3.33 К/мин (г).

где  $t$  – время десорбции,  $C_{0H}$  – исходное содержание такого водорода в образце (при  $t = 0$ ), отвечающее данному пику;  $T$  – температура в К;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $L$  – толщина образца или характерный размер соответствующей фазовой составляющей;  $D_{0H}$  – предэкспоненциальный фактор коэффициента диффузии ( $D_H$ ) водорода.



**Рис. 2.** Аппроксимация гауссианами (сплошные линии, 1–2) спектра термодесорбции водорода [43] (точки), полученного при скорости нагрева  $\beta = 6.66$  К/мин для образца железа, подвергнутого электрохимическому наводороживанию.

Используя выражение (1) и значения  $K_0$  и  $Q$  из табл. 1 и 2, можно получить для пиков 1 и 2 при  $\beta = 6.66$  К/мин и  $T = 290$  К значения характеристических времен десорбции водорода, а именно: для железа для пика 1 – 9.50 ч, для пика 2 – 0.60 ч; для ПНП-стали для пика 1 – 0.95 ч, для пика 2 – 0.47 ч; для феррито-бейнитной стали для пика 1 – 0.79 ч, для пика 2 – 0.47 ч. Полученные значения характеристических времен десорбции водорода сопоставимы (в пределах одного порядка величины) со значениями характеристических времен десорбции водорода, которые можно получить из данных [43].

#### Оценка предэкспоненциального фактора коэффициента диффузии водорода для железа и сталей.

Используя выражение (3) и значения  $K_0$  из табл. 1 и 2 при  $\beta = 6.66$  К/мин, а также отмеченные выше значения толщин образцов ( $L$ ), можно получить следующие значения  $D_{0H}$ : для железа для пика 1 –  $1.0 \times 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с, для пика 2 –  $9.4 \times 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с; для ПНП-стали для пика 1 – 7.6 см<sup>2</sup>/с, для пика 2 –  $1.2 \times 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с; для феррито-бейнитной стали для пика 1 – 0.2 см<sup>2</sup>/с, для пика 2 –  $6.7 \times 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с. Имеются основания полагать, что полученные значения  $D_{0H}$  для пика 1 от ПНП-стали и ферритной фазы мартенситной стали существенно завы-

**Таблица 1.** Результаты обработки (в приближении процессов первого порядка [33–35]) термодесорбционных спектров водорода [43] для образцов ПНП-стали и железа, подвергнутых электрохимическому наводороживанию:  $\beta$  – скорость нагрева;  $\gamma$  – доля площади данного пика в площади спектра;  $C_H$ , (H/Fe) – средняя (по образцу) атомная доля водорода, отвечающая данному пику; погрешность в определении величин  $Q$  и  $K_0$  может достигать ~15%)

| Пик #  | $T_{\max}$ , К | $\beta$ , К/мин | $Q$ , кДж/моль | $K_0$ , с <sup>-1</sup> | $K(T_{\max}) \times 10^{-3}$ , с <sup>-1</sup> | $Q^*$ , кДж/моль | $\gamma$ | $C_H \times 10^{-6}$<br>(H/Fe) |
|--------|----------------|-----------------|----------------|-------------------------|------------------------------------------------|------------------|----------|--------------------------------|
| 1      | 374            | 20              | 33.8           | 510                     | 9.6                                            | 33.6             | 0.56     | 7.1                            |
| 2      | 380            |                 | 14.0           | 0.32                    | 3.9                                            | 14.0             | 0.40     | 5.0                            |
| 3      | 801            |                 | 85.8           | 2100                    | 5.3                                            | 85.5             | 0.04     | 0.57                           |
| 1      | 364            | 13.3            | 35.6           | 950                     | 7.2                                            | 35.6             | 0.53     | 7.0                            |
| 2      | 359            |                 | 11.3           | 0.1                     | 2.3                                            | 11.2             | 0.43     | 5.7                            |
| 3      | 813            |                 | 94.7           | 4600                    | 3.8                                            | 94.1             | 0.04     | 0.5                            |
| 1      | 349            | 6.66            | 37.7           | 1800                    | 4.1                                            | 37.5             | 0.35     | 5.3                            |
| 2      | 344            |                 | 9.4            | 0.029                   | 1.1                                            | 9.5              | 0.60     | 9.0                            |
| 3      | 794            |                 | 95.3           | 3800                    | 2.0                                            | 95.2             | 0.05     | 0.73                           |
| 1      | 329            | 3.33            | 33.6           | 440                     | 2.1                                            | 33.4             | 0.57     | 8.7                            |
| 2      | 329            |                 | 8.9            | 0.014                   | 0.55                                           | 8.9              | 0.36     | 5.5                            |
| 3      | 762            |                 | 51.0           | 1.8                     | 0.58                                           | 50.9             | 0.07     | 1.0                            |
| 1 (Fe) | 425            | 6.66            | 33.6           | 33                      | 2.5                                            | 33.5             | 0.16     | 0.76                           |
| 2 (Fe) | 348            |                 | 26.6           | 29                      | 2.9                                            | 26.5             | 0.84     | 4.1                            |

**Таблица 2.** Результаты обработки (в приближении процессов первого порядка [33–35]) термодесорбционных спектров водорода [43] для образцов феррито-бейнитной стали, подвергнутых электрохимическому наводороживанию

| Пик # | $T_{\max}$ , К | $\beta$ , К/мин | $Q$ , кДж/моль | $K_0$ , с <sup>-1</sup> | $K(T_{\max}) \times 10^{-3}$ , с <sup>-1</sup> | $Q^*$ , кДж/моль | $\gamma$ | $C_H \times 10^{-5}$<br>(H/Fe) |
|-------|----------------|-----------------|----------------|-------------------------|------------------------------------------------|------------------|----------|--------------------------------|
| 1     | 374            | 20              | 32.6           | 330                     | 9.3                                            | 32.6             | 0.56     | 1.2                            |
| 2     | 394            |                 | 14.9           | 0.36                    | 3.8                                            | 14.9             | 0.44     | 0.91                           |
| 1     | 367            | 13.3            | 36.1           | 980                     | 7.1                                            | 36.2             | 0.57     | 1.2                            |
| 2     | 377            |                 | 12.2           | 0.11                    | 2.3                                            | 12.2             | 0.43     | 0.95                           |
| 1     | 344            | 6.66            | 37.5           | 2000                    | 4.2                                            | 37.3             | 0.55     | 1.3                            |
| 2     | 345            |                 | 11.4           | 0.067                   | 1.3                                            | 11.3             | 0.45     | 1.0                            |
| 1     | 332            | 3.33            | 37.4           | 1700                    | 2.1                                            | 37.4             | 0.53     | 1.4                            |
| 2     | 332            |                 | 9.6            | 0.019                   | 0.55                                           | 9.6              | 0.38     | 1.0                            |
| 3     | 708            |                 | 36.3           | 0.23                    | 0.48                                           | 36.2             | 0.09     | 0.25                           |

шены; очевидно, здесь в качестве  $L$  следует использовать характерный размер соответствующей фазовой составляющей, а не толщину всего образца.

#### *Обработка термодесорбционных спектров для ПНП-стали и железа*

В работе [44] изучены с использованием метода ТДС и ряда других методов различные состояния водорода в образцах ПНП-стали, а также

железа (в качестве материала сравнения); и химический состав материалов. Толщина образцов ПНП-стали составляла 0.7 мм, а железа – 1.8 мм. Образцы подвергали холодной пластической деформации (одноосное растяжение, степень деформации  $\epsilon = 0, 5, 10, 15\%$ ) и электролитическому наводороживанию.

В недеформированных ( $\epsilon = 0$ ) образцах ПНП-стали преобладала ферритная составляющая ( $\alpha$ ) с размером зерен  $l \approx 4$  мкм, наряду с областями бейнита, остаточного аустенита (процентное содер-

жание областей остаточного аустенита  $C_{RA} \approx 9.6\%$  и небольшого количества мартенсита (процентное содержание областей мартенсита порядка  $C_M \approx 2\%$ ); в образцах железа была только ферритная составляющая с размером зерен  $l \approx 120$  мкм. Содержание углерода в остаточном аустените составляло  $C_{C(RA)} \approx 1.22$  мас. % (5.7 ат. %). В деформированных ( $\epsilon = 5, 10, 15\%$ ) образцах ПНП-стали имело место уменьшение содержания остаточного аустенита до  $C_{RA} \approx 5.2, 3.7$  и  $1.8\%$  и увеличение содержания мартенсита до  $C_M \approx 6.4, 7.9$  и  $9.8\%$ , соответственно.

В недеформированных и деформированных ( $\epsilon = 0, 5, 10, 15\%$ ) наводороженных образцах ПНП-стали изучали [44] три термодесорбционных пика (1–3), аналогичных рассматриваемым выше для ПНП-стали из работы [43].

Энергии активации для десорбционных процессов, отвечающих этим трем пикам 1–3 для недеформированных образцов ПНП-стали в работе [44] определяли при помощи метода Киссинджера. Следует отметить, что полученные в работе [44] значения энергий активации совпадают с таковыми, полученными в [43].

В работе [44] были также определены методом экстракции коэффициенты диффузии водорода  $D_H$  при 373, 423, 473 и 523 К в недеформированных ( $\epsilon = 0\%$ ) и деформированных ( $\epsilon = 15\%$ ) электролитически наводороженных образцах ПНП-стали. Полученным значениям коэффициентов диффузии для недеформированных и деформированных образцов отвечают одинаковые (в пределах погрешности) значения энергий активации ( $Q_H \approx 10.5$  кДж/моль) и предэкспоненциальных факторов коэффициентов диффузии ( $D_{0H} \approx 2.4 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с), т.е. отсутствует деформационный эффект. Отсюда можно оценить коэффициент диффузии водорода в материале при 350 К как  $D_H \approx 6.5 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с.

Представляется целесообразным сопоставление с аналогичными характеристиками диффузии водорода в ферритной решетке с пренебрежимо малым содержанием водородных “ловушек”, полученным в работе [45]:  $Q_H \approx 4.5$  кДж/моль,  $D_{0H} \approx 5.8 \times 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с;  $D_H \approx 1.2 \times 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с (при 350 К), что превышает на два порядка значение  $D_H$  (при 350 К) для деформированных ( $\epsilon = 15\%$ ) образцов ПНП-стали из работы [44].

Этот эффект можно объяснить влиянием точечных водородных “ловушек” [47, 48]. В данном случае это могут быть растворенные в решетке атомы марганца, атомная доля которых может достигать значения  $C_{Mn} \approx 1.6 \times 10^{-2}$  [44]. Эффективный коэффициент диффузии можно представить как [22]:

$$D_{\text{eff}} \approx D/\eta K_B, \quad (4)$$

$$D \approx D_{0H} \exp(-Q/RT), \quad (5)$$

$$D_{\text{eff}} \approx D_{0\text{eff}} \exp(-Q_{\text{eff}}/RT), \quad (6)$$

$$K_B \approx K_{0B} \exp(Q_B/RT), \quad (7)$$

$$Q_{\text{eff}} \approx (Q + Q_B), \quad (8)$$

где атомная доля водородных “ловушек” ( $\eta$ ) близка к атомной доле марганца ( $C_{Mn}$ ), предэкспоненциальный фактор коэффициента диффузии водорода ( $D_{0H}$ ) близок к таковому для железа из работы [45], эффективный предэкспоненциальный фактор коэффициента диффузии водорода ( $D_{0\text{eff}}$ ) близок к таковому для ПНП-стали из работы [44], энергия активации диффузии водорода ( $Q$ ) близка к таковой для железа из работы [45], эффективная энергия активации диффузии водорода ( $Q_{\text{eff}}$ ) близка к таковой для ПНП-стали из работы [44]. Отсюда получаем значение  $K_{0B} \approx 1.5 \times 10^3$  с<sup>-1</sup>, а также значение энергии связи атомов водорода с атомами марганца в материале ( $Q_B \approx 6.0$  кДж/моль), сопоставимое (в пределах погрешности определения) с значением  $Q_B \approx 8.7$  кДж/моль для ферритной фазы из обзора [46].

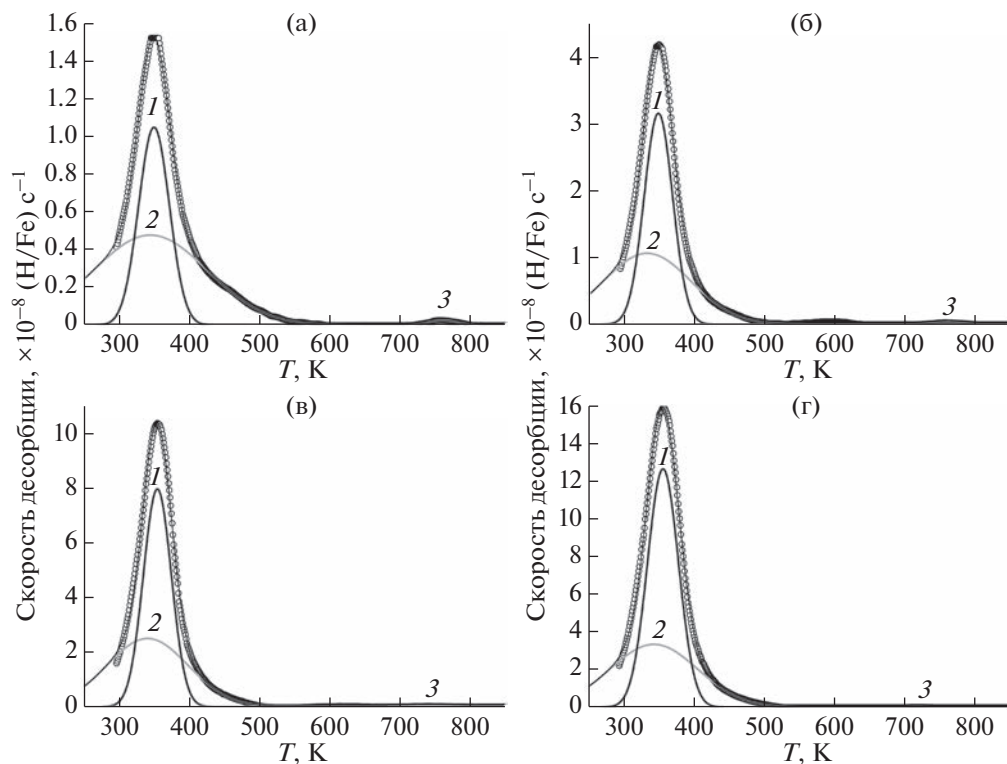
Отсутствие здесь деформационного эффекта может указывать на описанное в [22] определенное насыщение водородных “ловушек” дислокационного типа, очевидно, имеющее место в условиях применения метода экстракции в [44].

Результаты нашей обработки с помощью методики [33–35] ТДС-данных [44] для ПНП-стали и железа представлены на рис. 3–5, а также в табл. 3 и 4. Эти результаты близки к результатам обработки данных ТДС [43] для ПНП-стали и железа (табл. 1).

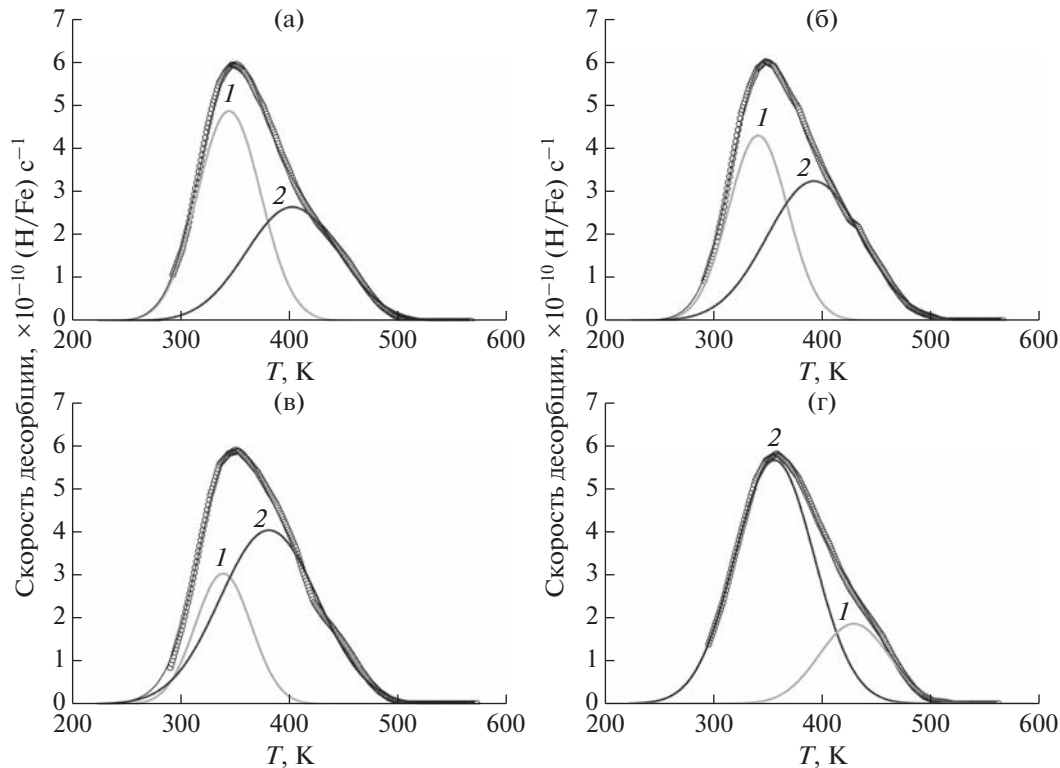
Показано (табл. 3), что площадь пика 1 (и отвечающая ей величина  $S_H$ ) в деформированных ( $\epsilon = 5, 10, 15\%$ ) образцах ПНП-стали возрастают примерно в 3, 7 и 12 раз соответственно, с увеличением степени деформации, а для пика 2 – примерно в 2, 4 и 5 раз соответственно. Содержание мартенситной фазы образцах ПНП-стали возрастает примерно в 3, 4 и 5 раз, соответственно, при деформации  $\epsilon = 5, 10, 15\%$  что близко к ситуации для площади пика 2. Для образцов железа такой деформационный эффект не проявляется (табл. 4).

Имеются основания полагать, что десорбционный процесс, отвечающий пику 2 на термодесорбционных спектрах ПНП-стали [44], связан с мартенситной фазой, а десорбционный процесс, отвечающий пику 1 – с ферритной фазой.

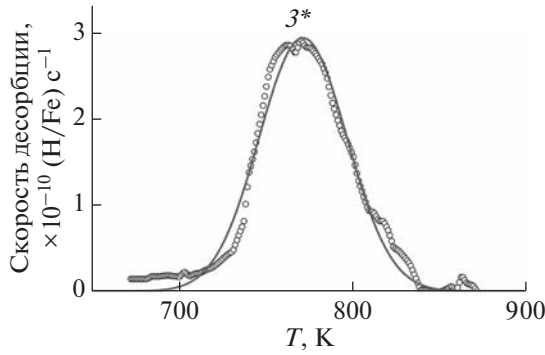
**Оценка энергии связи водорода с коттрелловскими “облаками” на дислокациях в мартенситной составляющей в ПНП-стали.** Атомную долю углерода (усредненную по всему образцу), отвечающую коттрелловским наносегрегациям на дислокациях в мартенситной фазе в ПНП-стали [44], можно оценить при помощи выражения [17, 18, 22]:



**Рис. 3.** Аппроксимация гауссианами (сплошные линии, 1–3) спектра термодесорбции водорода [44] (точки), полученного при скорости нагрева  $\beta = 6.66$  K/мин для образцов ПНП-стали, подвергнутых электрохимическому наводороживанию после холодной пластической деформации растяжением, степень деформации  $\varepsilon = 0$  (а); 5 (б); 10 (в); 15% (г).



**Рис. 4.** Аппроксимация гауссианами (сплошные линии, 1–2) спектра термодесорбции водорода [44] (точки), полученного при скорости нагрева  $\beta = 6.66$  K/мин для образцов железа, подвергнутых электрохимическому наводороживанию после холодной пластической деформации растяжением, степень деформации  $\varepsilon = 0$  (а); 5 (б); 10 (в); 15% (г).



**Рис. 5.** Аппроксимация гауссианом (сплошная линия, 1) спектра термодесорбции водорода [44] (точки), полученного при скорости нагрева  $\beta = 6.66$  К/мин для недеформированного образца ПНП-стали, не подвергнутого электрохимическому наводороживанию (в табл. 3 отмечен \*).

$$C_{C(\text{disl})} \approx \rho_M C_M n_C b^2 \times 10^{-2}, \quad (9)$$

где  $\rho_M$  — плотность дислокаций в мартенситной фазе,  $b$  — значение минимального вектора Бюргера для материала.

Полагая  $\rho_M \approx 4 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ,  $C_M \approx 6.4\%$  (9.8% при деформации 15%),  $b = 2.5 \times 10^{-8} \text{ см}$  и  $n_C \approx 20$  (как показано выше), получаем значения  $C_{C(\text{disl})} \approx 3.2 \times 10^{-5}$  ( $4.8 \times 10^{-5}$  при деформации 15%), близкие к значениям атомной доли водорода ( $C_H$ ) в деформированных ( $\epsilon = 5$  и 15%) ПНП-образцах для пика 2 (табл. 3).

Этот результат, а также отмеченные выше результаты из [15, 17, 18, 23–25], дают основание полагать, что в деформированной наводороженной ПНП-стали [44] могут иметь место карбогидридоподобные коттрелловские косегрегации углерода и водорода на дислокациях в мартенситной фазе.

Отсюда, в частности, следует, что процесс термодесорбции водорода из деформированных образцов ПНП-стали, отвечающий пику 2, может лимитироваться диффузией водорода в мартенситной фазе. Эффективный коэффициент диффузии можно оценить как  $D_{\text{eff}} \approx (K_2 L_M^2)$ , где  $K_2$  — константа скорости процесса (табл. 3), а  $L_M$  — характерный размер мартенситной фазы [44]. Более детально  $D_{\text{eff}}$  можно описать при помощи выражений (4)–(8), где коэффициент диффузии водорода ( $D$ ) близок к таковому для железа из работы [45], предэкспоненциальный фактор ( $D_0$ ) близок к таковому для железа из работы [45], энергия активации ( $Q$ ) близка к таковой для железа из работы [45], эффективная энергия активации ( $Q_{\text{eff}}$ ) близка к таковой для термодесорбционного пика 2 (табл. 3). Величина  $\eta$  здесь характеризует атомную или объемную долю областей коттрелловских наносегрегаций углерода на дислокациях в мартенситной составляющей и описывается выражением [22]:

$$\eta \approx d_{CS}^2 \rho_M, \quad (10)$$

где  $d_{CS} \approx 10 \text{ нм}$  — диаметр коттрелловских сегрегаций на дислокациях [17, 18, 22].

**Таблица 3.** Результаты обработки (в приближении процессов первого порядка [33–35]) термодесорбционных спектров водорода [44] при  $\beta = 6.66$  К/мин для образцов ПНП-стали, подвергнутых холодной пластической деформации (одноосное растяжение, степень деформации  $\epsilon$ ) и электролитическому наводороживанию, а также для недеформированного и не подвергнутого наводороживанию образца (отмечен \*)

| Пик | $\epsilon$ , % | $T_{\text{max}}$ , К | $Q$ , кДж/моль | $K_0$ , $\text{с}^{-1}$ | $K(T_{\text{max}}) \times 10^{-3}$ , $\text{с}^{-1}$ | $Q^*$ , кДж/моль | $\gamma$ | $C_H \times 10^{-6}$ (H/Fe) |
|-----|----------------|----------------------|----------------|-------------------------|------------------------------------------------------|------------------|----------|-----------------------------|
| 1   | 0              | 349                  | 37.1           | $1.4 \times 10^3$       | 4.0                                                  | 36.9             | 0.37     | 5.2                         |
| 2   |                | 344                  | 9.6            | $3.1 \times 10^{-2}$    | 1.1                                                  | 9.6              | 0.62     | 8.7                         |
| 3   |                | 760                  | 192            | $7 \times 10^{10}$      | 4.4                                                  | 191              | 0.01     | 0.12                        |
| 1   | 5              | 348                  | 39.6           | $3.8 \times 10^3$       | 4.3                                                  | 39.4             | 0.49     | 14.5                        |
| 2   |                | 332                  | 11.6           | $9.6 \times 10^{-2}$    | 1.4                                                  | 11.6             | 0.51     | 15.0                        |
| 3   |                | 761                  | 192            | $7 \times 10^{10}$      | 4.4                                                  | 191              | 0.004    | 0.12                        |
| 1   | 10             | 354                  | 41.7           | $6.4 \times 10^3$       | 4.4                                                  | 41.6             | 0.52     | 36                          |
| 2   |                | 339                  | 13.2           | $1.6 \times 10^{-1}$    | 1.5                                                  | 13.2             | 0.48     | 33                          |
| 3   |                | 742                  | 151            | $1.6 \times 10^8$       | 2.0                                                  | 150              | 0.002    | 0.12                        |
| 1   | 15             | 355                  | 38.1           | $1.6 \times 10^3$       | 4.0                                                  | 37.8             | 0.57     | 63                          |
| 2   |                | 342                  | 12.4           | $1.1 \times 10^{-1}$    | 1.4                                                  | 12.4             | 0.43     | 47                          |
| 3   |                | 718                  | 260            | $6 \times 10^{16}$      | 6.7                                                  | 260              | 0.0005   | 0.06                        |
| 3*  | 0              | 772                  | 157            | $1.4 \times 10^8$       | 3.5                                                  | 156              | 0.95     | 0.17                        |

**Таблица 4.** Результаты обработки (в приближении процессов первого порядка [33–35]) термодесорбционных спектров водорода [44] при  $\beta = 6.66$  К/мин для образцов железа, подвергнутых холодной пластической деформации (одноосное растяжение, степень деформации  $\epsilon$ ) и электролитическому наводороживанию

| Пик # | $\epsilon$ , % | $T_{\max}$ , К | $Q$ , кДж/моль | $K_0$ , с <sup>-1</sup> | $K(T_{\max}) \times 10^{-3}$ , с <sup>-1</sup> | $Q^*$ , кДж/моль | $\gamma$ | $C_H \times 10^{-7}$<br>(H/Fe) |
|-------|----------------|----------------|----------------|-------------------------|------------------------------------------------|------------------|----------|--------------------------------|
| 1     | 0              | 344            | 26.9           | 37                      | 3.0                                            | 26.8             | 0.56     | 3.2                            |
| 2     |                | 402            | 25.3           | 4.0                     | 2.1                                            | 25.2             | 0.44     | 2.6                            |
| 1     | 5              | 341            | 28.5           | 76                      | 3.2                                            | 28.2             | 0.46     | 2.7                            |
| 2     |                | 392            | 23.7           | 3.0                     | 2.1                                            | 23.6             | 0.54     | 3.2                            |
| 1     | 10             | 339            | 29.6           | 130                     | 3.4                                            | 29.5             | 0.30     | 1.8                            |
| 2     |                | 381            | 21.4           | 1.7                     | 2.0                                            | 21.3             | 0.70     | 4.1                            |
| 1     | 15             | 430            | 38.0           | 110                     | 2.8                                            | 38.0             | 0.23     | 1.4                            |
| 2     |                | 357            | 23.2           | 6.1                     | 2.4                                            | 23.1             | 0.77     | 4.7                            |

Используя выражение типа (8), можно получить величину энергии связи водорода с коттрелловскими наносегрегациями на дислокациях в мартенситной фазе в ПНП-стали ( $Q_B \approx 9$  кДж/моль).

**О возможности аномально быстрого массопереноса углерода из решетки материала к дислокациям при мартенситном превращении остаточного аустенита при холодной деформации ПНП-стали.** Анализ [17, 18] результатов [15] показал, что при мартенситном превращении может иметь место аномально быстрый массоперенос углерода из решетки материала к дислокациям (из-за высокоскоростного импульсного деформирования материала). Значение эффективного коэффициента массопереноса углерода в материале при мартенситном превращении может на 12–13 порядков превышать значение “нормального” коэффициента диффузии углерода в мартенсите (или феррите) при комнатной температуре [17].

Именно такая ситуация имеет место при мартенситном превращении остаточного аустенита при холодной деформации ПНП-стали [44].

Поэтому имеются основания (оценки даны в [17, 18]) полагать, что в мартенситной и ферритной фазах в деформированной ПНП-стали [44], в отличие от ферритной фазы в деформированном железе [44], в полной мере успевает пройти процесс “декорирования” дислокаций коттрелловскими карбидоподобными “облаками”.

**Оценка энергии связи водорода с коттрелловскими наносегрегациями в ферритной составляющей в ПНП-стали.** Имеются основания полагать, что деформационный эффект для пика 1 в ПНП-стали (табл. 3) может быть связан с коттрелловскими “облаками” на дислокациях, образующихся в ферритной составляющей при холодном деформировании.

Полагаем, что атомная доля углерода (усредненная по всему образцу), отвечающая коттрел-

ловским наносегрегациям на дислокациях в ферритной фазе ( $\alpha$ ) в деформированных ( $\epsilon = 15\%$ ) образцах ПНП-стали [44] близка к атомной доле водорода ( $C_H \approx 6 \times 10^{-5}$ ), отвечающей пику 1 (табл. 3), и что плотность дислокаций в деформированном феррите  $\rho_\alpha \approx 2 \times 10^9$  см<sup>-2</sup>. В таком случае можно получить при помощи выражения типа (9) значение  $n_{C\alpha} \approx 50$ , находящееся в удовлетворительном соответствии с результатами [17, 18, 23, 25]).

Отсюда следует, что процесс термодесорбции водорода из деформированных образцов ПНП-стали, отвечающий пику 1, может лимитироваться диффузией водорода в ферритной фазе к поверхности образцов. Эффективный коэффициент диффузии можно оценить как  $D_{\text{eff}} \approx (K_1 L^2)$ , где  $K_1$  – константа скорости процесса (табл. 3), а  $L$  – толщина образцов. Более детально  $D_{\text{eff}}$  можно описать при помощи выражений типа (4)–(10). Здесь коэффициент диффузии водорода ( $D$ ) близок к таковому для железа из работы [45], предэкспоненциальный фактор ( $D_0$ ) близок к таковому для железа из работы [45], энергия активации ( $Q$ ) близка к таковой для железа из работы [45], эффективная энергия активации ( $Q_{\text{eff}}$ ) близка к таковой для термодесорбционного пика 1 (табл. 3).

Используя выражение типа (8), можно получить величину энергии связи водорода с коттрелловскими наносегрегациями на дислокациях в ферритной фазе ( $\alpha$ ) в ПНП-стали ( $Q \approx 33.6$  кДж/моль).

Более высокие значения  $Q_{B\alpha}$  (как и  $n_{C\alpha}$ ) для ферритной фазы по сравнению с мартенситом могут быть связаны с преобладанием в ней краевых (а не винтовых, как это имеет место в мартенсите [15]) дислокаций.

**О возможной интерпретации пиков 1 и 2, отвечающих деформированному железу.**

Имеются основания [18] предполагать, что при интерпретации рассмотренных выше термодесорбционных данных [44, 45] для железа следует рассматривать не только дислокации, но и, в первую очередь, наносегрегации и комплексы атомов углерода, а также дефекты в областях нормальной решетки между дислокациями.

**О “металлургическом” водороде в ПНП-стали.** Имеются основания полагать, что пик 3\* на рис. 5 (табл. 3) связан с так называемым “металлургическим” водородом в ПНП-стали.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Посредством углубленной обработки и анализа наиболее представительных термодесорбционных спектров водорода для ряда сталей и железа, с использованием методов термодинамического анализа, новой методологии определения термодинамических характеристик и природы “ловушек” водорода из термодесорбционных данных, а также сопоставления с данными атомно-зондовой томографии и соответствующими теоретическими данными проведено изучение фазоподобных “атмосфер” Коттрелла на дислокациях в высокопрочной аустенитной ПНП-стали (в связи с актуальными проблемами старения, водородного охрупчивания и деградации ряда сталей при эксплуатации). Показана возможность образования коттрелловских карбогидридоподобных косегрегаций углерода и водорода на дислокациях в мартенситной и ферритной фазах в ПНП-стали. Впервые определены энергии связи водорода с карбогидридоподобными косегрегациями углерода и водорода на дислокациях в мартенситной и ферритной фазах в ПНП-стали.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marquis E.A., Hyde J.M. // Mater. Sci. Eng. R.: Rep. 2010. V. 69. Iss. 4–5. P. 37. <https://www.doi.org/10.1016/j.mser.2010.05.001>
2. Pareige P., Cadel E., Sauvage X., Deconihout B., Blavette D., Mangelinck D. // Intern. J. Nanotechnology. 2008. V. 5. № 6–8. P. 592. <https://www.doi.org/10.1504/IJNT.2008.018684>
3. Blavette D., Duguay S. // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2014. V. 68. P. 10101. <https://www.doi.org/10.1051/epjap/2014140060>
4. Herbig M., Choi P., Raabe D. // Ultramicroscopy. 2015. V. 153. P. 32. <https://www.doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.02.003>
5. Blavette D., Cadel E., Fraczekiewicz A., Menand A. // Science. 1999. V. 286. № 5448. P. 2317. <https://www.doi.org/10.1126/science.286.5448.2317>
6. Cadel E., Lemarchand D., Gay A.-S., Fraczekiewicz A., Blavette D. // Scripta Materialia. 1999. V. 41. № 4. P. 421. [https://www.doi.org/10.1016/S1359-6462\(99\)00106-2](https://www.doi.org/10.1016/S1359-6462(99)00106-2)
7. Calonne O., Fraczekiewicz A., Louchet F. // Scripta Materialia. 2000. V. 43. № 1. P. 69. [https://www.doi.org/10.1016/S1359-6462\(00\)00367-5](https://www.doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00367-5)
8. Cadel E., Launois S., Fraczekiewicz A., Blavette D. // Phil. Mag. Letters. 2000. V. 80. № 11. P. 725. <https://www.doi.org/10.1080/09500830050192945>
9. Blavette D., Fraczekiewicz A., Cadel E. // J. Phys. IV France. 2000. V. 10. № PR6. P. 111. <https://www.doi.org/10.1051/jp4:2000619>
10. Cadel E., Fraczekiewicz A., Blavette D. // Mater. Sci. Engineering A. 2001. V. 309–310. P. 32. [https://www.doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01688-9](https://www.doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01688-9)
11. Cottrell A.H., Bilby B.A. // Proc. Phys. Soc. Section A. 1949. V. 62. № 308. P. 49.
12. Cottrell A.H. Dislocations and Plastic Flow in Crystals. Oxford: Clarendon, 1953. 134 p.
13. Хупт Дж., Ломе И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 600 с.
14. Nechaev Yu.S., Öchsner A. // DDF. 2019. V. 391. P. 246. <https://www.doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.391.246>
15. Wilde J., Cerezo A., Smith G.D.W. // Scripta Materialia. 2000. V. 43. № 1. P. 39. [https://www.doi.org/10.1016/S1359-6462\(00\)00361-4](https://www.doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00361-4)
16. Kahn R.W. The Coming of Materials Science. Pergamon Materials Series: Cambridge Univ. Press, 2001. 571 c.
17. Нечаев Ю.С. // УФН. 2011. Т. 181. № 5. С. 483. <https://www.doi.org/10.3367/UFNr.0181.201105b.0483>
18. Нечаев Ю.С. // УФН. 2008. Т. 178. № 7. С. 709. <https://www.doi.org/10.3367/UFNr.0178.200807b.0709>
19. Нечаев Ю.С. // Материаловедение. 2009. № 3. С. 50.
20. Чувильдеев В.Н. // Материаловедение. 2009. № 4. С. 60.
21. Нечаев Ю.С. // Материаловедение. 2009. № 6. С. 55.
22. Нечаев Ю.С. // Успехи физических наук. 2001. Т. 171. № 11. С. 1251. <https://www.doi.org/10.3367/UFNr.0171.200111e.1251>
23. Nechaev Yu.S., Filippov G.A. // DDF. 2001. V. 194–199. P. 1099. <https://www.doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.194-199.1099>
24. Nechaev Yu.S. // Solid State Phenomena. 2008. V. 138. P. 91. <https://www.doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.138.91>
25. Nechaev Yu.S., Burzhanov A.A., Filippov G.A. // Adv. in Mater. Sci. 2007. V. 7. № 1. P. 166.
26. Nechaev Yu.S., Iourtchenko D.V., Hirschberg J.G., Vezirgoglu T.N. // Int. J. Hydrogen Energy. 2004. V. 29. № 13. P. 1421. <https://www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.01.011>
27. Nechaev Yu.S. // DDF. 2018. V. 385. P. 120. <https://www.doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.385.120>
28. Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 1968. 316 с.
29. Kirchheim R. // Progress in Mater. Sci. 1988. V. 32. № 4. P. 261. [https://www.doi.org/10.1016/0079-6425\(88\)90010-2](https://www.doi.org/10.1016/0079-6425(88)90010-2)
30. Kirchheim R. // Acta Metall. 1981. V. 29. № 5. P. 835. [https://www.doi.org/10.1016/0001-6160\(81\)90126-7](https://www.doi.org/10.1016/0001-6160(81)90126-7)
31. Oriani R. // Acta Mater. 1970. V. 18. № 1. P. 147. [https://www.doi.org/10.1016/0001-6160\(70\)90078-7](https://www.doi.org/10.1016/0001-6160(70)90078-7)
32. Нечаев Ю.С., Родионова И.Г., Удод К.А., Немтинов А.А., Митрофанов А.В. // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2013. № 4. С. 5.
33. Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Cheretaeva A.O., Kuznetsov V.L., Öchsner A., Kostikova E.K., Zaika Yu.V. //

- Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 46. P. 25030. <https://www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.242>
34. Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A., Cheretaeva A.O., Denisov E.A., Kostikova E.K. // Bull. RAS: Physics. 2021. V. 85. № 7. P. 701. <https://www.doi.org/10.3103/S1062873821070169>
  35. Zaika Yu.V., Kostikova E.K., Nechaev Yu.S. // Techn. Phys. 2021. V. 91. P. 210. <https://www.doi.org/10.1134/S1063784221020250>
  36. Depover T., Verbeken K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 3050. <https://www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.109>
  37. Lee J., Lee T., Kwon Y.J., Mun D.J., Yoo J.Y., Lee C.S. // Corros. Rev. 2015. V. 33. P. 433. <https://www.doi.org/10.1515/corrrev-2015-0052>
  38. Depover T., Monbaliu O., Wallaert E., Verbeken K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 16977. <https://www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.157>
  39. Kissinger H. // Anal. Chem. 1957. V. 29. № 11. P. 1702. <https://www.doi.org/10.1021/ac60131a045>
  40. Legrand E., Oudriss A., Savall C., Bouhattate J., Feaugas X. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. № 6. P. 2871. <https://www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.069>
  41. Drexler A., Vandewalle L., Depover T., Verbeken K., Domitner J. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 39590. <https://www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.171>
  42. Kirchheim R. // Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. 2016. V. 47. P. 672. <https://www.doi.org/10.1007/s11661-015-3236-2>
  43. Escobar D.P., Verbeken K., Duprez L., Verhaege M. // Mater. Science and Engineering: A. 2012. V. 551. P. 50. <https://www.doi.org/10.1016/j.msea.2012.04.078>
  44. Escobar D.P., Depover T., Duprez L., Verbeken K., Verhaege M. // Acta Mater. 2012. V. 60. P. 2593. <https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.01.026>
  45. Hagi H. // Mater. Trans. JIM. 1994. V. 35. № 2. P. 112. <https://www.doi.org/10.2320/matertrans1989.35.112>
  46. Kedzierzawski P., Oriani R.A., Hirth J.P., Smialowski M. // Acta Metallurgica et Materialia. 1985. V. 39. P. 271.
  47. Кулабухова Н.А. Исследование процессов абсорбции и диффузии водорода в ГЦК металлах методом молекулярной динамики: Дисс. ... канд. ф.-м.н.: 01.04.07. Барнаул: Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, 2014. 129 с.
  48. Ганеев А.В. Особенности формирования сегрегаций и карбидов на границах зерен в ультрамелкозернистых углеродистых сталях, полученных интенсивной пластической деформацией кручением: Дисс. ... канд. ф.-м.н.: 01.04.07. Уфа: ФГБОУ ВО "Уфимский государственный авиационный технический университет", 2019. 140 с.
  49. Мишетьян А.Р. Особенности механизмов разрушения и деформационного старения в зависимости от структурного состояния низколегированных трубных сталей: Дисс. ... канд. т.н.: 2.6.1. Москва: ФГУП ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина, 2021. 145 с.

