

Номер 3

ISSN 1028-0960

Март 2024



# ПОВЕРХНОСТЬ

*Рентгеновские, синхротронные  
и нейтронные исследования*



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

---

Номер 3, 2024

---

|                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Возможные варианты поведения сдвиговой деформации при наложении кручения под высоким давлением<br><i>Ю. Д. Заворотнев, П. Б. Страумал, Е. Ю. Томашевская, Б. Б. Страумал</i>                                                         | 3   |
| Проявление гексатической фазы в ограниченных двумерных системах с циркулярной симметрией<br><i>Э. Г. Никонов, Р. Г. Назмитдинов, П. И. Глуховцев</i>                                                                                 | 10  |
| Распределение электронов около трека быстрого иона в кремнии<br><i>Н. В. Новиков, Н. Г. Чеченин, А. А. Широкова</i>                                                                                                                  | 19  |
| Особенности отражения электронов слоем углеродных нанотрубок<br><i>Н. В. Новиков, Н. Г. Чеченин, А. А. Широкова</i>                                                                                                                  | 28  |
| Коэффициенты распыления вольфрама легкими примесями плазмы<br><i>В. С. Михайлов, П. Ю. Бабенко, А. Н. Зиновьев</i>                                                                                                                   | 33  |
| Формирование наночастиц висмута на нанопористых подложках<br><i>С. И. Супельняк, В. В. Артемов</i>                                                                                                                                   | 39  |
| Сравнение оптических свойств и радиационной стойкости микро- и нанопорошков $Gd_2O_3$<br><i>М. М. Михайлов, В. А. Горончко, Д. С. Федосов, А. Н. Лапин, С. А. Юрьев</i>                                                              | 44  |
| Влияние облучения на размер зерна и текстуру в пленках Мо и Та<br><i>В. А. Андрианов, К. А. Бедельбекова</i>                                                                                                                         | 51  |
| Влияние деформационного наноструктурирования на ионно-лучевую эрозию меди<br><i>Н. Н. Андрианова, А. М. Борисов, М. А. Овчинников, Р. Х. Хисамов, Р. Р. Мулюков</i>                                                                  | 57  |
| Особенности ионно-кластерной обработки поверхности монокристалла $KGd(WO_4)_2:Nd$<br><i>И. В. Николаев, Н. Г. Коробейщиков</i>                                                                                                       | 65  |
| Зависимость зарядового состояния пучка легких ионов в веществе от скорости частиц<br><i>Н. Н. Михеев, И. Ж. Безбах</i>                                                                                                               | 70  |
| Влияние предварительной лазерной обработки на формирование наноструктурированного углерода на поверхности хлорированного поливинилхлорида при воздействии мощного ионного пучка<br><i>В. С. Ковивчак, С. А. Матюшенко</i>            | 75  |
| Моделирование влияния полевой электронной эмиссии из катода с тонкой диэлектрической пленкой на его распыление в газовом разряде в смеси аргона и паров ртути<br><i>Г. Г. Бондаренко, В. И. Кристья, Д. О. Савичкин, М. Р. Фишер</i> | 81  |
| Формирование субмикронной конусообразной морфологии поверхности нанометровых пленок сплава Al–Fe при различных условиях ионно-ассистированного осаждения на стекло<br><i>И. И. Ташлыкова-Бушкевич</i>                                | 88  |
| Фрактальные свойства поверхности сплавов $Nd_{100-x}Fe_x$ в модели фрактальной термодинамики<br><i>С. А. Михеев, Е. М. Семенова, Ю. Г. Пастушенков, В. П. Цветков, И. В. Цветков</i>                                                 | 105 |

---

# Contents

---

**No. 3, 2024**

---

|                                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Possible Behavior of Shear Deformation under High-Pressure Torsion<br><i>Yu. D. Zavorotnev, P. B. Straumal, E. Yu. Tomashevskaya, B. B. Straumal</i>                                                                                                  | 3   |
| Manifestation of the Hexatic Phase in Confined Two-Dimensional Systems with Circular Symmetry<br><i>E. G. Nikonov, R. G. Nazmitdinov, P. I. Glukhovtsev</i>                                                                                           | 10  |
| Electron Distribution Near the Fast Ion Track in Silicon<br><i>N. V. Novikov, N. G. Chechenin, A. A. Shirokova</i>                                                                                                                                    | 19  |
| Features of Electron Reflection by Layer of Carbon Nanotubes<br><i>N. V. Novikov, N. G. Chechenin, A. A. Shirokova</i>                                                                                                                                | 28  |
| Tungsten Sputtering Coefficients by Light Impurities of Plasma<br><i>V. S. Mikhailov, P. Yu. Babenko, A. N. Zinoviev</i>                                                                                                                              | 33  |
| Formation of Bismuth Nanoparticles on Nanoporous Substrates<br><i>S. I. Supelnyak, V. V. Artemov</i>                                                                                                                                                  | 39  |
| Comparison of Optical Properties and Radiation Stability of $Gd_2O_3$ Micro- and Nanopowders<br><i>M. M. Mikhailov, V. A. Goronchko, D. S. Fedosov, A. N. Lapin, S. A. Yuryev</i>                                                                     | 44  |
| Effect of Irradiation on Grain Size and Texture in Mo and Ta Films<br><i>V. A. Andrianov, K. A. Bedelbekova</i>                                                                                                                                       | 51  |
| Effect of Deformation Nanostructuring on Ion-Beam Erosion of Copper<br><i>N. N. Andrianova, A. M. Borisov, M. A. Ovchinnikov, R. Kh. Khisamov, R. R. Mulyukov</i>                                                                                     | 57  |
| Features of Cluster Ion Treatment of the Surface of $KGd(WO_4)_2:Nd$ Single Crystal<br><i>I. V. Nikolaev, N. G. Korobeishchikov</i>                                                                                                                   | 65  |
| Dependence of the Charge State of a Light Ion Beam in Matter on Particle Velocity<br><i>N. N. Mikheev, I. Zh. Bezbakh</i>                                                                                                                             | 70  |
| Effects of Laser Pretreatment on the Formation of Nanostructured Carbon on the Surface of Chlorinated Polyvinyl Chloride under High-Power Ion Beam Irradiation<br><i>V. S. Kovivchak, S. A. Matyushenko</i>                                           | 75  |
| Modeling of the Influence of Field Electron Emission from a Cathode with a Thin Insulating Film on its Sputtering in a Gas Discharge in a Mixture of Argon and Mercury Vapor<br><i>G. G. Bondarenko, V. I. Kristya, D. O. Savichkin, M. R. Fisher</i> | 81  |
| Formation of Submicron Conical Morphology of the Surface of Nanometer-Thick Films of the Al–Fe alloy under Various Conditions of Ion-Assisted Deposition on Glass<br><i>I. I. Tashlykova-Bushkevich</i>                                               | 88  |
| Fractal Properties of the $Nd_{100-x}Fe_x$ Alloys Surface in the Fractal Thermodynamics Model<br><i>S. A. Mikheev, E. M. Semenova, Yu. G. Pastushenkov, V. P. Tsvetkov, I. V. Tsvetkov</i>                                                            | 105 |

---

УДК 539.5

## ВОЗМОЖНЫЕ ВАРИАНТЫ ПОВЕДЕНИЯ СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ НАЛОЖЕНИИ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2024 г. Ю. Д. Заворотнев<sup>а</sup>, П. Б. Страумал<sup>б</sup>, Е. Ю. Томашевская<sup>с</sup>, Б. Б. Страумал<sup>д</sup>, \*

<sup>а</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, 283048 Россия

<sup>б</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, 199034 Россия

<sup>с</sup>Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского, Донецк, 283048 Россия

<sup>д</sup>Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черногловка, 142432 Россия

\*e-mail: [straumal@issp.ac.ru](mailto:straumal@issp.ac.ru)

Поступила в редакцию 20.06.2023 г.

После доработки 28.09.2023 г.

Принята к публикации 28.09.2023 г.

Изучено взаимное влияние первичного и вторичного параметров порядка при наложении кручения под высоким давлением. Рассмотрены равновесный и неравновесный случаи. Первый реализуется при непрерывном увеличении крутящего момента, а второй — при изучении перехода из одного состояния в другое, описываемого бегущей волной. Рассмотрение проводилось на основе термодинамической теории Ландау.

**Ключевые слова:** кручение под высоким давлением, параметр порядка, теория Ландау, фазовые превращения, крутящий момент.

DOI: 10.31857/S1028096024030016, EDN: HGECCQ

### ВВЕДЕНИЕ

Кручение под высоким давлением применяют многие авторы при изучении различных соединений. Исследование эффектов, возникающих вне зоны упругости, представляет значительный практический интерес, поскольку материалы, которые используются в строительстве и машиностроении, могут подвергаться мегапластическим деформациям. В частности, в [1–3] изучали сэндвич, полученный в результате наложения кручения под высоким давлением на слоистую структуру, состоящую из двух аморфных лент  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_9\text{Gd}_5$  и помещенную между двумя слоистыми стопками алюминиевой фольги. Образцы, покрытые алюминием, имели неоднородную структуру, что привело к увеличению микротвердости. Показано, что повышенная пластичность дисков, покрытых алюминием, обусловлена увеличением свободного объема, улучшением качества поверхности и перемешиванием материалов. В [4–6] экспериментально изучали двухкомпонентные материалы на основе меди ( $\text{Cu-Ag}$ ,  $\text{Cu-Sn}$ ,  $\text{Cu-Co}$ ), подвергнутые кручению под высоким давлением. Образец находился в замкнутом объеме, что исключало его разрушение и обеспечивало

большое число оборотов плунжеров. Общая закономерность, присущая всем наблюдениям, состоит в том, что независимо от температуры отжига система при наложении мегапластической деформации кручения приходила в одно определенное стационарное состояние. Необходимо отметить, что в [7–10] были теоретически рассмотрены поведение параметра элементарной ячейки и кинк в двухкомпонентных растворах  $\text{Cu-Ag}$ ,  $\text{Cu-Sn}$  и  $\text{Cu-Co}$  при наложении кручения под высоким давлением после отжига при разных температурах. Численные расчеты в рамках предложенной модели подтверждают, что система стремится к некоторому универсальному стационарному состоянию. Однако предложенная авторами [7–10] теоретическая модель базировалась на использовании только микроскопического (первичного по классификации [11]) параметра порядка как сдвига атомов элементарной ячейки относительно их положения в высокосимметричном состоянии. Их модель не рассматривала макроскопические (вторичные) параметры порядка, например, тензор деформации, которые также могут играть немаловажную роль в изучаемых процессах.



## МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Построим неравновесный термодинамический потенциал на основе целого рационального базиса инвариантов. Процедура построения такого базиса для векторов и тензоров второго ранга приведена в [12, 13]. В результате вычисления получаем, что для кубического кристалла имеют место приведенные ниже девять инвариантов:

$$\begin{aligned}
 R_2 &= \varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy}\varepsilon_{zz}, \\
 R_3 &= \varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{xx}\varepsilon_{zz} + \varepsilon_{yy}\varepsilon_{zz}, \\
 R_4 &= \varepsilon_{xy}^2 + \varepsilon_{xz}^2 + \varepsilon_{zy}^2, \\
 R_5 &= \varepsilon_{xy}^2\varepsilon_{xz}^2 + \varepsilon_{xy}^2\varepsilon_{zy}^2 + \varepsilon_{xz}^2\varepsilon_{zy}^2, \\
 R_6 &= \varepsilon_{xy}^2\varepsilon_{xz}^2\varepsilon_{zy}^2, \\
 R_7 &= \varepsilon_{xx}\varepsilon_{xy}^2 + \varepsilon_{yy}\varepsilon_{xz}^2 + \varepsilon_{zz}\varepsilon_{zy}^2, \\
 R_8 &= \varepsilon_{zy}^2\varepsilon_{yy}\varepsilon_{zz} + \varepsilon_{xz}^2\varepsilon_{xx}\varepsilon_{zz} + \varepsilon_{xy}^2\varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy}, \\
 R_9 &= \varepsilon_{xx}\varepsilon_{xz}^2\varepsilon_{xy}^2 + \varepsilon_{yy}\varepsilon_{xy}^2\varepsilon_{zy}^2 + \varepsilon_{zz}\varepsilon_{xy}^2\varepsilon_{xz}^2.
 \end{aligned} \tag{1}$$

Поскольку эксперимент проводился в условиях, при которых линейные размеры образца не менялись, то можно считать, что  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = 0$ . Тогда отличными от нуля будут только инварианты  $R_4, R_5, R_6$ , обусловленные наличием сдвиговой деформации. Если также предположить, что деформация в плоскости  $XOY$  отсутствует, то инвариант  $R_6 = 0$ , и отличны от нуля только  $R_4, R_5$ . Следующее упрощение состоит в предположении, что  $\varepsilon_{xz} = \varepsilon_{yz}$ . Тогда  $R_4 = 2\varepsilon_{xz}^2, R_5 = \varepsilon_{xz}^4$ . Очевидно, что они являются функционально зависимыми. Следовательно, инвариант  $R_5$  должен быть отброшен. Необходимо также учесть, что при наложении крутящего момента образуется спиральная структура, которую можно описать с помощью инварианта Лифшица. Суммируя сказанное выше, неравновесный термодинамический потенциал можно записать в виде:

$$\begin{aligned}
 \Phi &= -\frac{\alpha_1}{2}q^2 + \frac{\alpha_2}{4}q^4 + \frac{\alpha_3}{6}q^6 + \beta_1\varphi + \frac{\beta_2}{2}\varphi^2 + \\
 &+ \frac{\beta_3}{2}\varphi^3 + \delta q^2\varphi + \gamma_1 M^s \left( q_x \frac{\partial q_y}{\partial z} - q_y \frac{\partial q_x}{\partial z} \right) + \\
 &+ \gamma_2 M^r \left[ \left( \left( \frac{\partial q_x}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial q_y}{\partial z} \right)^2 \right) \right] + q^2 (\theta_1 \varepsilon_{xz}^2 + \theta_2 \varepsilon_{xz}^4) + \\
 &+ \gamma_3 \left( \frac{\partial \varepsilon_{xz}^2}{\partial z} \right)^2 + \Phi_1,
 \end{aligned} \tag{2}$$

где  $q$  — структурный параметр порядка (изменение одного из линейных размеров элементарной ячейки),  $\varphi$  — плотность дефектов,  $M$  — момент кручения, направленный по оси  $z$ ,  $\alpha, \beta, \gamma, \theta$  — феноменологические константы, слагаемое с коэффициентом  $\gamma_3$  описывает флуктуации распределения компонент тензора деформации,  $\Phi_1$  — вид этого слагаемого, зависит от поставленной задачи и будет конкретизирован позже. Как показано в [10], зависимость величины момента от числа оборотов  $N$  описывается функцией гиперболического тангенса. Конкуренция слагаемых в круглых скобках обеспечивает появление длиннопериодической структуры при наложении кручения под высоким давлением.

В дальнейшем будет рассмотрено взаимное влияние первичного и вторичного параметров порядка при наложении кручения под высоким давлением, а также поведение вторичного параметра порядка при наличии кинка. В первом случае будем считать, что процесс взаимодействия между первичным и вторичным параметрами порядка равновесный. Во втором — неравновесный, поскольку скорость движения кинка порядка звуковой.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучим поведение первичного параметра порядка с учетом взаимодействия со вторичным при наложении кручения под высоким давлением. Будем считать, что скорость вращения плунжера мала и отсутствует запаздывание, т.е. устанавливается равновесие между параметрами порядка двух типов в любой момент в процессе поворота. Тогда распределение деформации в образце однородно и  $\gamma_3 = 0$ . Были рассмотрены следующие ситуации: в полученных образцах при любой температуре отжига отсутствует сдвиговое напряжение; величина  $\varepsilon_{xz}$  меняется при изменении температуры закалки ввиду наличия взаимодействия со структурным параметром порядка; совместное воздействие параметра порядка и момента вращения на сдвиговую деформацию. Анализ проводился численными методами с помощью математического пакета PTC MathCad Prime 8.0.

Пусть при любой температуре отжига в отсутствие кручения под высоким давлением сдвиговой деформации нет. Тогда имеем ( $\theta_1 = 0$ ):

$$\Phi_1 = [\chi_1 \varepsilon_{xz}^2 + \chi_2 \varepsilon_{xz}^4 + \chi_3 \varepsilon_{xz}^6] M^4, \tag{3}$$

где  $\chi_1 < 0$ , что дает в дальнейшем отличное от нуля решение для  $\varepsilon_{xz}$ . В (3) показатель степени

при моменте кручения неизвестен, и он выбран произвольно.

Соответствующая система уравнений Эйлера для определения двух параметров порядка после подстановки  $q_x = q \cos(kz)$ ,  $q_y = q \sin(kz)$ , где  $k$  – вектор распространения, приобретает вид системы двух алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} \alpha_3 q^4 + \alpha_2 q^2 - \alpha_1 + 2\delta\phi + \\ + 2\gamma_2 M^s k^2 + 2\gamma_1 M^r k + 2\theta_2 \varepsilon_{xz}^4 = 0, \\ \theta_2 \varepsilon_{xz}^2 q^2 + M^4 (\chi_1 + 2\varepsilon_{xz}^2 \chi_2 + 4\chi_3 \varepsilon_{xz}^6) = 0. \end{cases} \quad (4)$$

Дифференцируя первое уравнение (4) по параметру  $k$ , находим зависимость модуля вектора распространения от крутящего момента:

$$k = -\frac{\gamma_1}{2\gamma_2} M^{r-s}. \quad (5)$$

Как показано в [6, 7], плотность дефектов  $\phi$  зависит от температуры. Соответствующее выражение приведено в этих работах. В начальный момент кручение отсутствует и  $M = 0$ , т.е.  $\varepsilon_{xz} = 0$ , а величина  $q$  определяется из первого уравнения системы (4) с учетом (5) и зависит от температуры отжига. На рис. 1 представлены кривые зависимости параметра порядка от числа оборотов при разных температурах отжига [6, 7]. На рис. 2 показаны соответствующие изменения сдвиговой деформации. Видно, что функции монотонно возрастают. Однако они имеют разные максимумы. Это различие обусловлено тем, что крутящий момент обратно пропорционален температуре

заковки [6, 7], что подтверждается экспериментом [4]. Как показано в [4], чем выше температура заковки, тем больше момент в области стационарного состояния, что, по-видимому, обусловлено разной степенью упрочнения. Это различие и приводит к появлению разных сдвиговых деформаций при разных температурах заковки. Необходимо отметить, что в отличие от параметра порядка в стационарной области величины сдвиговой деформации различны. Условно кривые на рис. 2 можно разделить на пять частей. Первая характеризуется относительно малой скоростью изменения компоненты тензора деформации и соответствует упругой области. Во второй области скорость изменения деформации возрастает, что соответствует ускоренной неустановившейся ползучести. В третьей области зависимость деформации от числа оборотов линейна, что характерно для стадии установившейся ползучести [14]. В четвертой области имеет место неустановившаяся ползучесть, возникающая в связи с переходом в пятую область (стационарное состояние), при которой значение недиагональной компоненты тензора деформации не меняется. В последней области также не меняется и плотность винтовых дислокаций, что соответствует аналогичному выводу в [15]. Необходимо отметить, что появление такой особенности обусловлено геометрией эксперимента, при которой кручение происходило без разрушения образца. При несоблюдении этой геометрии на четвертой стадии появлялась шейка с последующим разрушением образца.

Допустим, что вследствие взаимодействия между структурным параметром порядка и сдви-

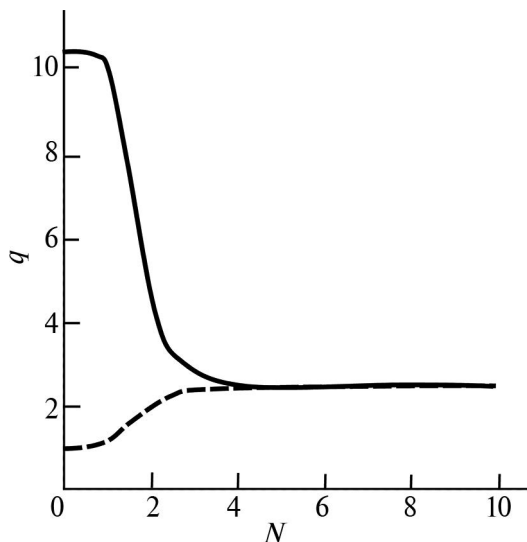


Рис. 1. Зависимость параметра порядка от числа оборотов, температура отжига: 570 (сплошная линия); 950°C (штриховая линия).

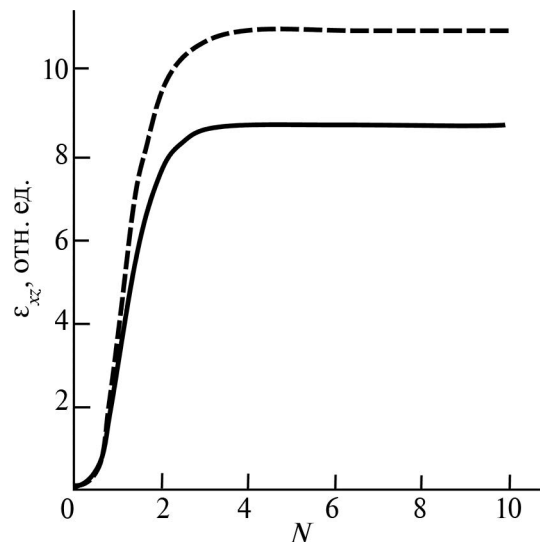


Рис. 2. Зависимость сдвиговой деформации от числа оборотов, температура отжига: 570 (сплошная линия); 950°C (штриховая линия).