## On the Characteristics and Role of Cottrell Co-Segregations of Carbon and Hydrogen in Strain Aging and Embrittlement of a Number of Steels

Yu. S. Nechaev<sup>1, \*</sup>, E. A. Denisov<sup>2</sup>, N. A. Shurygina<sup>1</sup>, A. O. Cheretaeva<sup>3</sup>, N. S. Morozov<sup>1</sup>, V. P. Filipova<sup>1</sup>, N. M. Alexandrova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Scientific Center of metals science and physics, I.P. Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, Moscow, 105005 Russia

<sup>2</sup>Physics Department, St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

<sup>3</sup>Institute of Progressive Technologies, Togliatti State University, Togliatti, 445020 Russia

\*e-mail: yuri1939@inbox.ru

The work is devoted to the study of the characteristics of Cottrell's phase-like "atmospheres" (carbohydride-like cosegregations of carbon and hydrogen) on dislocations in the martensitic and ferritic components in high-strength austenitic steel with transformation-induced plasticity due to the problems of aging, hydrogen embrittlement and degradation of a number of steels during operation. Particular attention is paid to in-depth processing (new technique) and analysis of the thermal desorption spectra of hydrogen for a number of steels and iron (as a reference material). The methods of thermodynamic analysis, the methodology for determining the thermodynamic characteristics (hydrogen concentrations, activation energies and rate constants of desorption processes) and the nature of "hydrogen traps" by analyzing the most representative thermal desorption data, comparing with the corresponding data obtained by three-dimensional atomic probe tomography, and also comparisons with the corresponding theoretical data. The conducted studies have shown the possibility of the formation of Cottrell carbohydride-like cosegregations of carbon and hydrogen on dislocations in martensitic and ferritic phases in high-strength austenitic steel with high plasticity induced by transformation, in particular, they made it possible for the first time to determine the binding energies of hydrogen with carbohydride-like cosegregations of carbon and hydrogen on dislocations in martensitic and ferritic phases.

**Keywords:** austenitic steel with transformation-induced ductility, martensitic and ferritic components, thermal desorption spectra of hydrogen, atomic probe tomography, carbohydride-like Cottrell's "atmospheres" on dislocations, strain aging, hydrogen embrittlement of steels.

УДК 621.039.634

## ИЗМЕРЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МЕЛКОЗЕРНИСТОГО ГРАФИТА – МАТЕРИАЛА ПЕРВОЙ СТЕНКИ ТОКАМАКА Т-15МД

© 2023 г. Л. Б. Беграбеков<sup>а</sup>, Н. А. Пунтаков<sup>а</sup>, \*, А. А. Айрапетов<sup>а</sup>, А. В. Грунин<sup>а</sup>, С. С. Довганюк<sup>а</sup>, А. М. Захаров<sup>а</sup>, Н. О. Саввин<sup>а</sup>, С. А. Грашин<sup>б</sup>, И. И. Архипов<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

<sup>б</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

<sup>с</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: np9293@my.bristol.ac.uk

Поступила в редакцию 26.11.2022 г.

После доработки 18.01.2023 г.

Принята к публикации 18.01.2023 г.

В работе изучены характеристики мелкозернистого графита, который будет использован в качестве материала контактирующих с плазмой элементов Токамака Т-15МД. Измерены плотность и пористость, температуропроводность и теплопроводность, размеры кристаллических зерен и количество примесей в графите. Результаты измерений сравнивали с соответствующими характеристиками образцов графита МПГ-6, МПГ-7 и МПГ-8. Определены характер удержания изотопов водорода и метана в графите и условия их десорбции в зависимости от температуры предварительного отжига, его продолжительности, времени выдержки отожженных образцов в атмосферном газе при нормальных условиях. Рассмотрено также влияние облучения ионами дейтерия различных энергий на закономерности захвата и десорбции водорода. Во всех случаях обращали внимание на влияние экспериментальных условий на удержание и десорбцию водорода, оставшегося в графите со времени его производства и захваченного при пребывании в атмосфере. На основе полученных данных и с учетом ожидаемых условий в камере Токамака Т-15МД выявлены оптимальные условия отжига графита, поступающего от производителя, и определяются температуры контактирующих с плазмой элементов токамака, способствующих удалению водорода из графитовой облицовки.

**Ключевые слова:** Т-15МД, параметры графита, температура захвата водорода, отжиг графита, теплопроводность, температуропроводность, примеси, пористость, поверхности, размер кристаллических зерен, десорбция метана, десорбция водорода.

**DOI:** 10.31857/S1028096023080058, **EDN:** OBXOKF

### ВВЕДЕНИЕ

Графит и другие углеродосодержащие материалы (например, углеродные композиты) используют для изготовления компонентов первой стенки как в современных термоядерных установках (например, в Токамаке Т-15МД), так и в перспективных установках реакторного масштаба (например, ДЕМО-ТИН) [1]. Для проектирования гибридного реактора наподобие ДЕМО-ТИН, требуется исследование взаимодействия горячей плазмы с внутренними элементами вакуумными камеры токамака. Так, в Токамаке Т-15МД планируются [1] проводить исследования взаимодействия плазмы с материалами первой стенки и дивертора, в том числе с компонентами защитной облицовки из графита.

По проекту внутренняя стенка вакуумной камеры Токамака Т-15МД должна быть защищена графитовыми пластинами в местах повышенных

тепловых нагрузок: зоны выхода нагревных пучков нейтралов, пучков ускоренных электронов, турбулентных потоков плазмы [2]. В такой конфигурации Т-15МД должен работать на этапе пуска и этапе получения устойчивых разрядов с заданными параметрами. В Токамаках Т-10, JT-60U, TEXTOR, JET, AUG, DIII-D, Tore Supra, стеллараторе LHD и других термоядерных установках [3–9] наблюдали интенсивную эрозию поверхности контактирующих с плазмой внутрикамерных компонентов из графита, их растрескивание и даже разрушение [10, 11].

Для продления рабочего цикла Т-15МД (интервала времени между заменами внутрикамерных элементов) необходимо, чтобы графит, используемый для изготовления защитных пластин стенки и дивертора, обладал высокой стойкостью к циклическим тепловым нагрузкам и высокой эрозионной стойкостью к потокам частиц плазмы. Кроме этого, высокая стойкость графита

снижает потоки примесей в плазму, уменьшая тем самым, радиационные потери энергии. Также важной характеристикой является сорбционная способность графита, определяемая, в основном, его пористостью. Низкая сорбционная способность позволяет предотвратить накопление и последующее неконтролируемое выделение рабочего газа и примесей в защитных элементах первой стенки, что влияет на рециклинг и сорбцию дейтерия и трития, т.е. на безопасность работы термоядерного реактора.

Пластины для облицовки внутренней стенки вакуумной камеры Токамака Т-15МД были изготовлены из графита марки SIGRAFINE R6510P100D01 производства фирмы SGL Carbon. Общее количество пластин — 4200 шт. В технических паспортах изделий были указаны лишь несколько общих технических характеристик графита (плотность, электропроводность, теплопроводность, КТР), не позволяющих надежно предсказывать поведение защитных пластин при работе на Токамаке Т-15МД. Отсутствовали сведения о технологии изготовления этого графита и процедурах его термической обработки (отжига) после изготовления. Необходимо было провести исследование ряда характеристик графита, используемого для изготовления пластин защитной облицовки Т-15МД: плотность, размер кристаллических зерен, пористость, температуропроводность, теплопроводность, количество примесей, удержание водорода. Определение характеристик позволит предсказывать поведение защитных пластин при работе на Токамаке Т-15МД, а также важно для принятия решений по выбору конструкции первой стенки в термоядерных установках следующего поколения, планируемых [12] к сооружению в России (ТИН, ДЕМО).

Некоторые характеристики графита SIGRAF/ГТ-15 сравнивали с хорошо изученными свойствами графита марок МПГ-7 и МПГ-8, успешно использованных в качестве контактирующих с плазмой материалов термоядерных установок [13–15].

#### ЛАБОРАТОРНЫЕ УСТАНОВКИ И УСТРОЙСТВА, ИСПОЛЬЗОВАВШИЕСЯ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ ГРАФИТА SIGRAF/ГТ-15

Измерения температуропроводности графита проводили на установке LFA-427 фирмы Netzsch [16] методом лазерной вспышки. В лазерной системе установки генерировался лазерный импульс, который затем направлялся на образец через оптическую систему. Термопара, находившаяся рядом с образцом, измеряла его абсолютную температуру (от комнатной до 1900 К, что являлось максимальной рабочей температурой установки). С помощью азотохлаждаемого ИК-детек-

тора в реальном времени регистрировали изменение температуры обратной стороны образца (не подвергаемой облучению лазером) через равные временные интервалы после импульса. На основе данных, записанных с детектора, построена временная зависимость уменьшения температуры образца и рассчитана температуропроводность материала. Результаты этих измерений использовали для расчета теплопроводности испытуемого материала.

Для определения плотности графита были использованы весы OHAUS Discovery DV215CD с погрешностью измерения до  $5 \times 10^{-6}$  г.

Исследования поверхности образцов до и после их облучения проводили на растровом электронном микроскопе TESCAN Vega 3. Элементный состав измерялся энергодисперсионным рентгеновским анализатором INCA-xAct (Oxford Instruments).

Эксперименты по определению оптимальных режимов термического обезгаживания графита проводили на установке “СОНАТА” [17]. Установка позволяет облучать образцы ионами плазмы, напылять на подложку одно- и многокомпонентные покрытия, а также измерять количество захваченного газа методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС) без выноса образца на атмосферу между выполняемыми операциями. Давление остаточного газа во время экспериментов составляло менее  $1 \times 10^{-5}$  Па.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

#### *Измерение плотности и пористости графита*

Для того чтобы измерить плотность графита SIGRAF/ГТ-15, из тестовой плитки, полученной от производителя, были вырезаны несколько цилиндрических образцов диаметром 10 мм и высотой 2.6–2.9 мм, (образцы номерами 1–6) и один параллелепипед размером  $20 \times 62 \times 31$  мм (образец номер 7). Цилиндрические образцы вырезали перпендикулярно относительно друг друга по 2 в каждом направлении (1 и 2, 3 и 4, 5 и 6) для проверки изотропии материала. Образец номер 7 вырезали в произвольно.

Образцы взвешивали, определяли их размеры и рассчитывали их плотность. Точность определения плотности составляла 3%. Полученные значения плотности для образцов графита SIGRAF/ГТ-15 представлены в табл. 1.

Для расчета пористости графита SIGRAF/ГТ-15 использовали следующую формулу:

$$\varphi = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \times 100\%, \quad (1)$$

где  $\rho$  — измеренная плотность материала;  $\rho_0$  — идеальная плотность графита, равная 2.265 г/см<sup>3</sup>

**Таблица 1.** Результаты измерения плотности образцов графита SIGRAF/ГТ-15МД

| Номер образца                | 1           | 2           | 3           | 4           | 5           | 6           | 7           |
|------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Плотность, г/см <sup>3</sup> | 1.81 ± 0.05 | 1.81 ± 0.05 | 1.82 ± 0.05 | 1.82 ± 0.05 | 1.77 ± 0.05 | 1.76 ± 0.05 | 1.84 ± 0.02 |

[18]. При значении средней плотности графита SIGRAF/ГТ-15 по результатам измерений в  $1.80 \pm 0.05$  г/см<sup>3</sup> его пористость составила  $\approx 20.4\%$ . Эта величина практически идентична пористости графита МПГ-7, чья плотность по ГОСТ 26132-84 составляет  $\geq 1.8$  г/см<sup>3</sup>, а пористость, рассчитанная по формуле (1),  $\approx 20.5\%$ .

#### *Определение температуропроводности и теплопроводности графита*

Одновременно проводили измерения температуропроводности и теплопроводности образцов графита SIGRAF/ГТ-15 (1–6) и МПГ-7. Аналогичные по форме и размеру образцы графита МПГ-7 вырезали произвольно, так как известно, что данный вид графита изотропен [19].

Подготовленные образцы нагревали в установке LFA-427 при стандартных условиях для данного прибора (лазерный импульс с энергией 40 Дж и продолжительностью вспышки от 0.3 до 1.2 с) [20]. С обратной стороны образца относительно нагреваемой регистрировали зависимость изменения температуры от времени от начала эксперимента. Измерения проводились при комнатной температуре, на каждом образце эксперимент проводился по три раза.

Измерения показали, что по всем трем направлениям средние величины температуропроводности графита SIGRAF/ГТ-15 совпадают с точностью, не превышающей предел погрешности абсолютного значения в 4%, свидетельствуя об изотропности графита, и составляют  $90 \pm 3$  мм<sup>2</sup>/с. Температуропроводность МПГ-7, по результатам измерений, оказалась более высокой, равной  $105 \pm 4$  мм<sup>2</sup>/с.

Для определения теплопроводности проводился расчет по формуле [21]:

$$\lambda = arC_p, \quad (2)$$

где  $\lambda$  — теплопроводность, измеренная в Вт/(м · К);  $a$  — температуропроводность (мм<sup>2</sup>/с);  $\rho$  — плотность (кг/м<sup>3</sup>);  $C_p$  — удельная теплоемкость (Дж/(г · К)). Известно, что теплоемкость графита слабо зависит от его марки [21–24] и составляет 0.714 Дж/(г · К) при комнатной температуре [25].

Зависимость теплоемкости от температуры можно описать аппроксимационной формулой и вычислить с точностью 0.7% [21]:

$$C_p(T) = 0.636 + 3.09 \times 10^{-3}T - 3.724 \times 10^{-6}T^2 + 2.609 \times 10^{-9}T^3 - 6.92 \times 10^{-13}T^4. \quad (3)$$

Здесь  $C_p(T)$  — теплоемкость, зависящая от температуры, измеряемая в Дж/(г · К),  $T$  — температура в градусах Цельсия. На основании измеренной температуропроводности, плотности и данных о теплоемкости рассчитано значение теплопроводности для образцов SIGRAF/ГТ-15 и МПГ-7. Теплопроводность SIGRAF/ГТ-15 составила  $118 \pm 6$  Вт/(м · К) для всех испытываемых образцов, что незначительно отличается от табличного значения (110 Вт/(м · К) [26]. Полученное значение для МПГ-7 —  $133 \pm 8$  Вт/(м · К). Это соответствует величине теплопроводности графита МПГ-6, полученной в работе [19], а теплопроводность графитов марки МПГ, согласно [22], приблизительно одинакова.

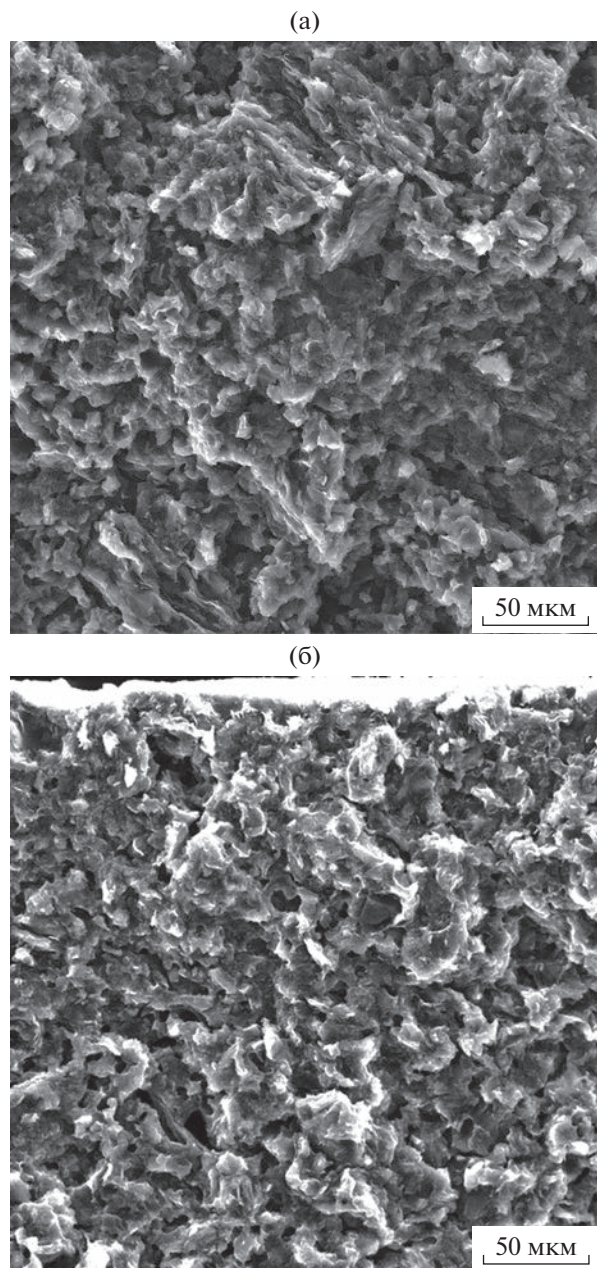
#### *Кристаллические зерна графита SIGRAF/ГТ-15. Поры и примесь в графите*

Из цельного куска графита SIGRAF/ГТ-15 вырезали образец произвольной формы и размера (образец 8) и отломили край. Поверхность слома проанализировали с помощью растрового электронного микроскопа и методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Аналогичным способом подготовили образец графита МПГ-8 для сравнительного анализа. Для увеличения точности измерений и минимизации шума время получения спектра ЭДС было выбрано равным 30 мин.

ЭДС-анализ не выявил в графите примесей, концентрация которых превышала бы погрешность измерения (0.05 вес. %). Кроме углерода, на поверхности слома было обнаружено лишь незначительное количество кислорода (2.60 вес. %), появившегося в результате взаимодействия образца с воздухом. Следует отметить, что доля примесей в графите МПГ-8, согласно работе [23], составляет  $(2.9–8.0) \times 10^{-3}$  вес. %.

Изображения поверхности слома графитов SIGRAF/ГТ-15 и МПГ-8, представленные на рис. 1, позволяют получить представление о морфологии образцов графита. Сравнительные данные, полученные в результате анализа поверхности и слома образцов, представлены в табл. 2.

Размеры большинства кристаллических зерен графита SIGRAF/ГТ-15 на изученном сломае находятся в пределах 5–60 мкм. Большая часть зерен имеет размеры меньше 40 мкм. Поверхность слома покрыта округлыми порами со средним размером (диаметром) 10 мкм. В отдельных случаях размер пор достигала 20 мкм. Поры различ-



**Рис. 1.** Изображения поперечных сломов образцов графита МПГ-8 (а); SIGRAF/ГТ-15МД (б).

ных размеров распределены на поверхности слома равномерно, в среднем по 10–15 пор на область размером  $50 \times 50$  мкм<sup>2</sup>. Поверхность некоторых зерен покрыта хлопьями, образовавшимися, по-видимому, в результате частичного разрушения кристалла и отслаивания нескольких графеновых плоскостей.

На поверхности слома образца графита МПГ-8 размер большинства кристаллических зерен находится в пределах 30–90 мкм, большая часть зерен имеет размер около 40 мкм. Как и в случае с

графитом SIGRAF/ГТ-15, средний диаметр пор, покрывающих поверхность слома, составляет около 10 мкм. В отдельных случаях длина пор в одном из направлений достигала 30 мкм. Расположение пор на поверхности слома неравномерное, в крупных зернах они отсутствуют. Поверхность слома вокруг крупных зерен покрыта большим количеством мелких пор (в среднем 15–20 штук на область размером  $50 \times 50$  мкм). На поверхности кристаллических зерен отдельных отслоившихся хлопьев не наблюдали.

*Исследование закономерностей удержания и десорбции водорода из графита SIGRAF/ГТ-15, подвергнутого механической обработке*

**Методика проведения и анализа результатов экспериментов.** Исследование закономерностей удержания и десорбции водорода из графита, подвергнутого механической обработке, проводили методом термодесорбционного анализа (ТДС) на установке “СОНАТА”. Образцы для исследования размером  $7.0 \times 7.0 \times 1.5$  мм вырезали в произвольном направлении из графита SIGRAF/ГТ-15, полученного от производителя. Образцы нагревали до определенной температуры и в течение определенного времени – от 0 до 300 мин – выдерживали (отжигали) при этой температуре. Здесь и далее “0 мин” означает, что нагрев образца прекращался сразу после достижения необходимой температуры.

Выбор температур нагрева образцов определяли следующими факторами: 363 К – максимальная температура прогрева, при которой спектр термодесорбции не меняется после прогрева и количество оставшегося в образце водорода было равно изначальному количеству водорода в образце; 493 К – температура прогрева внутренних элементов Т-15МД; 673 К – температура прогрева плиток дивертора. В дополнение, выбирали температуры, соответствующие температурам максимумов десорбции водорода из графита.

После прогрева образцов их остужали до комнатной температуры, затем проводили их термодесорбционный анализ с нагревом до 1500 К. Скорость нагрева во время ТДС-анализа составляла 5 К/с. С помощью масс-спектрометра Pfeiffer Vacuum PrismaPlus QMG-220 регистрировали спектры термодесорбции молекулярного водорода (H<sub>2</sub>) и метана (CH<sub>4</sub>) после прогрева образцов до разных температур.

В работе [27] было показано, что максимумы ТДС-спектров водорода в графите соответствуют энергиям связи атомов водорода с центрами его удержания (ловушками), появившимися в результате проникновения водорода в графит, и указывают на специфические области удержания атомов водорода в графитах, описанные ниже.

**Таблица 2.** Сравнительные данные по зернистости и пористости образцов графита марок МПГ-8 и SIGRAF/ГТ-15МД, полученные в результате анализа поверхностей и сломов образцов

| Вид графита                                                                 | МПГ-8                         | ГТ-15МД                          |
|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| Средний размер пор на поверхности образца, мкм                              | 50                            | 20                               |
| Максимальный размер пор на поверхности образца, мкм                         | 200                           | 80                               |
| Среднее количество пор на поверхности в области размером $50 \times 50$ мкм | 15                            | 10                               |
| Средний размер пор на сломе образца, мкм                                    | 10                            | 10                               |
| Максимальный размер пор на сломе образца, мкм                               | 80                            | 60                               |
| Среднее количество пор на сломе образца размером $50 \times 50$ мкм         | 15–20                         | 10–15                            |
| Средний размер кристаллических зерен, мкм                                   | 60                            | 30                               |
| Расположение пор на сломе образца                                           | Отсутствуют на крупных зернах | Равномерное по поверхности слома |

Положения максимумов спектров несколько различаются у различных графитов и углеграфитовых материалов [28], но, в общем, температурные диапазоны их расположения остаются теми же [29].

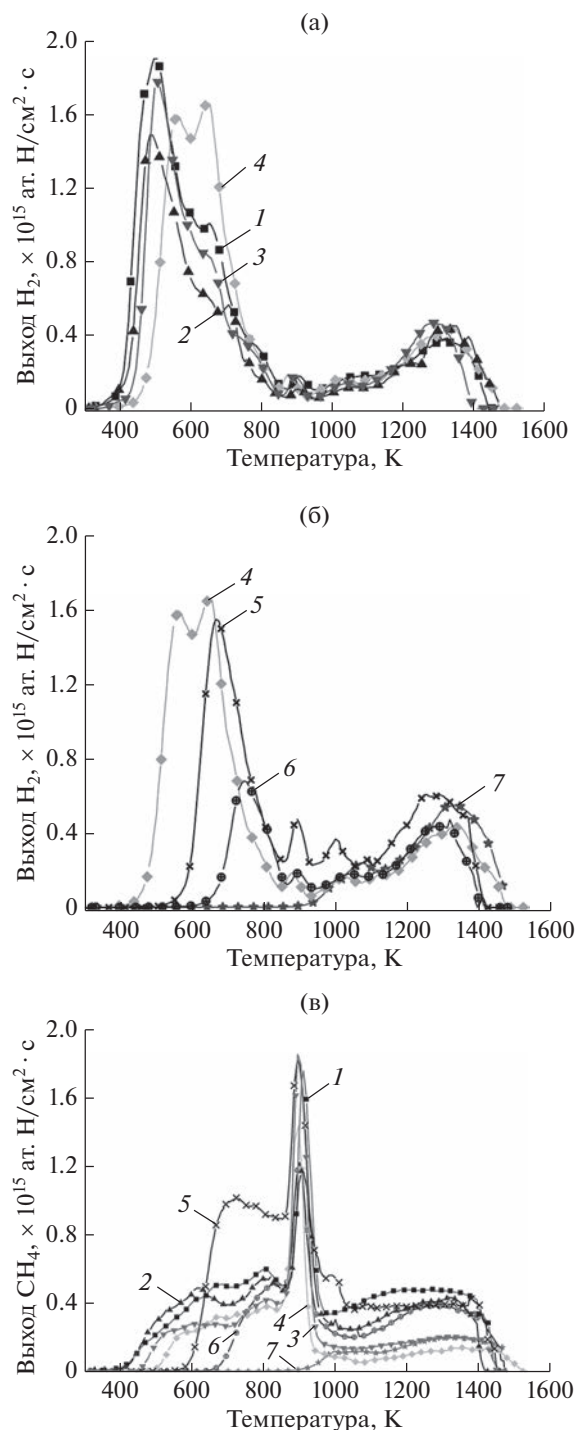
В диапазоне температур 400–600 К выделяется водород из молекул воды и водорода, захваченных приповерхностными слоями графита при нахождении образца в атмосфере, содержащей эти компоненты. Десорбция водорода в диапазонах 700–900 и 900–1100 К происходит с более глубоких, но частично разрушенных слоев графита. При облучении ионами изотопов водорода без дополнительного нагрева в этих температурных диапазонах, соответственно, захватываются, в основном, ионы с энергиями  $\leq 200$  эВ, которые не могут создавать вакансии в графите, и ионы с большими энергиями, захватываемые ловушками, создаваемыми за счет кинетической энергии ионов. При более высоких температурах (1100–1500 К) из неразрушенных в процессе ионной бомбардировки областей зоны торможения ионов и из объема графита десорбируется водород (далее “технологический” водород), оставшийся в порах графита со времени его производства [29]. Следует отметить, что при ионном облучении часть внедренных атомов, увеличивающаяся с энергией ионов и дозой облучения, диффундирует в незатронутые ионной бомбардировкой области графита и захватывается там “высокотемпературными” ловушками [29].

**Особенности удержания и десорбция водорода из графита после его прогрева в течение 0 мин при разных температурах.** Спектры термодесорбции молекулярного водорода и метана из образцов после прогревов в течение 0 мин приведены на рис. 2. После нагрева образца до температуры 363 К (рис. 2а) основная часть водорода (около 80% от его общего количества в образце) в графите находится в приповерхностной области, куда он попал из атмосферы. Оставшаяся часть водо-

рода – “технологический” водород в объеме графита. Измерения показали, что концентрация водорода, захваченного из атмосферы приповерхностными ловушками, составляет примерно  $3.1 \times 10^{17}$  ат./см<sup>2</sup> (температура десорбции 400–1000 К), а концентрация “технологического” водорода в объеме – примерно  $1.6 \times 10^{18}$  ат./см<sup>3</sup> (температура десорбции 1000–1500 К).

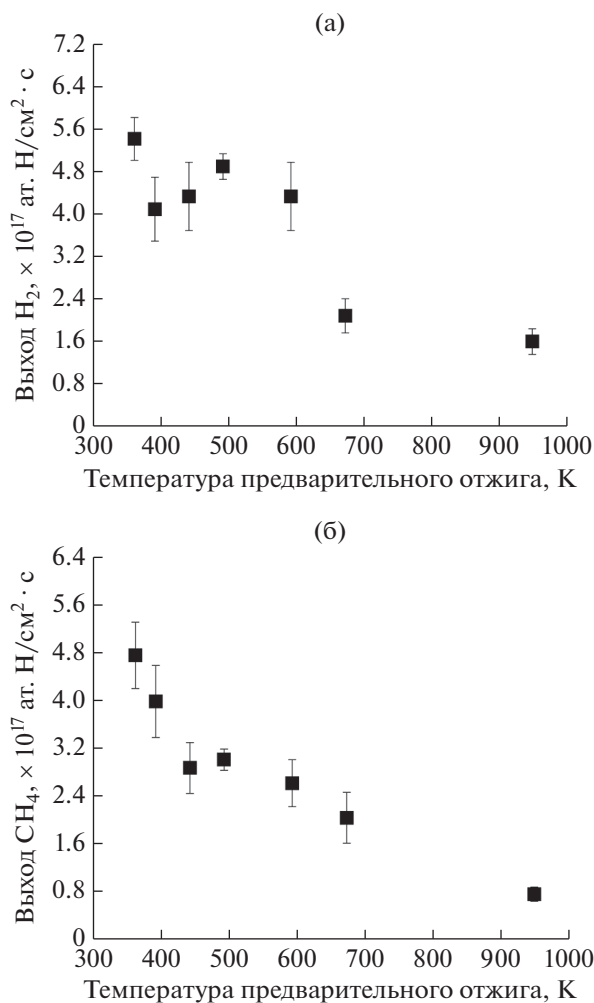
Видно (рис. 3), что с увеличением температуры предварительного прогрева количество водорода в графите, в целом, уменьшается. Это уменьшение происходит, в основном, за счет увеличения количества водорода, десорбирующего из приповерхностных ловушек графита при низких температурах (диапазон максимального нагрева 393–593 К, рис. 2а, 2б). Вместе с тем, следует отметить сходные количества водорода, остающиеся в графите при температурах в области в том же диапазоне, (до 80% относительно его изначального количества), а также то, что максимумы спектров термодесорбции после нагрева до этих температур последовательно сдвигаются в область все больших температур. Эти наблюдения могут свидетельствовать о последовательной диффузии части водорода при нагреве до указанных температур во вновь образуемые или уже существующие в приповерхностной области более “высокотемпературные” ловушки. Наконец, в области температур 593–673 К происходит резкое уменьшение общей концентрации водорода (до 35% от изначального количества), а в области 673–948 К полное его удаление из приповерхностной области.

Следует отметить, что при повышении температуры прогрева графита до 593 К количество водорода в объеме графита несколько увеличивается за счет диффузии из приповерхностной зоны и возвращается практически к начальному значению при температуре прогрева до 948 К.



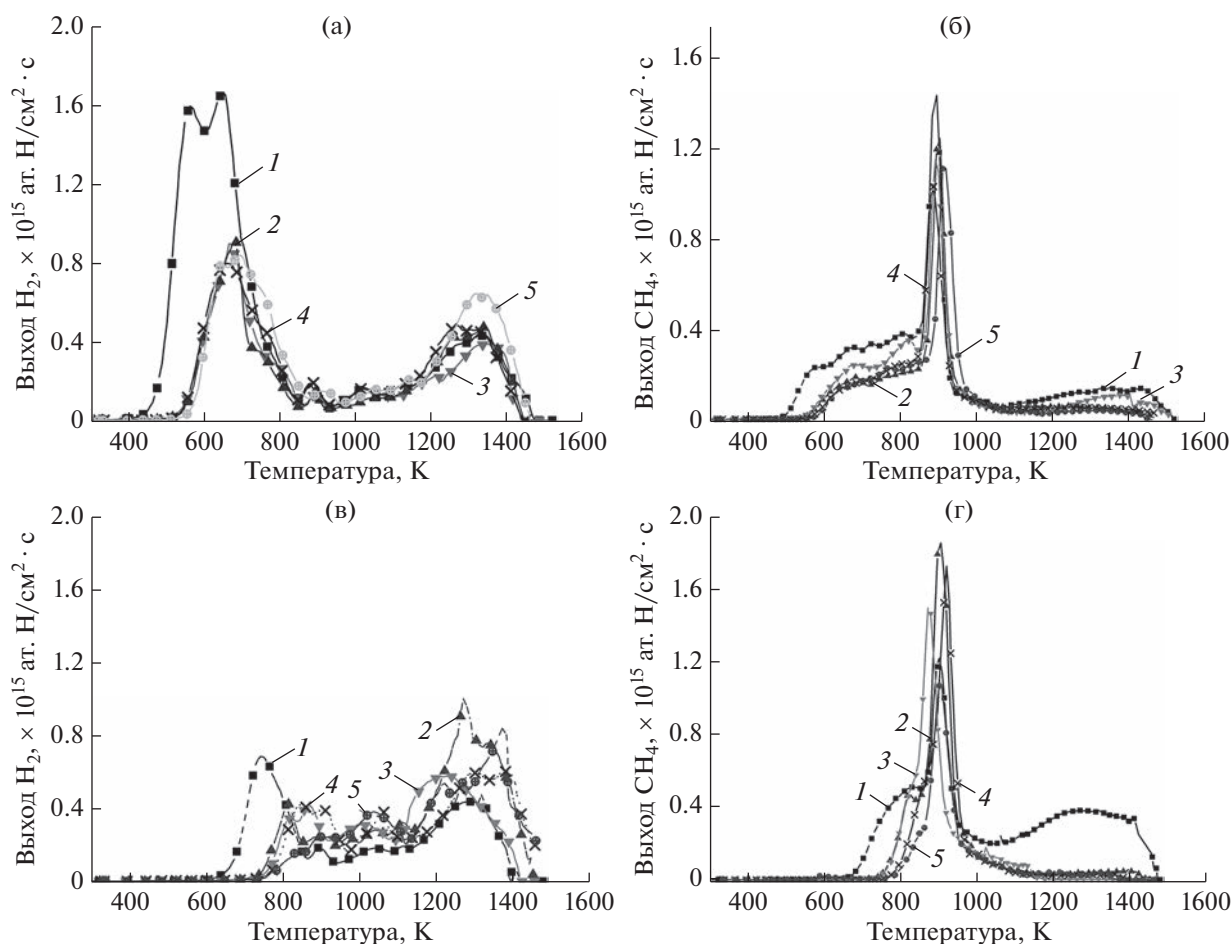
**Рис. 2.** Спектры термодесорбции молекулярного водорода (а, б) и метана (в) из образцов графита SIGRAF/ГТ-15МД при температурах предварительного нагрева (время отжига 0 мин): 363 (1); 393 (2); 443 (3); 493 (4); 593 (5); 673 (6); 948 К (7).

Сравнение рис. 2а, 2б и 3а, 3б показывает, что десорбция водорода при нагреве образцов в составе молекул метана во всем диапазоне температур примерно на 20% меньше (в пересчете на ато-



**Рис. 3.** Спектры десорбции молекулярного водорода (а) и метана (б) из образцов графита SIGRAF/ГТ-15МД, полученные методом ТДС в зависимости от температуры предварительного отжига.

мы водорода) десорбции в виде молекул водорода. Температурные зависимости десорбции этих двух газов из образцов, в целом, подобны. В области температур 463–593 К замедляется скорость уменьшения количества метана в графите с ростом температуры. Десорбция метана (рис. 2в, 4б, 4г) начинается практически при той же температуре, что и десорбция водорода, и продолжается во всей области десорбции водорода при дальнейшем повышении температуры. Узкий максимум в спектрах термодесорбции метана ( $T \approx 900$  К) может указывать на определенную структуризацию приповерхностных слоев графита после удаления из них водорода. Следует заметить, что, в противоположность этому, десорбция метана, образующегося в графите в результате внедрения ионов плазмы, происходит после десорбции атомов, захваченных при внедрении ионов, и осуществляется, скорее всего, по порам, возникшим во время



**Рис. 4.** Спектры термодесорбции молекулярного водорода (а, в) и метана (б, г) из образцов графита после отжига образцов при 493 (а, б) и 673 К (в, г) длительностью: 0 (1); 45 (2); 90 (3); 180 (4); 300 мин (5).

реструктуризации графита после удаления водорода [30].

Отдельно отметим сравнительно большую десорбцию водорода из поступившего от производителя графита SIRGAF/GT-15 в составе молекул  $\text{CH}_4$  в области высоких температур (1100–1500 К, до 30% от общего количества в неотожженном образце). При некоторых температурах прогрева диффузия  $\text{CH}_4$  в этой области уменьшалась в несколько раз (рис. 2в), указывая на уменьшение на несколько процентов полного количества водорода в графите. Эти особенности десорбции метана, а также тот факт, что количество десорбировавшегося молекулярного водорода уменьшается после прогрева образца в диапазоне температур 593–948 К позволяют предположить, что молекулы  $\text{CH}_4$  образуются при диффузии атомов водорода из объема графита к его поверхности графита.

**Особенности удержания и десорбция водорода из графита после его прогревов в течение различных временных интервалов.** На рис. 4 и 5 показаны

спектры термодесорбции и количество десорбировавшихся водорода и метана из образцов, предварительно отожженных при температурах 493 К (рис. 4а, 4б) и 673 К (рис. 4в, 4г) в течение различного времени. Видно, что после отжига при температуре 493 К в течение 45 мин (рис. 4а) количество водорода в приповерхностной области (десорбция в диапазоне 600–870 К) уменьшилось на  $\approx 80\%$  и затем не менялось при более длительном прогреве. Общее количество водорода в образце уменьшилось примерно на 50% и практически не менялось вплоть до прогрева в течение 300 мин. Увеличение количества водорода в графите при прогреве в течение 300 мин пока не находит непротиворечивого объяснения.

При всех временах отжига (0–300 мин) при температуре 673 К (рис. 4в) общее количество водорода в образце сохранялось примерно на том же уровне, что и после прогрева в течение 45 мин при температуре 493 К (рис. 5а). Вместе с тем, после отжига при температуре 673 К в течение 45 и более мин отмечали уменьшение количества водорода в приповерхностной области (в том же

диапазоне 600–870 К). Одновременно происходило сравнимое по величине увеличение его количества в объеме графита.

Также, как и при отжиге длительностью 0 мин, десорбция метана и водорода начиналась при близких значениях температур, а в области 800–950 К наблюдали резкий максимум десорбции (рис. 4а, 4б). После прогрева при температурах 493 и 673 К в течение 45 мин десорбция метана значительно уменьшалась и затем, в отличие от десорбции водорода, с меньшей скоростью понижалась при увеличении времени прогрева (рис. 5а, 5б). Вместе с тем следует отметить, что после длительного прогрева интенсивность десорбции водорода в составе  $\text{CH}_4$  по сравнению с десорбцией в форме  $\text{H}_2$  во всем температурном диапазоне уменьшалась намного сильнее, чем при прогреве длительностью 0 мин (рис. 2 и 4), и оставляла незначительную часть в общей диффузии водорода. Можно заключить, что ни один из использованных режимов отжигов не влиял существенно на количество “технологического” водорода в объеме графита, составлявшее до 30% его полного содержания в образцах до начала экспериментов.

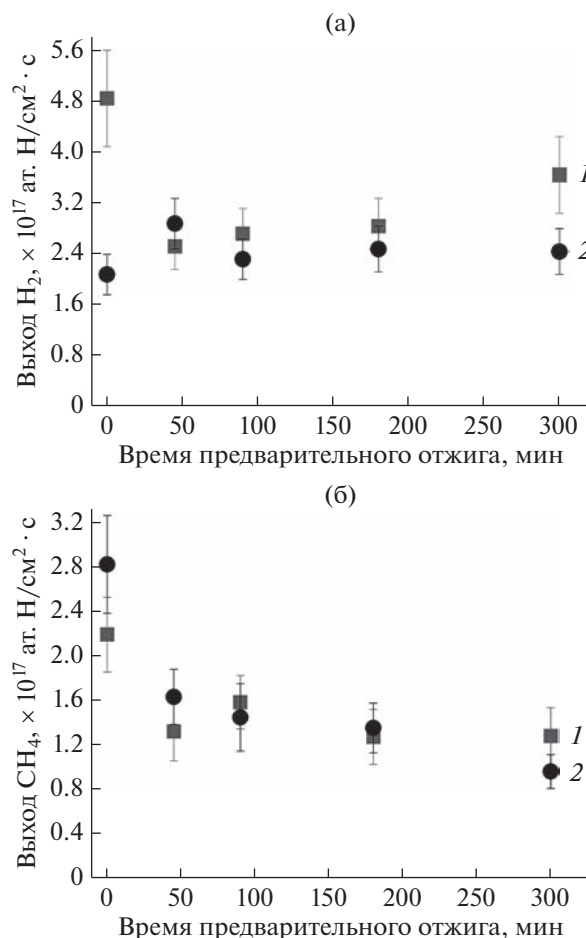
*Эффективность режимов отжига  
для обезгаживания полученного от производителя  
графита SIGRAF/GT-15*

**Прогрев в течение 0 мин.** Прогрев в течение 0 мин при 673 К приводит к удалению ~80% водорода, содержавшегося до нагрева в приповерхностной зоне и примерно 60% его полного количества в образце графита SIGRAF/GT-15, полученного от производителя (рис. 4).

Повышение температуры отжига до 948 К сопровождается практически полным удалением водорода из приповерхностной зоны графита, а полное количество водорода в образце уменьшается на ~70%. Термодесорбция метана из приповерхностной области образца после отжига при 948 К практически прекращается, а из объема графита — уменьшится примерно на 60%.

**Отжиг в зависимости от длительности прогрева.** Отжиг в течение 45 мин при температуре 493 К уменьшает количество водорода в приповерхностной области образца примерно на 50% и оставляет, примерно таким же количество водорода в объеме графита. При любом времени отжига (0–300 мин) при температуре 673 К количество водорода в приповерхностной области сохраняется примерно на том же уровне, что и после прогрева в течение 45 мин при температуре 493 К.

Ни один из рассмотренных режимов отжига, как уже отмечалось выше, не влиял существенно на количество “технологического” водорода в



**Рис. 5.** Графики зависимости десорбции молекулярного водорода (а) и метана (б) из образцов графита SIGRAF/GT-15 от времени предварительного отжига, полученные методом ТДС при температуре предварительного нагрева 493 (1) и 673 К (2).

объеме графита, составлявшее до 30% его полного содержания в образцах.

Полученные зависимости обезгаживания приповерхностных слоев графита (удаления водорода из “низкотемпературных” ловушек) будут справедливы и при отжиге крупных по размерам контактирующих с плазмой графитовых элементов облицовки плазменной камеры, например, плиток дивертора. Однако степень уменьшения общего количества водорода в графите в этом случае окажется намного меньшей, в силу большего отношения объема облучаемого графитового элемента к объему его поверхностного слоя.

**Захват водорода в обезгаженный графит при пребывании на атмосфере.** Для выяснения характера захвата водорода из воздуха графитом SIGRAF/GT-15 после его обезгаживания с помощью прогрева до 1500 К образец с полностью деросбированным водородом после его остывания подвергали выдержке в атмосферном газе при нор-

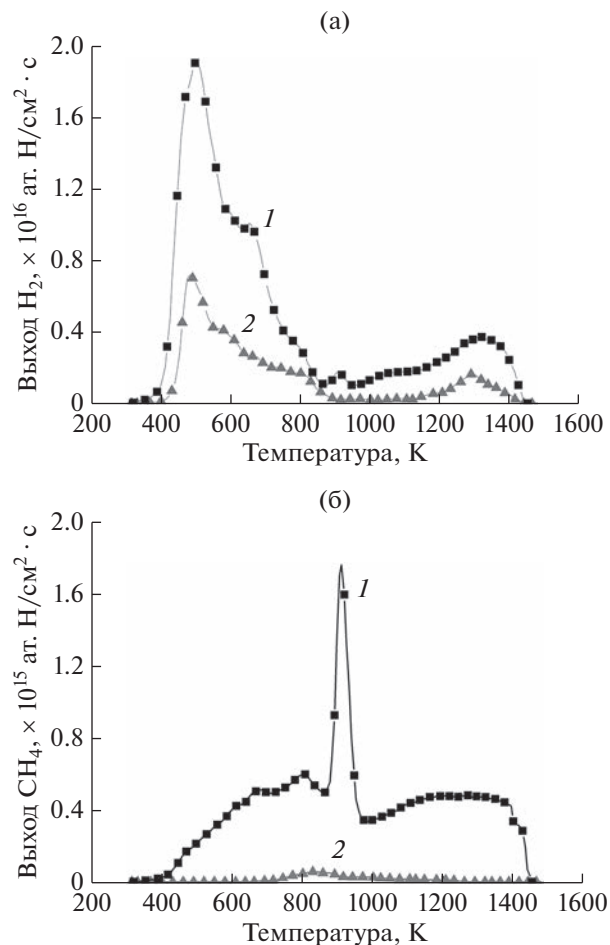
мальных условиях в течение 30 мин, затем снова проводили ТДС. Результаты эксперимента представлены на рис. 6. Видно, что за время выдержки на атмосфере полностью обезгаженный графит захватил количество водорода, равное примерно 30% от его прежнего содержания. В то же время, наблюдалась лишь незначительная десорбция водорода в интервале температур 1100–1500 К из неотожженного графита (рис. 6б).

Количество метана, десорбировавшегося из образца после выдержки в атмосферном газе (рис. 6б), при этом практически равно нулю. Предполагая образование метана при диффузии к поверхности атомов водорода из глубины графита, факт отсутствия десорбции метана можно рассматривать как следствие улучшения структуры графита при прогреве до 1500 К и, соответственно, уменьшения вероятности образования C–H связей при диффузии водорода к поверхности.

*Захват и удержание водорода остаточного газа в графите при его облучении ионами плазмы*

Проведено сравнение захвата водорода в образцы, которые были полностью обезгажены прогревом в вакууме при 1500 К, при их выдержке на атмосфере и при облучении ионами дейтерия с энергиями 100 и 800 эВ/ат. и плотностью тока  $2.5 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>·с. Основную часть облучающего потока ионов составляли ионы D<sub>2</sub><sup>+</sup> (84% от общего количества ионов), остальное составляли ионы D<sup>+</sup> и D<sub>3</sub><sup>+</sup>. Доза облучения в обоих случаях составляла  $2.6 \times 10^{19}$  ат./см<sup>2</sup>, при расчете было сделано допущение, что ионный пучок полностью состоял из ионов D<sub>2</sub><sup>+</sup>. Давление остаточного газа во время облучения образцов не превышало  $2 \times 10^{-5}$  Па. После облучения ионами образцы выдерживали в атмосферном газе при нормальных условиях в течение 30 мин.

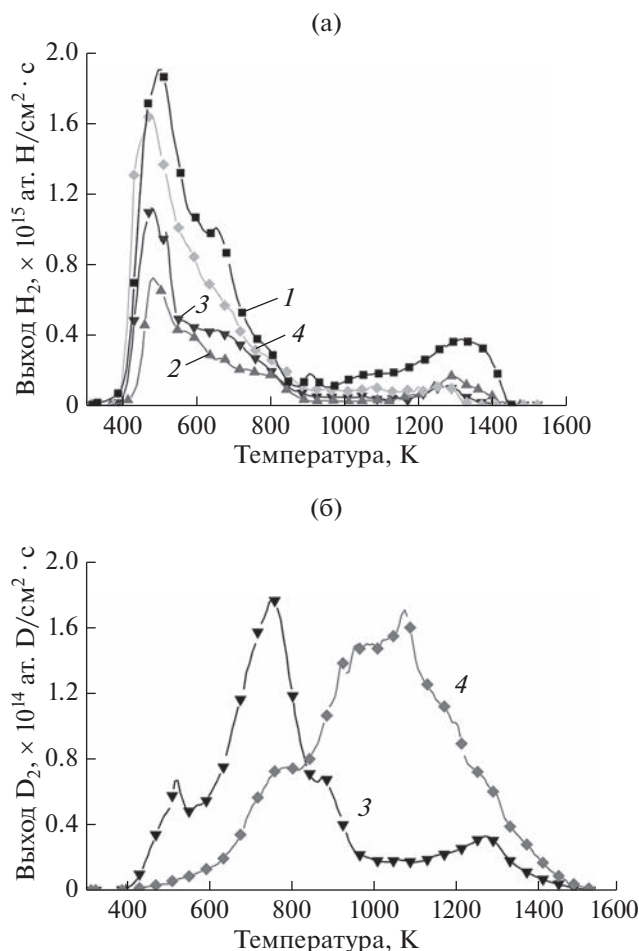
На рис. 7 представлены спектры десорбции водорода и дейтерия из образцов после облучения ионами. Видно, что формы обоих спектров дейтерия (рис. 7а) соответствуют представленному выше описанию особенностей их формирования в случае облучения графита ионами. Ионы дейтерия захватываются в основном ловушками в приповерхностной области (при энергии ионов 100 эВ) и ловушками, созданными за счет кинетической энергии ионов, (при энергии ионов 800 эВ) и затем диффундируют в ловушки с большими энергиями связи в незатронутых облучением участках зоны торможения ионов и в глубине графита. Сравнение спектров десорбции водорода до и после облучения ионами дейтерия (рис. 7а) показывает, что облучение ионами дейтерия с энергиями 100 и 800 эВ обезгаженного и затем выдержанного на атмосфере образца сопровождается увеличе-



**Рис. 6.** Сравнение спектров десорбции водорода (а) и метана (б) из образца графита SIGRAF/ГТ-15, полученного от производителя (1) и отожженного образца, выдержанного в атмосферном газе в течение 30 мин (2).

нием количества водорода до, соответственно, примерно 42 и 70% от количества водорода, присутствовавшего в нем при поступлении от производителя.

Во всех трех экспериментах (без облучения, под облучением ионами с энергией 100 и 800 эВ) захват водорода, в основном, происходит ловушками в приповерхностных слоях. Вместе с тем, следует отметить, что правая часть спектров термодесорбции водорода при облучении ионами с энергией 800 эВ увеличивается относительно правой части спектра водорода из необлученного образца в большей степени, чем при облучении ионами с энергией 100 эВ. То есть, атомы водорода, захватываемые из остаточного газа при облучении графита ионами с большими энергиями, занимают ловушки с большими энергиями связи, в том числе, по-видимому, ловушки, создаваемые облучающими ионами за счет их кинетической энергии в более глубоких слоях.



**Рис. 7.** Спектры термодесорбции водорода (а) и дейтерия (б) из образцов графита SIGRAF/ГТ-15, отожженных (1) и затем либо выдержанных в атмосферном газе в течение 30 мин (2), либо облученных ионами дейтерия с энергией 100 (3) или 800 эВ/ат. (4).

Десорбция водорода и дейтерия при температурах 1000–1400 К (рис. 7б) свидетельствует о том, что водород также, как и дейтерий, независимо от условий внедрения диффундирует в незагрязненные ионным облучением участки зоны торможения ионов и в глубину графита и захватываются там в ловушки с большой энергией связи. Захват изотопов водорода именно этими ловушками может создать проблемы при попытке детритизации термоядерных установок, использующих тритий в качестве рабочего газа.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе определены характеристики мелкозернистого графита марки R6510P100D01, выбранного для использования в качестве материала контактирующих с плазмой элементов токамака Т-15МД: плотность, пористость, температуропроводность, теплопроводность, размеры кристал-

лических зерен и количество примесей в графите. Показано, что измеренные параметры графита марки R6510P100D01, в основном, незначительно отличаются от соответствующих параметров графитов МПГ-6, МПГ-7 и МПГ-8.

Измерено количество водорода и метана в поступившем от поставщика графите. Изучены особенности удержания и десорбции водорода и метана из графита. Показано, что концентрация “технологического” водорода в его объеме составляет примерно  $1.6 \times 10^{18}$  ат./см<sup>3</sup> (температура десорбции 1000–1400 К). Концентрация водорода, захваченного из атмосферы приповерхностными ловушками составляет примерно  $3.1 \times 10^{17}$  ат./см<sup>2</sup> (температура десорбции 400–1000 К).

Определены приемлемые режимы и температуры отжига для удаления большей части захваченного водорода из поступившего от производителя графита. Отжиг в режиме 0 мин при 673 К, либо в течение 45 мин при температуре 493 К приводит к удалению ~80% водорода, содержащегося в приповерхностной зоне. Повышение температуры отжига до 948 К (в режиме 0 мин прогрева) сопровождается практически полным удалением водорода из приповерхностной зоны. Ни один из использованных режимов отжига не влияет существенно на концентрацию “технологического” водорода в объеме графита. Полное обезгаживание графита происходит при его нагреве до 1400–1500 К.

Десорбция водорода в составе молекул метана примерно в 5–6 раз меньше (в пересчете на атомы водорода) десорбции в виде молекул H<sub>2</sub> и наблюдается во всем диапазоне температур термодесорбции. Мы предполагаем, что в области температур 1000–1400 К формирование молекул CH<sub>4</sub> происходит при диффузии атомов водорода из объема графита к поверхности, а узкий пик в спектре термодесорбции метана в области 850–950 К является результатом процесса кристаллизации в приповерхностной области графита.

Полностью обезгаженный графит при выдержке на атмосфере в течение 30 мин захватывает (преимущественно в приповерхностную область) количество водорода, равное примерно 30% от его начального содержания. При облучении графита в течение того же времени ионами дейтерия с энергиями 100 и 800 эВ образцом захватывается, соответственно, примерно 42% и 70% от его начального содержания.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Договора № 09-03/19/223/75 с НИЦ “Курчатовский институт”.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федорович С.Д., Карпов А.В., Бубаев В.П., Грашин С.А., Губкин М.К., Слива А.П., Мартыненко Ю.В., Марченков А.Ю., Лукашевский М.В., Заклецкий З.А., Васильев Г.Б., Рогозин К.А., Чан Куанг В. // Физика плазмы. 2021. Т. 47. Вып. 4. С. 316. <https://doi.org/10.31857/S0367292121030069>
2. Хвостенко П.П., Анашкин И.О., Бондарчук Э.Н., Инютин Н.В., Крылов В.А., Левин И.В., Минеев А.Б., Соколов М.М. // ВАНТ. Серия: Термоядерный синтез. 2019. Т. 42. № 1. С. 15. <https://doi.org/10.21517/0202-3822-2019-42-1-15-38>
3. Maruyama K., Jacob W., Roth J. // J. Nucl. Mater. 1999. V. 264. P. 56. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00481-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00481-4)
4. Winter J., Gebauer G.J. // J. Nucl. Mater. 1999. V. 266–269. P. 228. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00526-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00526-1)
5. Rubel M., Cecconello M., Malmberg J.A., Sergienko G., Biel W., Drake J.R., Hedqvist A., Huber A., Philipps V. // Nucl. Fusion. 2001. V. 41. P. 1087. <https://doi.org/10.1088/0029-5515/41/8/312>
6. Philipps V., Wienhold P., Kirschner A., Rubel M. // Vacuum. 2002. V. 67. P. 399. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(02\)00238-5](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(02)00238-5)
7. Zhitlukhin A., Klimov N., Landman I., Linke J., Loarte A., Merola M., Podkovyrov V., Federici G., Bazylev B., Pestchanyi S., Safronov V., Hirai T., Maynashev V., Levashov V., Muzichenko A. // J. Nucl. Mater. 2007. V. 363–365. P. 301. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.01.027>
8. Будаев В.П. // ВАНТ. Серия: Термоядерный синтез. 2015. Т. 38. № 4. С. <https://doi.org/10.21517/0202-3822-2015-38-4-5-33>
9. Budaev V.P., Khimchenko L.N. // Physica A. 2007. V. 382. P. 359.
10. Federici G., Skinner C.H., Brooks J.N., Coad J.P., Grisolia C., Haasz A.A., Hassanein A., Philipps V., Pitcher C.S., Roth J., Wampler W.R., Whyte D.G. // Nucl. Fusion. 2001. V. 41. P. 1967. <https://doi.org/10.1088/0029-5515/41/12/218>
11. Linke J. // Phys. Scr. 2006. V. 45. P. T123. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2006/T123/006>
12. Иванов Б.В., Ананьев С.С. ВАНТ. Серия: Термоядерный синтез. 2021. Т. 44. № 4. С. 5.
13. Жмуриков Е.И., Бубненко И.А., Дремов В.В., Самарин С.И., Покровский А.С., Харьков Д.В. Графит в науке и ядерной технике. Новосибирск: Издательство Сибирского отделения РАН, 2013. 193 с.
14. Сковорода А.А., Спицын А.В., Петров В.С., Полунина А.А., Провоторов М.В., Трушкова Т.Н. // Вопросы атомной науки и техники. Серия Термоядерный синтез. 2008. № 3. С. 61. [http://vant.iter.ru/vant\\_2008\\_3/4.pdf](http://vant.iter.ru/vant_2008_3/4.pdf)
15. Визгалов И.В. и др. // Атомная энергия. 1990. Т. 69. № 3. С. 187. [http://elib.biblioatom.ru/text/atomnaya-energiya\\_t69-3\\_1990/go,60/](http://elib.biblioatom.ru/text/atomnaya-energiya_t69-3_1990/go,60/)
16. Нищев К.Н., Новопольцев М.И., Беглов В.И., Окин М.А., Лютова Е.Н. // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. 2015. № 4. Вып. 36. С. 101. [https://izvuz-fmn.pnzgu.ru/files/izvuz-fmn.pnzgu.ru/10\(5\).pdf](https://izvuz-fmn.pnzgu.ru/files/izvuz-fmn.pnzgu.ru/10(5).pdf)
17. Айрапетов А.А., Беграмбеков Л.Б., Довганюк С.С., Каплевский А.С. // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. 2018. № 6. С. 48. <https://doi.org/10.7868/S0207352818060100>
18. Рогайлин М.И., Чалых Е.Ф.: Справочник по углеграфитовым материалам. Л.: Химия, 1974. 208 с.
19. Станкус С.В., Савченко И.В., Агаджанов А.Ш., Яцук О.С., Жмуриков Е.И. // ТВТ. 2013. Т. 51. № 2. С. 205. <https://doi.org/10.1134/S0018151X13010173>
20. Baranov V.G., Devyatko Y.N., Tenishev A.V., Khlunov A.V., Khomyakov O.V. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2010. V. 1. № 2. P. 167. <https://doi.org/10.1134/S2075113310020164>
21. Жмуриков Е.И., Савченко И.В., Станкус С.В., Тесchio L. // Вестн. НГУ. Сер. Физика. 2011. Т. 6. № 2. С. 77. [http://www.phys.nsu.ru/vestnik/catalogue/2011/02/Vestnik\\_NSU\\_11T6V2\\_p77\\_p84.pdf](http://www.phys.nsu.ru/vestnik/catalogue/2011/02/Vestnik_NSU_11T6V2_p77_p84.pdf)
22. Убеллоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965. 256 с.
23. Cezairliyan A., Righini F. // Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 1975. V. 12. № 2. P. 124.
24. Канель Г.И., Безручко Г.С., Савиных А.С., и др. // ТВТ. 2010. Т. 48. № 6. С. 845. <https://doi.org/10.1134/S0018151X10060064>
25. Чиркин В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники. Справочник. Атомиздат, 1968. 484 с.
26. Taylor R.E., Groot H. // High Temp. High Press. 1980. V. 12. P. 147.
27. Ayrapetov A.A., Begrambekov L.B., Dovganyuk S.S., Grunin A.V., Kaplevskiy A.S., Puntakov N.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1058. P. 012002. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1058/1/012002>
28. Begrambekov L.B., Ayrapetov A.A., Sadovskiy Ya.A., Shigin P.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 669. P. 012003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/669/1/012003>
29. Веселовский В.С. Угольные и графитовые конструкционные материалы. М.: Наука, 1966.
30. Airapetov A., Begrambekov L., Brosset C., Gunn J.P., Grisolia C., Kuzmin A., Loarer T., Lipa M., Monier-Garbet P., Shigin P., Tsitrone E., Zakharov A. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 390–391. P. 589. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.01.118>

## Measurements of the Characteristics of Fine Grain Graphite Used as a First Wall Material for the T-15MD TOKAMAK

L. B. Begrambekov<sup>1</sup>, N. A. Puntakov<sup>1, \*</sup>, A. A. Ayrapetov<sup>1</sup>, A. V. Grunin<sup>1</sup>, S. S. Dovganyuk<sup>1</sup>,  
A. M. Zakharov<sup>1</sup>, N. O. Savvin<sup>1</sup>, S. A. Grashin<sup>2</sup>, I. I. Arkhipov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*National Research Nuclear University "MEPhI", Moscow, 115409 Russia*

<sup>2</sup>*National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia*

<sup>3</sup>*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia*

*\*e-mail: np9293@my.bristol.ac.uk*

In this work, properties of fine grain graphite that will be used as a plasma-facing material in the T-15MD Tokamak are measured and studied. Density and porosity, thermal diffusivity and thermal conductivity, as well as the crystal grain size and impurity content of graphite are measured. The measurement results were compared to the corresponding parameters of MPG-6, MPG-7 and MPG-8 graphites. Characteristics of hydrogen and methane retention in graphite and conditions of their desorption depending on temperature of preliminary annealing, its duration, exposition of fully annealed samples in atmospheric gas at normal conditions. Influence of irradiation of the samples by deuterium ions with different energies on the characteristics of hydrogen trapping and desorption. In all cases, attention was paid to the possibility of influence of experimental conditions on trapping and desorption of hydrogen left in graphite after its production, as well as the one trapped from the atmosphere. Based on the data obtained and the expected conditions in the T-15MD's plasma chamber, optimal modes for annealing of graphite received from producer and temperatures of the tokamak's plasma-facing elements that assist in removal of hydrogen from graphite are determined.

**Keywords:** T-15MD, parameters of graphite, hydrogen trapping temperature, annealing of graphite, thermal conductivity, thermal diffusivity, impurities, porosity, crystal grain size, desorption of methane, desorption of hydrogen.

УДК 541.64:544.77:532.77:620.186

## ВЛИЯНИЕ ТОПОЛОГИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЩЕТКИ НА СТАБИЛИЗАЦИЮ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И СЕЛЕНА В ВОДНЫХ НАНОДИСПЕРСИЯХ: СПЕКТРАЛЬНЫЕ И СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2023 г. С. В. Валуева<sup>а</sup> \*, М. Э. Вылегжанина<sup>а</sup>, Л. Н. Боровикова<sup>а</sup>,  
И. В. Иванов<sup>а</sup>, А. В. Якиманский<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
Санкт-Петербург, 199004 Россия

\*e-mail: svalu67@mail.ru

Поступила в редакцию 30.03.2022 г.

После доработки 30.05.2022 г.

Принята к публикации 30.05.2022 г.

Амфифильные молекулярные щетки, или графт-сополимеры (графт-СП), с гидрофобной полиимидной основной цепью и гидрофильными боковыми цепями полиметакриловой кислоты при высокой степени полимеризации  $m$  боковых цепей и плотности их прививки могут быть использованы в качестве наноконтейнеров при адресной доставке лекарственных препаратов/агентов. В настоящей работе в качестве загружаемого агента использовали наночастицы серебра ( $\text{Ag}^0$ ) или наночастицы селена ( $\text{Se}^0$ ) в нуль-валентной форме, обладающие комплексом уникальных биомедицинских свойств. Методами УФ-видимой спектроскопии, атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии было проведено сравнительное исследование водных дисперсий наночастиц  $\text{Ag}^0$  и  $\text{Se}^0$ , стабилизированных амфифильными молекулярными щетками варьируемой топологии. Показана возможность регулирования структурно-морфологических и спектральных параметров наноструктур  $\text{Ag}^0$ /графт-СП и  $\text{Se}^0$ /графт-СП путем изменения степени полимеризации  $m$  боковых цепей графт-сополимера.

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, морфология, структура, наночастицы серебра и селена, УФ-видимая спектроскопия, топология, графт-сополимеры, амфифильные молекулярные щетки.

DOI: 10.31857/S1028096023080149, EDN: SHDQGV

### ВВЕДЕНИЕ

Амфифильные молекулярные щетки (графт-сополимеры) эффективно используют в нанобиотехнологических разработках для создания на их основе наноконтейнеров в целях солюбилизации гидрофобных лекарственных препаратов или агентов и их адресной доставки [1–5]. В настоящей работе в качестве загружаемых агентов использовали гидрофобные наночастицы биогенного элемента селена в нуль-валентной форме ( $\text{Se}^0$ ), обладающие комплексом уникальных биомедицинских свойств [5–9], и наночастицы серебра в нуль-валентной форме ( $\text{Ag}^0$ ) с ярко выраженной антимикробной активностью, причем степень антибактериального эффекта в значительной мере определяется размерами и морфологией наночастиц [10–12]. Несомненный интерес для использования в качестве наноконтейне-

ров представляют графт-сополимеры (графт-СП) с гидрофобной полиимидной основной цепью и гидрофильными боковыми цепями полиметакриловой кислоты (ПМАК). По сравнению с карбоцепными молекулярными щетками для графт-СП характерна более редкая регулярная прививка боковых цепей, обусловленная большой длиной мономерного звена полиимида, типичной для полимеров поликонденсационной природы. Эти сополимеры при высокой степени полимеризации боковых цепей и плотности их прививки обладают хорошей растворимостью в воде и проявляют способность инкорпорировать в гидрофобную часть лекарственные препараты/агенты за счет гидрофобных взаимодействий [4, 5].

Целью настоящей работы было сравнительное исследование методами УФ-видимой спектроскопии, атомно-силовой (АСМ) и просвечивающей электронной (ПЭМ) микроскопии структур-

но-морфологических и спектральных параметров наночастиц серебра ( $\text{Ag}^0$ ) и селена ( $\text{Se}^0$ ), стабилизированных в воде графт-СП различной топологии.

В работе были использованы образцы графт-СП с одинаковыми параметрами основной полиимидной цепи и максимальной плотностью прививки  $Z$  боковых цепей ПМАК ( $Z = 100$  мол. %), но с варьируемой степенью полимеризации  $m$  боковых цепей. Синтез графт-СП с полиимидной основной цепью и боковыми цепями ПМАК проводили методом контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP – Atom Transfer Radical Polymerization) в разработанных ранее условиях [3–5]. Молекулярно-массовые характеристики графт-СП определяли для щеток-прекурсоров с боковыми цепями поли(*трет*-бутилметакрилата). Согласно данным гель-проникающей хроматографии, основная полиимидная цепь имела молекулярную массу  $M_n = 31\,200$ , индекс полидисперсности составил  $D = 2.4$ , средняя степень полимеризации основной цепи  $n = 49$ . Образцы графт-СП отличались средней степенью полимеризации боковых цепей полиметакриловой кислоты  $m = 60$  ( $M_n = 8600$ ,  $D = 1.3$ ) и  $m = 270$  ( $M_n = 39\,500$ ,  $D = 1.3$ ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

**Синтез молекулярных щеток с полиимидной основной цепью и боковыми цепями ПМАК.** Синтез графт-СП осуществляли способом “прививка от” на полиимидном мультицентровом макроинициаторе методом ATRP в несколько стадий через промежуточное образование регулярно привитого форполимера с боковыми цепями поли(*трет*-бутилметакрилата) (ПТБМА) [4]. На последней стадии в результате полимераналогичной реакции кислотного гидролиза звеньев ТБМА боковых цепей получали графт-СП с гидрофильными звеньями ПМАК в боковых цепях. С целью получения образцов графт-СП с одинаковыми параметрами полиимидной основной цепи и максимальной плотностью прививки боковых цепей для синтеза молекулярных щеток была использована одна партия полиимидного инициатора с иницилирующими ATRP 2-бромизобутиратными группами в каждом повторяющемся звене (по данным  $^1\text{H}$  ЯМР). Для расчета степени полимеризации  $m$  и плотности прививки  $Z$  боковых цепей ПТБМА определяли конверсию мономера методом газовой хроматографии [13], а боковые цепи выделяли из образцов щеток-прекурсоров путем

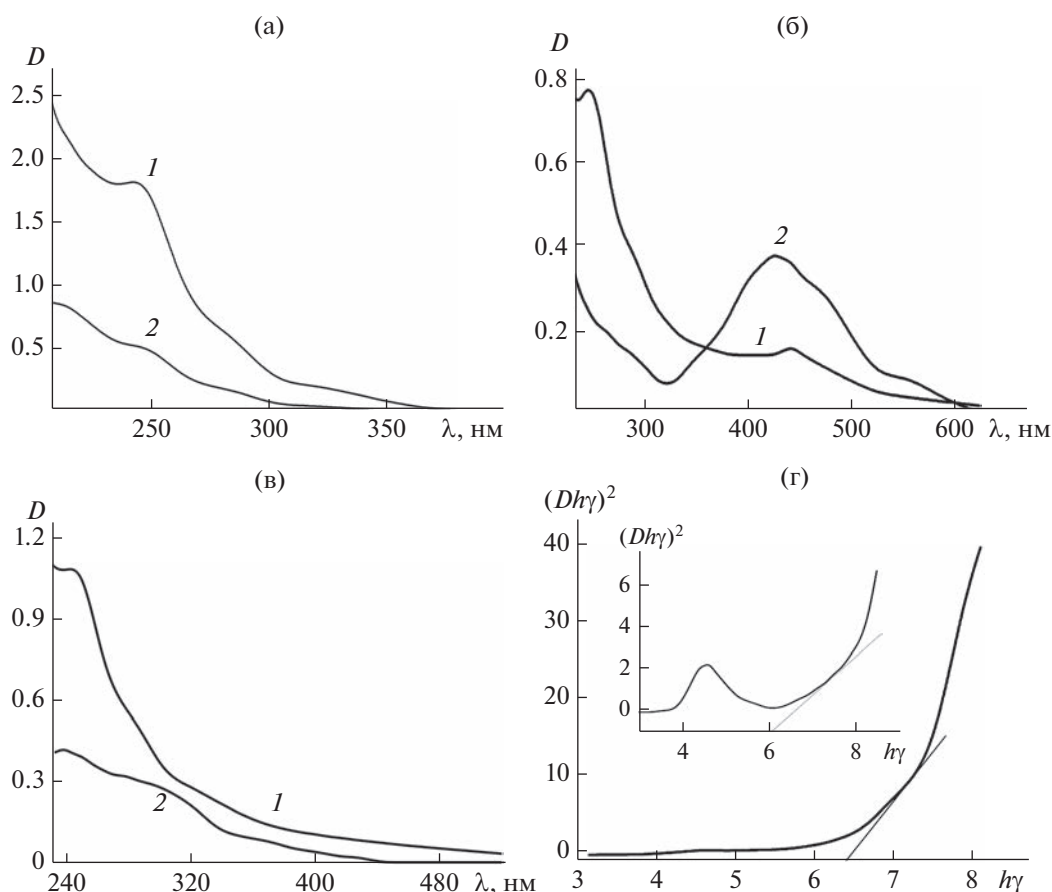
селективного щелочного гидролиза основной цепи [4]. На основе данных конверсии мономера и степеней полимеризации выделенных боковых цепей, определенных методом гельпроникающей хроматографии, рассчитывали плотность прививки боковых цепей. Все синтезированные образцы характеризовались 100%-ной плотностью.