говой деформацией при разных температурах закалки в отсутствие момента имеют место различные значения  $\varepsilon_{xz}$ . Этот случай реалистичнее описывает реальные двухкомпонентные системы, поскольку наличие растворенной примеси приводит к появлению деформации. Будем считать, что эти изменения зависят только от первичного параметра порядка. В этом случае ( $\theta_1 \neq 0$ )

$$\Phi_1 = [\chi_1 \varepsilon_{xz}^2 + \chi_2 \varepsilon_{xz}^4 + \chi_3 \varepsilon_{xz}^8]. \quad (6)$$

В результате получаем:

$$\begin{cases} \alpha_3 q^4 + \alpha_2 q^2 - (\alpha_1 - 2\delta\varphi - 2\gamma_2 M^s k^2 - \\ - 2\gamma_1 M^r k + 2(2\theta_1 \varepsilon_{xz}^2 + \theta_2 \varepsilon_{xz}^4)) = 0, \\ \theta_2 \varepsilon_{xz}^2 q^2 + (\chi_1 + \varepsilon_{xz}^2 \chi_2 + 2\chi_3 \varepsilon_{xz}^6) + \theta_1 q^2 = 0. \end{cases} \quad (7)$$

Из второго уравнения следует, что при  $M = 0$  имеет место зависящая от соотношения коэффициентов и величины параметра порядка сдвиговая деформация.

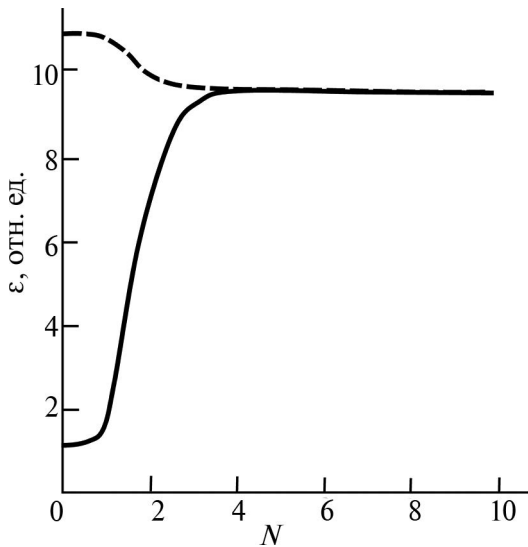
В зависимости от знака  $\theta_2$  возможны два варианта поведения сдвиговой деформации как функции от числа оборотов. На рис. 3 показан случай, когда  $\theta_1 > 0$ ,  $\theta_2 > 0$ . В этом случае чем выше температура закалки, тем больше величина  $\varepsilon_{xz}$ . Рис. 4 показывает поведение  $\varepsilon_{xz}$  при  $\theta_1 > 0$ ,  $\theta_2 < 0$ . Здесь, наоборот, при меньшей температуре закалки величина сдвиговой деформации больше. Так же, как и в первом случае, график на обоих рисунках можно разделить на пять частей. Первая

часть отвечает упругой деформации. Дальнейшее поведение зависит от температуры закалки. При  $\theta_2 > 0$  (низкая температура закалки) и  $\theta_2 < 0$  (высокая температура) зависимость  $\varepsilon_{xz}$  аналогична приведенной на рис. 2. Отличие состоит в том, что в отсутствие крутящего момента величина  $\varepsilon_{xz}$  не равна нулю. С ростом  $M$  величина  $\varepsilon_{xz}$  также увеличивается и в стационарной области становится постоянной. Если  $\theta_2 > 0$  (высокая температура) и  $\theta_2 < 0$  (низкая температура закалки), то вследствие избыточного напряжения при  $M = 0$  на участке упругой деформации образца происходит частичное снятие сдвиговой деформации. Напряжение и величина  $\varepsilon_{xz}$  уменьшаются и достигают стационарного значения. Необходимо отметить, что как в случае  $\theta_2 > 0$ , так и при  $\theta_2 < 0$  величины  $\varepsilon_{xz}$  при разных температурах закалки в стационарной области совпадают. Какой из этих случаев реализуется на практике, можно установить только при постановке соответствующего эксперимента.

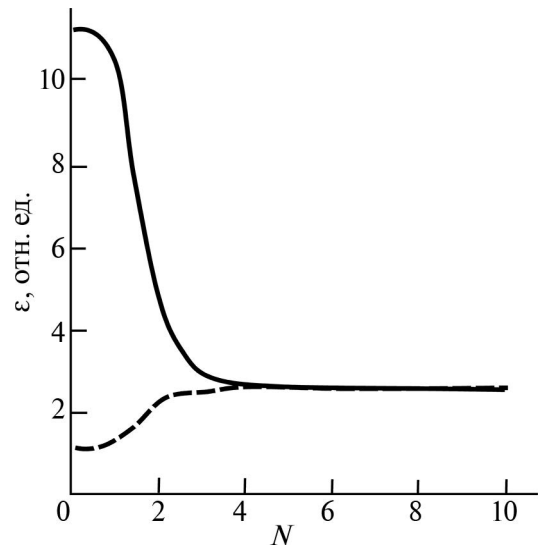
Рассмотрим совместное влияние обоих рассмотренных факторов. Имеем:

$$\begin{cases} \alpha_3 q^4 + \alpha_2 q^2 - (\alpha_1 - 2\delta\varphi - 2\gamma_2 M^s k^2 - \\ - 2\gamma_1 M^r k + 2(2\theta_1 \varepsilon_{xz}^2 + \theta_2 \varepsilon_{xz}^4)) = 0, \\ \theta_2 \varepsilon_{xz}^2 q^2 + M^4 (\chi_1 + \varepsilon_{xz}^2 \chi_2 + 2\chi_3 \varepsilon_{xz}^6) + \theta_1 q^2 = 0. \end{cases} \quad (8)$$

В зависимости от знака  $\theta_1$  возможны два варианта поведения сдвиговой деформации (рис. 5, 6). Здесь так же, как и в первом случае, график можно разделить на пять частей. Первая часть



**Рис. 3.** Зависимость сдвиговой деформации от числа оборотов в случае  $\theta_1 > 0$ ,  $\theta_2 > 0$ , температура отжига: 570 (сплошная линия); 950°C (штриховая линия).



**Рис. 4.** Зависимость сдвиговой деформации от числа оборотов в случае  $\theta_1 > 0$ ,  $\theta_2 < 0$ , температура отжига: 570 (сплошная линия); 950°C (штриховая линия).

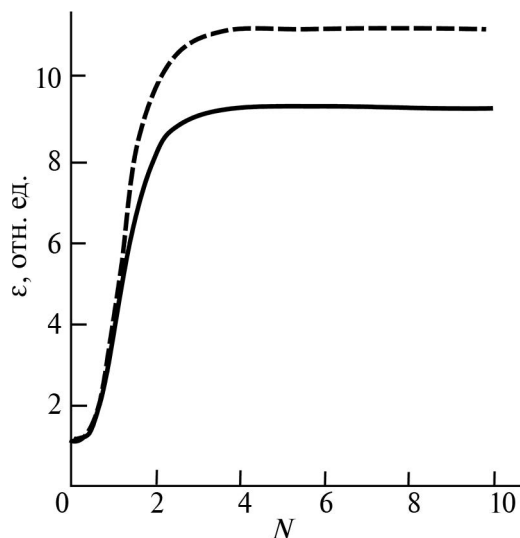


Рис. 5. Зависимость сдвиговой деформации от числа оборотов в случае  $\theta_1 < 0$ , температура отжига: 570 (сплошная линия); 950°C (штриховая линия).

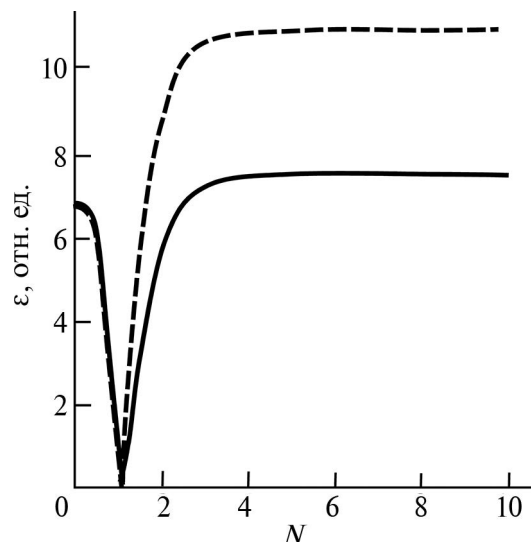


Рис. 6. Зависимость сдвиговой деформации от числа оборотов в случае  $\theta_1 > 0$ , температура отжига: 570 (сплошная линия); 950°C (штриховая линия).

отвечает упругой деформации. Дальнейшее поведение зависит от температуры закалки. При  $\theta_1 < 0$  зависимость  $\varepsilon_{xz}$  аналогична приведенной на рис. 2. Отличие состоит в том, что в отсутствие крутящего момента величина  $\varepsilon_{xz}$  не равна нулю и слабо зависит от температуры закалки. С ростом  $M \varepsilon_{xz}$  также увеличивается и в стационарной области будет зависеть от температуры закалки. Если  $\theta_1 > 0$ , то на графике зависимости  $\varepsilon_{xz}$  от угла кручения появляется V-образная особенность. Вследствие избыточного напряжения при  $M = 0$  на третьем участке в образце происходит частичное снятие первичной сдвиговой деформации. Напряжение и  $\varepsilon_{xz}$  уменьшаются, а затем имеют место их рост и переход в стационарное состояние. Как в случае  $\theta_1 < 0$ , так и при  $\theta_1 > 0$  стационарное состояние разное в зависимости от температуры закалки. Необходимо отметить, что поведение  $\varepsilon_{xz}$  (рис. 6) неясно с физической точки зрения.

Рассмотрим более детально, чем в [9], процесс прохождения волны перехода при наложении кручения под высоким давлением. Так как ее скорость фактически равна скорости звука, процесс неравновесный по отношению к обоим параметра порядка. В этом случае имеет место флуктуация вторичного параметра порядка. Для описания такого процесса следует в неравновесном термодинамическом потенциале (2) учесть слагаемые с пространственными производными от тензора деформации, т.е.  $\gamma_3 \neq 0$ . Возникающие эффекты изучим с помощью системы уравнений Ландау–Халатникова в частных производных. В итоге получаем:

$$\begin{cases} \frac{\partial q_x}{\partial t} = -\gamma_{xx} \left[ q_x (a_1 + a_2 q^2 + a_3 q^4 + 2\delta\phi) + 2\gamma_1 M^s \frac{\partial q_y}{\partial z} - \right. \\ \quad \left. - 2\gamma_2 M^r \frac{\partial^2 q_x}{\partial z^2} + 2(2\theta_1 \varepsilon_{xz}^2 + \theta_2 \varepsilon_{xz}^4) \right], \\ \frac{\partial q_y}{\partial t} = -\gamma_{yy} \left[ q_y (a_1 + a_2 q^2 + a_3 q^4 + 2\delta\phi) + 2\gamma_1 M^s \frac{\partial q_x}{\partial z} - \right. \\ \quad \left. - 2\gamma_2 M^r \frac{\partial^2 q_y}{\partial z^2} + 2(2\theta_1 \varepsilon_{xz}^2 + \theta_2 \varepsilon_{xz}^4) \right], \\ \frac{\partial \varepsilon_{xz}^2}{\partial t} = -\gamma \left[ 2 \varepsilon_{xz}^2 q^2 + M^4 (\chi_1 + \varepsilon_{xz}^2 \chi_2 + 2\chi_3 \varepsilon_{xz}^6) + \right. \\ \quad \left. + \theta_1 q^2 - 2\gamma_3 \frac{\partial^2 \varepsilon_{xz}^2}{\partial z^2} \right]. \end{cases} \quad (9)$$

Необходимо отметить, что компонента тензора деформации входит в неравновесный термодинамический потенциал квадратично. Поэтому производные по всем переменным в третьем уравнении (9) берутся от  $\varepsilon_{xz}^2$ . Полученную автономную систему уравнений так же, как и в [9], упростим путем перехода к автомодельной переменной

$$u = z - ct, \quad (10)$$

где  $c$  — “невозмущенная” фазовая скорость распространения волны. Такое преобразование означает переход к системе координат, неподвижной по отношению к движущемуся кинку. В итоге имеем:

$$\left\{ \begin{aligned} & 2\gamma_{xx}\gamma_2 M^r \frac{d^2 q_x}{du^2} - 2\gamma_{xx}\gamma_1 M^s \frac{dq_y}{du} + c \frac{q_x}{du} = \\ & = \gamma_{xx} q_x (\alpha_1 + \alpha_2 q^2 + \alpha_3 q^4 + 2\delta\phi) + 2\gamma_{xx} (2\theta_1 \varepsilon_{xz}^2 + \theta_2 \varepsilon_{xz}^4), \\ & 2\gamma_{yy}\gamma_2 M^r \frac{d^2 q_y}{du^2} - 2\gamma_{yy}\gamma_1 M^s \frac{dq_x}{du} + c \frac{q_y}{du} = \\ & = \gamma_{yy} q_y (\alpha_1 + \alpha_2 q^2 + \alpha_3 q^4 + 2\delta\phi) + 2\gamma_{yy} (2\theta_1 \varepsilon_{xz}^2 + \theta_2 \varepsilon_{xz}^4), \\ & 2\gamma_3 \gamma (\frac{\partial^2 \varepsilon_{zx}}{\partial u^2} + c \frac{\partial \varepsilon_{zx}}{\partial u} - q^2 \gamma (\theta_1 + \theta_2 \varepsilon_{zx}^2) - \\ & - \gamma M^4 (\chi_1 + \varepsilon_{xz}^2 \chi_2 + 2\chi_3 \varepsilon_{xz}^6) = 0. \end{aligned} \right. \quad (11)$$

Эта задача является краевой задачей первого рода (задача Дирихле). В процессе численного расчета, проведенного с помощью математического пакета MatLab R2022a, она сводилась к краевой задаче третьего рода. Вычисления показали, что форма кинка при учете взаимодействия двух параметра порядка практически не меняется, но размах колебаний несколько уменьшается. На рис. 7 показана форма кинка, вычисленного исходя из системы (11). Видно, что форма не меняется по сравнению с расчетами [9]. На рис. 8 приведены зависимости  $\varepsilon_{xz}(u)$  при разных начальных условиях. Необходимо отметить, что по отношению к неподвижной системе координат движение кинка происходит слева направо, т.е. с левой стороны находится конечное состояние после наложения кручения под высоким давлением, а справа — начальное. При этом нужно учесть, что зависимость  $\varepsilon_{xz}(u)$  также носит колебательный характер, сильно зависящий от левого граничного условия. Количество и размах колебаний на начальном этапе уменьшаются при приближении левого краевого условия к начальному состоянию. Из рис. 8 видно, что поведение кривой, описывающей компоненту тензора деформации, зависит от того, выше или ниже конечное состояние по отношению к начальному.

## ВЫВОДЫ

Показано, что изменение компоненты тензора деформации оказывает слабое влияние на поведение первичного параметра порядка. Однако зависимость вторичного параметра порядка от приложенного момента кручения следует учитывать при проведении расчетов макроскопических величин.

Изучены возможные варианты изменения вторичного параметра порядка в зависимости от величин коэффициентов неравновесного термодинамического потенциала, описывающих кон-

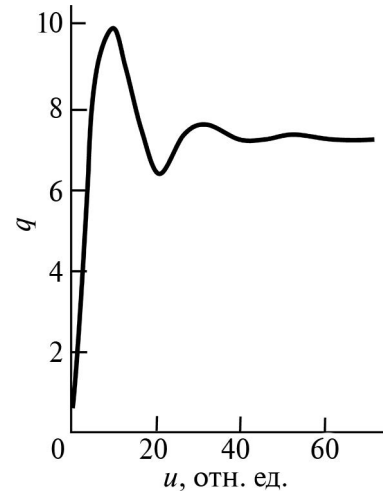


Рис. 7. Качественная форма кинка при малой невозмущенной скорости.

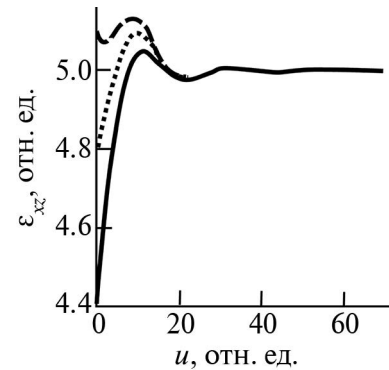


Рис. 8. Качественная форма компоненты тензора деформации при малой невозмущенной скорости кинка в зависимости от левого краевого условия: сплошная линия и пунктир — начальные условия меньше стационарных, штриховая — больше.

кретный кристалл. Показан характер изменения формы колебательного процесса вторичного параметра порядка в условиях равновесного процесса наложения кручения под высоким давлением.

Исследовано поведение вторичного параметра порядка в адиабатических условиях при распространении кинка, обусловленного наложением кручения под высоким давлением. Обнаружена сильная зависимость компонент тензора деформации от левосторонних краевых условий.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-29-00625, <https://rscf.ru/project/22-29-00625>).

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vasiliev S.V., Limanovskii A.I., Tkachenko V.M., Tsvetkov T.V., Syrydova K.A., Burkhovetskii V.V., Sayapin V.N., Terekhov S.V., Tkatch V.I. // *Mater. Today Commun.* 2020. V. 24. P. 101080. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101080>
2. Vasiliev S.V., Limanovskii A.I., Tkachenko V.M., Tsvetkov T.V., Syrydova K.A., Burkhovetskii V.V., Tkatch V.I. // *Mater. Lett.* 2022. V. 318. P. 132155. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132155>
3. Vasiliev S.V., Limanovskii A.I., Tkachenko V.M., Tsvetkov T.V., Syrydova K.A., Burkhovetskii V.V., Sayapin V.N., Naumchuk O.A., Aronin A.S., Tkatch V.I. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2022. V. 850. P. 143420. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143420>
4. Фабричная О.Б., Кригель М.Й., Рафайя Д., Булатов М.Ф., Некрасов А.Н., Барецки Б. // *Письма в ЖЭТФ.* 2020. Т. 111. С. 674. <https://doi.org/10.31857/S1234567820100055>
5. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Ivanisenko Y., Kurmanaeva L., Baretzky B., Kucheev Y.O., Zięba P., Korneva A., Molodov D.A. // *Mater. Lett.* 2014. V. 118. P. 111. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.12.042>
6. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Baretzky B., Kogtenkova O.A., Straumal P.B., Litynska-Dobrzynska L., Chulist R., Korneva A., Zieba P. // *Acta Mater.* 2020. V. 195. P. 184. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.05.055>
7. Straumal B., Kilmametov A., Korneva A., Zięba P., Zavorotnev Yu., Metlov L., Popova O., Baretzky B. // *Crystals.* 2021. V. 11. P. 766. <https://doi.org/10.3390/cryst11070766>
8. Korneva A., Kilmametov A., Zavorotnev Y., Metlov L., Popova O., Baretzky B. // *Mater. Lett.* 2021. V. 302. P. 130386. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130386>
9. Заворотнев Ю.Д., Метлов Л.С., Томашевская Е.Ю. // *ФТТ.* 2022. Т. 64. С. 462. <https://doi.org/10.21883/FIT.2022.04.52186.263>
10. Страумал Б.Б., Заворотнев Ю.Д., Метлов Л.С., Страумал П.Б., Петренко А.Г., Томашевская Е.Ю. // *Физика металлов и металловедение.* 2022. Т. 123. С. 1283. <https://doi.org/10.31857/S0015323022600964>
11. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. *Фазовые переходы и симметрия кристаллов.* М: Наука, 1984. 248 с.
12. Гуфан Ю.М. *Структурные фазовые переходы.* М: Наука, 1982. 304 с.
13. Попов Л.Е., Кобытев В.С., Ковалевская Т.А. *Пластическая деформация сплавов.* М: Металлургия, 1984. 183 с.
14. Спенсер Э. *Теория инвариантов.* М: Мир, 1974. 157 с.
15. Chow C.K., Nembach E. // *Acta Metall.* 1976. V. 24. P. 453. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(76\)90066-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(76)90066-3)

## Possible Behavior of Shear Deformation under High-Pressure Torsion

Yu. D. Zavorotnev<sup>1</sup>, P. B. Straumal<sup>2</sup>, E. Yu. Tomashevskaya<sup>3</sup>, B. B. Straumal<sup>4,\*</sup><sup>1</sup>Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk, 283048 Russia<sup>2</sup>Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science RAS, Moscow, 199334 Russia<sup>3</sup>Tugan-Baranovskii Donetsk National University of Economics and Trade, Donetsk, 283048 Russia<sup>4</sup>Osip'yan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia\*e-mail: [straumal@issp.ac.ru](mailto:straumal@issp.ac.ru)

The mutual influence of the primary and secondary order parameters when torsion is applied under high pressure is studied. Equilibrium and nonequilibrium cases are considered. The first is realized with a continuous increase in torque, and the second when studying the transition from one state to another, described by a traveling wave. The consideration was carried out on the basis of Landau's thermodynamic theory.

**Keywords:** high pressure torsion, order parameter, Landau theory, phase transformations, torque.

УДК 538.911:538.915:519.6

## ПРОЯВЛЕНИЕ ГЕКСАТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ОГРАНИЧЕННЫХ ДВУМЕРНЫХ СИСТЕМАХ С ЦИРКУЛЯРНОЙ СИММЕТРИЕЙ

© 2024 г. Э. Г. Никонов<sup>a, b, c, \*</sup>, Р. Г. Назмитдинов<sup>a, c</sup>, П. И. Глуховцев<sup>a, c</sup>

<sup>a</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

<sup>b</sup>Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, 119048 Россия

<sup>c</sup>Государственный университет “Дубна”, Дубна, 141980 Россия

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

Поступила в редакцию 29.08.2023 г.

После доработки 25.10.2023 г.

Принята к публикации 25.10.2023 г.