**Синтез наночастиц нуль-валентного серебра.** Наночастицы нуль-валентного серебра получали в результате окислительно-восстановительной реакции нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) с боргидридом натрия ( $\text{NaBH}_4$ ) в присутствии графт-СП по методике [10]. В колбу заливали водный раствора графт-СП и раствор нитрата серебра. Колбу помещали в ледяную баню на 30–40 мин. Далее при механическом перемешивании в полученную смесь добавляли восстановитель  $\text{NaBH}_4$  в избытке 1 : 24. Раствор выдерживали в ледяной бане в течение 1 ч, а затем еще сутки в холодильнике. Синтез проводили из расчета  $C_{\text{Ag}} = 0.005$  мас. % и  $C_{\text{графт-СП}} = 0.1$  мас. % (отношение  $v$  концентраций серебра и графт-СП в дисперсии  $\text{Ag}^0/\text{графт-СП}$  составляло  $v = C_{\text{Ag}}/C_{\text{графт-СП}} = 0.05$ ). Введение в реакционную среду графт-СП позволило получить стабильные растворы желтовато-коричневатого цвета, сохраняющие свои физико-химические свойства не менее двух месяцев. Величина pH серебросодержащих дисперсий составляла 7.4–7.6.

**Синтез наночастиц нуль-валентного селена.** Наночастицы нуль-валентного селена получали в результате реакции восстановления селенистой кислоты  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  аскорбиновой кислотой  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  в водной среде в присутствии графт-СП по методике [10]. В реакционную колбу помещали водный раствор графт-СП и раствор селенистой кислоты. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 20 мин, затем добавляли раствор аскорбиновой кислоты в соотношении 1 : 2. После введения всех компонентов раствор выдерживали при комнатной температуре в течение суток. Массовое соотношение  $v$  компонентов  $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$  составляло  $v = C_{\text{Se}}/C_{\text{графт-СП}} = 0.05$ . После завершения реакции раствор приобретал красновато-оранжевый цвет. Введение в реакционную среду графт-СП позволило получить стабильные растворы красновато-оранжевого цвета, сохраняющие свои физико-химические свойства в течение двух–трех месяцев, pH селен-содержащих растворов составлял 3.4–3.6.

### Методы исследования

**Регистрация спектров поглощения.** Измерения оптической плотности  $D$  водных растворов графт-



**Рис. 1.** УФ-видимые спектры пленок при  $m = 60$  (1) и 270 (2): а – свободных графт-СП; б – нанодисперсий  $\text{Ag}^0$ /графт-СП; в – нанодисперсий  $\text{Se}^0$ /графт-СП; г – зависимость  $(Dh\gamma)^2 = f(h\gamma)$  для нанодисперсий  $\text{Ag}^0$ /графт-СП с  $m = 60$  и графт-СП с  $m = 270$  (вставка).

СП и соответствующих серебро- и селенсодержащих дисперсий проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1900i в диапазоне длин волн 200–900 нм с фотометрическим слоем толщиной 1 см. Относительная суммарная погрешность при регистрации спектров не превышала 2%.

**Изучение морфологии графт-СП, серебро- и селенсодержащих дисперсий методом АСМ.** Морфологические исследования графт-СП и соответствующих нанодисперсий  $\text{Ag}^0$ /графт-СП и  $\text{Se}^0$ /графт-СП проводили в атомно-силовом микроскопе Nanotop NT-206 (ОДО “Микротестмашины”, Беларусь). Растворы наносили на поверхность свежего скола слюды. Измерения выполняли в воздушной атмосфере в контактом режиме с использованием кремниевых кантилеверов FMG01 с коэффициентом жесткости  $k = 3.0$  Н/м и радиусом кривизны кончика острия 10 нм. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы Surface Explorer, в том числе рассчитывали среднеарифметическое отклонение про-

филя  $R_a$  и среднеквадратичное отклонение профиля  $R_q$  для отображаемого участка поверхности.

**Изучение структуры наночастиц серебра и селена в серебро- и селенсодержащих дисперсиях методом ПЭМ.** Исследования серебро- и селенсодержащих дисперсий методом ПЭМ проводили в электронном микроскопе BS-500 (Tesla) при ускоряющем напряжении  $U = 60$  кВ в диапазоне увеличений 9000–30000. Перед исследованием дисперсии наносили на медную сетку, покрытую углеродной пленкой, и сушили на воздухе.

**Измерения рН.** Для измерения рН среды использовали милливольтметр И-160 МИ (НПО “Измерительная техника”).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведены оптические спектры поглощения свободных графт-СП в УФ- и видимой областях при варьировании степени полимеризации  $m$  боковых цепей полиметакриловой кисло-

ты. В спектрах четко прослеживается зависимость оптической плотности  $D$  от параметра  $m$ : при переходе от образца с  $m = 60$  к образцу с  $m = 270$  оптическая плотность падает во всем исследованном диапазоне длин волн. Кроме того, для обоих свободных (не загруженных наночастицами) графт-СП наблюдается небольшой пик поглощения при  $\lambda = 245$  нм, а также “плечо” при  $\lambda = 275$ – $295$  нм.

На рис. 16, в случае серебро- и селенсодержащих нанодисперсий пик поглощения при  $\lambda = 250$  нм, характерный для свободного графт-СП, сохраняется, а “плечо” при  $\lambda = 270$ – $330$  нм выражено слабее, чем в случае свободного графт-СП. Кроме того, наблюдаются максимумы полос поглощения, характерные, соответственно, для коллоидного серебра и селена. Максимум полосы поверхностного плазмонного резонанса для серебросодержащих дисперсий  $\text{Ag}^0/\text{графт-СП}$  в случае стабилизации наночастиц серебра графт-СП с  $m = 60$  наблюдается при  $\lambda = 440$  нм, а для графт-СП с  $m = 270$  — при  $\lambda = 430$  нм (рис. 16, кривые 1 и 2 соответственно), т.е. имеет место “синее” смещение при увеличении параметра  $m$ . Ввиду того, что в отсутствие стабилизатора наночастиц серебра при данном методе синтеза поверхностный плазмонный резонанс наблюдается при  $\lambda = 400$  нм [14], сдвиг максимума полосы поглощения на 30–40 нм свидетельствует о взаимодействии наночастиц серебра с графт-СП и об образовании в водном растворе наночастиц серебра в нуль-валентном состоянии [11, 12, 15]. Кроме того, спектральные данные иллюстрируют возрастание оптической плотности  $D$  в точке максимума при увеличении степени полимеризации  $m$  боковых цепей ПМАК. Это указывает на более “эффективный захват” (более эффективную стабилизацию) наночастиц серебра графт-СП с большей длиной боковой цепи ПМАК.

В случае наночастиц селена без стабилизатора [16] при  $\lambda = 265$  нм наблюдается небольшой характерный пик. При стабилизации наночастиц селена графт-СП с  $m = 60$  в спектре поглощения присутствует площадка в области  $\lambda = 270$ – $300$  нм (рис. 1в, кривая 1), а в случае графт-СП с  $m = 270$  площадка наблюдается в более широком диапазоне длин волн:  $\lambda = 270$ – $330$  нм (рис. 1в, кривая 2). Это подтверждает эффект стабилизации наночастиц  $\text{Se}^0$  амфифильными молекулярными щетками. Кроме того, прослеживается зависимость оптической плотности  $D$  от параметра  $m$ : при переходе от образца с  $m = 60$  (рис. 1в, кривая 1) к образцу с  $m = 270$  (кривая 2) оптическая плотность падает во всем исследованном диапазоне длин волн. В целом, зависимость оптической плотности се-

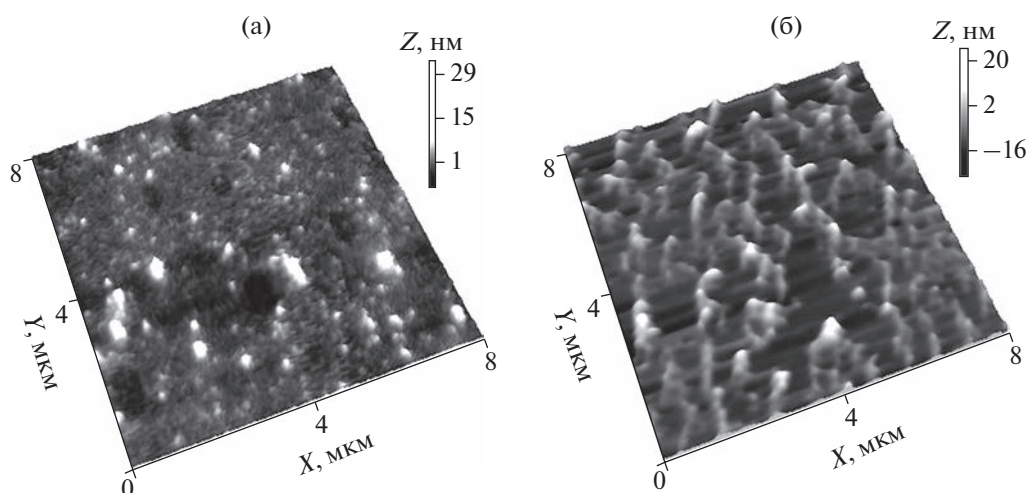
ленсодержащих дисперсий  $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$  от параметра  $m$  аналогична зависимости для свободных полимерных щеток (рис. 1а). Таким образом, в случае наносистем  $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$  имеет место суперпозиция вкладов графт-СП и наночастиц селена в оптическую плотность.

На основании полученных спектрофотометрических данных для серебросодержащих дисперсий  $\text{Ag}^0/\text{графт-СП}$  была рассчитана ширина запрещенной зоны  $E_g$  — минимальной энергии, необходимой для перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости металлов [17–21]. Этот параметр во многом определяет размерные, электрические и оптические характеристики наночастиц, а значит и свойства материалов [17–21]. Расчет  $E_g$  был проведен вблизи края полосы поглощения по уравнению  $Dh\nu = (h\nu - E_g)^n$ , где  $D$  — оптическая плотность,  $h$  — постоянная Планка,  $\nu$  — частота фотонов, параметр  $n$  связан с электронными переходами различных типов и может быть равным  $1/2$ ,  $2$ ,  $3/2$  или  $3$  [17]. Поскольку в работе параметр  $n$  был принят равным  $1/2$ , ширина запрещенной зоны наночастиц  $\text{Ag}^0$  была рассчитана по их спектру оптического поглощения путем построения кривой зависимости  $(Dh\nu)^2$  от  $h\nu$  и экстраполяции линейной части кривой до нулевого поглощения ( $D = 0$ ).

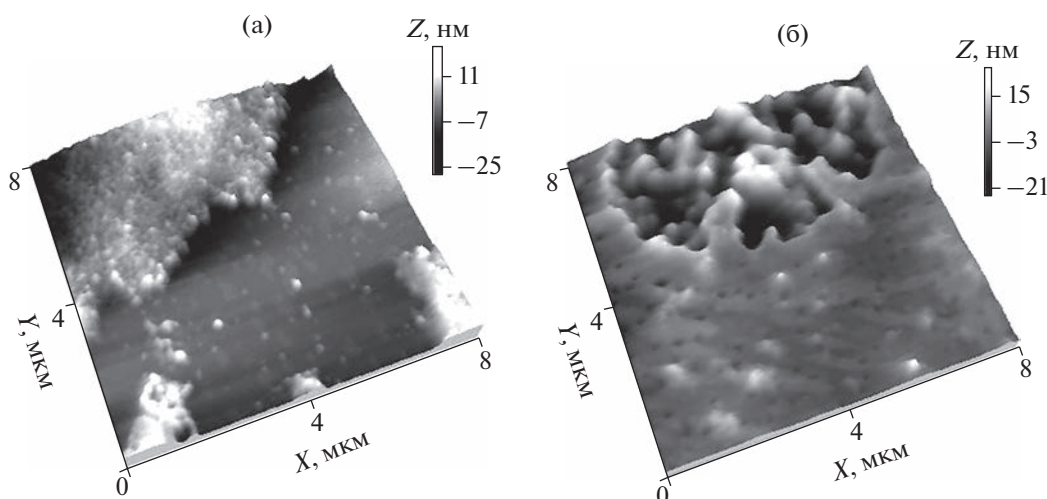
На рис. 1г представлена зависимость  $(Dh\nu)^2 = f(h\nu)$  для серебросодержащих нанодисперсий на основе графт-СП с  $m = 60$  и  $270$  (вставка). Из этого рисунка видно, что  $E_g = 6.5$  ( $m = 60$ ) и  $6.1$  эВ ( $m = 270$ ). Таким образом, наблюдается “синее” смещение при увеличении степени полимеризации  $m$  боковых цепей ПМАК амфифильных молекулярных щеток. Это может отразиться и на изменении размеров наноструктур/наночастиц в серебросодержащих дисперсиях [21] и, как следствие, на эффективности стабилизации наночастиц серебра полимером.

На рис. 2–4 представлены 3D АСМ-изображения поверхности пленок, полученных из водных растворов свободных графт-СП при варьировании параметра  $m$  (рис. 2), и соответствующих серебро- и селенсодержащих дисперсий (рис. 3, 4) при массовом соотношении  $\nu$  концентраций серебра (селена) и графт-СП, равном  $\nu = C_{\text{Ag}}/C_{\text{графт-СП}} = C_{\text{Se}}/C_{\text{графт-СП}} = 0.05$ . Данные АСМ демонстрируют существенные изменения в морфологической картине пленки при переходе от свободного графт-СП к графт-СП, загруженному наночастицами серебра или селена.

В случае свободного графт-СП при  $m = 60$  наблюдаются кольцевые ассоциаты размером  $\sim 200$ –



**Рис. 2.** 3D АСМ-изображения поверхности тонких пленок, полученных из водных растворов свободных графт-СП,  $m$ : 60 (а); 270 (б).



**Рис. 3.** 3D АСМ-изображения поверхности тонких пленок, полученных из серебросодержащих нанодисперсий на основе графт-СП,  $m$ : 60 (а); 270 (б).

400 нм, имеющие толщину до 100 нм, и отдельные плотные сферические структуры глобулярного типа, средний диаметр которых составляет  $D_{\text{АСМ}} = 50$  нм (рис. 2а, табл. 1). Полученная пленка имеет очень плотную, практически однородную текстуру. В случае графт-СП с длиной боковых цепей  $m = 270$  четко визуализируются протяженные ассоциаты (микронных размеров) сложной морфологии: внутри ассоциатов наблюдаются “зерна” диаметром  $\sim 150$  нм, связанные между собой “перетяжками” (рис. 2б, табл. 1). “Перетяжки” представляют собой “жгутики” из нескольких распрямленных и переплетенных макромолекул графт-СП. Пленка имеет сетчатую текстуру. Значения среднеарифметического и среднеквадра-

тичного отклонений профиля для данного участка поверхности составляют:  $R_a = 1.5$  и  $R_q = 2.5$  нм (для графт-СП при  $m = 60$ ) и  $R_a = 3.5$  и  $R_q = 4.7$  нм

**Таблица 1.** Размеры сферических наноструктур  $D_{\text{АСМ}}$  (нм), определенные методом АСМ для пленок, полученных из водных растворов графт-СП и соответствующих серебро- и селенсодержащих дисперсий при варьировании параметра  $m$

| Пленка                    | $m = 60$ | $m = 270$ |
|---------------------------|----------|-----------|
| Графт-СП                  | 50       | 150       |
| Ag <sup>0</sup> /графт-СП | 50–150   | 50–100    |
| Se <sup>0</sup> /графт-СП | 100–250  | 100–150   |

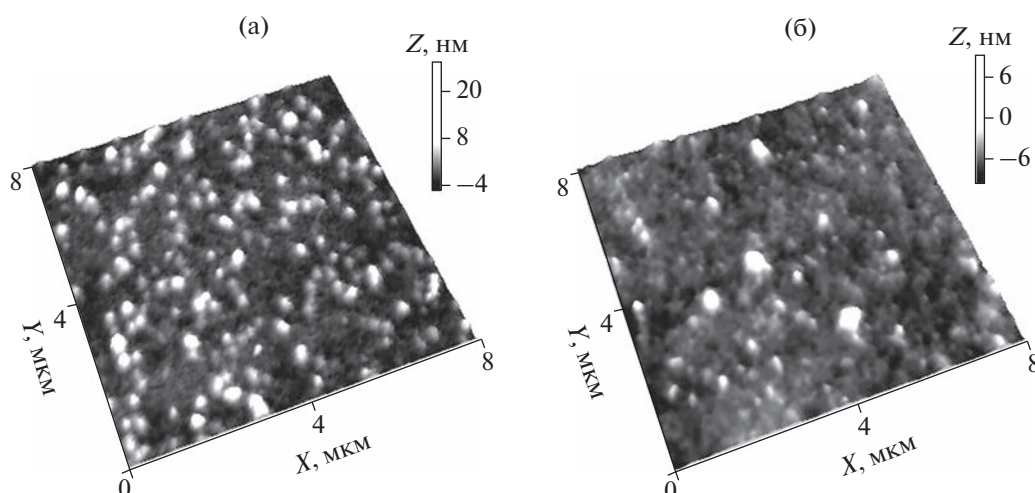


Рис. 4. 3D АСМ-изображения поверхности тонких пленок, полученных из селенсодержащих нанодисперсий на основе графт-СП,  $m$ : 60 (а); 270 (б).

(для графт-СП при  $m = 270$ ), т.е. с увеличением длины боковых цепей свободных графт-СП значения  $R_a$  и  $R_q$  возрастают.

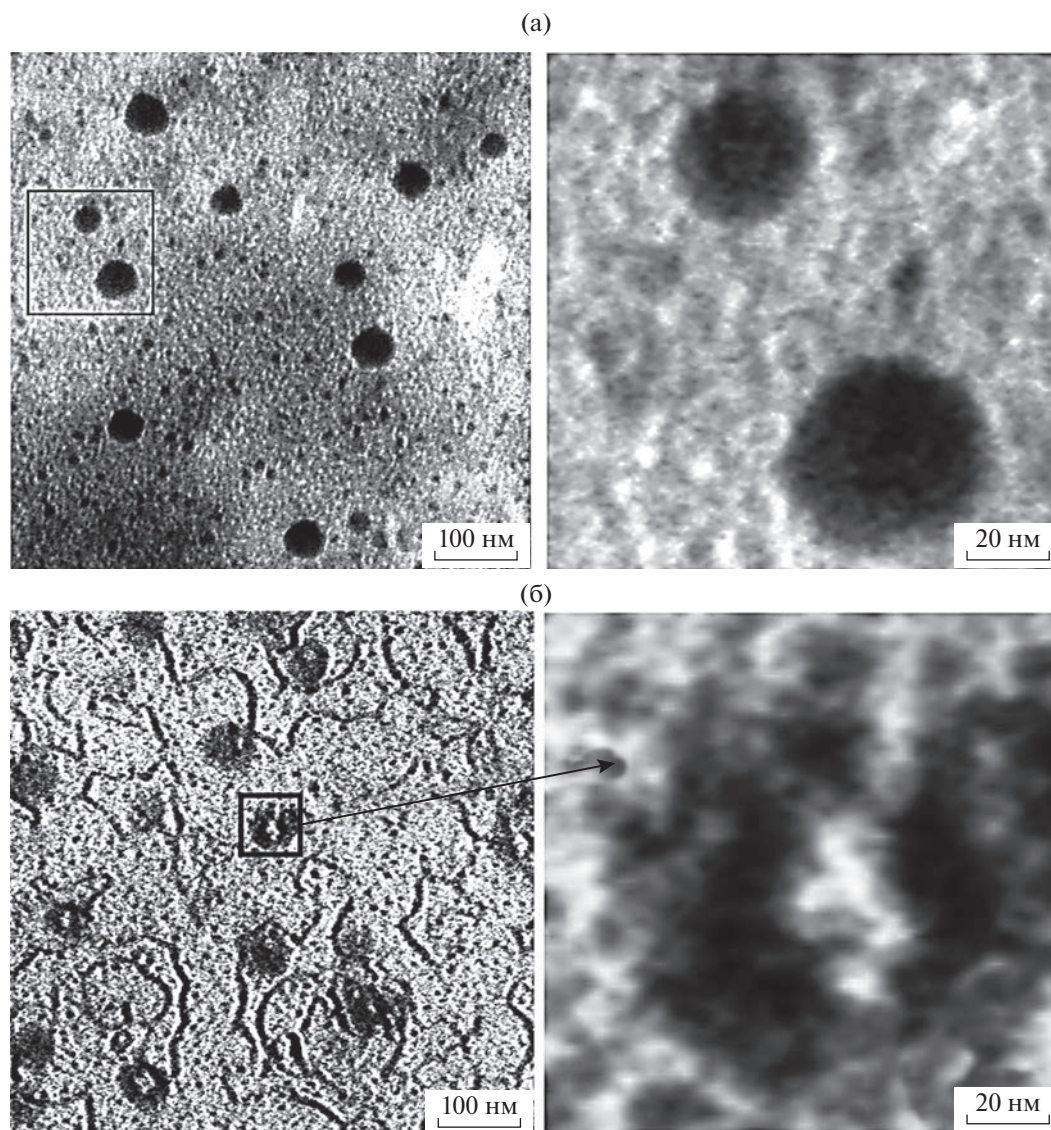
На поверхности пленки, отлитой из серебросодержащей дисперсии ( $m = 60$ ), видны как массивные агрегаты, состоящие из сферических наноструктур размером до 200 нм, так и дискретные сферические наноструктуры диаметром 50–150 нм (рис. 3а, табл. 1). На этом участке поверхности  $R_a = 4.5$  и  $R_q = 6.0$  нм. Для пленки, полученной из серебросодержащей дисперсии  $\text{Ag}^0$ /графт-СП ( $m = 270$ ), характерна иная морфология: в этом случае наблюдаются вытянутые ориентированные в одном направлении ламели, внутри и на поверхности которых видны сферические наноструктуры размером 50–100 нм (рис. 3б, табл. 1). Кроме того, здесь визуализируются капсулы размером  $\sim 6$  мкм, заполненные сферическими структурами диаметром 300–500 нм. Похожие капсулы были обнаружены в [22]. На данном участке поверхности  $R_a = 4.5$  и  $R_q = 6.2$  нм, что практически совпадает с параметрами в случае серебросодержащей дисперсии, полученной на щетке с длиной боковых цепей  $m = 60$ . Следует отметить, что параметры отклонений профиля для графт-СП, загруженных наночастицами серебра, больше, чем для свободных графт-СП при тех же значениях параметра  $m$ .

Морфология пленок, полученных из селенсодержащих нанодисперсий  $\text{Se}^0$ /графт-СП при  $v = 0.05$  (рис. 4), совершенно иная. Так, при  $m = 60$  наблюдаются отдельные сферические наноструктуры диаметром 100–250 нм и множественные сферические агрегаты размером  $\sim 300$ –600 нм

(рис. 4а, табл. 1). В случае графт-СП с  $m = 270$  (рис. 4б) видны объекты двух типов: наноструктуры сферической формы диаметром 100–150 нм (табл. 1) и отдельные агрегаты неправильной формы размером  $\sim 300$ –400 нм. Параметры отклонений профиля для щеток, загруженных наночастицами селена, составляют:  $R_a = 1.9$  и  $R_q = 2.7$  нм ( $m = 60$ ) и  $R_a = 0.8$  и  $R_q = 1.3$  нм ( $m = 270$ ), т.е. с увеличением длины боковых цепей свободных графт-СП значения  $R_a$  и  $R_q$  уменьшаются. Это отличается от ситуации, которая наблюдалась в случае свободных графт-СП и соответствующих серебросодержащих нанодисперсий.

На рис. 5 представлены ПЭМ-изображения дисперсий  $\text{Ag}^0$ /графт-СП, демонстрирующие влияние степени полимеризации  $m$  боковых цепей графт-СП на структурные особенности серебросодержащих нанодисперсий. Так, при увеличении параметра  $m$  возрастает вклад более крупных сферических объектов (наноструктур) диаметром  $D_{\text{ПЭМ}}$  от 35 до 60 нм, а вклад “фракции” (наночастиц) меньших размеров (до 10 нм) уменьшается. Кроме того, изменяется характер ассоциации наноструктур/наночастиц и плотность их упаковки. Можно говорить, что во втором случае (рис. 5б) экранирование наночастиц серебра макромолекулами графт-СП происходит более эффективно, чем при использовании в качестве полимерного стабилизатора щетки с длиной боковых цепей  $m = 60$  (рис. 5а).

В случае серебросодержащей дисперсии при  $m = 60$  наблюдаются дискретные сплошные сферы с достаточно узким распределением по размерам в пределах одной “фракции” ( $D_{\text{ПЭМ}} = 35$ –50 нм (“фракция” I  $\sim 15\%$ ) и  $D_{\text{ПЭМ}} = 5$ –10 нм (“фрак-



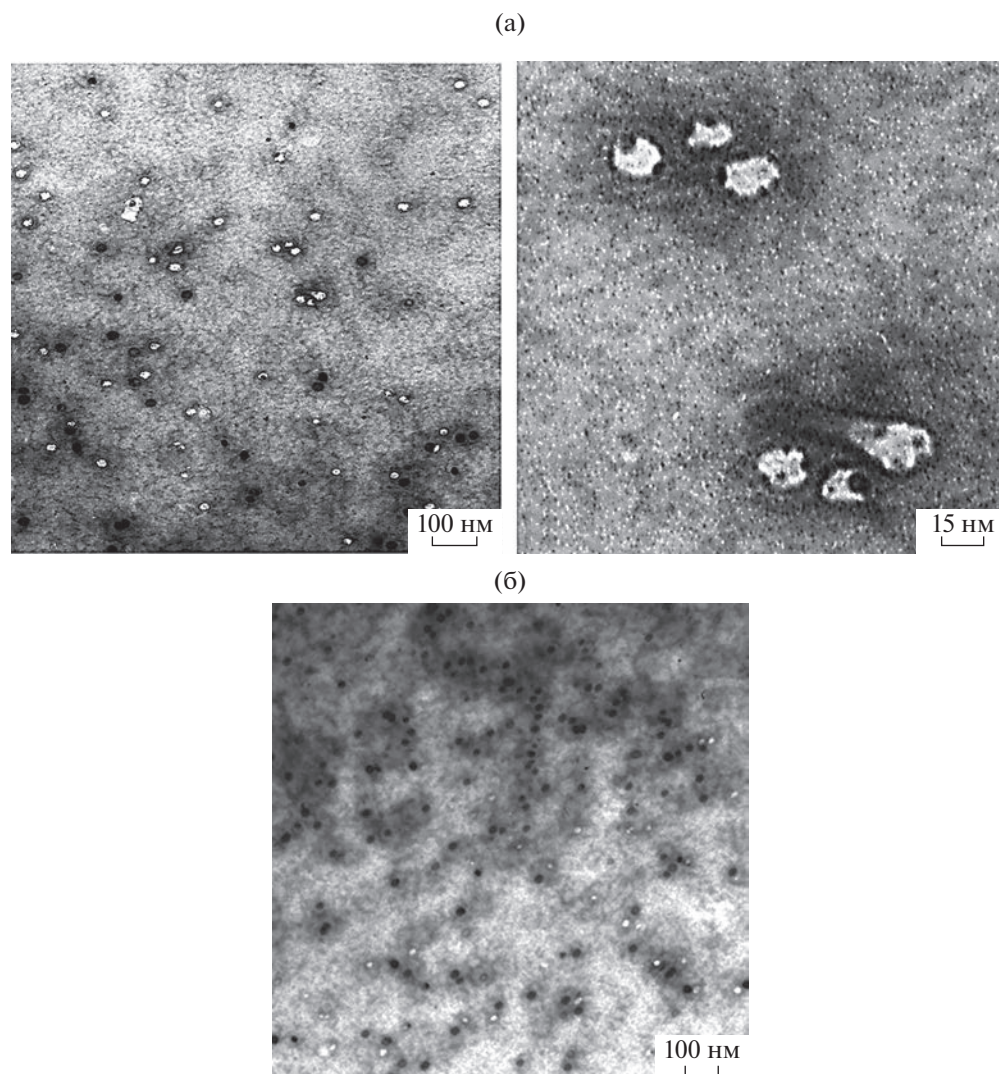
**Рис. 5.** ПЭМ-изображения при разном увеличении серебросодержащих нанодисперсий на основе графт-СП,  $m$ : 60 (а); 270 (б).

ция” II (~85%)) (рис. 5а). В случае длинных боковых цепей графт-СП ( $m = 270$ ) четко визуализируются плотные сферические наноструктуры диаметром 40–60 нм и частично заполненные сферы ( $D_{\text{ПЭМ}} = 40\text{--}60$  нм) с оболочкой, декорированной наночастицами серебра (рис. 5б). В этом случае наблюдается “тяжелой” характер ассоциации более крупных наноструктур (“фракция” I ~30%). Кроме того, при  $m = 270$  обнаруживается “фракция” II наночастиц размером до 10 нм (~70%).

На рис. 6 представлены ПЭМ-изображения селенсодержащих дисперсий  $\text{Se}^0$ /графт-СП. В случае селенсодержащей наносистемы  $\text{Se}^0$ /графт-СП ( $m = 60$ ) визуализируются объекты двух типов: сплошные дискретные наночастицы/нанокла-

стеры диаметром  $D_{\text{ПЭМ}} = 12\text{--}18$  нм; полые “сферы” с максимальным размером ~30 нм, декорированные с внутренней стороны оболочки двумя–шестью мелкими наночастицами ( $D_{\text{ПЭМ}} = 3\text{--}6$  нм) (рис. 6а). В случае селенсодержащей наносистемы  $\text{Se}^0$ /графт-СП ( $m = 270$ ) наблюдаются сплошные дискретные наночастицы/нанокластеры с достаточно узким распределением по размерам:  $D_{\text{ПЭМ}} = 12\text{--}18$  нм (рис. 6б).

Для исследованных серебро- и селенсодержащих дисперсий на основе водорастворимых графт-СП с основной полиимидной цепью и боковыми цепями ПМАК методом УФ-видимой спектроскопии в воде установлен факт образования наночастиц серебра или селена в нуль-валентном



**Рис. 6.** ПЭМ-изображения при разном увеличении селенсодержащих нанодисперсий на основе графт-СП,  $m$ : 60 (a); 270 (б).

состоянии. Методами АСМ и ПЭМ были обнаружены изменения в характере ассоциации серебро- и селенсодержащих наноструктур/наночастиц и в морфологии пленки при увеличении длины боковых цепей графт-СП.

### ВЫВОДЫ

Для исследованных серебро- и селенсодержащих нанодисперсий на основе водорастворимых амфифильных молекулярных щеток графт-СП с основной полиимидной цепью и боковыми цепями ПМАК методом УФ-видимой спектроскопии в воде установлен факт образования, соответственно, наночастиц серебра и селена в нульвалентном состоянии ( $\text{Ag}^0$  и  $\text{Se}^0$ ).

Методами АСМ и ПЭМ были обнаружены изменения в характере ассоциации серебросодержащих наноструктур/наночастиц и в морфологии пленки при варьировании длины боковых цепей графт-СП. Установлено, что в серебросодержащих дисперсиях  $\text{Ag}^0$ /графт-СП с увеличением степени полимеризации  $m$  боковых цепей графт-СП наблюдается, с одной стороны, уменьшение размеров, сформировавшихся сферических наноструктур и, с другой стороны, возрастание доли “фракции”, относящейся к наноструктурам. Кроме того, в случае дисперсии, содержащей наночастицы серебра, стабилизированные графт-СП с  $m = 270$ , методом АСМ, помимо сферических наноструктур диаметром 50–100 нм, обнаружены капсулы размером ~6 мкм, заполненные сферическими структурами диаметром 300–500 нм. По-

казано, что в изученных серебросодержащих дисперсиях с увеличением степени полимеризации  $m$  боковых цепей графт-СП происходит более эффективное экранирование наночастиц полимерной щеткой.

Продемонстрирована возможность регулирования структурно-морфологических параметров селенсодержащих нанодисперсий  $\text{Se}^0$ /графт-СП путем варьирования степени полимеризации  $m$  боковых цепей графт-СП. Установлено, что в селенсодержащих дисперсиях формируются преимущественно дискретные сферические наноструктуры, размеры которых определяются параметром  $m$ .

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Мегагрант Правительства Российской Федерации, договор № 14. W03.31.0022). Авторы выражают благодарность инженеру ИВС РАН Кутину А.А. за помощь в проведении исследований методом ПЭМ.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xie G., Martinez M.R., Olszewski M., Sheiko S.S., Matyjaszewski K. // *Biomacromolecules*. 2019. V. 20. P. 27. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01171>
2. Pelras T., Mahon C.S., Müllner M. // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2018. V. 57. P. 6982. <https://doi.org/10.1002/anie.201711878>
3. Meleshko T.K., Ivanov I.V., Kashina A.V., Bogorad N.N., Simonova M.A., Zakharova N.V., Filippov A.P., Yakimansky A.V. // *Polym. Sci. Ser. B*. 2018. V. 60. № 1. P. 35. <https://doi.org/10.1134/S1560090418010098>
4. Yakimansky A.V., Meleshko T.K., Ilgach D.M., Bautan M.A., Anan'eva T.D., Klapshina L.G., Lermontova S.A., Balalaeva I.V., Douglas W.E. // *J. Polym. Sci. A*. 2013. V. 51. № 20. P. 4267. <https://doi.org/10.1002/pola.26846>
5. Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Митусова К.А., Волков А.Я., Мелешко Т.К., Иванов И.В., Якиманский А.В. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2021. № 4. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S1028096021040154>
6. Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Суханова Т.Е., Вылегжанина М.Э. // *Сб. тр. VII Междунар. науч.-практ. конф. "Актуальные достижения европейской науки-2011"*. София, 2011. С. 13.
7. Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Коренева В.В. и др. // *Журн. физ. химии*. 2007. Т. 81. № 1. С. 1329.
8. Валуева С.В., Азизбеян С.Г., Кучинский М.П. и др. // *Нанотехника*. 2012. № 4(32). С. 53.
9. Valueva S.V., Vylegzhanina M.E., Plyushchenko A.V. // *J. Surf. Invest: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2019. V. 13. № 4. P. 586. <https://doi.org/10.1134/S1027451019040177>
10. Valueva S.V., Vylegzhanina M.E., Borovikova L.N. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. № 8. P. 1663. <https://doi.org/10.1134/S0036024420080294>
11. Valueva S.V., Vylegzhanina M.E., Mitusova K.A. et al. // *J. Surf. Invest: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2021. V. 15. № 1. P. 110. <https://doi.org/10.1134/S102745102101033X>
12. Tran Q., Nguyen V.Q., Le Anh-Tuan // *Adv. Natur. Sci.: Nanosci. Nanotech.* 2013. V. 4. № 3. P. 1. <https://doi.org/10.2147/IJN.S200254>
13. Meleshko T.K., Ivanov I.V., Kashina A.V., Bogorad N.N., Simonova M.A., Zakharova N.V., Filippov A.P., Yakimansky A.V. // *Polym. Sci. B*. 2018. V. 60. № 1. P. 35. <https://doi.org/10.1134/S1560090418010098>
14. Плющенко А.В., Митусова К. А., Боровикова Л.Н., Киннер А.И., Писарев О.А. // *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 125. № 2. С. 234. <https://doi.org/10.21883/OS.2018.08.46366.86-18>
15. Низамов Т.Р., Евстафьев И.В., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // *Коллоидный журн.* 2014. Т. 76. № 4. С. 513. <https://doi.org/10.1134/S1061933X14040127>
16. Бусев А.И. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 467 с.
17. Kaowphong S. // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 189. P. 108. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.12.010>
18. Frenkel A.I., Hills C.W., Nuzzo Ralph G. // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. № 51. P. 12689. <https://doi.org/10.1021/jp012769j>
19. Suksomboon M., Kongsawatvoragul K., Duangdangchote S., Sawangphruk M. // *ACS Omega*. 2021. V. 6. P. 20804. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01908>
20. Wang W.-L., Yang C.-S. // *Mater. Chem. Phys.* 2016. V. 175. P. 146. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.03.005>
21. Рягузов А.П., Немкаева Р.Р., Юхновец О.И., Гусейнов Н.Р., Михайлова С.Л., Бекмурат Ф., Асембаева А.Р. // *Оптика и спектроскопия*. 2019. Т. 127. Вып. 2. С. 251. <https://doi.org/10.21883/OS.2019.08.48037.33-19>
22. Voronin D.V., Kozlova A.A., Verkhovskii R.A. et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21. P. 2323. <https://doi.org/10.3390/ijms21072323>

## Effect of the Molecular Brush Topology on the Stabilization of Silver and Selenium Nanoparticles in Aqueous Nanodispersions: Spectral and Structural-Morphological Characteristics

S. V. Valueva<sup>1, \*</sup>, M. E. Vylegzhanina<sup>1</sup>, L. N. Borovikova<sup>1</sup>, I. V. Ivanov<sup>1</sup>, A. V. Yakimansky<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Macromolecular Compounds RAS, St. Petersburg, 199004 Russia*

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

Amphiphilic molecular brushes, i.e. graft copolymers (graft-CP), with a hydrophobic polyimide main chain and hydrophilic side chains of polymethacrylic acid at a high degree of polymerization  $m$  of the side chains and their grafting density, can be used as nanocontainers for the targeted delivery of drugs/agents. In this work, silver nanoparticles ( $\text{Ag}^0$ ) or selenium nanoparticles ( $\text{Se}^0$ ) in zero-valence form with a complex of unique biomedical properties were used as a loading agent. A comparative study of aqueous dispersions of  $\text{Ag}^0$  and  $\text{Se}^0$  nanoparticles stabilized by amphiphilic molecular brushes of varying topology was carried out using UV–visible spectroscopy, atomic force microscopy and transmission electron microscopy. The possibility of controlling the structural-morphological and spectral parameters of the  $\text{Ag}^0/\text{graft-CP}$  and  $\text{Se}^0/\text{graft-CP}$  nanostructures by changing the degree of polymerization  $m$  of side chains of the graft copolymer is shown.

**Keywords:** atomic force microscopy, transmission electron microscopy, morphology, structure, silver and selenium nanoparticles, UV–visible spectroscopy, topology, graft copolymers, amphiphilic molecular brushes.

УДК 533.924

## МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ МЕЛАМИН-ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПЛАЗМЕ Ne И Kr

© 2023 г. В. А. Полищук<sup>a, \*</sup>, М. В. Балабас<sup>b</sup>, Е. С. Дзлиева<sup>b</sup>,  
А. П. Горбенко<sup>b</sup>, М. А. Ермоленко<sup>b</sup>, В. Ю. Карасев<sup>b, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Государственный университет морского и речного флота  
им. адмирала С.О. Макарова, Санкт-Петербург, 198035 Россия

<sup>b</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: vpvova2010@yandex.ru

\*\*e-mail: plasmadust@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.02.2023 г.

После доработки 27.05.2023 г.

Принята к публикации 27.05.2023 г.

Экспериментально исследовано изменение поверхности микрочастиц меламин-формальдегида микронного размера в пылевых структурах в плазме тлеющего разряда в Ne и Kr. Микрочастицы помещали в плазменно-пылевые структуры с последующим извлечением. В эксперименте установлены два эффекта, зависящие от времени экспозиции в плазме: всестороннее уменьшение размера частиц и изменение морфологии их поверхности. Рассмотрена модель, позволяющая оценить вклад различных механизмов взаимодействия заряженных частиц плазмы с поверхностью меламин-формальдегида. Полученные оценки хорошо согласуются с экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** комплексная плазма, тлеющий разряд, меламин-формальдегид, пылевая структура, морфология поверхности, электронная микроскопия.

DOI: 10.31857/S102809602312021X, EDN: BJATLB

### ВВЕДЕНИЕ

Плазма, содержащая микрочастицы, называется пылевой плазмой, комплексной плазмой или плазмой с конденсированной дисперсной фазой. Ее активно исследуют с 80-х годов прошлого века [1–3]. Изучению влияния компонентов низкотемпературной плазмы на поверхность различных материалов посвящено много работ [4–6]. Взаимодействие плазмы с диэлектрическими частицами микронных размеров имеет ряд особенностей, которые обусловлены свойствами самой плазмы. Важным параметром плазмы является число заряженных частиц  $n$  (в среднем) в дебаевской сфере радиусом  $r_D$ , которое должно быть больше единицы. Для плазмы газового разряда в условиях представленной работы  $n \sim 10^4$ ,  $r_D = 40$  мкм. Так как скорости электронов существенно превосходят скорости ионов, при внесении в плазму диэлектрические частицы заряжаются до некоторого отрицательного равновесного или, как говорят, плавающего потенциала  $U$ . В этом случае диэлектрические частицы могут “левитировать” в разрядной камере в области сильного электрического поля. Если в плазменной ловушке имеется много диэлектрических частиц (размером не-

сколько микрон), то потенциальная энергия их взаимодействия за счет большого заряда  $q = CU$  существенно превышает тепловую, и в этом случае говорят о возникновении “пылевой” плазмы. Типичный заряд диэлектрической пылевой частицы диаметром  $\sim 1$  мкм примерно равен  $10^3$  элементарных зарядов. Поскольку диэлектрические микрочастицы “взвешены” в плазме и находятся в таком состоянии неограниченно долго, они подвергаются воздействию потоков электронов и ионов в естественном процессе поддержания равновесного заряда. При плавающем потенциале количество попадающих на образец ионов и электронов уравнивается, так как до него могут доходить лишь наиболее быстрые электроны и практически все ионы.

Изменение размера частиц в пылевой плазме было обнаружено экспериментально в работах, использующих ВЧ-разряд в кислородной плазме [7, 8]. В [7] с помощью оптических методов было зарегистрировано уменьшение размера частиц меламин-формальдегида на 20%. В стратифицированном разряде постоянного тока в неоне потоки плазмы и температура электронов выше по сравнению с пылевой ловушкой в ВЧ-разряде [9,

10]. В [11] за 25 мин нахождения в разряде в Ne наблюдалось уменьшение диаметра частиц меламина-формальдегида на 1.6 мкм по сравнению с исходным размером 7.3 мкм. Наряду с существенным уменьшением размера был обнаружен эффект модификации структуры поверхности частиц [11].

В настоящей работе впервые исследовано воздействие плазменных потоков тяжелого инертного газа криптона на “мягкие” диэлектрические частицы меламина-формальдегида диаметром 4 мкм. Для удержания их в разряде криптона использован стратифицированный разряд постоянного тока. Проведена оценка влияния времени пребывания частиц меламина-формальдегида в плазме. Определение размеров частиц и анализ структуры поверхности после взаимодействия с плазмой осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Merlin. Для выявления роли массы ионов в плазме Кг проведены контрольные исследования в Ne.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментальная установка была детально описана в [12–14]. Эксперименты проводились в стратифицированном тлеющем разряде инертных газов – неона, криптона. В качестве диэлектрических частиц был использован меламина-формальдегид  $C_3H_6N_6$  в виде сфер диаметром 4–10 мкм.

Разработанная ранее методика извлечения пылевых частиц из разряда была реализована в модифицированной разрядной камере. Камера состояла из стеклянной трубки с внутренним диаметром 18 мм, с длиной вертикального участка 120 мм и имела два верхних и два нижних боковых отростка. В одном верхнем отростке располагался контейнер с порошкообразным образцом меламина-формальдегида, в другом – анод. В нижних отростках находился катод, а также устройство для сбора и извлечения из разряда “левитирующих” частиц. Устройство представляло собой металлическую пластину – “каretку”, перемещаемую с помощью магнита по горизонтальному отростку, на которую монтировали площадку полированного кремния размером  $10 \times 25 \times 0.5$  мм. Собранные из разряда на кремниевую площадку частицы меламина-формальдегида помещали в РЭМ для определения размеров частиц и получения изображений поверхности. Детальное исследование изображений проводили с использованием программ SmartTiff, Gvidion и DigitalMicrograph.

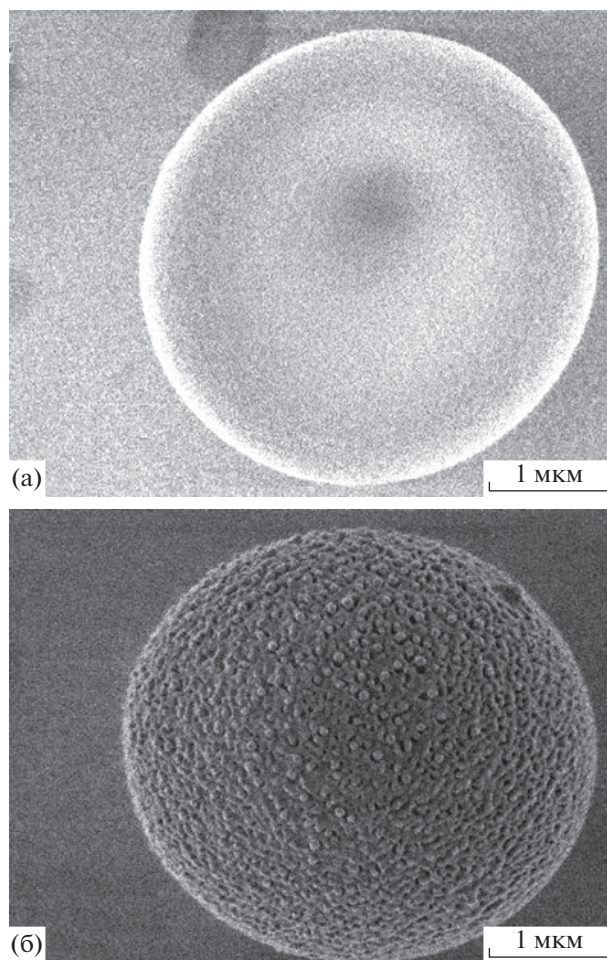
Параметры плазмы при проведении экспериментов с частицами были выбраны для разряда в Ne и Кг: давление  $p = 0.3$  Торр, ток разряда  $i_p = 2$  мА. Время экспозиции частиц в плазме было увеличено по сравнению с экспериментами с

большими частицами [15–17] до 70 мин. Примеры РЭМ-изображений поверхности частиц представлены на рис. 1–5. Как и в ранее проведенных экспериментах с частицами других размеров, форма пылевых частиц после нахождения в плазме остается сферической, т.е. осуществляется всесторонняя модификация подвешенных в плазме образцов. Далее обсудим выявленные закономерности различного по продолжительности нахождения частиц в плазме различных газов.

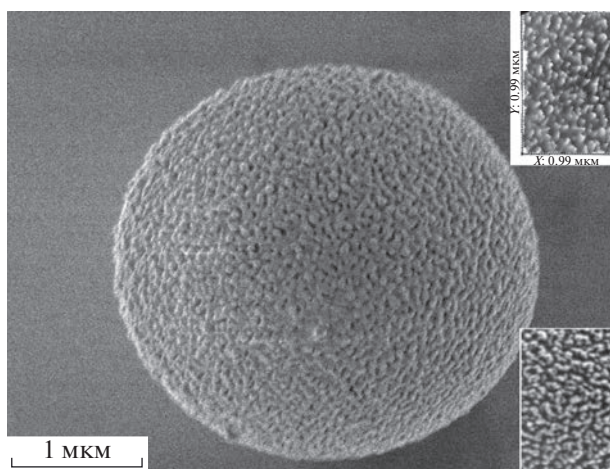
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Эксперименты в неоне*

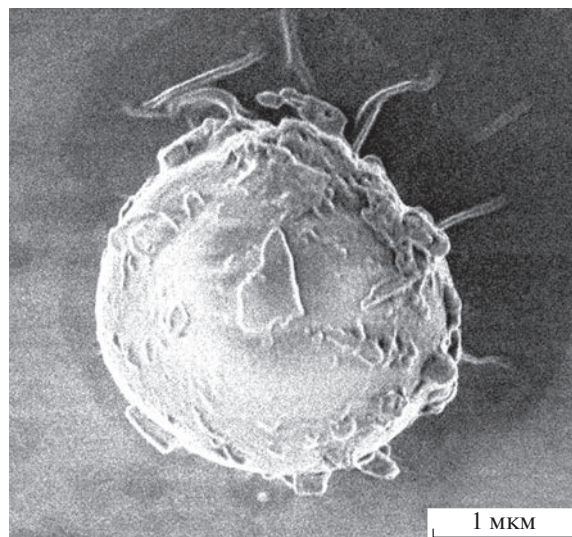
На рис. 1 представлены РЭМ-изображения морфологии поверхности частиц меламина-формальдегида. На рис. 1а показана поверхность частицы до помещения в плазму, на рис. 1б – результат экспозиции в плазме Ne в течение 35 мин. В результате анализа изображений были выявлены



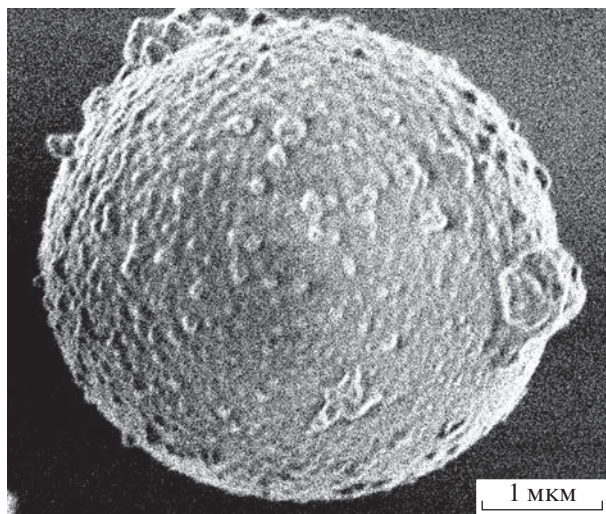
**Рис. 1.** РЭМ-изображение поверхности частиц меламина-формальдегида: а – исходная морфология; б – модифицированная поверхность после воздействия плазмы в Ne в течение 35 мин.



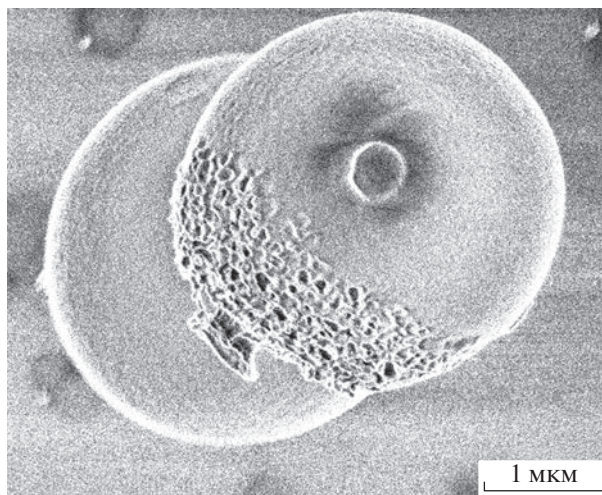
**Рис. 2.** Изменение поверхности частицы меламин-формальдегида под действием компонентов плазмы. На нижней вставке — увеличенная область двумерного изображения поверхности, на верхней вставке — 3D-изображение той же поверхности.



**Рис. 3.** РЭМ-изображение поверхности частиц меламин-формальдегида после экспозиции в разряде Кг в течение 10 мин.



**Рис. 4.** РЭМ-изображение поверхности частиц меламин-формальдегида после экспозиции в разряде Кг в течение 45 мин.



**Рис. 5.** РЭМ-изображение поверхности частиц меламин-формальдегида после экспозиции в разряде Кг в течение 60 мин.

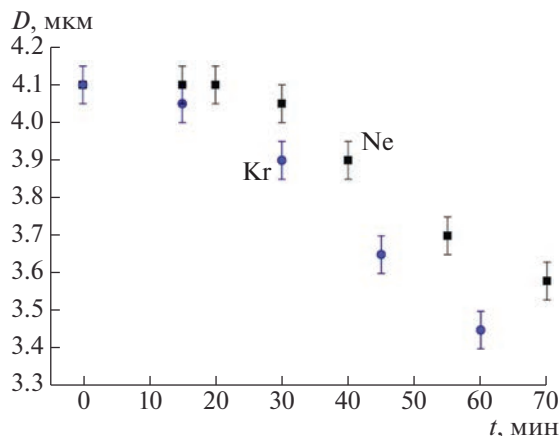
две тенденции изменения поверхности частиц. С увеличением времени экспозиции в плазме увеличиваются размер и микронеровности поверхности, обусловленные строением тела частицы. На вставках рис. 2 отчетливо видно возрастание углублений (каверн), связанных с действием компонентов плазмы.

#### *Эксперименты в криптоне*

Во всех экспериментах наблюдается уменьшение размера частиц меламин-формальдегида со

временем. При одинаковых параметрах разряда Ne и Кг размер частиц в плазме криптона изменяется быстрее, чем в плазме неона. При временах более 30 мин в криптоне размер частиц уменьшается на ~0.5 мкм. Видоизменяется и морфология поверхности. На рис. 3, 4 представлены РЭМ-изображения поверхности частиц после различной экспозиции в плазме Кг.

Приведенные примеры позволяют сделать вывод, что потоки заряженных частиц в разряде равномерно со всех сторон бомбардируют поверх-

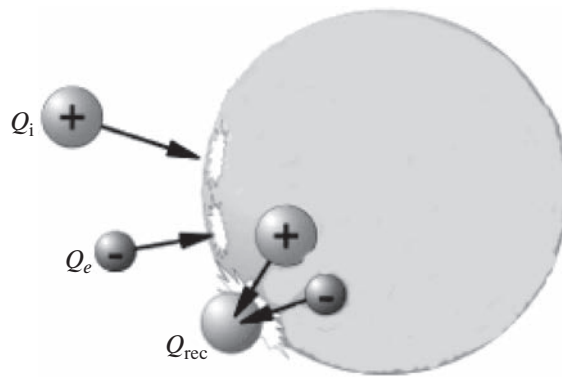


**Рис. 6.** Зависимость размера (диаметра) сферической частицы меламина-формальдегида от времени нахождения в плазменной ловушке в стратах в Ne и Kr плазме.

ность меламина-формальдегида, что доказывает сохранение сферичности частиц. Однако возможно возникновение ситуации, когда в распределении потоков компонентов плазмы возникает анизотропия, которая приводит к резкому изменению воздействия на поверхность частицы. Такой случай показан на рис. 5. Близкое расположение частиц, вероятно, привело к изменению электрического поля в их окрестностях, что и повлияло на потоки заряженных частиц компонентов плазмы.

Во всех экспериментах наблюдается уменьшение размера пылевых частиц со временем. На рис. 6 представлена зависимость диаметров изучаемых частиц от времени нахождения в плазме. В неоне за время 70 мин частица потеряла 28% своего объема. Скорость уменьшения размера монотонная, но не постоянная. Как и в измерениях с частицами больших размеров в неоне [5–7], сначала наблюдается фаза медленного уменьшения размера, затем фаза более быстрого уменьшения размера.

В эксперименте установлены два эффекта: всестороннее уменьшение размера частиц, зависящее от продолжительности экспозиции в плазме, и изменение морфологии поверхности частиц. Оба эффекта коррелируют между собой во времени, морфология поверхности трансформируется только у частиц, изменивших свой размер. Оба наблюдаемых изменения не равномерны во времени и зависят от свойств плазмы. На рис. 6 представлена зависимость размера частиц от времени экспозиции в плазме Ne и Kr. Видно, что уменьшение размера частиц сначала происходит медленно, а с некоторого момента времени процесс ускоряется. Согласно [15, 16], в случае частиц размером 7 и 12 мкм и больших времен процессы деградации снова замедляются, но в случае частиц размером 4 мкм это не наблюдалось. Согласно предложенной модели деградации поверх-



**Рис. 7.** Схема взаимодействия компонентов плазмы на частицу меламина-формальдегида.

ности [17], налетающие на пылевую частицу ионы выбивают материал с ее поверхности неравномерно, что приводит к наблюдаемым эффектам. Размер частиц начинает интенсивно уменьшаться с некоторого момента времени, что связывается в [17] с разогревом/размягчением частиц.

Согласно [18, 19], существенное изменение свойств материала меламина происходит при температурах до 354°C. Используя результаты измерений размеров частиц, полученные для плазмы Ne и Kr с существенно отличными потенциалами ионизации и массами, можно сопоставить экспериментальные результаты с численными оценками.

Пылевая частица получает энергию от налетающих электронов и ионов вследствие их рекомбинации. Потеря энергии может происходить через теплопроводность газа и излучение, а также от реакционных процессов, таких как ассоциация атомов материала меламина-формальдегида. Но основные процессы, которые приводят к разогреву частицы, можно представить в виде упрощенной схемы (рис. 7). Тогда количество энергии, получаемое частицей, можно записать как

$$Q_1 = Q_i + Q_{\text{rec}}, \quad (1)$$

где  $Q_i$  – кинетическая энергия ионов,  $Q_{\text{rec}}$  – энергия рекомбинации ионов и электронов. Часть энергии  $Q_2$  идет на передачу тепла газу за счет теплопроводности, нагрев частицы  $Q_3$ , ее плавление  $Q_4$ . На начальном этапе нахождения частицы в плазме, пока она еще не разогрета, тепло идет на нагрев частицы  $Q_1 = Q_3$ , на этапе начала быстрой деградации поверхности  $Q_1 = Q_2$ .

Оценим время  $t_1$ , требуемое для начала деградации частицы. Примем в качестве удельной теплоемкости материала частицы величину  $c = 155 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ , а в качестве температуры плавления меламина-формальдегида температуру 354°C [18]. Количество теплоты, требуемое для нагрева всей частицы от комнатной температуры

до температуры плавления,  $Q_3 = cm\Delta T$  равно  $2.2 \times 10^{-8}$  Дж.

Ионы и электроны достигают поверхности пылевой частицы в процессе поддержания ее стационарного заряда, который в низкотемпературной плазме описывается в рамках модели ограниченных орбит [2]. Плазма на расстоянии от пылевой частицы, равном дебаевской длине, предполагается невозмущенной, и пылевая частица имеет установившийся отрицательный заряд. В условиях эксперимента использовались следующие плазменные характеристики: концентрация плазмы  $n_i = 1 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ , электронная температура в неоне  $T_e = 8 \text{ эВ}$  [9, 10], в криптоне ее принимают равной  $T_e = 4.5 \text{ эВ}$  [12], температура ионов равнялась температуре газа  $T_i = 0.025 \text{ эВ}$ .

Энергия одного иона  $Q_{11}$ , попадающего на поверхность пылевой частицы, может быть оценена из соотношения:

$$\frac{mv_{is}^2}{2} = \frac{mv_{Ti}^2}{2} + eU, \quad (2)$$

где  $m$  — масса иона,  $v_{is}$  — скорость иона на поверхности частицы,  $v_{Ti}$  — тепловая скорость иона,  $U$  — потенциал частицы относительно плазмы (плавающий потенциал):

$$\frac{eU}{kT_e} = \ln \left( 0.77 \sqrt{\frac{M_i}{m_e}} \right). \quad (3)$$

Тепловой энергией иона  $0.025 \text{ эВ}$  в (2) можно пренебречь, поскольку скорость иона при попадании на частицу на порядок больше тепловой. Например, для неона, где  $U \sim 30 \text{ В}$ , скорость  $v_{is}$  будет существенной  $\sim 10^4 \text{ м/с}$ . Таким образом, существует непрерывный процесс переноса энергии к пылевой частице ионами. Электроны только на расстоянии от частицы, равном дебаевской длине, имеют энергию порядка  $\sim 10 \text{ эВ}$ , и по мере приближения к пылевой частице их энергия будет уменьшаться, и их вклад мал.

Так как материал меламин-формальдегид известен как химическое соединение  $C_3H_6N_6$ , энергия связи молекулы неизвестна, ее оценили как для меламина  $C_3H_6N_6$ . Тогда при энергии связи молекулы  $3 \text{ эВ}$  при ударе иона с энергией порядка  $10 \text{ эВ}$  от поверхности будут отрываться молекулы материала частицы.

Второй процесс, играющий роль в переносе энергии к частице, — это рекомбинация ионов и электронов на ее поверхности. У неона потенциал ионизации  $21.55 \text{ эВ}$ , у криптона  $13.9 \text{ эВ}$ . Принимая, что вся энергия в неупругом процессе передается частице, добавляем эту величину к энергии одного иона  $Q_{11}$ .

Необходимо определить, почему потеря материала во времени неравномерная. Количество

ионов, попадающих за секунду на пылевую частицу, площадь поверхности которой  $4\pi a^2$ , в модели ограниченных орбит можно получить из выражения для ионного тока на зонд [14, 15]:

$$I = e\sqrt{8\pi a^2 n_i v_{Ti}} \left( 1 + \frac{eU}{kT_i} \right). \quad (4)$$

Для частицы диаметром  $4.1 \text{ мкм}$  в условиях эксперимента эта величина составляет порядка  $N = 5 \times 10^9$ . Находясь в плазме, пылевая частица в единицу времени получает энергию от ионов  $NeU$ , оцениваемую как  $2.4 \times 10^{-8} \text{ Дж}$ . С учетом всей энергии рекомбинации, получаемая частицей в единицу времени энергия будет порядка  $Q_1 = 4 \times 10^{-8} \text{ Дж}$ . Но если комбинирующий атом находится в возбужденном состоянии, то данную цифру нужно уменьшить в соответствии с разницей между энергией ионизации и энергией возбуждения.

Разогреваемая частица охлаждается за счет теплопроводности нейтрального газа разряда через стенку трубки. Отводимый поток тепла:

$$Q_2 = \alpha \frac{dT}{dr} s \Delta t. \quad (5)$$

При теплопроводности неона  $\alpha = 10^{-2} \text{ Вт/(м} \cdot \text{град)}$  и температуре поверхности  $354^\circ\text{C}$  от частицы за  $1 \text{ с}$  отводится тепло, оцениваемое как  $Q_2 = 1.5 \times 10^{-8} \text{ Дж}$ .

Исходя из оценок величины  $Q_1$  и  $Q_2$  достаточно близки. Возможно, некоторая часть тепла  $\Delta Q$  (на порядок—два меньшая, чем  $Q_1$ ) идет на нагрев  $Q_3$  и плавление  $Q_4$ . Тогда для полного разогрева и плавления частицы потребуется время  $t_1$  порядка  $10^2$ – $10^3 \text{ с}$ , соответствующее наблюдению в неоне и криптоне в течение 24 и 13 мин.

Можно сравнить времена начала деградации частиц в двух газах другим способом. На начальной стадии нахождения в плазме частица еще не разогрета до высокой температуры, и отводимый поток (5) еще не установился. Тогда время разогрева можно оценивать, как отношение  $Q_3/Q_1$ . Приблизительно отношение времен  $t_1$  для неона и криптона можно записать как

$$\frac{t_1^{\text{Ne}}}{t_1^{\text{Kr}}} = \frac{Q_1^{\text{Kr}}}{Q_1^{\text{Ne}}}. \quad (6)$$

Число  $N$  для Кг, оцениваемое по (4), примерно в пять раз больше, чем для Не. Энергия  $Q_1$  в Кг в 1.5–2 раза меньше за счет меньших значений плавающего потенциала  $U$  и энергии ионизации. В итоге, отношение (6) достаточно хорошо соответствует экспериментальным наблюдениям в течение 24 и 13 мин.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследована деградация размеров частиц и поверхности в плазме двух газов Ne и Kr. Впервые обнаружено влияние параметров плазмы на формирование морфологии поверхности. Элементарные численные оценки согласуются с предположением о механизме деградации размера пылевых частиц меламин-формальдегида в пылевой плазме под действием потока ионов, имеющих тепловую энергию 0.025 эВ, но приобретающих значительную скорость в процессе поддержания стационарного заряда пылевой частицы.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана РФФ (грант № 22-12-00002).

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988. 374 с.
2. Фортон В.Е., Храпак А.Г., Храпак С.А., Молотков В.И., Петров О.Ф. // УФН. 2004. Т. 174. № 5. С. 495. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0174.200405b.0495>
3. Complex and Dusty Plasmas: From Laboratory to Space / Ed. Fortov V.E., Morfill G.E. Boca Raton: CRC Press, 2009. <https://doi.org/10.1201/9780367802882>
4. Svirachev D.M., Tabaliov N.A. // Bulg. J. Phys. 2005. V. 32. P. 22.
5. Šlepička P., Trostová S., Šlepičková N., Kasálková Z., Kolská P., Švorčík V. // Plasma Processes and Polymers. 2012. V. 9. P. 197.
6. Rachel M., Thurston J.D., Clay Michael D. // J. Plastic Film Sheeting. 2007. V. 23. P. 63.
7. Stoffels W.W., Stoffels E., Swinkels G.H.P.M., Boufnichil M., Kroesen G.M.W. // Phys. Rev. E. 1999. V. 59. P. 2302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.59.2302>
8. Hayashii Y., Tachibana K. // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. V. 33. № 6A. P. L804.
9. Golubovskii Y., Karasev V., Kartasheva A. // Plasma Sources Sci. Technol. 2017. V. 26. P. 115003. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa8fa9>
10. Golubovskii Y.B., Kozakov R., Maiorov V., Behnke J., Behnke J. // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. P. 2707. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.62.2707>
11. Карасев В.Ю., Дзлиева Е.С., Горбенко А.П., Машек И.Ч., Полищук В.А., Миронова И.И. // Журн. техн. физики. 2017. Т. 87. Вып. 3. С. 473.
12. Karasev V.Yu., Dzlieva E.S., Eikhval'd A.I., Ermolenko M.A., Golubev M.S., Ivanov A. Yu. // Phys. Rev. E. 2009. V. 79. P. 026406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.79.026406>
13. Karasev V., Dzlieva E., Pavlov S., Matvievskaia O., Polischuk V., Ermolenko M., Eichvald A., Gorbenko A. // Contrib. Plasma Phys. 2019. V. 59. № 4–5. P. e201800145.
14. Дзлиева Е.С., Ермоленко М.А., Карасев В.Ю. // Журн. техн. физики. 2012. Т. 82. Вып. 1. С. 147.
15. Ермоленко М.А., Дзлиева Е.С., Карасев В.Ю., Павлов С.И., Полищук В.А., Горбенко А.П. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. Вып. 24. С. 77.
16. Карасев В.Ю., Полищук В.А., Горбенко А.П., Дзлиева Е.С., Ермоленко М.А., Макаров М.М. // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 5. С. 1007.
17. Karasev V., Polischuk V., Dzlieva E., Pavlov S., Gorbenko A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1556. P. 012080. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1556/1/012080>
18. Воробьев А. // Компоненты и технологии. 2004. № 3. С. 178.
19. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. 376 с.

## Surface Modification of Melamine-Formaldehyde Particles in Ne and Kr Plasma

V. A. Polischuk<sup>1, \*</sup>, M. V. Balabas<sup>2</sup>, E. S. Dzlieva<sup>2</sup>, A. P. Gorbenko<sup>2</sup>, M. A. Ermolenko<sup>2</sup>, V. Yu. Karasev<sup>2, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Admiral Makarov State University of Maritime and Inland Shipping, Saint-Petersburg, 198035 Russia

<sup>2</sup>Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, 199034 Russia

\*e-mail: vpvova@rambler.ru

\*\*e-mail: plasmadust@yandex.ru

Changes in the surface of micron-sized melamine-formaldehyde microparticles in dusty structures in a glow-discharge plasma in Ne and Kr were experimentally studied. Microparticles were placed in plasma-dust structures with subsequent extraction. Two effects depending on the exposure time in plasma were established in the experiment: a comprehensive decrease in the particle size and a change in the morphology of their surface. A model was considered, which makes it possible to estimate the contribution of various mechanisms of the interaction of charged plasma particles with the surface of melamine-formaldehyde. The estimates obtained are in good agreement with the experimental data.

**Keywords:** complex plasma, glow discharge, melamine-formaldehyde, dust structure, surface morphology, electron microscopy.

УДК 537.533:537.533.8:537.533.35

## СОВРЕМЕННАЯ РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ. 2. ТЕСТ-ОБЪЕКТЫ ДЛЯ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2023 г. Ю. А. Новиков\*

*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991 Россия*

*\*e-mail: nya@kapella.gpi.ru*

Поступила в редакцию 20.12.2022 г.

После доработки 24.02.2023 г.

Принята к публикации 24.02.2023 г.

Проведен обзор тест-объектов, предназначенных для калибровки растровых электронных микроскопов и проведения исследований вторичной электронной эмиссии рельефной поверхности твердого тела в растровом электронном микроскопе. Тест-объекты разделяются по двум параметрам — виду рельефа и профилю рельефа. По виду рельефа тест-объекты делятся на одиночные, шаговые и периодические структуры. По профилю рельефа тест-объекты делятся на объекты с прямоугольным профилем и объекты с трапециевидным профилем с большими и малыми углами наклона боковых стенок. Приведены примеры таких тест-объектов. Описаны их характеристики и методы аттестации параметров. Рассмотрены достоинства и недостатки тест-объектов. Показано, что наилучшими характеристиками обладают тест-объекты, представляющие собой шаговые структуры, состоящие из трапециевидных канавок с большими углами наклона боковых стенок. Тест-объекты создаются в монокремнии с ориентацией поверхности  $\{100\}$  методом жидкостного анизотропного травления кремния. Эти тест-объекты позволяют определять все характеристики растровых электронных микроскопов, влияющие на измерение линейных размеров рельефных структур, применяемых в микроэлектронике и нанотехнологии. С их помощью можно проводить корреляционные измерения, которые повышают точность калибровки растровых электронных микроскопов до десяти раз.

**Ключевые слова:** тест-объект, прямоугольная структура, трапециевидная структура, растровая электронная микроскопия, эффект стряхивания электронов.

**DOI:** 10.31857/S102809602312018X, **EDN:** ABROKSC

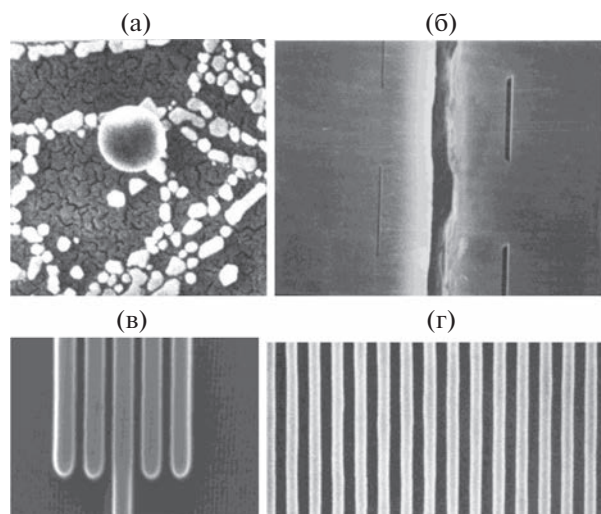
### ВВЕДЕНИЕ

Растровую электронную микроскопию широко используют в науке, технике и технологиях [1–6]. Современная промышленность выпускает растровые электронные микроскопы (РЭМ) высокого качества, на которых реализовано большое количество разных методов исследования твердого тела [1–6]. Одним из таких методов является измерение линейных размеров рельефных структур [7–12]. Управление РЭМ с помощью компьютера и реализация цифровых изображений позволили осуществить автоматизацию измерений, обработки и анализа получаемой на РЭМ информации, что упростило и ускорило работу на РЭМ.

Однако в основе работы растрового электронного микроскопа в режиме формирования изображения исследуемого образца лежит эффект вторичной электронной эмиссии, закономерности которой были исследованы на безрельфных поверхностях [13–15]. Переносить эти закономерности на рельефные поверхности не корректно. Поэтому для корректного анализа получаемой в РЭМ информации потребовалось изучить

влияние рельефа поверхности твердого тела на вторичную электронную эмиссию. Необходимо отметить, что получаемая на РЭМ информация особенно важна для современных микро- и наноэлектроники, работающих с рельефными элементами с размерами, лежащими в микрометровом и нанометровом диапазонах [12, 16, 17].

В последние годы исследования вторичной электронной эмиссии на рельефных поверхностях были проведены. На их основе создан метод измерения линейных размеров с помощью РЭМ рельефных объектов размерами, лежащими в микрометровом и нанометровом диапазонах [16, 17], доведя его до практически полной автоматизации [12, 18, 19]. В связи с этим и с учетом большого объема имеющейся информации потребовалось написать серию обзоров о современном состоянии растровой электронной микроскопии, используемой в качестве метода измерения линейных размеров рельефных объектов, который широко применяют в производстве микро- и наноэлектроники.



**Рис. 1.** Изображения сферического объекта (а), канавок РПС (Россия) (б), шаговой структуры BCR-97A/G-7 (Германия) (в) и периодической структуры HJ-1000 (Япония) (г), полученные на РЭМ в режиме сбора ВМЭ.

Первый обзор этой серии [15] был посвящен закономерностям вторичной электронной эмиссии. Знание этих закономерностей позволяет решить ряд проблем, возникающих при анализе РЭМ-изображений, даже без знания механизмов формирования изображения в РЭМ.