Квазидвумерные системы играют важную роль при создании различных устройств для нужд нанoeлектроники. Очевидно, что функциональная эффективность таких систем зависит от их структуры, которая может изменяться при фазовых переходах под действием внешних условий (например, температуры). До настоящего времени основное внимание было сосредоточено на поиске сигналов фазовых переходов в континуальных двумерных системах. Одним из центральных вопросов является анализ условий зарождения гексатической фазы в таких системах, которая сопровождается появлением дефектов в вигнеровской кристаллической фазе при некоторой температуре. Однако возникает как практический, так и фундаментальный вопрос о критическом числе электронов, при котором начнется нарушение симметрии кристаллической решетки в рассматриваемой системе и, как следствие, зарождение дефектов. В работе исследованы зависимости ориентационного параметра порядка и корреляционной функции, характеризующие топологические фазовые переходы, как функции числа частиц при нулевой температуре. Результаты расчетов позволяют установить признаки фазового перехода гексагональная–гексатическая фаза для  $N = 92, 136, 187$ , рассмотренных в качестве примера.

**Ключевые слова:** кристалл Вигнера, гексатическая фаза, фазовые переходы.

**DOI:** 10.31857/S1028096024030021, **EDN:** HGBBOA

### ВВЕДЕНИЕ

Планарные системы одноименно заряженных частиц, взаимодействующих посредством кулоновского потенциала и запертых внешними потенциалами с высокой симметрией, играют важную роль в различных областях как экспериментальной, так и теоретической физики и химии. Примерами таких систем являются однокомпонентная плазма [1–4], дипольные коллоидные системы [5], самоорганизация коллоидных частиц на границе раздела двух жидкостей [6, 7], планарные квантовые точки [8]. В квазидвумерных системах изотропное отталкивание между одноименно заряженными частицами приводит к формированию гексагональной решетки, в которой шесть соседних частиц расположены симметрично относительно выбранной частицы. Эта решетка является аналогом трехмерного кристалла Вигнера [9] на плоскости [10]. Однако

очень часто энергетически выгодным оказывается состояние с нарушенной симметрией, с избыточными плотностями дисклинационных дефектов. Напомним, что дисклинации представляют собой точечные дефекты вращения, ориентированные вдоль связи, а в гексагональной решетке они принимают форму точек, нарушающих шестикратную упаковку (например, [11]).

Очевидно, что большой интерес вызывают условия, при которых изменяется симметрия системы при изменении как внутренних, так и внешних параметров – температуры, плотности, магнитного поля. Изучение фазовых переходов является ключевым элементом в понимании поведения ферромагнетиков и сверхпроводников. Фазовые переходы в системах заряженных частиц, ограниченных потенциалом с круговой симметрией, представляют особый интерес в физике конденсированного состояния при создании

наноструктурных объектов с конечным числом частиц (например, [8]).

Задача определения типа фазового перехода в планарных системах до сих пор не решена. Большое количество исследований посвящено плавлению гексагональной решетки при увеличении температуры системы и определению температуры соответствующего фазового перехода. Более того, исследователи описанных выше систем заряженных частиц не пришли к единому мнению о типе фазового перехода при увеличении температуры. Тем не менее одним из общепринятых сценариев является фазовый переход типа гексагональная—гексатическая фаза—изотропная квазижидкость (например, обзор [12]).

В соответствии с теорией Березинского—Костерлица—Таулеса (БКТ) [13–16] и результатами теоретических и экспериментальных исследований [10, 12, 17] при низких, близких к абсолютному нулю, температурах гексагональная решетка является энергетически наиболее выгодной в планарных системах классических, одноименно заряженных точечных частиц, связанных кулоновским взаимодействием. В то же время в системах с конечным числом таких частиц, запертых посредством круговых потенциалов с бесконечными стенками, равновесная конфигурация определяется необходимостью образования гексагональной решетки, с одной стороны, и кольцеобразной структуры, с другой [18–20]. Эта конкуренция приводит к образованию в таких системах внутренних дефектов в отличие от случая неограниченных областей, когда в основном состоянии системы нет дефектов. Симметрия гексагональной решетки нарушается при приближении к круговой границе. При числе частиц  $N \gg 1000$  случаю “изотропной квазижидкости” отвечает классическое равномерное распределение заряда по поверхности планарной системы.

Основной задачей настоящей работы был поиск фазовых характеристик и параметров порядка — предвестников фазового перехода типа гексагональная—гексатическая фаза в зависимости от числа частиц в системе при нулевой температуре. Ситуация существенно осложняется конечностью числа частиц, локализованных в ограниченной области вследствие наличия бесконечного, типа “твердая стенка”, потенциала запирающего на границе и появления множества метастабильных состояний.

В последние годы компьютерное моделирование стало важным инструментом для изучения фазовых переходов. Оно позволяет изучать поведение систем в различных условиях, что часто не-

возможно в экспериментах. Кроме того, компьютерные исследования дают возможность уточнить теоретические модели и предсказания. Поэтому в качестве “экспериментальной базы” в работе использован численный подход [20], основанный на решении нелинейных вариационных уравнений для конечного числа одноименно заряженных частиц, запертых круговыми потенциалами с высокой симметрией [19, 20]. Отметим, что подобный подход позволяет значительно ускорить поиск равновесного состояния по сравнению с традиционными методами молекулярной динамики и подходами типа Монте-Карло.

В настоящей работе проведено компьютерное исследование фазовых переходов в системах заряженных частиц на плоскости, ограниченных потенциалом с круговой симметрией. В отличие от опубликованных работ изучены фазовые переходы в зависимости от общего числа частиц при близких к абсолютному нулю температурах. Обнаружено, что граница существенно влияет на поведение системы и природу фазового перехода из гексагональной фазы в гексатическую и далее в изотропное “квазижидкое состояние” в отличие от бесконечных систем.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Дана система из  $N$  одноименно заряженных частиц с кулоновским взаимодействием и двумерным ограничивающим потенциалом радиуса  $R$ . Гамильтониан такой системы записывается следующим образом (1):

$$H = \sum_{i=1}^N V(r_i) + \alpha \sum_{i,j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N T_i, \quad (1)$$

где  $r_i = |\mathbf{r}_i|$  — это расстояние до центра области, ограниченной потенциалом,  $\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_r$  — величина, характеризующая силу взаимодействия зарядов в среде,  $T_i$  — кинетическая энергия частицы. Ограничивающий потенциал  $V(r)$  определяется следующим образом:

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r < R \\ \infty, & r \geq R \end{cases}. \quad (2)$$

Для того чтобы избежать большого числа метастабильных состояний (локальных минимумов), систему рассматривают при близких к нулю температурах, при которых потенциальная энергия доминирует над кинетической. Вследствие этого можно переписать гамильтониан системы (1) в виде:



$$H = \sum_{i=1}^N V(r_i) + \alpha \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (3)$$

Задача состоит в исследовании природы фазовых переходов описанной выше системы заряженных частиц при увеличении их числа. В качестве основных инструментов использованы анализ поведения ориентационной корреляционной функции и ориентационный параметр порядка как функции числа частиц.

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И СХЕМА ВЫЧИСЛЕНИЙ

Для поиска устойчивых конфигураций системы с минимумом энергии заряженных частиц, описываемых гамильтонианом (1), в настоящей работе использован подход, развитый в [21, 22]. Для моделирования эволюции описанной выше системы применяли метод молекулярной динамики [23] с учетом оценок, полученных при решении вариационных уравнений. В качестве начального приближения брали распределение частиц по кольцам, вычисленное с помощью уравнения (4), которое получено в результате решения уравнений модели устойчивых конфигураций [19, 20]. Термин “кольцо” обозначает кольцевой слой радиуса  $r_p$  (детали описаны в [19]), в котором располагаются частицы после достижения системой состояния с минимумом энергии:

$$N(p) = 4.1988 + 7.27p^{1.66} + 0.48p^{2.48}. \quad (4)$$

Здесь  $p$  — номер кольца от центра круговой области,  $N(p)$  — число частиц на  $p$ -м кольце. Полученная конфигурация использована для запуска молекулярной динамики с торможением. При достижении нулевой температуры системы расчеты, реализующие ее временную эволюцию, заканчиваются, и рассчитывается энергия получившейся устойчивой конфигурации частиц в системе. Последний этап реализован аналогично традиционной схеме метода молекулярной динамики. Общее количество итераций, необходимое для достижения глобального минимума энергии, уменьшается на три–четыре порядка. Такой подход позволяет за разумное время проводить моделирование эволюции системы, состоящей из нескольких тысяч заряженных частиц. Например, для достижения основного состояния системы с минимумом энергии для 8000 частиц (рис. 1) методом молекулярной динамики с использованием технологии CUDA потребовалась 841 с на компьютерной системе, состоящей из процессора

Intel(R) Xeon(R) Gold 6148 CPU @ 2.40 GHz и графических процессоров Tesla v100-sxm2-32gb.

### ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД

В соответствии с теорией БКТ, фазовый переход гексагональная–гексатическая фаза в описанных выше двумерных системах является топологическим фазовым переходом, т.е. переходом между двумя топологическими фазами. Топологическая фаза материи — это состояние двумерной системы из большого числа сильно взаимодействующих частиц (конденсированной среды), характеризуемой определенным топологическим инвариантом. В рассматриваемом случае топологическим инвариантом является тип упорядочения частиц, описываемый определенными группами симметрии [11]. Гексагональная решетка характеризуется трансляционной и ориентационной дискретной симметрией шестого порядка (диэдральной группой симметрии шестого порядка). Как следствие, в гексагональной фазе реализуется так называемый дальний порядок. В гексатической фазе трансляционная симметрия нарушается за счет топологических дефектов, тогда как ориентационная симметрия шестого порядка может сохраняться. Поэтому в гексатической фазе реализуется так называемый квазидальний порядок. Таким образом, переход из одной фазы в другую реализуется вследствие появления топологических дефектов, нарушающих трансляционную симметрию периодической гексагональной структуры.

Для исследования и поиска сигналов описанных выше топологических фазовых переходов используют конфигурационные характеристики, позволяющие обнаружить нарушение упорядочения в двумерной системе заряженных частиц, такие как ориентационный параметр порядка, топологический заряд, ориентационная корреляционная функция.

### ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПАРАМЕТР ПОРЯДКА

Одним из возможных кандидатов на роль параметра порядка для фазового перехода гексагональная–гексатическая фаза может служить так называемый ориентационный порядок связи [24]:

$$\psi_6(r_k) = \frac{1}{N_b} \sum_{l=1}^{N_b} \exp(i6\theta_{kl}). \quad (5)$$

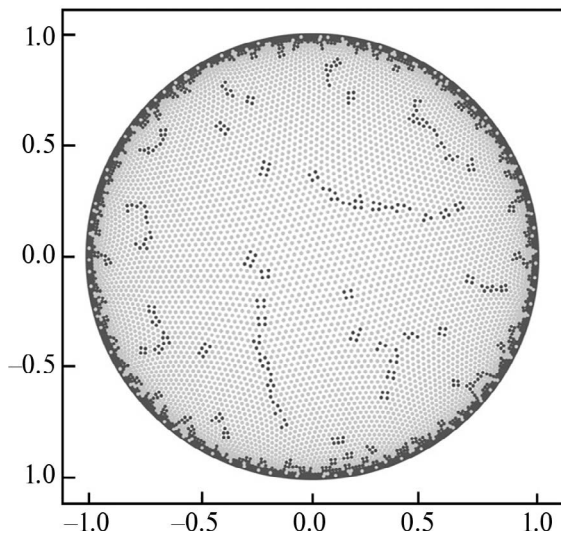
Здесь  $N_b$  — число ближайших соседей,  $\theta_{kl}$  — угол между направлением связи между частицами  $k$  и  $l$  и произвольно выбранным направлением.