Настоящая работа является второй в серии работ, посвященных обзору состояния современной растровой электронной микроскопии в области измерения линейных размеров рельефных структур с помощью РЭМ в микрометровом и нанометровом диапазонах с привязкой этих измерений к Первичному эталону длины — метру. В работе приведен обзор тест-объектов, предна-

значенных для калибровки РЭМ и проведения исследований вторичной электронной эмиссии рельефной поверхности твердого тела на РЭМ.

## ТЕСТ-ОБЪЕКТЫ

Для калибровки РЭМ и исследования вторичной электронной эмиссии рельефной поверхности твердого тела в растровом электронном микроскопе необходимо иметь тест-объекты рельефа и размера, пригодные для работы в РЭМ. Тест-объекты — это объекты, характеристики которых известны с высокой точностью из альтернативных измерений.

В принципе, в качестве тест-объектов для работы в РЭМ можно использовать любые рельефные структурированные образцы. Однако не для всех рельефов можно найти альтернативные методы измерений, и объекты не с любой структурой удобны для применения в РЭМ. Так, например, сферические объекты [20] (рис. 1а) обладают альтернативными методами измерений их диаметра, но они не удобны для измерений на РЭМ — невозможно точно сканировать по диаметру сферы. Поэтому такие тест-объекты в настоящей статье не рассмотрены. В табл. 1 приведены характеристики наиболее распространенных тест-объектов, используемых в настоящее время для работы в РЭМ [21–23].

Для понимания свойств тест-объектов, применения их для калибровки РЭМ и исследования вторичной электронной эмиссии рельефной поверхности твердого тела, приведем классификацию тест-объектов [24]. Тест-объекты разделяют по двум параметрам — виду и профилю рельефа.

**Таблица 1.** Наиболее распространенные тест-объекты для калибровки РЭМ

| Тест-объект, Страна   | Аттестуемый параметр | Метод аттестации | Номинальный размер, нм | Калибровка РЭМ                               |
|-----------------------|----------------------|------------------|------------------------|----------------------------------------------|
| BCR-97A/G-7, Германия | Шаг                  | Интерференция    | 400                    | Увеличение                                   |
| HJ-1000, Япония       | Период               | Дифракция        | 240                    | Увеличение                                   |
| РПС, Россия           | Ширина канавки       | Эллипсометрия    | 90–500                 | Увеличение, диаметр зонда                    |
| МШПС-2.0К, Россия     | Шаг                  | Интерференция    | 2000                   | Увеличение, диаметр зонда и другие параметры |
| Микрон, Россия        | Ширина линии         | РЭМ              | 1000, 1200             | Увеличение                                   |

### *Виды рельефа тест-объектов*

По виду рельефа тест-объекты делятся на одиночные, шаговые и периодические. В принципе, возможны и комбинированные тест-объекты, у которых есть 2 или более вида рельефа одновременно. Однако в реальных измерениях каждый вид рельефа используют отдельно. Поэтому комбинированные тест-объекты будем рассматривать как объекты, имеющие один вид рельефа — тот, который используют в данное время.

**Одиночные тест-объекты.** Одиночные тест-объекты имеют структуру, состоящую из одиночных рельефных элементов с одним аттестованным размером — шириной линии. Расстояние до ближайшего соседнего элемента или изменения рельефа должно превышать размер области многократного рассеяния электронов зонда с выбранной энергией. При энергии электронов 30 кэВ (в настоящее время это максимальная энергия электронов зонда на современных РЭМ) минимальное расстояние между одиночными элементами должно составлять не менее 5 мкм для тест-объектов из кремния.

Классическим примером одиночного тест-объекта являются объекты с рельефной прямоугольной структурой (РПС) [25–27] (рис. 16), представляющей собой канавки в кремнии с прямоугольным профилем. Количество канавок в РПС более 1000. Аттестованным значением является ширина канавки РПС. Аттестацию осуществляют методом эллипсометрии [28, 29]. Канавки расположены вдоль одной прямой линии на расстоянии ~5 мкм от боковой поверхности кремния. Длина канавок 5 мкм. Расстояние между канавками 5 мкм. На рис. 16 показаны канавки РПС с ширинами 150.7 и 434.7 нм, собранные в одном держателе.

**Шаговые тест-объекты.** Шаговые тест-объекты обладают рельефом, состоящим из нескольких элементов — шагов, включающих выступы и канавки. Количество элементов шаговой структуры небольшое — такое, чтобы можно было любое количество раз гарантировано попасть на любой выбранный шаг структуры. Обычно количество элементов (шагов) структуры не превышает 10. Аттестованным значением шаговой структуры является величина шага. Шаг структуры измеряется с высокой точностью с помощью лазерной интерферометрии.

Классическим примером такого шагового тест-объекта является BCR-97A/G-7 (Германия) [30], показанный на рис. 1в и представляющий собой выступы в кремнии. Этот тест-объект обладает комбинированной структурой, так как у него есть шаговая часть и одиночная. Однако аттестованным значением является именно величина шага (табл. 1). Поэтому будем относить этот тест-объект к шаговым.

Другим классическим шаговым тест-объектом является тест-объект МШПС-2.0К (Россия) [31]. Более подробно этот тест-объект рассмотрен ниже.

**Периодические тест-объекты.** Периодические тест-объекты обладают той же шаговой структурой, но количество шагов таково, что невозможно гарантировано попасть неограниченное количество раз на один и тот же выбранный элемент тест-объекта. Аттестованным значением периодической структуры является величина периода — среднего значения шага, определенного по большому количеству шагов. Аттестацию осуществляют методом дифракции лазерного излучения. Точность такой аттестации может быть очень высокой

Классическим примером периодических тест-объектов является НЈ-1000 (Япония) [32] (рис. 1г).

### *Профили рельефов тест-объектов*

По профилю рельефа тест-объекты можно разделить на объекты с прямоугольным и с трапециевидным профилем с малыми или большими углами наклона боковых стенок [24].

Классификация тест-объектов по профилю их элементов [24, 33] основана на физических механизмах [34–37] формирования сигнала РЭМ, работающего в режиме регистрации вторичных медленных электронов (ВМЭ), при взаимодействии зонда РЭМ с рельефом поверхности.

Электронный зонд РЭМ имеет сложную форму как в вертикальной, так и в горизонтальной плоскостях. Форма зонда в горизонтальной плоскости исследована достаточно подробно (например, [38–40]). Вертикальный профиль зонда в первом приближении можно представить схемой [24, 33], показанной на рис. 2. На схеме обозначены основные параметры вертикального сечения зонда:  $\varphi_d$  — угол сходимости–расходимости зонда,  $d_f$  — диаметр зонда в фокусе,  $h_f$  — глубина фокусировки,  $d$  — диаметр зонда на уровне исследуемой структуры, который может меняться в процессе эксперимента с помощью фокусировки зонда или перемещением исследуемого объекта по вертикали. В настоящее время параметры зондов современных серийных РЭМ составляют [24, 33]:

$$\varphi_d \sim 0.08^\circ, \quad h_f \sim 5\text{--}20 \text{ мкм}, \quad d_f \sim 10\text{--}30 \text{ нм}. \quad (1)$$

**Тест-объекты с прямоугольным профилем рельефа.** Профиль рельефа можно считать прямоугольным, если угол  $\varphi$  наклона боковых стенок относительно нормали к поверхности образца удовлетворяет условию [24, 33]:

$$\varphi < \varphi_d/2. \quad (2)$$

Неравенство (2) поясняется с помощью рис. 3, на котором сходящийся электронный зонд облучает

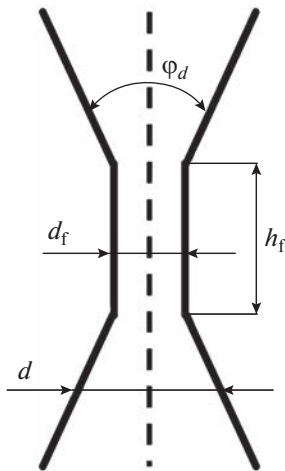


Рис. 2. Схема вертикального профиля электронного зонда РЭМ в области фокусировки.

поверхность канавки. Электронный пучок можно разделить на две составляющие, входящие в правую и левую части зонда.

На рис. 3а ось зонда проходит рядом со стенкой прямоугольной канавки, но вне канавки. Электроны правой части зонда облучают левую боковую стенку канавки, пересекая ее из вакуума в твердое тело, а электроны левой части зонда вообще не попадают на эту стенку. На рис. 3б ось зонда проходит рядом с левой стенкой канавки, но внутри канавки. Электроны левой части зонда пересекают левую стенку канавки из твердого тела в вакуум, а электроны правой части зонда вообще не попадают на эту стенку.

В работах [34–37] было показано, что существует механизм вторичной электронной эмиссии, названный эффектом “стряхивания” электронов из поверхностных электронных состояний. Этот механизм обладает асимметрией — при движении первичных электронов из вакуума в твердое тело эмиссия электронов из поверхностных электронных состояний происходит, в то время как при движении первичных электронов из твердого тела в вакуум такая эмиссия отсутствует. Поэтому в сигнал ВМЭ в области, соответствующей левой боковой стенке канавки, правая и левая части электронного зонда дают разный вклад. Аналогичная ситуация происходит и у правой стенки канавки (с учетом изменения частей зонда с левой на правую и наоборот). Согласно данным работ [34–37] вклад эффекта “стряхивания” в сигнал ВМЭ достигает [34–37] для тест-объектов из кремния 30–70% для горизонтальной поверхности и почти 100% для вертикальной. Это приводит к тому, что максимумы сигнала, соответствующие прохождению зонда около стенок канавок, оказываются очень узкими, так как их ширина соответствует только поло-

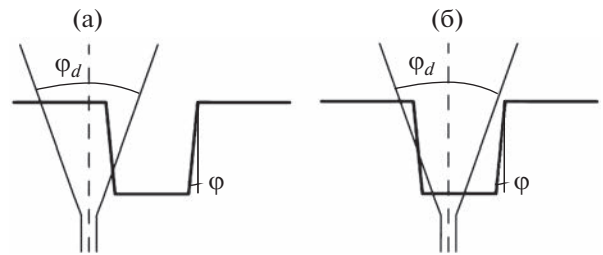


Рис. 3. Схемы облучения сходящимся пучком электронов структуры с прямоугольным профилем.

вине диаметра зонда [34–37]. Кроме того, положения максимумов сигналов зависит от того, как облучается структура [34–37]: сходящимся, расходящимся или сфокусированным электронным зондом.

Прямоугольные структуры удовлетворяют неравенству (2). Поэтому, учитывая величину угла  $\varphi_d$  сходимости–расходимости (1) зондов современных РЭМ, прямоугольными считаются структуры с углами наклона боковых стенок:

$$\varphi < 0.04^\circ, \quad (3)$$

а трапециевидными считают структуры с

$$\varphi > 0.04^\circ. \quad (4)$$

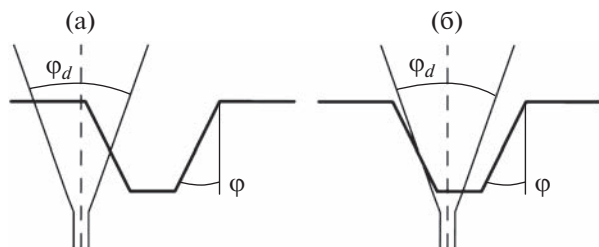
Таким образом, для РЭМ практически все структуры, созданные с помощью микро- и нанотехнологий и используемые в промышленности, являются трапециевидными структурами. Прямоугольные структуры создают по специальным технологиям [25–27] и используют только в качестве тест-объектов [25–27] или других специальных объектов.

**Тест-объекты с трапециевидным профилем и малыми углами наклона боковых стенок.** В растровой электронной микроскопии структурой с трапециевидным профилем рельефа и малыми углами наклона боковых стенок считается структура, удовлетворяющая условию [24, 33]:

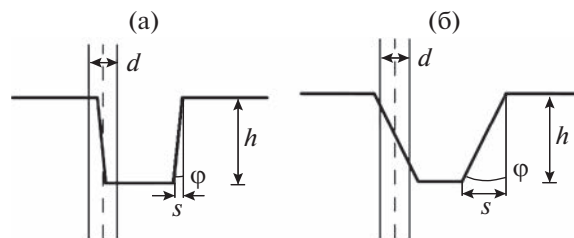
$$\varphi_d/2 < \varphi = \arctg(s/h) < \arctg(d/h), \quad (5)$$

где  $s$  — проекция боковой наклонной стенки на ее основание,  $h$  — глубина канавки или высота выступа. Определение понятия диаметра зонда и методов его измерения будет описано в одном из следующих обзоров.

На рис. 4 показана ситуация, аналогичная рис. 3, но в случае выполнения условия (5). Электроны правой и левой частей зонда пересекают поверхность левой боковой стенки канавки из вакуума в твердое тело. Поэтому вклады эффекта “стряхивания” в сигнал ВМЭ от правой и левой частей зонда будут одинаковыми. Это приводит к тому, что максимумы сигналов ВМЭ, соответствующие прохождению зонда около стенок канавок, ока-



**Рис. 4.** Схемы облучения сходящимся пучком электронов структуры с трапециевидным профилем и малыми углами наклона боковых стенок.



**Рис. 5.** Схемы облучения пучком электронов структуры с трапециевидным профилем и большими (а) и меньшими (б) углами наклона боковых стенок.

зываются широкими, так как их ширина определяется сверткой ширины проекции боковой наклонной стенки и действующего диаметра зонда.

Более удобно неравенство (5) представить в виде

$$s = h \operatorname{tg} \varphi < d, \quad (6)$$

которое указывает, что диаметр  $d$  зонда столь велик или проекция  $s$  боковой наклонной стенки структуры столь мала, (но условие (2) не выполняется), что зонд может “засвечивать” сразу всю стенку (рис. 5а). Поэтому формирование сигнала за счет эффекта “стряхивания” будет осуществляться обеими половинами электронного зонда РЭМ.

**Тест-объекты с трапециевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок.** В растровой электронной микроскопии структурой с трапециевидным профилем рельефа и большими углами наклона боковых стенок считается структура, удовлетворяющая условию [24, 33]:

$$s = h \operatorname{tg} \varphi \geq d. \quad (7)$$

Учитывая диаметры зондов и глубины фокусировки (1) современных РЭМ, для высоты (глубины) рельефа объекта  $\sim 100$  нм и более, получим

$$\varphi \geq \varphi_s \sim 6^\circ. \quad (8)$$

Такие углы наклона боковых стенок значительно больше углов расходимости современных зондов (1). Поэтому для анализа экспериментальных данных, полученных от трапециевидных структур с большими углами наклона боковых стенок, можно использовать формы зондов без учета их сходимости-расходимости (при условии, что глубина фокусировки больше глубины (высоты) рельефа).

На рис. 5б показана схема облучения зондом левой стенки канавки. В этом случае правая и левая части зонда пересекают левую стенку канавки одинаково (из вакуума в твердое тело) и эффект “стряхивания” дает одинаковый вклад в сигнал ВМЭ для правой и левой частей зонда. При выполнении условия (7) диаметр  $d$  зонда столь мал (или проекция  $s$  боковой наклонной стенки

структуры столь велика), что электронный зонд не может полностью покрыть боковую наклонную стенку (рис. 5б).

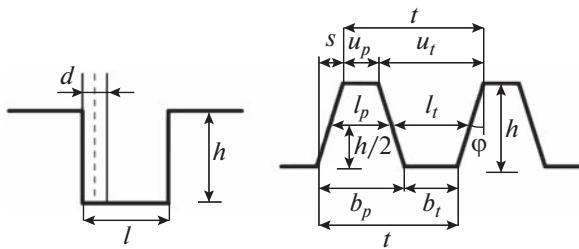
### ПРИМЕРЫ ТЕСТ-ОБЪЕКТОВ

В настоящее время создано большое количество тест-объектов для растровой электронной микроскопии. Рассмотрим здесь только самые широко распространенные и широко используемые тест-объекты, представленные в табл. 1. На рис. 6 приведены схемы профилей прямоугольной канавки (рис. 6а) с параметрами канавки и положением зонда в канавке и профиля трапециевидных выступов и канавки (рис. 6б) с параметрами структуры. Для работы в РЭМ эти параметры должны быть аттестованы альтернативными способами.

#### *Рельефные прямоугольные структуры*

РПС [25–27] представляют собой одиночные канавки в кремнии с прямоугольным профилем рельефа (рис. 16). Конструкция РПС описана в работах [25–27], технология изготовления — в [25, 27], а аттестация ширины канавок методом эллипсометрии представлена в [25, 28, 29].

Объекты с аналогичной структурой и по аналогичной технологии были изготовлены в США [41]. Аттестацию таких структур осуществляли так же способом эллипсометрии [42]. Необходимо отметить, что российские [25, 27] и американские [41] РПС были созданы независимо друг от друга. Погрешность аттестации американского тест-объекта превышала 2 нм, а российской была 0.3–0.8 нм (табл. 2) [25, 27]. Несмотря на более низкое качество американских тест-объектов относительно российских, тест-объекты из США могли быть использованы для экспериментов, проводимых с российскими РПС не только для калибровки РЭМ, но и для исследования вторичной электронной эмиссии рельефной поверхности твердого тела [25, 34–37, 43]. Однако описания экспериментов с американскими тест-объектами в научной литературе нет. По-видимому, это



**Рис. 6.** Схемы профиля прямоугольной канавки (а) с параметрами канавки и положением зонда в канавке и профиля трапецевидных выступов и канавки (б) с параметрами структуры.

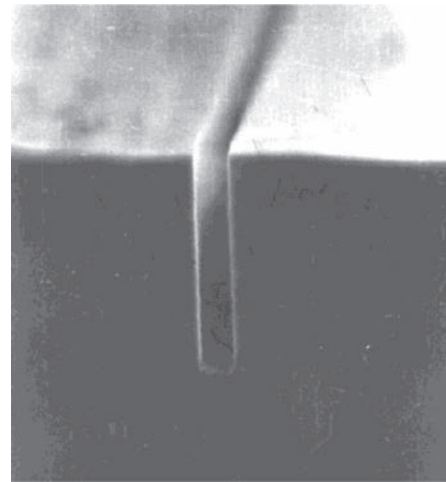
связано с тем, что такие канавки очень быстро зарастают из-за контаминации. В российских работах зарастание устраняли за счет использования РЭМ с высоким вакуумом и быстрого проведения эксперимента. Специальные исследования [43] показали, что скорость зарастания канавок РПС в российских экспериментах составляла 0.05 нм за один проход электронного зонда во время рабочего сканирования исследуемого объекта.

В России было изготовлено два вида РПС [25–27] – на электронном ( $n$ -РПС) и дырочном ( $p$ -РПС) кремнии. В качестве  $n$ -типа использовали кремний КЭФ-4 (кремний электронный, легированный фосфором, удельное сопротивление 4 Ом · см), а в качестве  $p$ -типа – КДБ-10 (кремний дырочный, легированный бором, удельное сопротивление 10 Ом · см) [27, 43]. Необходимо отметить, что только одна стенка канавки была выполнена из электронного или дырочного кремния, а другая – из аморфного нелегированного кремния [25–27]. Такая конструкция позволила обнаружить и исследовать новый механизм вторичной электронной эмиссии – эффект “стряхивания” электронов из поверхностных электронных состояний [34–37], который дает большой вклад (в ряде случаев более 50%) во вторичную электронную эмиссию.

Каждая РПС состоит из 4 объектов, имеющих канавки и отличающихся их шириной, собранными в одном держателе. В табл. 2 приведены аттестованные значения ширины канавок этих РПС. Изготавливали канавки фиксированной глубины

**Таблица 2.** Ширины канавок  $n$ - и  $p$ -РПС и погрешности их аттестации

| № | Ширина, нм      |                 |
|---|-----------------|-----------------|
|   | $n$ -РПС        | $p$ -РПС        |
| 1 | $92.8 \pm 0.4$  | $98.8 \pm 0.4$  |
| 2 | $128.5 \pm 0.3$ | $150.7 \pm 0.3$ |
| 3 | $344.4 \pm 0.8$ | $369.7 \pm 0.8$ |
| 4 | $486.2 \pm 0.8$ | $434.7 \pm 0.8$ |



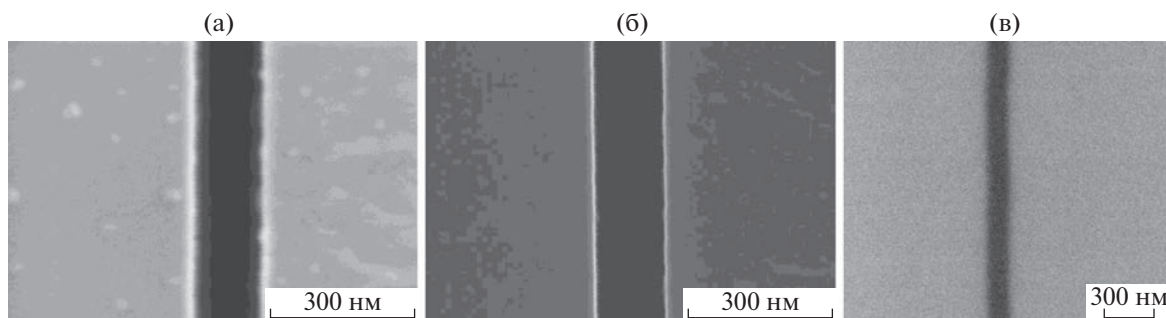
**Рис. 7.** Изображение скола канавки  $p$ -РПС с шириной 150.7 нм и глубиной 850 нм.

в диапазоне от 100 нм до 10 мкм. Отклонение от параллельности стенок [25] не превышало 1 нм по всей глубине. Однако в большинстве экспериментов использовали канавки глубиной 850 нм.

На рис. 7 приведено изображение в РЭМ, работающем в режиме сбора ВМЭ, скола канавки  $p$ -РПС шириной 150.7 нм и глубиной 850 нм, а на рис. 8 – изображение этой канавки, полученное на РЭМ, работающем в низковольтном (НВ) режиме (рис. 8а), и высоковольтных (ВВ) режимах при сборе вторичных медленных электронов (рис. 8б) и обратно рассеянных электронов (ОРЭ) (рис. 8в). Формы сигналов, из которых состоят эти изображения, приведены на рис. 9.

Тест-объекты РПС использовали для создания нескольких методов калибровки РЭМ [25, 26, 43], работающем в режиме сбора ВМЭ, включая первое в мире измерение диаметра зонда РЭМ в процессе эксперимента. Кроме того, с их помощью впервые был разработан метод амплитудного анализа ВМЭ сигналов РЭМ [25, 44] и на этой основе были проведены исследования эмиссии электронов из рельефных поверхностей. Этот анализ позволил обнаружить и исследовать свойства неизвестного ранее механизма генерации ВМЭ [34–37], названного эффектом “стряхивания” электронов из поверхностных электронных состояний налетающим на эту поверхность электроном,двигающимся из вакуума в твердое тело. Тест-объекты РПС внесли свой вклад в создание модели формирования РЭМ-изображения в режиме сбора ОРЭ [45, 46]. Наивысшим достижением работ с тест-объектами РПС является измерение с их помощью на РЭМ толщины естественного окисла кремния [25, 27, 47], которая оказалась равной

$$l_0(\text{SiO}_2) = 2.39 \pm 0.12 \text{ нм.}$$



**Рис. 8.** Изображения, полученные при сканировании канавки *p*-РПС шириной 150.7 нм и глубиной 850 нм в режимах НВ (а), ВМЭ (б) и ОРЭ (в). Энергии электронов зонда 1 кэВ (НВ режим) и 20 кэВ (ВВ режим при сборе ВМЭ и ОРЭ).

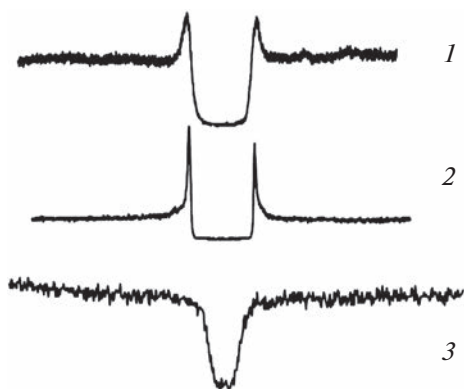
### Шаговая структура BCR-97A/G-7

Объекты BCR-97A/G-7 представляет собой комбинированную структуру на поверхности кремния: шаговую структуру из 5 выступов и одиночный выступ (рис. 1в), соответствующий среднему выступу шаговой структуры. На рис. 10 приведены сигналы ВМЭ, из которых состоит изображение тест-объекта на рис. 1в, полученные на РЭМ с большим диаметром зонда (рис. 10а), и сигнал шаговой части тест-объекта (рис. 10б), полученный на РЭМ с малым диаметром зонда, с приближением сигнала ломаными линиями. Аттестованным значением является величина шага (табл. 1), которая была измерена на электронно-оптической метрологической системе Физико-технического института Германии [48].

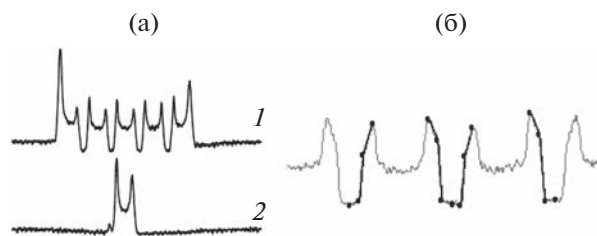
Основным недостатком структуры BCR-97A/G-7 является сложная форма профиля рельефа — трапеция с неровными краями и негладкими боковыми стенками. Все это затрудняет использование ее для калибровки РЭМ и исследования вторичной электронной эмиссии рельефной поверхности. На момент изготовления рельеф пред-

ставлял собой выступы с малыми углами наклона боковых стенок. Сигналы для этого случая приведены на рис. 10а. Однако для современных РЭМ, параметры которых (1) значительно выше, чем те, которые были на момент изготовления тест-объекта BCR-97A/G-7, он является структурой с большими углами наклона боковых стенок (рис. 10б). Используя разработанные методы измерения размеров структур с большими углами наклоны боковых стенок, удалось измерить параметры выступов и канавок. Для центрального выступа и боковых канавок этого выступа шаговой структуры эти параметры представлены в табл. 3.

Тест-объект BCR-97A/G-7 был предназначен для калибровки увеличения РЭМ и исследования сходства и различий формирования изображений в РЭМ одиночных и групповых структур. Однако в научной литературе результаты таких исследований не найдены. Были попытки изготовить структуры типа BCR-97A/G-7 в виде канавок по технологии анизотропного травления монокремния с ориентацией поверхности (110) [49]. Профиль структуры должен был быть прямоугольным, как у тест-объекта НЖ-1000. Однако информация о создании структуры с таким профилем в литературе отсутствует. По-видимому, это связа-



**Рис. 9.** Сигналы НВ, ВМЭ и ОРЭ (1, 2 и 3 соответственно), из которых состоят изображения канавки *p*-РПС с шириной 150.7 нм и глубиной 850 нм. Энергии электронов зонда 1 кэВ (НВ режим) и 20 кэВ (ВВ режим при сборе ВМЭ и ОРЭ).



**Рис. 10.** Формы сигналов, из которых состоит изображение тест-объекта BCR-97A/G-7. На (а) сигнал 1 соответствует шаговой части тест-объекта, а сигнал 2 одиночной, полученные на РЭМ с большим диаметром зонда, и сигнал шаговой части тест-объекта (б), полученный на РЭМ с малым диаметром зонда, с приближением сигнала ломаными линиями.

**Таблица 3.** Параметры центрального элемента (выступа и канавки) шаговой структуры BCR-97A/G-7

| Параметры | Верх, нм        | Низ, нм         |
|-----------|-----------------|-----------------|
| Выступ    | $211.7 \pm 1.8$ | $300.3 \pm 2.3$ |
| Канавка   | $194.0 \pm 1.5$ | $96.4 \pm 0.8$  |

но с трудностями реализации технологии [49] анизотропного травления монокремния с ориентацией поверхности (110).

### Периодическая структура HJ-1000

Периодическая структура HJ-1000 выполнена по технологии анизотропного травления монокремния с ориентацией поверхности (110) [49]. В результате получается рельеф с прямоугольным профилем, боковые стенки которого совпадают с кристаллографическими плоскостями кремния {111}, а дно канавок и верх выступов — с кристаллографическими плоскостями {110} (рис. 11а). Аттестацию периода рельефа HJ-1000 осуществляли дифракцией лазерного излучения. Аттестованное значение периода приведено в табл. 1. На рис. 1г показано изображение в РЭМ тест-объекта HJ-1000, а на рис. 11б изображение скола такого тест-объекта. Форма сигналов ВМЭ изображения этого тест-объекта приведена на рис. 12.

Тест-объект HJ-1000 выпускали серийно, он был предназначен для определения увеличения РЭМ [32]. Недостатки такого использования тест-объекта HJ-1000 рассмотрены ниже.

### Тест-объект МШПС-2.0К

Для разработки методов калибровки РЭМ, включая одновременное определение диаметра зонда, и изучения влияния наклонных поверхностей на вторичную электронную эмиссию были созданы шаговые тест-объекты с трапецевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок [31, 33, 50–54]. Наибольшее распространение получил тест-объект, названный МШПС-2.0К [31, 33, 50–52] (Мера Ширины и

Периода, Специальная, номинальный размер шага структуры 2.0 мкм, Кремниевая).

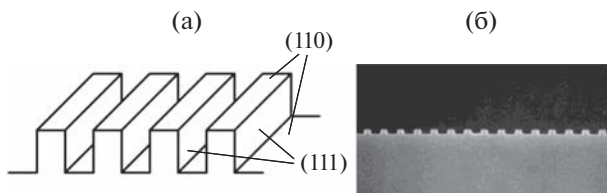
Тест-объект МШПС-2.0К представляет собой кремниевый чип размером  $1 \times 1$  см (рис. 13а). В центре чипа расположены 5 групп по 3 шаговые структуры (рис. 13б). Шаговые структуры в каждой группе помечены римскими цифрами I–III (рис. 13в). Это позволяет проследить историю каждой шаговой структуры и даже каждого элемента такой структуры. Шаговые структуры состоят из 11 канавок (10 выступов), профиль которых имеет вид трапеции с большими углами наклона боковых стенок (рис. 13г). Все группы структур соединены канавками шириной 10 мкм (рис. 13б), с помощью которых легко находить каждую группу. Около шаговой структуры ширина канавки уменьшается до 2 мкм (рис. 13в и 13г). Это позволяет выделить область тест-объекта, к которой можно обращаться неограниченное количество раз. Длина шаговых структур составляет 100 мкм.

В процессе изготовления тест-объекты МШПС-2.0К могли быть сделаны при одном значении номинальной величины шага 2 мкм. Однако размеры выступов и канавок у разных тест-объектов могут быть разными. Размеры верхних оснований выступов могут быть сделаны в диапазоне 10–700 нм, высоты рельефа 100–1200 нм, проекции боковых наклонных стенок в диапазоне 100–900 нм. На рис. 14 приведены изображения сколов элементов тест-объекта МШПС-2.0К с разными размерами выступов и канавок, а на рис. 15 изображения в атомно-силовом микроскопе (АСМ) этих объектов. Параметры структур на рис. 14 и 15 приведены в табл. 4.

Аттестация тест-объекта МШПС-2.0К была осуществлена на электронно-оптической метрологической системе [48] в Физико-техническом институте Германии. Аттестованное значение шага (5 и 6 выступы второй шаговой структуры центрального модуля на уровне направляющих линий) составило:

$$t = 2001 \pm 1 \text{ нм.} \quad (9)$$

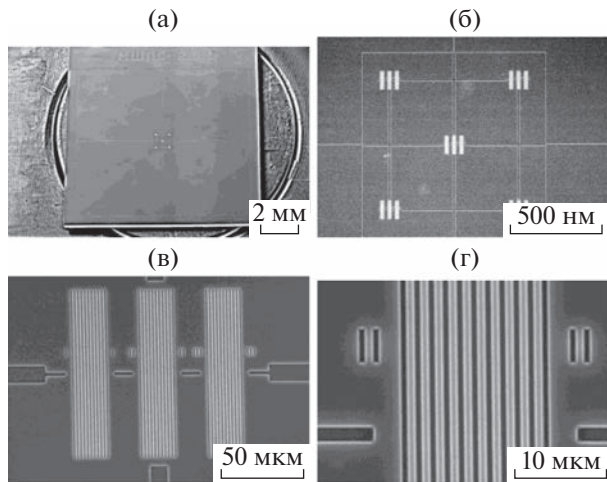
На рис. 16 показаны изображения 5 и 6 выступов и канавки между ними второй шаговой структуры центрального модуля тест-объекта МШПС-2.0К на уровне направляющих линий, полученные на РЭМ с использованием ВМЭ (рис. 16а) и ОРЭ (рис. 16б) при энергии электронов зонда



**Рис. 11.** Схема (а) соответствия кристаллографических плоскостей кремния сторонам структуры тест-объекта HJ-1000 и изображение скола (б) этой структуры.



**Рис. 12.** Форма сигнала ВМЭ, из которых состоит изображение тест-объекта HJ-1000.



**Рис. 13.** Изображения элементов тест-объекта МШПС-2.0К при разных увеличениях.

20 кэВ. На рис. 17 приведены сигналы ВМЭ и ОРЭ (сигналы 1 и 2 соответственно), из которых состоят изображения, показанные на рис. 16. Сигналы имеют явно выраженную структуру — их можно описать ломаными линиями. Рис. 18 демонстрирует формы ВМЭ, ОРЭ и НВ сигналов (1, 2 и 3 соответственно) от выступа тест-объекта (ВМЭ и ОРЭ получены при  $E = 20$  кэВ, а НВ при 1 кэВ).

Технология изготовления тест-объекта МШПС-2.0К основана на анизотропном жидкостном травлении монокремния с ориентацией поверхности (100) [49] сквозь окна в маске. В результате получают структуры с трапецевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок. Верх выступов и дно канавок совпадают с кристаллографическими плоскостями кремния {100}, а боковые стенки — с плоскостями {111}. На вставке на рис. 19 приведено изображение боковой наклонной стенки в просвечивающем электронном микроскопе [50]. Видно, что гладкость боковых стенок находится на атомарном уровне. Угол наклона  $\varphi$  боковых стенок выступов и канавок относительно перпендикуляра к

поверхности основания структуры является природной константой:

$$\operatorname{ctg} \varphi = \sqrt{2}, \quad (10)$$

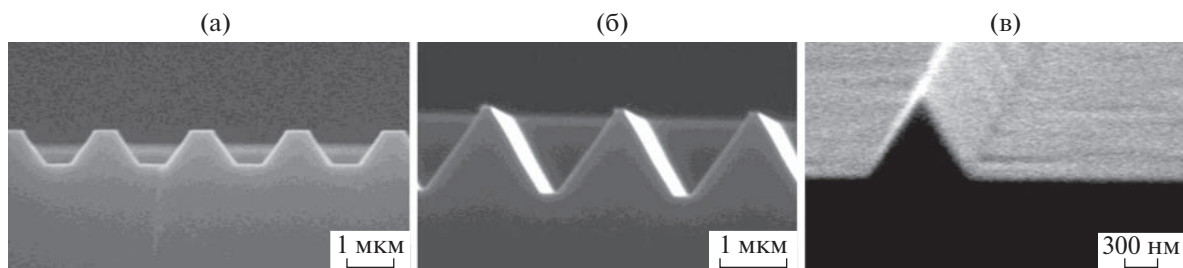
а величина угла составляет

$$\varphi \approx 35.26^\circ. \quad (11)$$

Необходимо отметить, что не только средняя часть элементов шаговой структуры может быть использована для калибровки РЭМ, но и концевые участки тоже. На рис. 20а приведена схема концевой участка канавок тест-объекта МШПС-2.0К. Все боковые стенки канавок, включая стенку конца канавок, совпадают с кристаллографическими плоскостями кремния {111}. Это означает, что проекции боковых стенок на оси  $x$  и  $y$  равны друг другу  $s_x = s_y$ .

Такое свойство позволяет калибровать РЭМ по двум координатам [55, 56] используя только одно аттестованное значение. На рис. 20б приведено ВМЭ-изображение концевой участка канавок такого тест-объекта.