Параметр  $\psi_6$  является важнейшей характеристикой двумерных систем частиц, образующих кристаллическую решетку с симметрией шестого порядка. Параметром порядка в соответствии с теорией фазовых переходов Л.Д. Ландау [25, 26] в этом случае может служить величина, которая может быть названа ориентационным параметром порядка:

$$\Psi_6(r_k) = 1 - \psi_6(r_k) - \varepsilon_6. \quad (6)$$

Здесь  $\varepsilon_6$  — точность определения степени ориентационной симметрии шестого порядка, связанный с точностью вычисления функции  $\psi_6(r_k)$ . В этом случае в узлах гексагональной решетки параметр порядка будет равен нулю ( $\psi_6(r_k) = 0$ ). Нарушение гексагональной симметрии будет характеризоваться не равным нулю параметром порядка. Пример визуализации параметра порядка для числа точечных электронов  $N = 8000$  с точностью  $\varepsilon_6 = 0.2$  приведен на рис. 1.

Как видно из рисунка, нарушения гексагональной симметрии проявляются в виде дефектов решетки, имеющих форму цепочек и островков из частиц с ненулевым параметром порядка. Наиболее плотное скопление дефектов наблюдается вблизи границы. Эта картина существенно отличается от равномерного распределения дефектов в случае бесконечного числа одинаково заряженных частиц в неограниченной или даже достаточно большой области на плоскости. Отметим, что



**Рис. 1.** Распределение дефектов с ненулевым ориентационным параметром порядка для системы точечных электронов в круговой области с бесконечной жесткой границей. Темными точками обозначены электроны с параметром порядка  $\Psi_6(r_k) = 0$ , светлыми — электроны с ненулевым параметром порядка.

энергия рассмотренного состояния для  $N$  частиц с зарядом  $(-e)$  практически (с точностью до 2%) совпадает с энергией  $E = \frac{\pi}{4} N^2$  однородно распределенного по поверхности диска заряда  $Q = eN$ . В случае гармонического записания также наблюдается скопление дефектов вблизи границы, но гораздо менее плотное, чем в случае потенциала записания (2).

## ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ЗАРЯД

Для более детального исследования дефектов, образующихся при фазовом переходе гексагональная—гексатическая фаза наряду с ориентационным параметром порядка можно использовать так называемый топологический заряд [12].

В соответствии с теорией Березинского—Костерлица—Таулеса—Хальперина—Нельсона—Янга [13–16, 24, 27, 28] существуют два типа топологических дефектов двумерных кристаллических решеток — дислокации и дисклинации, которые характеризуют нарушения трансляционной и вращательной симметрии. Дислокация в точке  $\mathbf{r}$  определяется величиной приращения, которое получает контурный интеграл от поля смещений  $\mathbf{u}(x, y)$  при обходе по замкнутому контуру, содержащему дислокацию [30]:

$$\oint d\mathbf{u} = a_0 \mathbf{b}(\mathbf{r}) = -n(\mathbf{r}) a_0 \mathbf{e}_1 - m(\mathbf{r}) a_0 \mathbf{e}_2, \quad (7)$$

где  $\mathbf{b}(\mathbf{r})$  — безразмерный вектор Бюргерса,  $a_0$  — период рассматриваемой треугольной решетки,  $\mathbf{e}_1$  и  $\mathbf{e}_2$  — базисные векторы решетки,  $m$  и  $n$  — целые числа. Вектор Бюргерса является количественной характеристикой, описывающей искажения кристаллической решетки вокруг дислокации.

Дисклинация на гексагональной решетке характеризуется тем, что при обходе по замкнутому контуру, содержащему дисклинацию, интеграл от угла поворота

$$\vartheta(x, y) = \frac{1}{2} (\partial_x u_y - \partial_y u_x),$$

где  $\mathbf{u}(x, y) = (u_x(x, y), u_y(x, y))$  — вектор смещения некоторой малой области кристалла вследствие термодинамических флуктуаций при  $T \neq 0$ , получает приращение, кратное  $2\pi/6$ :

$$\oint d\vartheta(\mathbf{r}) = -\frac{2\pi}{6} s, \quad s = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (8)$$

Величина  $s$  называется топологическим зарядом дисклинации. Дислокацию можно рассматривать как связанную пару дисклинаций с раз-

ными топологическими зарядами. Естественно предположить, что определение (8) справедливо и при нулевой температуре.

Для определения координат и формы дефектов был применен подход, основанный на подсчете количества ближайших соседей [18]. Для определения количества ближайших соседей использовали алгоритм Вороного [29], в основе которого лежит разбиение пространства на ячейки. Каждая ячейка состоит из точек, ближе всех расположенных к выбранной частице, чем к какой-либо другой частице из данного множества. При таком разбиении можно непосредственно наблюдать дефекты двух видов: дисклинации и дислокации. Дисклинацией называется ориентационный дефект с координационным числом  $C_d = 5$  или  $C_d = 7$ . Координационное число определяется числом сторон выпуклого многоугольника, описанного вокруг частицы в разбиении Вороного [30, 31]. В случае шестиугольника координационное число будет равно  $C_d = 6$ .

Учитывая вышеизложенные факты, можно естественным образом связать топологический заряд (8) с координационным числом посредством соотношения  $s = 6 - C_d$ . Таким образом, дисклинацией называется топологический дефект, при котором топологический заряд частицы не равен нулю. Дислокацией называется дефект, состоящий из нескольких пар дисклинаций; соседние дисклинации в паре имеют равные по модулю топологические заряды с противоположными знаками. Топологический заряд узлов гексагональной решетки без дефектов в соответствии с определением равен нулю (рис. 2). Дислокации не нарушают гексагональную симметрию и, следовательно, такая пара дисклинаций не увеличивает энергию системы [18]. Общее количество дисклинаций  $N^+$  с топологическим зарядом  $s = 1$  и  $N^-$  с топологическим зарядом  $s = -1$  зависит от конкретной конфигурации.

Напомним, что количество дисклинаций в плоской треугольной решетке, вписанной в круговую область, определяется теоремой Эйлера для треугольника и не может быть изменено. В этом случае чистый топологический заряд  $N^+ - N^-$  всегда равен шести [2, 27] (строгое доказательство приведено в [2]).

## ОРИЕНТАЦИОННАЯ КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ

При описании фазовых переходов в двумерных системах одной из важнейших характеристик является поведение ориентационной корреля-

ционной функции между двумя частицами  $i$  и  $j$  на расстоянии  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ , которая определяется следующим образом:

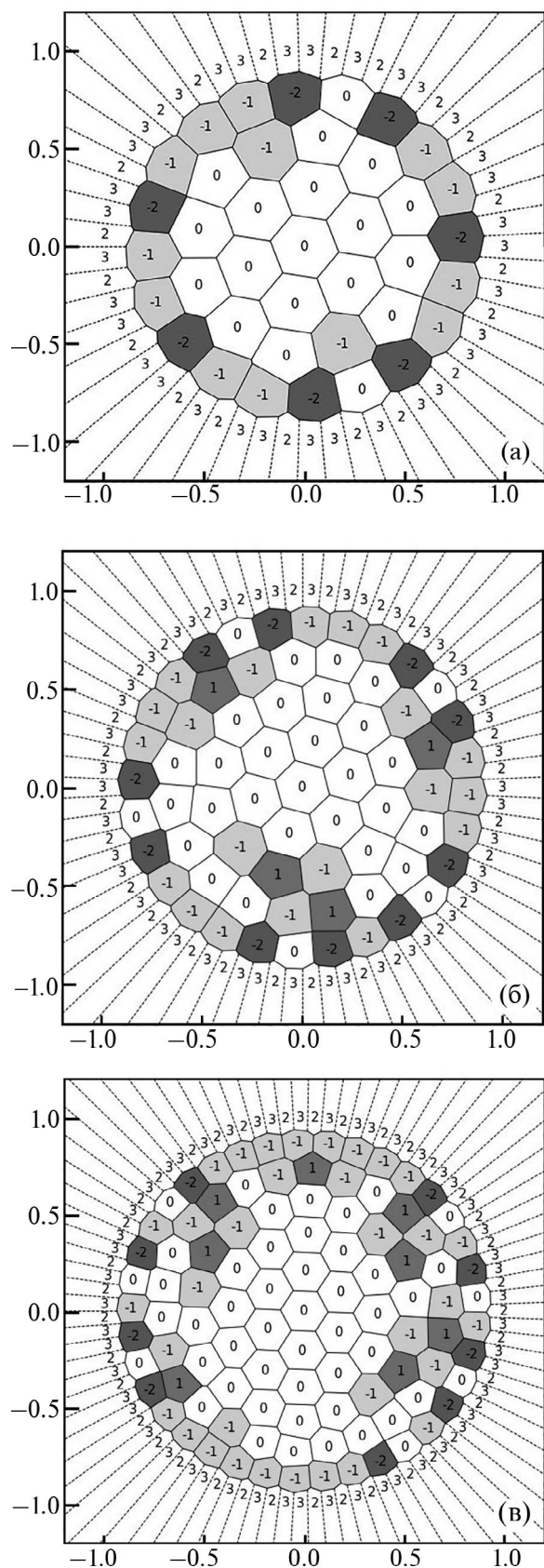
$$G_6(\mathbf{r}_{ij}) = \langle \psi_6(\mathbf{r}_i) \psi_6^*(\mathbf{r}_j) \rangle. \quad (9)$$

Здесь угловые скобки обозначают среднее статистическое значение для всех пар частиц на расстоянии  $|\mathbf{r}_{ij}|$ .

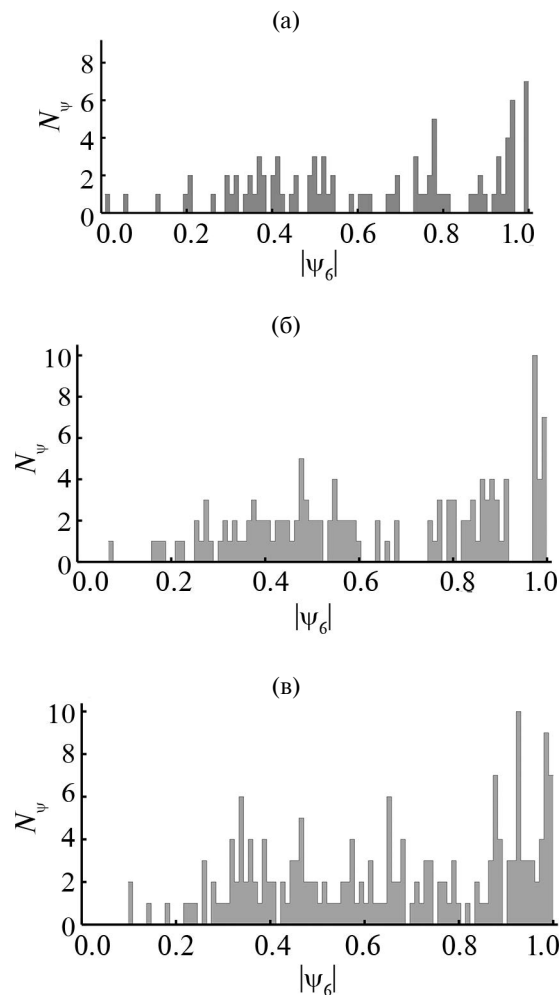
Для поиска сигналов фазового перехода гексагональная–гексатическая фаза исследуем более детально распределение топологических зарядов и поведение корреляционной функции (9) для системы заряженных частиц с  $N = 92, 136, 187$ .