Тест-объекты МШПС-2.0К были проверены на качество их изготовления [50, 51]. Для этого на РЭМ при энергии электронов зонда 20 кэВ и сборе ВМЭ были зарегистрированы изображения всех элементов (два выступа и канавка между ними аналогично рис. 16а) второй шаговой структуры центрального модуля на уровне направляющих линий. На изображениях были измерены размеры  $T$  всех шагов. На рис. 21а приведены эти результаты [51]. Видно, что в пределах ошибок все размеры шагов совпадают. Среднее значение величины шага по всем изображениям составило  $t = 2000.0 \pm 1.2$  нм, что в пределах ошибок совпадает с аттестованным значением шага (9) между 5 и 6 выступами. Зависимость величин проекций боковых наклонных стенок  $S$ , определяемых по ВМЭ-сигналам, от номера изображения и номера выступа на изображении представлены на рис. 21б [51]. Хорошо видно, что средние проекции  $S$  первых выступов на всех изображениях в пределах ошибок совпадают. Аналогичный результат получен и для вторых выступов. Однако среднее значение проекций первого выступа  $S_1$



**Рис. 14.** Изображения сколов элементов тест-объекта МШПС-2.0К с разными размерами выступов и канавок.

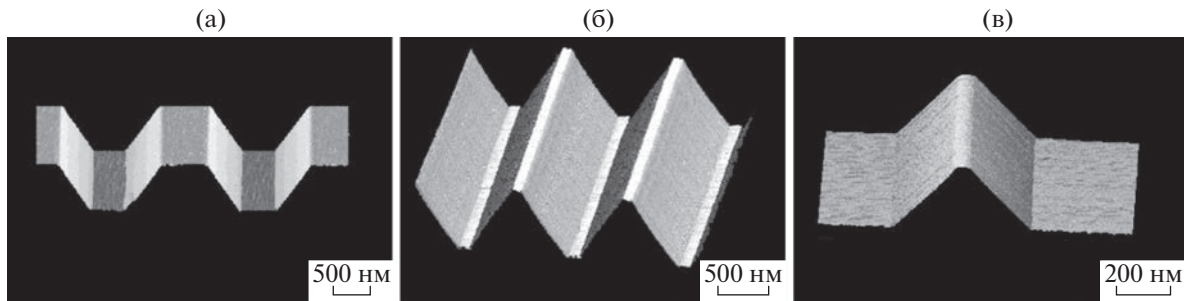


Рис. 15. Изображения в АСМ-элементов тест-объекта МШПС-2.0К с разными размерами выступов и канавок.

немного отличается от среднего значения проекций второго выступа  $S_2$  на изображении

$$S_1 = 404.22 \pm 0.12 \text{ нм}, \quad S_2 = 402.79 \pm 0.11 \text{ нм}.$$

Отличие небольшое — менее 2 нм, но оно есть. В работе [51] это было объяснено наличием небольшой нелинейности сканирования, равной  $7 \times 10^{-4}$ , в РЭМ, на котором проводили измерения.

В связи с тем, что РЭМ применяют для измерения размеров объектов в диапазоне от 100 мкм до 10 нм [16, 17], были изготовлены тест-объекты МШПС-2.0К с малыми размерами верхних оснований выступов. В табл. 5 приведены размеры верхних оснований изготовленных тест-объектов МШПС-2.0К в диапазоне менее 100 нм [26].

Тест-объекты МШПС-2.0К оказались удачными не только для растровой электронной микроскопии, но и для атомно-силовой микроскопии [31, 33, 57, 58] (рис. 15). Поэтому атомно-силовая микроскопия использована как альтернативный источник информации об этом тест-объекте и для создания альтернативного метода измерения линейных размеров рельефа [16, 17, 31, 33, 57, 58]. Исследования проводили как на серийных АСМ (рис. 15), так и на метрологической установке LR AFM Физико-технического института Германии [59, 60]. На рис. 22а приведено трехмерное изображение шаговой структуры тест-объекта МШПС-2.0К, а на рис. 22б двумерное изображение. На рис. 23 показаны сигналы, из которых состоит двумерное изображение тест-объекта.

Тест-объекты МШПС-2.0К выпускали серийно. Для проверки качества их изготовления были разработаны специальные методы [50, 51], а так-

же методы их использования для калибровки РЭМ [58, 61–63]. Тест-объекты прошли международные сличения (Россия–Германия) [64]. Получили Сертификат об утверждении типа средств измерений. Для их конструкции и методов калибровки РЭМ и АСМ разработаны государственные стандарты России (ГОСТ Р) [65, 66].

Тест-объекты МШПС-2.0К использовали для разработки методов определения параметров РЭМ, оказывающих влияние на измерение линейных размеров рельефных объектов в микрометровом и нанометровом диапазонах, и исследования механизмов формирования изображения в РЭМ, работающих в НВ режиме [67] и в ВВ режиме при регистрации ВМЭ [67, 68] и ОРЭ [67, 69].

#### Тест-объект Микрон

Рассмотрим еще один тест-объект — Микрон, который использовали некоторое время как корпоративный тест-объект на российских предприятиях микроэлектроники. Он представляет собой комбинированный тест-объект, состоящий из одиночных выступов и канавок разной ширины и шаговых структур на поверхности электронного монокремния. На рис. 24 приведено ОРЭ-изображение тест-объекта Микрон в районе выступов и канавок с номинальными ширинами 1.0 и 1.2 мкм [70], а на рис. 25 показаны изображения канавок с номинальной шириной 1.0 мкм и глубиной 0.3 мкм, полученные с использованием ВМЭ (рис. 25а) и ОРЭ (рис. 25б). Рис. 26 демонстрирует сигналы ВМЭ и ОРЭ (сигналы 1 и 2 соответственно), из которых состоят изображения на рис. 25. В работе [71] на РЭМ были измерены параметры выступов и канавок с номинальными ширинами 1.0 и 1.2 мкм. Их значения представлены в табл. 6.

Тест-объект Микрон использовали для изучения влияния энергии электронов зонда на форму сигналов ВМЭ [71] и исследования механизмов формирования сигналов ВМЭ [72] и ОРЭ [70].

Таблица 4. Параметры структур, изображения которых приведены на рис. 14 и 15

| Номера рисунков | Верх выступа, нм | Высота рельефа, нм |
|-----------------|------------------|--------------------|
| 14а и 15а       | 520              | 650                |
| 14б и 15б       | 110              | 1150               |
| 14в и 15в       | 30               | 320                |

### ВЫБОР НАИЛУЧШЕГО ТЕСТ-ОБЪЕКТА ДЛЯ РЭМ

Все рассмотренные выше тест-объекты обладают разными свойствами и могут быть использованы для определения некоторых характеристик РЭМ (табл. 1) и проведения исследований вторичной электронной эмиссии на рельефных объектах. Так, тест-объект BCR-97A/G-7 позволяет определять увеличение РЭМ. Для современных РЭМ (с малыми диаметрами зондов) он дает возможность определять и диаметр зонда. Это очень важный параметр для измерения линейных размеров с помощью РЭМ. В исследованиях вторичной электронной эмиссии на рельефной поверхности твердого тела тест-объект BCR-97A/G-7 не применяли.

Тест-объект HJ-1000 дает возможность определения только увеличения растрового электронного микроскопа. Однако здесь встречаются дополнительные трудности. Несмотря на очень высокое качество изготовления данного тест-объекта [32], он, как и все периодические тест-объекты, обладает одним существенным недостатком. Обычно в РЭМ наблюдают один или, в крайнем случае, несколько шагов рельефа. Считается, что расстояние между эквивалентными стенками соседних элементов равно периоду, измеренному посредством дифракции света. Однако в действительности это не так.

Идеальных технологий не бывает. Поэтому величины шагов в периодической структуре разные. На рис. 1г видно, что ширины выступов структуры в разных местах разные. Величины шагов распределены по некоторому закону. Обычно считается, что это распределение Гаусса, ширина которого определяется гауссовским параметром стандартного отклонения  $\sigma_r$ . Поэтому при измерении в РЭМ одного шага рельефа, невозможно получить точность локализации края элемента структуры лучше  $\sigma_r$ .

В работе [73] было проведено моделирование методом Монте-Карло дифракции света на решетке с переменным (распределенным по нормальному закону со стандартным отклонением  $\sigma_r$ ) шагом. Было показано, что погрешность  $\Delta T$  определения периода  $T$  такой структуры с  $N$  элементами (при дифракционных измерениях периода в дифракции участвуют  $N$  шагов) описывается формулой стандартного отклонения среднего [73, 74]

$$\Delta T = \sigma_r / \sqrt{N}, \quad (12)$$

при  $N$  измерениях случайной величины, в качестве которой использован шаг решетки  $T$ . То есть, при определении периода дифракционной решетки  $T$ , происходит статистическое (в данном случае по Гауссу) усреднение шага решетки. Модель усреднения необходимо знать для опреде-

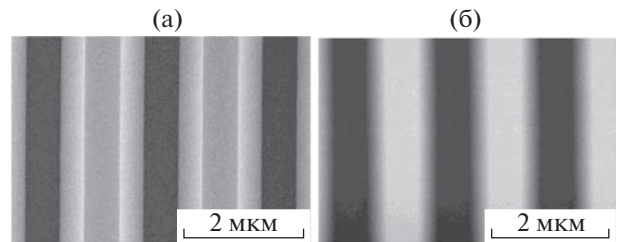


Рис. 16. ВМЭ (а) и ОРЭ (б) изображения 5 и 6 выступов и канавки между ними тест-объекта МШПС-2.0К.

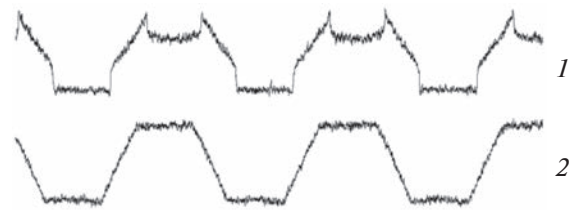


Рис. 17. Суммированные по 10 сигналы ВМЭ и ОРЭ (сигналы 1 и 2 соответственно), из которых состоят ВМЭ и ОРЭ изображения шага, включающего 5 и 6 выступы (5, 6 и 7 канавки) шаговой структуры тест-объекта МШПС-2.0К.

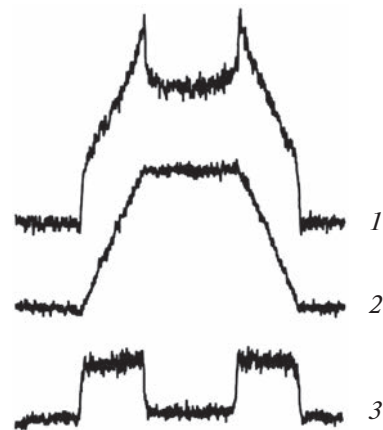
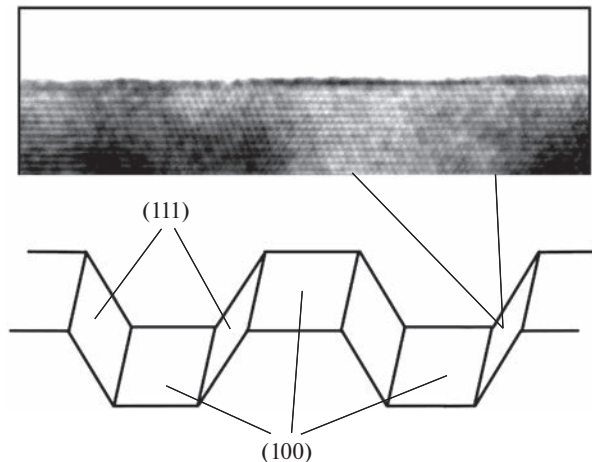


Рис. 18. Сигналы ВМЭ, ОРЭ и НВ (сигналы 1–3 соответственно), полученные при сканировании выступа тест-объекта МШПС-2.0К.

ния значения периода  $T$  и его погрешности  $\Delta T$  при измерениях, в которых нет автоматического усреднения или когда используют усреднение по другому закону. Если же для калибровки исполь-

Таблица 5. Размеры верхних оснований выступов  $u_p$  разных образцов МШПС-2.0К в диапазоне менее 100 нм

| $u_p$ , нм    |            |            |            |            |            |            |            |
|---------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $5.4 \pm 1.6$ | $13 \pm 2$ | $16 \pm 2$ | $25 \pm 2$ | $30 \pm 3$ | $45 \pm 3$ | $63 \pm 1$ | $87 \pm 4$ |



**Рис. 19.** Схема кристаллографических плоскостей кремния в структуре, полученной анизотропным травлением пластины с ориентацией поверхности {100}. На вставке изображение в просвечивающем электронном микроскопе боковой наклонной стенки канавки тест-объекта МШПС-2.0К.

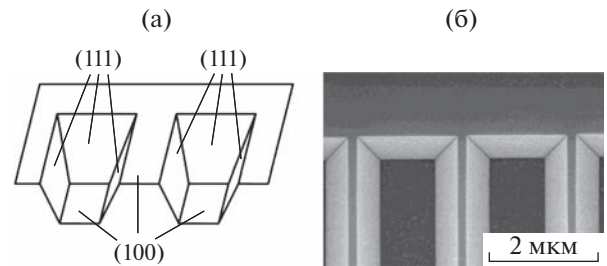
зовать только один шаг периодической структуры, то в качестве погрешности периода надо использовать

$$\Delta T = \sigma_r. \quad (13)$$

В работе [32] приведены период тест-объект НЖ-1000  $T = 240$  нм и погрешность его дифракционной аттестации  $\Delta T = 1$  нм. Величина стандартного отклонения  $\sigma_r$  не приведена. Но ее можно оценить с помощью формулы (12). Для этого оценим количество шагов рельефа  $N$ , участвующих в дифракции. Будем считать, что диаметр лазерного пятна на структуре  $d_L = 5$  мм. Тогда количество шагов, участвующих в дифракции, составит  $N = 20833$ , а величина стандартного отклонения будет  $\sigma_r = 144$  нм (для гауссовского распределения). В соответствии с формулой (13) получим, что, при использовании в РЭМ измерениях одного шага, величина шага структуры составляет

$$T = 240 \pm 144 \text{ нм}. \quad (14)$$

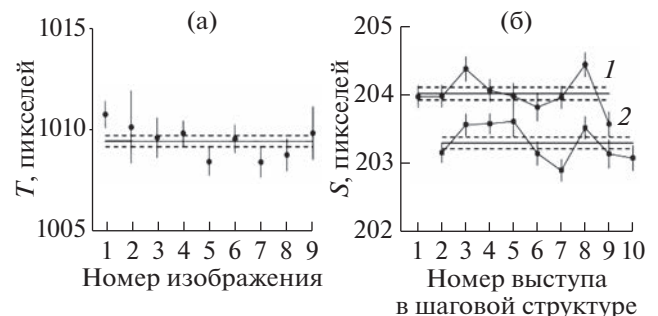
Достижение дифракционной точности шага решетки в измерениях на РЭМ возможно при искусственном усреднении измеряемого размера по различным элементам периодической структуры. Закон усреднения должен быть таким же, как и при дифракционных измерениях периода. Это возможно путем наблюдения сразу  $N$  шагов на экране РЭМ. Но тогда увеличение будет в  $N$  раз меньше. Другой способ состоит в проведении  $N$  измерений расстояний между эквивалентными стенками на разных элементах периодической структуры и статистическая обработка результатов. Для этого в процессе измерения необходимо сдвигать периодическую структуру в пределах



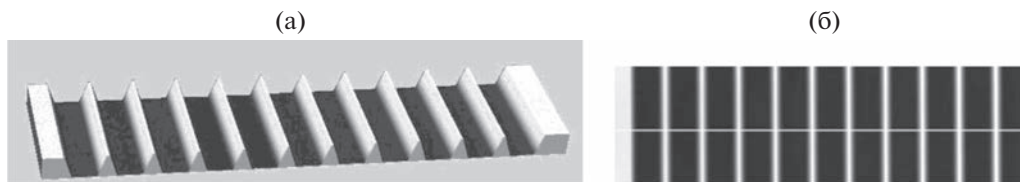
**Рис. 20.** Схема (а) концевой участка канавок тест-объекта с трапециевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок, выполненного по технологии анизотропного травления монокремния с ориентацией поверхности {100}, и ВМЭ изображение (б) концевой участка канавок такого тест-объекта.

расстояний, равных диаметру пятна электромагнитного излучения, с помощью которого определен период. Но эти данные обычно не известны. Кроме того, измерения на разных частях периодической структуры приводят к необходимости дополнительной фокусировки зонда РЭМ. Дополнительная фокусировка может привести к большой погрешности измерения расстояний [75], сводящей на нет высокую дифракционную точность периодической структуры.

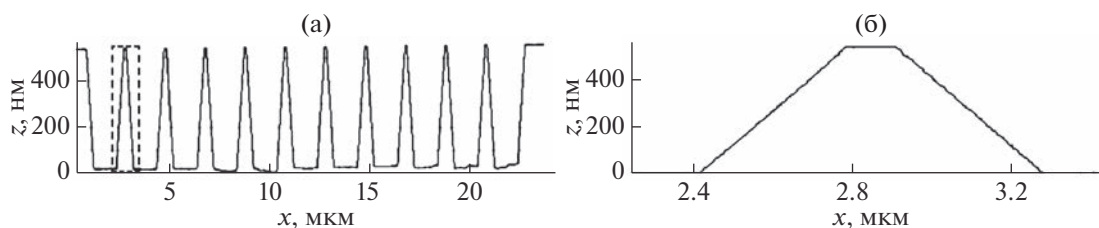
Таким образом, тест-объект НЖ-1000 позволяет измерить увеличение РЭМ (как и тест-объект BCR-97A/G-7), но это занимает значительно больше времени и в процессе возникают большие ошибки измерения, которые трудно даже оценить. В исследованиях вторичной электронной эмиссии на рельефной поверхности твердого тела тест-объект НЖ-1000 использовать невозможно. Это обусловлено тем, что обе стенки структуры одинаковые. Поэтому использовать наклонное



**Рис. 21.** Величины шагов, усредненных на разных изображениях (а), и величины средних значений проекций боковых наклонных стенок каждого выступа на разных изображениях (б), определенных на первом (зависимость 1) и втором (зависимость 2) выступах на изображении в зависимости от номера выступа в шаговой структуре. Сплошные линии соответствуют средним значениям, а штриховые линии ограничивают интервал ошибок.



**Рис. 22.** Трехмерное изображение (а) в LR-AFM шаговой структуры тест-объекта МШПС-2.0К и двумерное изображение (б).



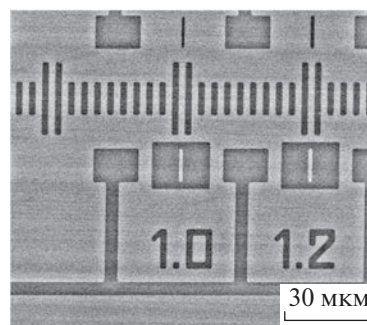
**Рис. 23.** Формы сигналов шаговой структуры (а) и выступа (б) тест-объекта МШПС-2.0К, полученные на метрологической системе LR-AFM.

положение канавок (как это выполнено с канавками РПС [34–37], у которых стенки канавки разные) не дает возможность разделить вклады разных механизмов генерации вторичных электронов.

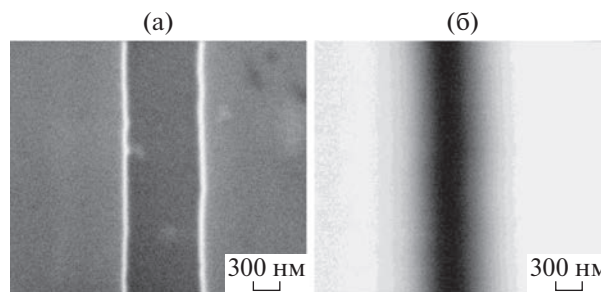
На современном уровне при калибровке РЭМ недостаточно измерение только увеличения РЭМ. Тест-объекты РПС позволяют определять не только увеличение РЭМ [25, 26, 76], но и диаметр электронного зонда [25, 26, 76], и вертикальные параметры зонда [77]:  $\phi_d$  – угол сходимости–расходимости зонда [77],  $d_f$  – диаметр зонда в фокусе,  $h_f$  – глубина фокусировки.

Однако и у РПС есть недостатки. К ним относится необходимость иметь как минимум две канавки РПС с двумя разными ширинами (лучше четыре канавки для подтверждения, что при смене канавок и, следовательно, перефокусировке, диаметр зонда не изменился [76, 78]). Кроме того, перефокусировка зонда зависит от опыта работы оператора РЭМ (фокусируется он сходящимся или расходящимся зондами). Причем (как показал опыт большого количества калибровок разных РЭМ с помощью РПС) [76, 78] операторы могут фокусироваться одинаково (облучать канавки только сходящимся или только расходящимся зондами за все время эксперимента) или при облучении канавок фокусировка осуществляется по-разному для каждой канавки. Эти особенности проведения экспериментов с канавками РПС будут подробно объяснены в следующих работах данной серии обзоров.

Тест-объекты РПС достаточно широко использовали для исследования вторичной электронной эмиссии на рельефной поверхности



**Рис. 24.** ОРЭ изображение тест-объекта Микрон в районе выступов и канавок с номинальными ширинами 1.0 и 1.2 мкм при  $E = 25$  кэВ.



**Рис. 25.** ВМЭ (а) и ОРЭ (б) изображения канавки с номинальной шириной 1 мкм и глубиной 300 нм тест-объекта Микрон.

твердого тела [34–37]. С их помощью удалось обнаружить и выделить новый механизм генерации вторичных медленных электронов – эффект стряхивания электронов из поверхностных элек-

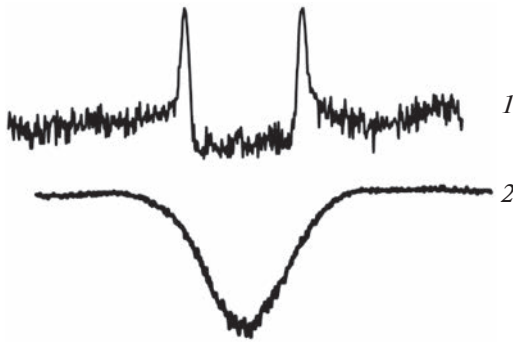


Рис. 26. Сигналы ВМЭ и ОПЭ (1 и 2 соответственно), полученные при сканировании канавки с номинальной шириной 1 мкм и глубиной 300 нм тест-объекта Микрон.

тронных состояний [35–37], и создать модель формирования изображений в РЭМ [37, 45, 46].

Тест-объект Микрон использовался для разработки методов измерения размеров реальных структур, создаваемых по технологии микроэлектроники [71]. Кроме того, тест-объект внес большой вклад в исследования формирования изображений в РЭМ, работающих в режимах обратно рассеянных электронов [70] и вторичных медленных электронов [72].

Наилучшими свойствами обладают тест-объекты МШПС-2.0К [31, 33, 50–52] или аналогичные шаговые структуры с трапециевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок [53], выполненные по технологии анизотропного травления кремния с ориентацией поверхности (100) [49]. Во-первых, при их использовании калибровка РЭМ может быть осуществлена по одному изображению тест-объекта (даже по одному сигналу) [61, 62], что значительно (в десятки раз) уменьшает время калибровки РЭМ. Во-вторых, точность калибровки сильно (в несколько раз) возрастает из-за проведения корреляционных измерений [62]. В-третьих, тест-объект МШПС-2.0К долговечен относительно загрязнений, которые возникают из-за эффекта контаминации [79]. С помощью тест-объекта МШПС-2.0К возможно [79] проводить калибровку РЭМ по одной области тест-объекта до 7 раз (и до 1000 раз, если использовать все элементы тест-объекта). В-четвертых, тест-объект

Таблица 6. Параметры канавок тест-объекта Микрон

| Номинальный размер, нм | Канавка  |          | Выступ   |          |
|------------------------|----------|----------|----------|----------|
|                        | верх, нм | низ, нм  | верх, нм | низ, нм  |
| 1000                   | 1017 ± 7 | 903 ± 5  | 968 ± 5  | 1100 ± 6 |
| 1200                   | 1319 ± 7 | 1206 ± 6 | 1175 ± 6 | 1332 ± 7 |

МШПС-2.0К позволяет проводить корреляционные измерения [51].

Количественно корреляция характеризуется коэффициентом корреляции

$$K = \frac{(\overline{x_i x_j}) - \bar{x}_i \bar{x}_j}{\sigma_i \sigma_j}. \quad (15)$$

Здесь  $x_i$  и  $x_j$  ( $i \neq j$ ) – характеристики объектов (в нашем случае координаты контрольных точек на ВМЭ сигналах РЭМ [51]), для которых определяется корреляция. Черта над соответствующей величиной означает ее усреднение по всем обрабатываемым сигналам. Величины  $\sigma_i$  и  $\sigma_j$  – стандартные неопределенности значений координат указанных точек. Диапазон изменения коэффициента корреляции составляет

$$-1 \leq K \leq +1. \quad (16)$$

В случае осуществления корреляции величина коэффициента корреляции должна быть близка к единице. Однако наличие шумов на сигналах уменьшает величину коэффициента корреляции [51]. В табл. 7 [51] приведены коэффициенты корреляции координат пар контрольных точек на сигналах РЭМ для всех выступов исследованного тест-объекта. Все коэффициенты корреляции лежат в диапазоне 0.8–0.9, что указывает на высокое качество тест-объекта. Отклонение коэффициента корреляции от единицы объясняется шумами на сигнале. Именно коэффициент корреляции количественно характеризует качество изготовления тест-объекта МШПС-2.0К [51].

Однако знание коэффициента корреляции не только характеризует качество изготовления тест-объекта МШПС-2.0К, но и позволяет проводить корреляционные измерения [51]. В этом случае расстояние между двумя точками можно измерить с повышенной точностью, если коэффициент корреляции будет близок к единице.

Дело в том, что при случайных ошибках измерений стандартные неопределенности  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  координат точек  $x_1$  и  $x_2$  и неопределенность расстояния между этими точками  $\sigma_{12}$  связаны друг с другом и коэффициентом корреляции  $K$  выражением [74]:

$$\sigma_{12}^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 - 2K\sigma_1\sigma_2. \quad (17)$$

При  $K = 1$  (наличие корреляции) получим величину

$$\sigma_{12} (K = 1) = |\sigma_1 - \sigma_2|, \quad (18)$$

которая значительно меньше величины  $\sigma_{12}$  при обычном измерении  $K = 0$  (отсутствие корреляции):

$$\sigma_{12} (K = 0) = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}. \quad (19)$$

**Таблица 7.** Коэффициенты корреляции координат пар контрольных точек на сигналах РЭМ для первого и второго выступов на каждом изображении шаговой структуры, состоящей из двух выступов и канавки между ними

| № выступа шаговой структуры | Первый выступ на изображении |               | Второй выступ на изображении |               |
|-----------------------------|------------------------------|---------------|------------------------------|---------------|
|                             | левая стенка                 | правая стенка | левая стенка                 | правая стенка |
| 1                           | 0.856                        | 0.862         | —                            | —             |
| 2                           | 0.875                        | 0.868         | 0.841                        | 0.878         |
| 3                           | 0.923                        | 0.881         | 0.875                        | 0.900         |
| 4                           | 0.871                        | 0.893         | 0.910                        | 0.936         |
| 5                           | 0.918                        | 0.914         | 0.849                        | 0.925         |
| 6                           | 0.876                        | 0.920         | 0.912                        | 0.921         |
| 7                           | 0.902                        | 0.893         | 0.920                        | 0.899         |
| 8                           | 0.789                        | 0.868         | 0.885                        | 0.898         |
| 9                           | 0.919                        | 0.836         | 0.827                        | 0.870         |
| 10                          | —                            | —             | 0.862                        | 0.870         |

Необходимо отметить, что в процессе измерений (но не с данным тест-объектом) возможна антикорреляция ( $K = -1$ ). В этом случае

$$\sigma_{12}(K = -1) = \sigma_1 + \sigma_2. \quad (20)$$

Выражение (20) указывает, что, хотя координаты точек имеют случайный разброс величин, неопределенность расстояния между этими точками ведет себя как систематическая неопределенность и ее величина значительно больше, чем величины, представленные выражениями (18) и (19).

В работе [51] было проведено сравнение точности результатов выполнения корреляционных и некорреляционных (обычных) измерений размера шага для изображения пятого и шестого выступов шаговой структуры исследуемого тест-объекта. При корреляционном измерении величина среднего значения шага на изображении составила

$$T = 1009.96 \pm 0.11 \text{ пикселей}, \quad (21)$$

а обычное измерение показало

$$T = 1010.6 \pm 0.7 \text{ пикселей}. \quad (22)$$

В пределах ошибок оба измерения дают одинаковую величину среднего значения шага. Однако ошибка корреляционного измерения шага оказалась меньше ошибки обычного измерения в 6.5 раза.

Необходимо отметить, что на самом деле результаты (21) и (22) были получены с использованием одних и тех же исходных данных. Просто эти данные были обработаны с помощью корреляционных и некорреляционных методов обработки данных. Поэтому в процессе измерений надо всегда анализировать результаты измерений на возможность корреляционных измерений.

Тест-объект МШПС-2.0К позволяет осуществить измерение и других (не менее важных для

измерения размеров рельефных структур на растровых электронных микроскопах) параметров РЭМ. В настоящее время удастся измерять не только размер пикселя на изображении (аналог увеличения изображения) [31, 61, 62] в том числе и по двум координатам [55, 56], но и калибровать РЭМ в широком диапазоне увеличений [80], когда увеличение (размер пикселя) можно произвольно менять, зная при этом его величину в каждый момент времени. Появилась возможность определять величину диаметра зонда в сфокусированном и дефокусированном виде [75], плотность распределения электронов в зонде РЭМ [40], ортогональность зонда [56] относительно плоскости образца и линейность сканирования [81] в микроскопе. Все эти параметры оказывает сильное влияние на результаты измерения линейных размеров рельефных структур особенно в нанодиапазоне. Кроме создания методов измерения параметров растровых электронных микроскопов тест-объект МШПС-2.0К использовали для исследования механизмов формирования изображений в РЭМ во всех режимах его работы [46, 67–69] – низковольтном и высоковольтных режимах при регистрации вторичных медленных электронов и обратно рассеянных электронов.

Сравним возможности калибровки (увеличения или размера пикселя на изображении) РЭМ с помощью периодического тест-объекта НЖ-1000 и шагового тест-объекта МШПС-2.0К, созданных по одинаковым технологиям [49] и имеющих одинаковую точность аттестации. Аттестованным значением шага тест-объекта МШПС-2.0К является величина  $t = 2001$  нм при погрешности аттестации  $\Delta t = 1$  нм. В то же время на интервале 2001 нм укладывается 8.3 шагов тест-объекта НЖ-1000. Таким образом, согласно выражению (12) с помощью тест-объекта НЖ-1000 можно аттестовать интервал 2001 нм с погрешностью  $\Delta t = 50$  нм.

Хорошо видно, что, хотя погрешности аттестации элементов тест-объектов НЖ-1000 и МШПС-2.0К одинаковые, тест-объект МШПС-2.0К позволяет в 50 раз точнее калибровать увеличение РЭМ, чем тест-объект НЖ-1000. Кроме того, тест-объект МШПС-2.0К позволяет проводить корреляционные измерения [51], которые повышают точность калибровки РЭМ еще в несколько раз.

Таким образом, из всех рассмотренных тест-объектов для калибровки РЭМ наилучшими характеристиками обладает тест-объект МШПС-2.0К. Он точнее других позволяет осуществить калибровку увеличения РЭМ (размера пикселя), занимает меньшее время для калибровки, позволяет определять большое количество параметров РЭМ, которые до сих пор не удавалось измерять, и имеет альтернативные методы измерения характеристик тест-объекта на АСМ, что позволяет объективно контролировать параметры тест-объекта.

Кроме того, тест-объект МШПС-2.0К широко использовали для изучения влияния рельефа поверхности твердого тела на вторичную электронную эмиссию [46, 67–69, 82]. Это позволило создать виртуальный растровый электронный микроскоп [82, 83] — компьютерную программу, которая, используя входные данные, воспроизводящие размеры и форму объекта, исследуемого на реальном РЭМ, генерирует изображение, аналогичное изображению, полученному на реальном РЭМ, за время, сравнимое с временем получения изображения на реальном РЭМ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Среди тест-объектов, предназначенных для калибровки растровых электронных микроскопов и исследования вторичной электронной эмиссии рельефной поверхности твердого тела, наилучшими характеристиками обладают тест-объекты МШПС-2.0К, являющиеся шаговыми структурами, состоящими из выступов и канавок в монокремнии с трапецевидным профилем и большими углами наклона боковых стенок, полученных анизотропным травлением монокремния с ориентацией поверхности {100}. Тест-объекты позволяют определять все характеристики РЭМ, влияющие на измерение линейных размеров рельефных структур, применяемых в микро- и нанoeлектронике. Кроме того, тест-объекты МШПС-2.0К широко использовали в исследованиях вторичной электронной эмиссии рельефной поверхности в РЭМ. Однако и другие тест-объекты (РПС и Микрон) внесли большой вклад в исследование вторичной электронной эмиссии рельефной поверхности твердого тела. Эти результаты будут рассмотрены в следующих обзорах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reimer L. Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis / Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, 1998.
2. Практическая растровая электронная микроскопия / Под ред. Дж. Гоулдстейна и Х. Яковица. Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 656 с.
3. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 303 с.
4. Микроанализ и растровая электронная микроскопия / Под ред. Ф. Мориса и др. Пер. с фр. М.: Металлургия, 1985. 392 с.
5. Криштал М.М., Ясников И.С., Полунин В.И., Филатов А.М., Ульянчиков А.Г. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения. М.: Техносфера, 2009. 208 с.
6. Растровая электронная микроскопия для нанотехнологий. Методы и применение / Под ред. У. Жу и Ж.Л. Уанга. Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 582 с.
7. Hatzuzawa T., Toyoda K., Tanimura Y. // Rev. Sci. Instrum. 1990. V. 61. № 3. P. 975.
8. Новиков Ю.А., Раков А.В. // Измерительная техника. 1999. № 1. С. 14.
9. Postek M.T., Vadar A.E. Critical Dimension Metrology and the Scanning Electron Microscope // Handbook of Silicon Semiconductor Metrology / Ed. A.C. Diebold. Marcel Dekker Inc. New York—Basel, 2001. P. 295.
10. Postek M.T. // Proc. SPIE. 2002. V. 4608. P. 84.
11. Постек М. // Вестник технического регулирования. 2007. № 7. С. 8.
12. Тодуа П.А., Быков В.А., Волк Ч.П., Горнев Е.С., Желкобаев Ж., Зыкин Л.М., Ишанов А.Б., Календин В.В., Новиков Ю.А., Озерин Ю.В., Плотников Ю.И., Прохоров А.М., Раков А.В., Саунин С.А., Черняков В.Н. // Микросистемная техника. 2004. № 3. С. 25.
13. Бронштейн И.М., Фрайман Б.С. Вторичная электронная эмиссия. М.: Наука, 1969. 407 с.
14. Шульман А.З., Фридрихов С.А. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела. М.: Наука, 1977. 551 с.
15. Новиков Ю.А. // Поверхность. Рентген., синхротрон. нейтрон. исслед. 2023. № 5. С. 80.
16. Гавриленко В., Новиков Ю., Раков А., Тодуа П. // Наноиндустрия. 2009. № 4. С. 36.
17. Gavrilenko V.P., Novikov Yu.A., Rakov A.V., Todua P.A. // Proc. SPIE. 2009. V. 7405. P. 740504. <https://www.doi.org/10.1117/12.826164>
18. Gavrilenko V.P., Kalnov V.A., Novikov Yu.A., Orlikovsky A.A., Rakov A.V., Todua P.A., Valiev K.A., Zhikharev E.N. // Proc. SPIE. 2009. V. 7272. P. 727227. <https://www.doi.org/10.1117/12.814062>
19. Gavrilenko V.P., Novikov Yu.A., Rakov A.V., Todua P.A., Volk Ch.P. // Proc. SPIE. 2009. V. 7272. P. 72720Z. <https://www.doi.org/10.1117/12.813514>
20. Дицман С.А., Злобин В.А., Невзорова Л.Н., Фаворская Л.П. // Известия АН СССР. Серия физическая. 1982. Т. 46. № 12. С. 2388.