На рис. 2 целыми числами  $0, \pm 1, \pm 2, \dots$  обозначен топологический заряд каждой частицы, который связан по определению с количеством сторон выпуклого многоугольника, внутри которого находится частица. Нулевому топологическому заряду соответствует шестиугольник, описанный вокруг частицы, вершинами которого являются ее ближайшие соседи. Однако это еще не означает, что частица находится в узле гексагональной (составленной из правильных шестиугольников) решетки. Частица принадлежит узлу гексагональной решетки только в том случае, когда ее ориентационный параметр порядка  $\Psi_6(r_k)$  (6) с абсолютной точностью равен нулю или ориентационный порядок связи  $\psi_6(r_k)$  (5) равен единице. Количество частиц, для которых ориентационный порядок связи строго равен единице, можно увидеть на гистограммах распределений ориентационного порядка связи (рис. 3).

Например, для  $N = 92$  количество частиц со строго нулевым ориентационным параметром порядка равно семи. Это означает, что гексагональной решетке принадлежат только семь частиц. Аналогичная ситуация имеет место для  $N = 136, 187$  (рис. 3б, в). Идеальной гексагональной решетке принадлежат только семь частиц в центре. Для остальных частиц гексагональная решетка начинает значительно искажаться по мере приближения к границе области. Стремление системы к наиболее выгодному энергетическому состоянию приводит к неоднородной локальной плотности. В результате формируется основное состояние, в котором гексагональная решетка изотропно расширяется и сжимается в области локализации взаимодействующих частиц (например, рис. 3а в [20]). Дальнейшее увеличение числа частиц приводит к искажению решетки и появлению дисклинаций, состоящих из частиц с ненулевым топологическим зарядом, что означает разрушение гексагональной решетки. Дисклина-



**Рис. 2.** Распределение топологического заряда для числа частиц  $N$ : а – 92; б – 136; в – 187.



**Рис. 3.** Распределение ориентационного порядка связи  $\psi_6$  (5) для числа частиц  $N$ : а – 92; б – 136; в – 187.

ции образуются с равными и противоположными по знаку топологическими зарядами, которые, объединяясь в пары, образуют дислокации (комбинации точек с зарядами +1 и –1 на рис. 2а). Ориентационное искажение гексагональной решетки и образование дефектов в виде дисклинаций и дислокаций представляет собой проявление новой, так называемой гексатической фазы, которая может служить предвестником фазового перехода гексагональная–гексатическая фаза. Анализ распределения топологических зарядов указывает на доминирование дисклинаций с топологическим зарядом  $s = -1$  с ростом числа частиц в рассматриваемой системе. Например, в случае  $N = 92$  количество частиц с топологическим зарядом  $s = -1$  равно 14, а с топологическим зарядом  $s = +1$  – трем. В случае  $N = 187$  количество частиц с топологическим зарядом  $s = -1$  равно 34, а с топологическим зарядом  $s = +1$  – восьми. Образование кольцевой структуры характеризуется

значительным увеличением количества частиц с топологическим зарядом  $|s| > 2$  (рис. 2). Так, в случае  $N = 92$  количество частиц с топологическим зарядом  $|s| > 2$  равно 59, а в случае  $N = 187 - 86$ .

Для более детального исследования фазового перехода проанализируем ориентационную корреляционную функцию  $G_6(r)$  (рис. 4). Цифрами 0 и 1 на графиках обозначены прямолинейные участки, которые отвечают гексагональной решетке. Соответствующие области на рис. 2 представлены точками с топологическим зарядом, равным нулю, характеризующиеся параметром порядка связи, строго равным единице (последний бин на гистограммах рис. 3). Участки графиков между точками 1 и 2 представляют собой области гексатической фазы. Эти области соответствуют частицам, для которых начинается искажение гексагональной решетки. Как результат, это приводит к появлению дефектов в виде дисклиний и дислокаций (комбинации точек с зарядами  $+1$  и  $-1$  на рис. 2). После точки 2 наблюдается резкое падение  $G_6$ , которое сменяется затухающей колебательной кривой, что свидетельствует о преобладании кольцеобразной фазы. В неограниченной области, в отличие от ограниченной круговой области с конечным числом частиц, после точки 2 функция  $G_6$  обычно экспоненциально убывает, что свидетельствует о преобладании фазы “изотропной квазжидкости” (например, рис. 14 в [12]).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен подход для поиска предвестников фазового перехода гексагональная—гексатическая фаза в зависимости от числа частиц при нулевой температуре в планарных системах одинаково заряженных частиц, взаимодействующих посредством кулоновского потенциала и запертых внешними потенциалами с круговой симметрией. Подход основан на совместном анализе зависимости введенного авторами ориентационного параметра порядка и ориентационной корреляционной функции от числа частиц в системе. Предложенный подход апробирован в рамках комбинированной модели [21, 22]. В этой модели с помощью решения нелинейных вариационных уравнений получены близкие к основному состоянию равновесные конфигурации, использование которых значительно ускоряет процесс поиска основного состояния в рамках молекулярной динамики.

Проведенный анализ продемонстрировал ряд характеристических особенностей предвестников фазового перехода гексагональная—гексатиче-

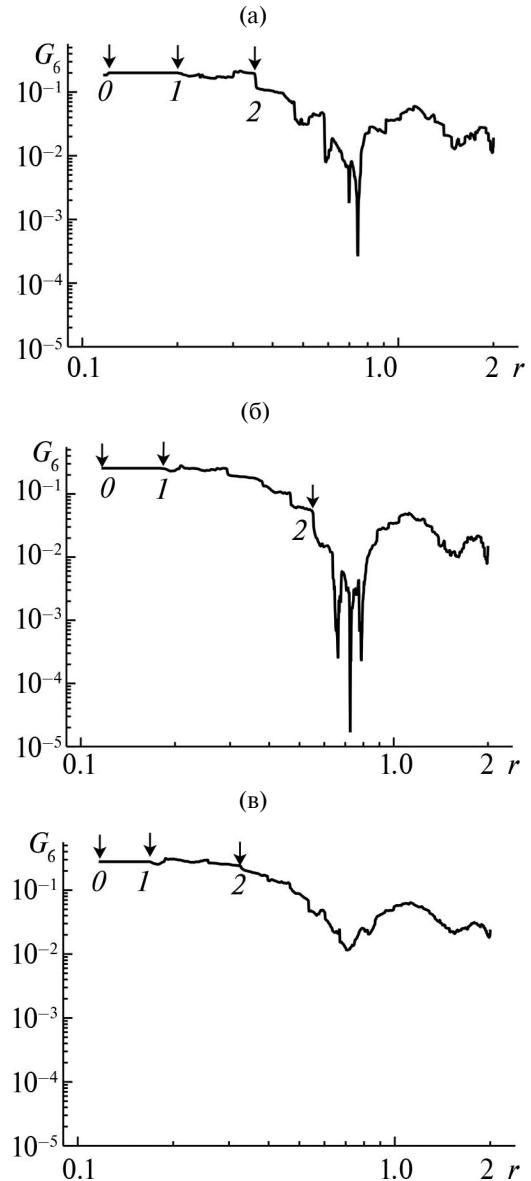


Рис. 4. Ориентационная корреляционная функция  $G_6(r)$  (9) для числа частиц  $N$ : а – 92; б – 136; в – 187.

ская фаза в ограниченных конечных двумерных системах в зависимости от числа частиц при нулевой температуре. С ростом числа частиц гексагональная решетка, которая формируется в центральной области локализации частиц, начинает искажаться по направлению к границе. Введенный ориентационный параметр порядка позволяет установить появление дефектов решетки в результате конкуренции распределения частиц в узлах треугольной (гексагональной) решетки с кольцевой структурой, обусловленной симметрией потенциала. При дальнейшем приближении к границе решетка начинает разрушаться. В результате появляются дефекты кристаллической решетки в виде дисклиний и дислокаций –

пар дисклинаций с равными и противоположными по знаку топологическими зарядами. Дефекты такого типа и являются признаком гексатической фазы. При этом нарушается трансляционная симметрия, ответственная за дальний порядок, при сохранении ориентационного квазидальнего порядка. Более того, наличие круговой границы приводит к образованию кольцеобразных структур вблизи границы, что также влияет на характер перехода между гексагональной и гексатической фазами при росте числа частиц системы из-за конкуренции между кольцеобразными структурами и треугольной решеткой. Гексатическая фаза начинает проявляться в виде образовавшихся дефектов (дисклинаций и дислокаций) при гораздо меньшем числе частиц в случае бесконечного потенциала заперения на границе по сравнению с бесконечными неограниченными системами. С ростом числа частиц система стремится к стабильному состоянию за счет увеличения количества отрицательных топологических зарядов. Наличие потенциала с круговой симметрией приводит к образованию кольцевой структуры, которая характеризуется значительным увеличением количества топологических зарядов  $|s| > 2$ .