21. Novikov Yu.A., Gavrilenko V.P., Ozerin Yu.V., Rakov A.V., Todua P.A. // Proc. SPIE. 2007. V. 6648. P. 66480R. <https://www.doi.org/10.1117/12.733134>
22. Novikov Yu.A., Ozerin Yu.V., Rakov A.V., Todua P.A. // Measurement Sci. Technol. 2007. V. 18. P. 367. <https://www.doi.org/10.1088/0957-0233/18/2/S07>
23. Гавриленко В.П., Новиков Ю.А., Раков А.В., Тодуа П.А. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. С. 31.
24. Новиков Ю.А., Раков А.В., Тодуа П.А. // Измерительная техника. 2009. № 2. С. 22.
25. Новиков Ю.А., Пешехонов С.В., Стрижков И.Б. // Труды ИОФАН. 1995. Т. 49. С. 20.
26. Novikov Yu.A., Gavrilenko V.P., Rakov A.V., Todua P.A. // Proc. SPIE. 2008. V. 7042. P. 704208. <https://www.doi.org/10.1117/12.794834>
27. Novikov Yu.A. // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. № 6. P. 1284. <https://www.doi.org/10.1134/S1027451019060454>
28. Новиков Ю.А., Пешехонов С.В. // Труды ИОФ АН. 1995. Т. 49. С. 107.
29. Novikov Yu.A. // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. № 1. P. 105. <https://www.doi.org/10.1134/S1027451020010127>
30. Bosse H., Mirande W., Frase C.G., Bruck H.-J., Lehnigk S. Comparison of linewidth measurements on COG mask // 17 Europ. Mask Conf. on Mask Technology for Integrated Circuits and Micro-Components (EMC-2000). Munich. 2000. P. 111.
31. Волк Ч.П., Горнев Е.С., Новиков Ю.А., Озерин Ю.В., Плотников Ю.И., Прохоров А.М., Раков А.В. // Микроэлектроника. 2002. Т. 31. № 4. С. 243.
32. Nakayama Y., Okazaki S., Sugimoto A. // J. Vacuum Sci. Technol. B. 1988. V. 6. P. 1930.
33. Gavrilenko V.P., Novikov Yu.A., Rakov A.V., Todua P.A. // Proc. SPIE. 2010. V. 7718. P. 77180Y. <https://www.doi.org/10.1117/12.853892>
34. Новиков Ю.А., Раков А.В. // Труды ИОФ АН. 1998. Т. 55. С. 3.
35. Новиков Ю.А., Прохоров А.М., Раков А.В. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1993. № 3. С. 22.
36. Новиков Ю.А., Раков А.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 1999. № 8. С. 24.
37. Novikov Yu.A. // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2022. V. 16. № 5. P. 806. <https://www.doi.org/10.1134/S1027451022050147>
38. Волк Ч.П., Горнев Е.С., Новиков Ю.А., Плотников Ю.И., Раков А.В., Тодуа П.А. // Труды ИОФ АН. 2006. Т. 62. С. 77.
39. Gavrilenko V.P., Novikov Yu.A., Rakov A.V., Todua P.A. // Proc. SPIE. 2008. V. 7042. P. 70420C. <https://www.doi.org/10.1117/12.794891>
40. Новиков Ю.А. // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. № 5. С. 373. <https://www.doi.org/10.7868/S0544126914050068>
41. Postek M.T. // Scanning Microscopy. 1989. V. 3. № 4. P. 1087.
42. Geist J., Belzer B., Miller M.L., Roitman P. // J. Res. National Institute of Standards and Technology. 1992. V. 97. № 2. P. 267.
43. Новиков Ю.А., Пешехонов С.В., Раков А.В., Симонов А.Н., Стрижков И.Б., Цыбульский В.В. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1993. № 5. С. 49.
44. Novikov Yu.A. // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2022. V. 16. № 5. P. 797. <https://www.doi.org/10.1134/S1027451022050135>
45. Новиков Ю.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 5. С. 78. <https://www.doi.org/10.7868/S0207352815050091>
46. Новиков Ю.А. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 9. С. 12. <https://www.doi.org/10.7868/S0207352816090110>
47. Gavrilenko V.P., Novikov Yu.A., Rakov A.V., Todua P.A. // Proc. SPIE. 2009. V. 7405. P. 740507. <https://www.doi.org/10.1117/12.826190>
48. Häföler-Grohne W., Bosse H. // Measurement Sci. Technol. 1998. V. 9. P. 1120.
49. Броудай И., Мереж Дж. Физические основы микро-технологии. Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 496 с.
50. Новиков Ю.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 11. С. 77. <https://www.doi.org/10.7868/S0207352817110105>
51. Новиков Ю.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 12. С. 86. <https://www.doi.org/10.1134/S0207352818120144>
52. Данилова М.А., Митюхляев В.Б., Новиков Ю.А., Озерин Ю.В., Раков А.В., Тодуа П.А. // Измерительная техника. 2008. № 8. С. 20.
53. Данилова М.А., Митюхляев В.Б., Новиков Ю.А., Озерин Ю.В., Раков А.В., Тодуа П.А. // Измерительная техника. 2008. № 9. С. 49.
54. Gavrilenko V.P., Filippov M.N., Novikov Yu.A., Rakov A.V., Todua P.A. // Proc. SPIE. 2007. V. 6648. P. 66480T. <https://www.doi.org/10.1117/12.733566>
55. Волк Ч.П., Новиков Ю.А., Раков А.В., Тодуа П.А. // Измерительная техника. 2008. № 6. С. 18.
56. Novikov Yu.A. // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2017. V. 11. № 4. P. 890. <https://www.doi.org/10.1134/S1027451017040255>
57. Новиков Ю.А., Раков А.В., Тодуа П.А. // Микроэлектроника. 2008. Т. 37. № 6. С. 448.
58. Новиков Ю.А., Озерин Ю.В., Плотников Ю.И., Раков А.В., Тодуа П.А. // Труды ИОФ АН. 2006. Т. 62. С. 36.
59. Dai G., Pohlenz F., Danzebrink H.-U., Xu M., Hasche K., Wilkening G. // Rev. Sci. Instrum. 2004. V. 75. № 4. P. 962. <https://www.doi.org/10.1063/1.1651638>
60. Frase C.G., Häföler-Grohne W., Dai G., Bosse H., Novikov Yu.A., Rakov A.V. // Measurement Sci. Technol. 2007. V. 18. P. 439. <https://www.doi.org/10.1088/0957-0233/18/2/S16>
61. Новиков Ю.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 5. С. 102. <https://www.doi.org/10.31857/S1028096021040117>
62. Новиков Ю.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 9. С. 100. <https://www.doi.org/10.31857/S1028096021090132>
63. Новиков Ю.А. // Микроэлектроника. 2015. Т. 44. № 4. С. 306. <https://www.doi.org/10.7868/S0544126915030072>
64. Волк Ч.П., Горнев Е.С., Календин В.В., Митюхляев В.Б., Новиков Ю.А., Озерин Ю.В., Раков А.В., Bosse H., Frase C.G. Международные сличения результатов измерений периодических мер в микро- и нанометровом диапазонах на растровых электронных микроскопах // 12 Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии. Черноголовка.

- “Богородский печатник”. 2001. Тезисы докладов. С. 128.
65. Гавриленко В.П., Лесновский Е.Н., Новиков Ю.А., Раков А.В., Тодуа П.А., Филиппов М.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 4. С. 454.
  66. Gavrilenko V.P., Filippov M.N., Novikov Yu.A., Rakov A.V., Todua P.A. // Proc. SPIE. 2009. V. 7378. P. 737812. <https://www.doi.org/10.1117/12.821760>
  67. Larionov Yu.V., Novikov Yu.A. // Proc. SPIE. 2012. V. 7800. P. 7800W. <https://www.doi.org/10.1117/12.2016850>
  68. Новиков Ю.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 8. С. 64. <https://www.doi.org/10.1134/S0207352819080122>
  69. Новиков Ю.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 2. С. 66. <https://www.doi.org/10.7868/S0207352816020086>
  70. Новиков Ю.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 10. С. 59. <https://www.doi.org/10.7868/S0207352815100170>
  71. Новиков Ю.А., Раков А.В., Филиппов М.Н. // Известия РАН. Сер. физ. 1998. Т. 62. № 3. С. 543.
  72. Новиков Ю.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 10. С. 94. <https://www.doi.org/10.1134/S0207352819090105>
  73. Новиков Ю.А., Раков А.В., Стеколин И.Ю. // Известия РАН. Сер. физ. 1993. Т. 57. № 8. С. 79.
  74. Идье В., Драйард Д., Джеймс Ф., Рус М., Садуле Б. Статистические методы в экспериментальной физике / Пер. с англ. Под ред. А.А. Тяпкина. М.: Атомиздат, 1976. 335 с.
  75. Новиков Ю.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 6. С. 68. <https://www.doi.org/10.31857/S1028096020050106>
  76. Novikov Yu.A. // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. № 5. P. 965. <https://www.doi.org/10.1134/S1027451020050134>
  77. Новиков Ю.А., Раков А.В., Стеколин И.Ю. // Измерительная техника. 1996. № 12. С. 26.
  78. Новиков Ю.А., Стеколин И.Ю. // Труды ИОФ АН. 1995. Т. 49. С. 41.
  79. Novikov Yu.A. // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. № 6. P. 1387. <https://www.doi.org/10.1134/S1027451020060397>
  80. Волк Ч.П., Горнев Е.С., Новиков Ю.А., Озерин Ю.В., Плотников Ю.И., Раков А.В. // Микроэлектроника. 2004. Т. 33. № 6. С. 419.
  81. Новиков Ю.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 11. С. 70. <https://www.doi.org/10.7868/S0207352813110140>
  82. Новиков Ю.А. // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. № 4. С. 263. <https://www.doi.org/10.7868/S0544126914040073>
  83. Новиков Ю.А. // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. № 6. С. 456. <https://www.doi.org/10.7868/S0544126914060076>

## Modern Scanning Electron Microscopy. 2. Test objects for Scanning Electron Microscopy

Yu. A. Novikov\*

Prokhorov General Physics Institute of the RAS, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: nya@kapella.gpi.ru

The review of the test objects intended for calibration of scanning electron microscopes and researches to secondary electronic emission of a relief surface of a solid state in scanning electron microscope is carried out. The test objects are divided on two parameters – kind of a relief and structure of a relief. By the form of relief the test objects are divided on single, pitch and periodic. On a structure of a relief of the test objects are divided into objects with a rectangular structure and objects with a trapezoid structure with the large and small corners of an inclination of lateral walls. The examples of such the test objects are given. Their characteristics and methods of certification of parameters are described. The advantages and lacks of the test objects are considered. Is shown, that the best characteristics have the tests objects representing pitch structures consisting of trapezoid trenches with the large corners of an inclination of lateral walls. The test objects are created in monosilicon with of a surface orientation by {100} by method liquid anisotropic etching of silicon. These test objects allow defining all characteristics scanning electron microscopes, influencing on measurement of the linear sizes of relief structures used in microelectronics and nanotechnology. With their help it is possible to carry out correlation measurements, which raise accuracy of calibration scanning electron microscopes up to ten times.

**Keywords:** test object, rectangular structure, trapezoid structure, scanning electron microscopy, shake off effect of electrons.

УДК 546.05

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ МАГНИЯ МЕТОДОМ ИНДУКЦИОННОЙ ПОТОКОВОЙ ЛЕВИТАЦИИ

© 2023 г. А. Н. Марков<sup>a, \*</sup>, А. А. Капинос<sup>a</sup>, С. С. Суворов<sup>a</sup>, А. В. Барышева<sup>a</sup>,  
Г. М. Клейман<sup>a</sup>, В. М. Воротынцев<sup>b</sup>, А. А. Атласкин<sup>c</sup>, П. П. Грачев<sup>b</sup>,  
И. В. Воротынцев<sup>c</sup>, А. В. Воротынцев<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, 603022 Россия

<sup>b</sup>Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,  
Нижний Новгород, 603950 Россия

<sup>c</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, 125047 Россия

\*e-mail: markov.art.nik@gmail.com

Поступила в редакцию 12.01.2023 г.

После доработки 25.03.2023 г.

Принята к публикации 25.03.2023 г.

Из-за развития химической промышленности возрастает потребность в получении высокочистых монодисперсных наночастиц. Поэтому необходимо правильно подобрать метод получения. В работе продемонстрирован уникальный метод — индукционная потоковая левитация, который на одной установке позволяет получать большой перечень металлических наночастиц. В настоящей работе при помощи данного метода получены наночастицы магния. Морфология изучена с помощью растровой электронной микроскопии, где полученные наночастицы представляли собой скопления из первичных частиц. Энергодисперсионный анализ показал, что поверхность наночастиц магния после взаимодействия с атмосферным воздухом полностью покрывается небольшим слоем оксида. Анализ фазового состава показал, что порошок состоит из магния без следов оксида. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой показала чистоту полученных частиц 99.99%. Характеристики пористой структуры определяли посредством низкотемпературной порометрии. Размер полученных частиц не превышал 40 нм, а средний размер составлял 23 нм. Используемый метод получения наночастиц продемонстрировал высокую производительность (до 50 г/ч) и непрерывность процесса их получения, возможность регулирования размера наночастиц в широком диапазоне, бесконтактный нагрев, что обуславливает высокую чистоту получаемого продукта, подтвержденную масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой.

**Ключевые слова:** магний, наночастицы, индукционная потоковая левитация, высокотемпературный синтез, порометрия.

**DOI:** 10.31857/S1028096023100138, **EDN:** PIRZPK

### ВВЕДЕНИЕ

Появление наночастиц позволило обнаружить новые свойства не характерные объемным материалам, а также выявить закономерность, что изменение размера и формы позволяют управлять свойствами материалов, включая каталитические, магнитные, оптические, электронные и др. Интерес к магнию как конструкционным материалам и биоматериалам в настоящее время растет в связи с их уникальными свойствами: идеальным соотношением прочности и плотности при очень хорошей биосовместимости, хорошими демпфирующими характеристиками и технологичностью, особенно это проявляется у наночастиц [1].

Частицам магния размером 40 нм найдено применение в качестве материала хранения водорода, в альтернативу гидридам металлов, амидам, наноструктурированному углероду, среди которых магний имеет большую емкость хранения (7.6 мас. %). Способность металлических наночастиц обратимо выделяться из гидридов и их низкая стоимость, делает магний многообещающим кандидатом для технологий топливных элементов [2–4].

Наночастицы, размер которых меньше длины волны излучения, могут вызывать индуцированные светом коллективные электронные колебания, известные как локальный поверхностный

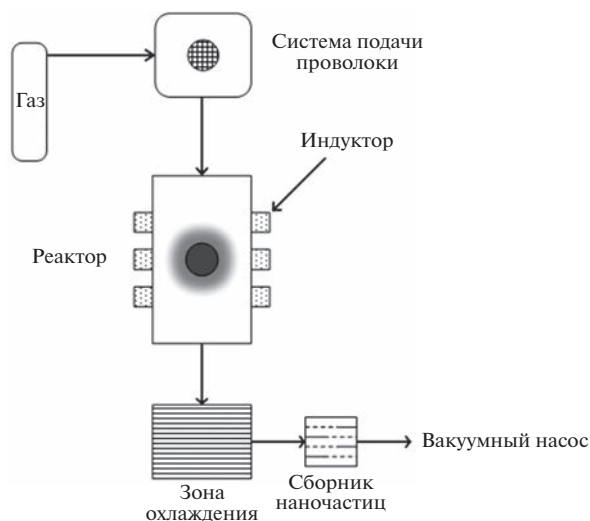


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

плазмонный резонанс (LSPR) [5, 6]. Это свойственно и наночастицам магния. В работе [7] доказали, что хиральные наночастицы магния демонстрируют замечательные плазмонные эффекты экстинкции и хирооптические эффекты в ультрафиолетовой области спектра излучения. Наноспираль Mg обладают повышенной чувствительностью к локальному поверхностному плазмонному резонансу из-за сильной дисперсии большинства веществ в ультрафиолетовой области спектра излучения. В работе [8] изучили способность магния поддерживать локализованные поверхностные плазмонные резонансы, так, он может стать альтернативой редким и дорогим благородным металлам Ag и Au, применяющихся для усиления взаимодействия света с веществом и позволит манипулировать излучением в масштабах, меньших длины его волны.

Обычно наночастицы Mg получают двумя способами: высокоэнергетической шаровой мельницей и методом газовой конденсации [9, 10]. Сейчас для получения наночастиц магния используют много современных методов, позволяющих достичь высокой чистоты, дисперсности и малого размера. Например, в работе [11] наночастицы металлического магния были синтезированы методом импульсной лазерной абляции в жидких средах (PLAL) в диапазоне 20–30 нм путем варьирования времени лазерной абляции. Авторам работы [12] удалось получить соноэлектрохимическим методом частицы металлического магния размером 4 нм. Наночастицы магния также получают при помощи криохимии [13], осаждением из эфирных растворов [14], и осаждением из высо-

котемпературных расплавленных солей [15], таких как  $MgCl_2$ .

В настоящей работе в качестве метода получения наночастиц рассмотрен метод индукционной потоковой левитации [16, 17]. Этот метод является газозфазным, где в качестве испарителя использован индукционный нагрев, а катушка индуктивности специальной формы удерживает объемный образец металла бесконтактно в состоянии левитации, позволяя не загрязнять расплав элементами тигля. Характеризация полученных наночастиц проведена при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ), энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС), рентгенофазовым анализом (РФА), порометрией и масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) [20].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наночастицы магния были получены методом индукционной потоковой левитации (рис. 1). Метод является газозфазным, где объемный образец материала переводится в атомарное состояние с последующей конденсацией атомов на частицах газа хладагента. В качестве исходного вещества использовали гранулы магния с чистотой 99.99% массой 0.1 г (поставщик Alfa Aesar). Гранулу подвешивали на проволоке из этого же материала внутри кварцевого реактора с внутренним диаметром 12 мм. Вокруг реактора намотана катушка индуктивности с обратным противовитком. Катушка индуктивности подключена к высокочастотному ламповому генератору электромагнитного поля с частотой 440 кГц. После подвешивания металлической гранулы, систему откачивали до давления  $10^{-4}$  мбар и внутрь подавали инертный газ аргон со скоростью потока 10 л/мин. Давление в системе поддерживали близким к 100 мбар. При подаче напряжения на катушку индуктивности металл переходил в состояние левитации и расплавлялся. При достижении температуры  $950^{\circ}\text{C}$  происходило интенсивное испарение атомов, которые агломерировались в зоне конденсации до наночастиц, после чего собирались на тканевом фильтре.

Перед началом эксперимента проводили подбор оптимальной массы металла для стабильной левитации. Отработка режимов происходила в потоке инертного газа аргона или гелия. В качестве стандартного расхода использовался поток 10 л/мин, кварцевый реактор имел внутренний диаметр 12 мм. В табл. 1 представлены результаты проведенных исследований, в качестве стандартных масс использовали образцы 0.2, 0.5 и 1 г.

**Таблица 1.** Основные технические характеристики индукционной потоковой левитации для различных систем

| Элемент | Газ-хладагент | Масса образца, г | $P_{\max}$ , кВт | $T$ , °C | Комментарий               |
|---------|---------------|------------------|------------------|----------|---------------------------|
| Mg      | Ar            | 0.1              | 4                | 950      | Стабильно, наличие потока |
|         |               | 0.5              | 5                | 1157     | Нестабильная левитация    |
|         |               | 1                | —                | —        | Образец больше реактора   |
|         | He            | 0.1              | 4                | 895      | Стабильно                 |
|         |               | 0.5              | 5                | 1052     | Нестабильная левитация    |
|         |               | 1                | —                | —        | Образец больше реактора   |

Образцы из магния массой 1 г оказались в диаметре больше кварцевого реактора (реактор 12 мм). Использование образцов массой 0.1 и 0.5 г позволяло получить стабильный поток наночастиц, увеличение массы образца с 0.1 до 0.5 г позволяло увеличить концентрацию испарения металлов и получать визуально более плотный поток наночастиц.

Так же была установлена зависимость, что увеличение массы образца приводит к увеличению температуры, это связано с тем, что более тяжелый образец опускается ниже по индуктору, где плотность электромагнитного поля больше. Использование в качестве продувочного газа, аргона и гелия так же влияет на температуру образца, а именно при использовании гелия образцы имели меньшую температуру по отношению к образцам в потоке аргона. Объясняется это тем, что теплопроводность гелия на порядок больше.

#### Методы исследования

**РЭМ.** Образцы закрепляли на держателе образцов с помощью, проводящей углеродной липкой ленты и покрывали пленкой Au/Pd толщиной 3 нм методом магнетронного напыления Q150R S Quorum (Великобритания) для компенсации заряда, наведенного электронным пучком. Морфологические и визуальные характеристики изучали с помощью растрового электронного микроскопа Merlin Carl Zeiss (Германия) с использованием внутрилинзового детектора вторичных электронов при энергии ускорения электронов 5–7 кВ. Вакуум в камере микроскопа составлял  $\approx 10^{-6}$  мбар. На образцы напыляли проводящий слой углерода толщиной 20 нм. Исследование методом ЭДС проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6700F JEOL (Япония). Для получения распределения элементов в образцах было проведено картирование.

**РФА.** Фазовый состав синтезированных наночастиц был подтвержден с использованием мето-

да РФА (Shimadzu XRD-7000 (Япония). Измерения проводили при 40 кВ и 30 мА. Рассеивающая щель передней части детектора имела ширину 0.3 мм. Съемку рентгенограмм проводили в диапазоне углов  $10^{\circ}$ – $80^{\circ}$  ( $2\theta$ ) с шагом сканирования  $0.02^{\circ}$  при экспозиции 0.5 с.

**Порометрия.** Удельная площадь поверхности и средний удельный размер частиц определяли по изотермам абсорбции/десорбции азота при 77 К на приборе SorbiMS (ООО «МЕТА», Россия). Площадь поверхности, средний удельный размер частиц рассчитывали методами Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), статистической толщины (STSA) и средним удельным размером частиц по БЭТ (СУРЧ). По модельной системе БЭТ были получены результаты удельной поверхности материала, включая микропоры. Методом статистической толщины получена внешняя удельная поверхность без учета микро- и макропор. Используя результаты, полученные методом БЭТ, и считая, что исследуемый образец состоит из сферических частиц, был посчитан их удельный размер.

**ИСП-МС.** Для анализа наночастиц использовали квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой Agilent 7500 CE (Agilent Technologies, США) с распылителем Micromist и распылительной камерой Scott Double Pass. Наночастицы растворяли в концентрированной соляной кислоте из расчета 1 мкг/л.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 представлено РЭМ-изображение наночастиц магния. Видно, что частицы имеют сферическую форму и представляют из себя скопления, что характерно для порошков наночастиц. По результатам анализа изображений выявлено, что размер частиц не превышает 41 нм, а средний размер составляет 23 нм. На рис. 3 представлены результаты ЭДС-анализа. В табл. 2 даны результаты снятых спектров поверхности наночастиц. Из-за

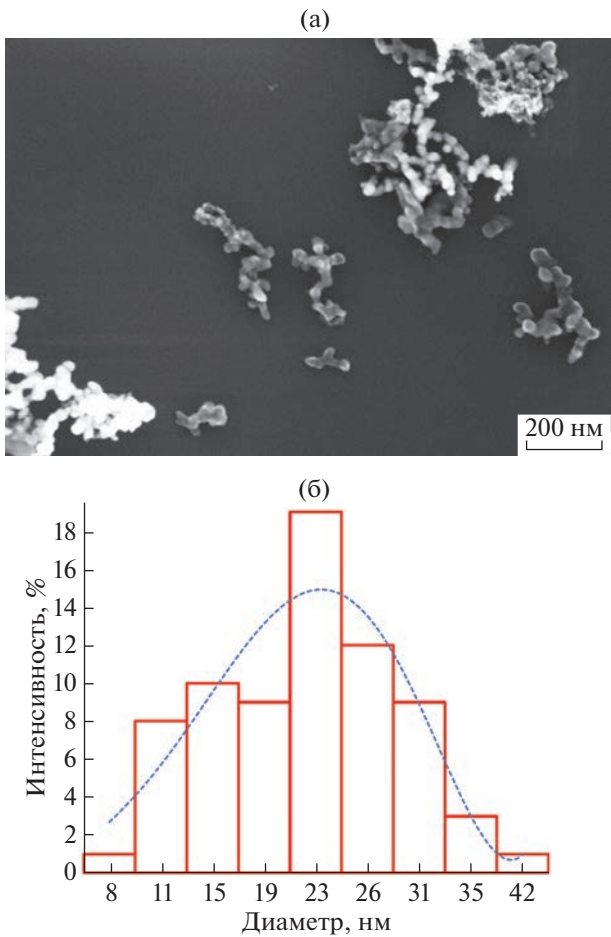


Рис. 2. РЭМ-изображение наночастиц магния (а); распределение частиц по размерам (б).

высокой поверхностной активности наночастиц Mg в ходе проведения анализа поверхность наночастиц достаточно сильно окислилась. Для анализа образцы наносили на подложку из карбида кремния, поэтому в качестве базовой линии были просканированы участки образца, не содержащие наночастиц Mg, а только C и Si.

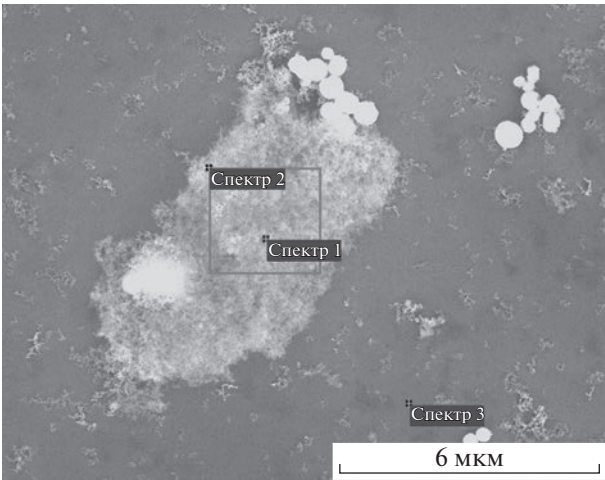


Рис. 3. Области образца магния, в которых проведен ЭДС-анализ по элементам (Mg, O, C, Si).

Рис. 4 отражает дифрактограмму образца магния. Наблюдаемые десять пиков при  $2\theta$ :  $32.19^\circ$ ;  $34.40^\circ$ ;  $36.62^\circ$ ;  $47.83^\circ$ ;  $57.36^\circ$ ;  $63.06^\circ$ ;  $68.63^\circ$ ;  $69.99^\circ$ ;  $72.46^\circ$  и  $77.82^\circ$  соответствуют рефлексам с индексами Миллера: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201), (004) и (202), характерным для магния с гексагональной структурой (согласно PDF, запись № 1-770) [18].

Полученные результаты по данным порометрии представлены в табл. 3. Удельная поверхность определена при помощи азотной низкотемпературной газовой порометрии. Сферическая форма полученных наночастиц позволяет измерить средний удельный размер (СУРЧ) по удельной поверхности  $S_{уд}$  [19].

Результаты анализа чистоты полученных наночастиц методом ИСП-МС [21] представлены в табл. 4. Видно, что в ходе синтеза не было получено дополнительных примесей и чистота полученных наночастиц составляет 99.99%.

Таблица 2. Структурные характеристики наночастиц по данным низкотемпературной адсорбции азота при 77 К

| Образец | $S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г | $S_{STSA}$ , м <sup>2</sup> /г | $V_{micro}$ , см <sup>3</sup> /г | $V_{macro}$ , см <sup>3</sup> /г | СУРЧ, нм | $\langle D \rangle_{РЭМ}$ , нм |
|---------|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------|--------------------------------|
| Mg      | $138.2 \pm 2.7$               | $141.5 \pm 6.2$                | —                                | 0.224                            | 25       | 23                             |

Таблица 3. Элементный состав поверхности наночастиц Mg, полученный с помощью ЭДС-анализа

| Спектр | Mg, % | O, % | C, % | Si, % |
|--------|-------|------|------|-------|
| 1      | 35.1  | 64.9 | —    | —     |
| 2      | 34.6  | 65.4 | —    | —     |
| 3      | —     | 1.9  | 12.9 | 85.2  |

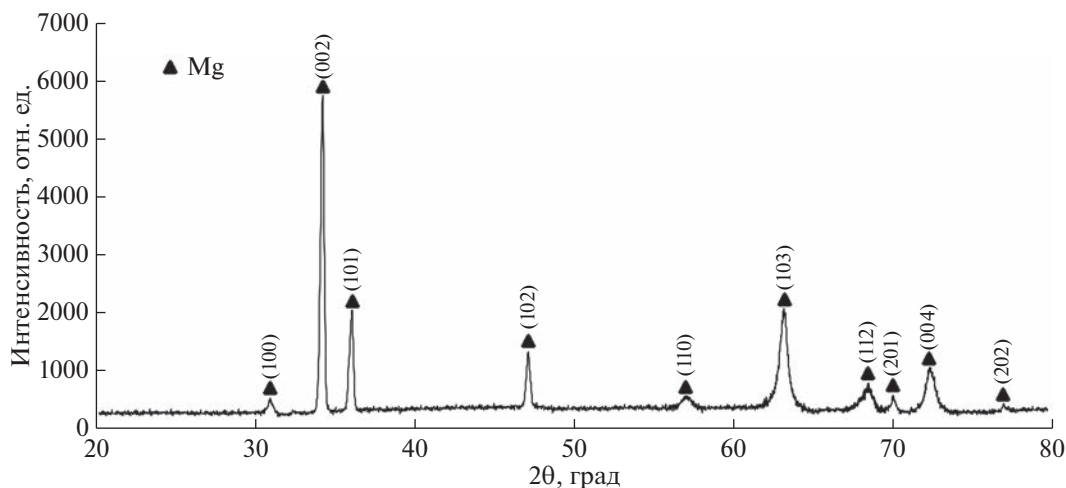


Рис. 4. Дифрактограмма от наночастиц магния.

Таблица 4. Состав наночастиц Mg полученных ИСП-МС анализом

| Элемент | Концентрация, % |
|---------|-----------------|
| Mg      | 99.99           |
| Al      | 0.001           |
| Fe      | 0.005           |
| Ca      | 0.001           |
| Ni      | 0.002           |
| Cu      | 0.002           |
| Na      | 0.01            |
| Si      | 0.005           |
| Pb      | 0.001           |
| N       | 0.006           |
| C       | 0.003           |
| O       | 0.006           |

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования показали, что применение метода индукционной потоковой левитации позволяет получать наночастицы с хорошими характеристиками по сравнению с тигельным методом синтеза или электровзрывным, где наночастицы получают с большим количеством примесей и широким распределением по размеру. Так методами РЭМ и порометрии было показано, что размер полученных частиц составляет 23 нм. По результатам ИСП-МС анализа показано, что в конечном продукте нет дополнительных примесей, которые обычно появляются при использовании других методов получения наночастиц металлов. Рентгенофазовый анализ показал, что полученные наночастицы представляют собой магний с

гексагональной структурой. Таким образом, продемонстрированный метод получения является перспективным для химической промышленности.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 20-79-10097 “Физико-химические основы управляемого синтеза наночастиц, нанокластеров и летучих гидридов методом левитации в индукционном потоке”.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Panova T.V., Kovivchak V.S.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. № 1. P. 157. <https://www.doi.org/10.1134/S102745102202032X>
2. *Zhang X., Yang R., Yang J., Zhao W., Zheng J., Tian W., Li X.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. Iss. 8. P. 4967. <https://www.doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2010.12.052>
3. *Wagemans R.W.P., van Lenthe J.H., de Jongh P.E., van Dillen A.J., de Jong K.P.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 47. P. 16675. <https://www.doi.org/10.1021/JA054569H>
4. *Liu Y., Zhu J., Liu Z., Zhu Y., Zhang J., Li L.* // Front. Chem. 2020. V. 7. P. 949. <https://www.doi.org/10.3389/FCHEM.2019.00949>
5. *KA W., RP V.D.* // Rev. Phys. Chem. 2007. V. 58. P. 267. <https://www.doi.org/10.1146/ANNUREV.PHYSICHEM.58.032806.104607>
6. *Biggins J.S., Yazdi S., Ringe E.* // Nano Lett. 2018. V. 18 № 6. P. 3752. <https://www.doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.8B00955>

7. Hyeon-Ho Jeong G., Mark A., Peer Fischer // Chem. Commun. 2016. V. 52. № 82. P. 12179.  
<https://www.doi.org/10.1039/C6CC06800F>
8. Ringe E. // J. Phys. Chem. C. Nanomater. Interfaces. 2020. V. 124. № 29. P. 15665.  
<https://www.doi.org/10.1021/ACS.JPCC.0C03871>
9. Peng H., Zhu L., Zhang Z. // PP Composites. 2012. V. 11. № 3. P. 231.  
<https://www.doi.org/10.1163/1568554041526558>
10. Aksenova V.V., Kanunnikova O.M., Burnyshev I.N., Pushkarev B.E., Ladyanov V.I. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2022. V. 16 № 1. P. 68.  
<https://www.doi.org/10.1134/S1027451022010025>
11. Mostafa A.M., Okil M., ElFaham M.M., Mostafa A.M., Mostafa A.M. // JOSA B. 2020. V. 37. № 9. P. 2620.  
<https://www.doi.org/10.1364/JOSAB.398543>
12. Haas I., Gedanken A. // Chem. Commun. 2008. № 15. P. 1795.  
<https://www.doi.org/10.1039/B717670H>
13. Sergeev G.B. // J. Nanoparticle Res. 2003. V. 5. № 5. P. 529.  
<https://www.doi.org/10.1023/B:NANO.00000006153.65107.42>
14. Aurbach D., Lu Z., Schechter Z., Gofer Y., Gizbar H., Turgeman R., Cohen Y., Moshkovich M., Levi E. // Nature. 2000. V. 407 № 6805. P. 724–727.  
<https://www.doi.org/10.1038/35037553>
15. Kiswa A., Kaźmierczak J., Borresen B., Haarberg G.M., Tunold R. // J. Appl. Electrochem. 1993 V. 25 № 10. P. 940.  
<https://www.doi.org/10.1007/BF00241588>
16. Markov A.N., Vorotyntsev A.V., Kapinos A.A., Petukhov A.N., Pryakhina V.I., Kazarina O.V., Atlaskin A.A., Otvagina K.V., Vorotyntsev V.M., Vorotyntsev I.V. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2022. V. 10 № 24. P. 7929.  
<https://www.doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.2C00940>
17. Zhigach A.N., Leipunsky I.O., Kuskov M.L., Berezkina N.G., Afanasenkova E.S., Safronova O.A., Kudrov B.V., Lopez G.W., Skryleva E.A. // J. Alloys Compd. 2020. V. 819. P. 153054.  
<https://www.doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.153054>
18. Aravindan S., Rao P.V., Ponappa K. // J. Magnes. Alloy. 2015. V. 3 № 1. P. 52.  
<https://www.doi.org/10.1016/J.JMA.2014.12.008>
19. Zheng X.M., Duan X.N., Sun Y.Y., Shang H.J. // Sol. Adv. Mater. Res. 2014. V. 997. P. 312.  
<https://www.doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/AMR.997.312>
20. Vassileva E., Furuta N. // J. Anal. Chem. 2001. V. 370. № 1. P. 52.  
<https://www.doi.org/10.1007/S002160100744>
21. Morozov A.G., Martemyanova T.V., Dodonov V.A., Kazarina O.V., Fedushkin I.L. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. Iss. 39–40. P. 4198–4204.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.201900715>

## Obtaining Magnesium Nanoparticles by Receiving Flow Levitation

A. N. Markov<sup>1, \*</sup>, A. A. Kapinos<sup>1</sup>, S. S. Suvorov<sup>1</sup>, A. V. Barysheva<sup>1</sup>, G. M. Kleiman<sup>1</sup>, V. M. Vorotyntsev<sup>2</sup>,  
A. A. Atlaskin<sup>3</sup>, P. P. Grachev<sup>2</sup>, I. V. Vorotyntsev<sup>3</sup>, A. V. Vorotyntsev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nizhny Novgorod State University N.I. Lobachevsky, Nizhny Novgorod, 603022 Russia

<sup>2</sup>Nizhny Novgorod State Technical University, R.E. Alekseeva, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

<sup>3</sup>Russian University of Chemical Technology D.I. Mendeleev, Moscow, 125047 Russia

\*e-mail: markov.art.nik@gmail.com

Due to the development of the chemical industry, the need to obtain high-purity monodisperse nanoparticles is increasing. Therefore, it is necessary to choose the right method of obtaining. The paper demonstrates a unique method – induction flow levitation, which allows to obtain a large list of metal nanoparticles on one installation. In this work, magnesium nanoparticles were obtained using this method. The morphology was studied using scanning electron microscopy, where the resulting nanoparticles were clusters of primary particles. Energy dispersive analysis showed that the surface of magnesium nanoparticles after interaction with atmospheric air is completely covered with a small layer of oxide. Analysis of the phase composition showed that the powder consists of magnesium without traces of oxide. Mass spectrometry with inductively coupled plasma showed the purity of the obtained particles 99.99%. The characteristics of the porous structure were determined by low temperature porosimetry. The size of the obtained particles did not exceed 40 nm, and the average size was 23 nm. The used method of obtaining nanoparticles demonstrated high productivity (up to 50 g/h) and continuity of the process of obtaining nanoparticles (NP), the ability to control the size of the obtained nanoparticles (NP) in a wide range, non-contact heating, which leads to a high purity of the resulting product confirmed by mass spectrometry with inductive plasma bound.

**Keywords:** magnesium, nanoparticles, induction flow levitation, high-temperature synthesis, porosimetry.