Разработанный авторами подход может быть использован для численного исследования признаков фазовых переходов в конечных системах, запертых внешними потенциалами высокой симметрии, в различных областях физики, химии, молекулярной биологии и нанотехнологиях. В частности, предложенный подход может оказаться полезным при анализе структурных изменений в изучаемых объектах, что позволит использовать полученные данные в различных практических приложениях.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках проекта ОИЯИ № 05-6-1118-2014/2023 с использованием ресурсов гетерогенного кластера HybriLIT Лаборатории информационных технологий Объединенного института ядерных исследований. Исследования Э.Г. Никонова частично выполнены в рамках Программы фундаментальных исследований Национального исследовательского университета “Высшая школа экономики”.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bedanov V.M., Peeters F.M.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 4. P. 2667. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.2667>
2. *Koulakov A.A., Shklovskii B.I.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. № 4. P. 2352. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.2352>
3. *Mughal A., Moore M.A.* // Phys. Rev. E. 2007. V. 76. Iss. 1. P. 011606. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.76.011606>
4. *Fortov V., Ivlev A., Khrapak S., Khrapak A., Morfill G.* // Phys. Rep. 2005. V. 421. P. 1. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physrep.2005.08.007>
5. *Soni V., Gómez L.R., Irvine W.T.M.* // Phys. Rev. X. 2018. V. 8. P. 011039. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.8.011039>
6. *Binks B.P., Horozov T.S.* Colloidal Particles and Geometry in Condensed Matter Physics. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 503 p. <http://dx.doi.org/10.1017/CBO9780511536670.002>
7. *Leunissen M.E., van Blaaderen A., Hollingsworth A.D., Sullivan M.T., Chaikin P.M.* // Proc. Natl. Acad. Sci. 2007. V. 104. № 8. P. 2585. <https://doi.org/10.1073/pnas.0610589104>
8. *Birman J.L., Nazmitdinov R.G., Yukalov V.I.* // Phys. Rep. 2013. V. 526. P. 1. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physrep.2012.11.005>
9. *Wigner E.P.* // Phys. Rev. 1934. V. 46. P. 1002. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.46.1002>
10. *Bonsall L., Maradudin A.A.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 15. P. 1959. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.1959>
11. *Nelson D.R.* Defects and Geometry in Condensed Matter Physics. Cambridge: Cambridge University Press, 2002. 392 p.
12. *Рыжов В.Н., Тареева Е.Е., Фомин Ю.Д., Циок Е.Н.* // УФН. 2017. Т. 187. № 9. С. 921. <https://doi.org/10.3367/UFNe.2017.06.038161>
13. *Березинский В.Л.* // ЖЭТФ. 1970. Т. 59. С. 900. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.39.1201>
14. *Березинский В.Л.* // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. С. 1144.
15. *Kosterlitz J.M., Thouless D.J.* // J. Phys. C. 1972. V. 5. P. L124. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/6/7/010>
16. *Kosterlitz J.M.* // J. Phys. C. 1974. V. 7. P. 1046. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/7/6/005>
17. *Gann R.C., Chakravarty S., Chester G.V.* // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 326. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.326>
18. *Kong M., Partoens B., Peeters F.M.* // Phys. Rev. E. 2003. V. 67. P. 021608. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.67.021608>
19. *Cerkaski M., Nazmitdinov R.G., Puente A.* // Phys. Rev. E. 2015. V. 91. P. 032312. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.91.032312>
20. *Nazmitdinov R.G., Puente A., Cerkaski M., Pons M.* // Phys. Rev. E. 2017. V. 95. P. 042603. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.95.042603>
21. *Никонов Э.Г., Назмитдинов Р.Г., Глуховцев П.И.* // Компьютерные исследования и моделирование. 2022. Т. 14. № 3. С. 609. <https://doi.org/10.20537/2076-7633-2022-14-3-609-618>

22. *Nikonov E.G., Nazmitdinov R.G., Glukhovtsev P.I.* // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2023. V. 17. № 1. P. 235.  
<https://doi.org/10.1134/S1027451023010354>
23. *Frenkel D., Smit B.* Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. Academic Press, 2001. 661 p.
24. *Halperin B.I., Nelson D.R.* // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 41. P. 121.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.41.121>
25. *Ландау Л.Д.* // ЖЭТФ. 1973. Т. 7. С. 627.
26. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. М.: Физматлит, 2003. 264 с.
27. *Nelson D.R., Halperin B.I.* // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. P. 2457.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.19.2457>
28. *Young A.P.* // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. P. 1855.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.19.1855>
29. *Fortune S.* // Algorithmica. 1987. V. 2. P. 153.  
<https://doi.org/10.1007/BF01840357>
30. *Peeters F.M.* // Two-Dimensional Electron Systems / Ed. Andrei E.Y. Dordrecht: Kluwer Academic, 1997. P. 17.
31. *Lai Y.-J., I Lin* // Phys. Rev. E. 1999. V. 60. P. 4743.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.60.4743>

## Manifestation of the Hexatic Phase in Confined Two-Dimensional Systems with Circular Symmetry

**E. G. Nikonov<sup>1,2,3,\*</sup>, R. G. Nazmitdinov<sup>1,3</sup>, P. I. Glukhovtsev<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia*

<sup>2</sup>*National Research University Higher School of Economics, Moscow, 119048 Russia*

<sup>3</sup>*Dubna State University, Dubna, 141980 Russia*

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

Quasi-two-dimensional systems play an important role in the manufacture of various devices for the needs of nanoelectronics. Obviously, the functional efficiency of such systems depends on their structure, which can change during phase transitions under the influence of external conditions (for example, temperature). Until now, the main attention has been focused on the search for signals of phase transitions in continuous two-dimensional systems. One of the central issues is the analysis of the conditions for the nucleation of the hexatic phase in such systems, which is accompanied by the appearance of defects in the Wigner crystalline phase at a certain temperature. However, both practical and fundamental questions arise about the critical number of electrons at which the symmetry of the crystal lattice in the system under consideration will begin to break and, consequently, the nucleation of defects will start. The dependences of the orientational order parameter and the correlation function, which characterize topological phase transitions, as functions of the number of particles at zero temperature have been studied. The calculation results allows us to establish the precursors of the phase transition from the hexagonal phase to the hexatic one for  $N = 92, 136, 187$ , considered as an example.

**Keywords:** Wigner crystal, hexatic phase, phase transitions.

УДК 530.136

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ОКОЛО ТРЕКА БЫСТРОГО ИОНА В КРЕМНИИ

© 2024 г. Н. В. Новиков<sup>а, \*</sup>, Н. Г. Чеченин<sup>а</sup>, А. А. Широкова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: nvnovikov65@mail.ru

Поступила в редакцию 18.07.2023 г.

После доработки 26.09.2023 г.

Принята к публикации 26.09.2023 г.

Предложена модель описания распределения электронов вблизи трека быстрого иона. Зависимость потока быстрых электронов от времени, глубины слоя и радиальной переменной моделируются с учетом статистического веса каждой траектории. Получено, что длительность импульса в распределении потока электронов составляет доли пикосекунд, а радиальный размер цилиндрической области, где происходит транспорт быстрых электронов, достигает десятков ангстрем.

**Ключевые слова:** неупругие потери энергии иона, борновское приближение, длина траектории электрона, зависимость потоков электронов от времени.

DOI: 10.31857/S1028096024030037, EDN: HFYEZT

### ВВЕДЕНИЕ

При прохождении иона в среде образуется трек, или протяженная область поврежденного материала, длина которой может достигать десятков микрометров [1]. В соответствии с современными представлениями быстрый тяжелый ион формирует цилиндрическую область, состоящую из ионов и облака электронов [2]. Исследования процессов вблизи трека быстрого иона представляют фундаментальный интерес, так как описывают пространственные и временные изменения в нанометрической окрестности трека, спектры вторичных частиц и структурно-фазовые модификации облученного материала. Прикладное значение этой задачи состоит в моделировании процессов сбоев электроники под действием первичных ионов [3, 4] и фрагментов ядерной реакции [5–7]. Травление треков широко используется в диэлектрических детекторах [8] и при изготовлении полимерных мембран [9].

По характерному времени процессы, протекающие вблизи трека быстрого иона, принято разделять на несколько этапов [10]. На первом этапе за время пролета быстрого иона через мишень ( $t < 0.1$  пс) происходит неупругое взаимодействие иона и атомов мишени, в результате которого вблизи трека создаются электронно-дырочные

пары. На следующем этапе осуществляется теплообмен между электронной и ионной подсистемами облученного материала с характерным временем  $t = 1–10$  пс. И наконец, на последнем этапе ( $t > 100$  пс) происходит релаксация облученного материала в состояние термодинамического равновесия, а также миграция и рекомбинация части электронно-дырочных пар.

Задача описания сбоев электроники основана на учете количества электронно-дырочных пар в чувствительных областях электронной схемы и накопления в них избыточного заряда. Для оценки количества пар в зависимости от глубины слоя используется величина линейной передачи энергии (ЛПЭ) быстрого иона [11, 12]. В этой модели максимальная величина избыточного заряда в чувствительной области определяется длиной трека иона в ней [4]. Распределение потоков электронов вблизи трека, а также их угловое и энергетическое распределение в этой модели не учитываются, что ограничивает ее применимость в случаях, когда ион проходит рядом с чувствительной областью, не попадая в нее.

В настоящей работе предложена модель, которая при характерном времени  $t < 0.1$  пс может описать потоки быстрых электронов вблизи трека иона с энергией  $E = 0.1–10$  МэВ/нуклон. В качестве примера быстрого многозарядного иона ис-



пользованы ионы  $^{24}\text{Mg}$ , которые являются одним из основных продуктов реакции в столкновениях протонов с ядром атома кремния.

### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПРЕДЛАГАЕМОЙ МОДЕЛИ

Для описания распределения электронов, образовавшихся вблизи трека быстрого иона, предлагается модель, основанная на статистическом моделировании траекторий, выбитых из атома электронов. Модель основана на следующих приближениях.

Количество электронов, рожденных в слое толщиной  $\Delta x$ , оценивается с помощью интерполяции экспериментальных сечений однократной ионизации в газах и поправочного коэффициента, корректирующего энергию связи электрона в атоме в случае твердой мишени. Распределения электронов по углу вылета  $\theta$  и энергии  $E_e$  в момент их вылета из атома вычисляются в первом борновском приближении. Потери энергии электронов в однородной среде моделируются методом Монте-Карло. В отсутствие внешних электромагнитных полей электрон движется по прямолинейной траектории. Когда его энергия уменьшается до  $E_e = E_{\min}$ , считается, что электрон останавливается. Процессы рекомбинации электронно-дырочных пар не учитываются. Зависимость от времени количества электронов в каждом элементе фазового пространства (координат и скоростей электронов) в цилиндрической зоне регистрации вблизи трека моделируется на основе описания каждой траектории с учетом ее статистического веса.

В статистической модели траекторий не учитываются процессы, связанные с теплообменом между электронной и ионной подсистемами вблизи трека иона [13] и релаксацией облученного материала в состояние термодинамического равновесия.

### КОЛИЧЕСТВО ЭЛЕКТРОНОВ

Если не учитывать многократную ионизацию атомов ионом в одном столкновении и процесс ионизации атомов электронами, то минимальное количество электронов, образовавшихся в слое толщиной  $\Delta x$  после прохождения его быстрым ионом, совпадает с количеством ионизационных столкновений:

$$v(Z, E) = \Delta x \rho \sigma(Z, E), \quad (1)$$

где  $Z$  — заряд ядра иона,  $E$  — энергия иона,  $\rho = 4.977 \times 10^{22}$  ат./см<sup>3</sup> — плотность кремния (соответствует  $\rho = 2.32$  г/см<sup>3</sup>),  $\sigma(Z, E)$  — сечение однократной ионизации атома кремния. Величина  $\sigma(Z, E)$  не зависит от массы иона, а энергия  $E$

измеряется в кэВ/нуклон или МэВ/нуклон. Максимальное количество электронно-дырочных пар, которое может создать быстрый ион в слое облученного материала толщиной  $\Delta x$ , в соответствии с ЛПЭ-приближением вычисляется в виде:

$$v_{\max}(Z, E) = \Delta x S_e(Z, E) / \varepsilon_0, \quad (2)$$

где  $S_e(Z, E)$  — неупругие потери энергии иона в единицах эВ/Å,  $\varepsilon_0$  — энергия образования одной электронно-дырочной пары (для кремния  $\varepsilon_0 = 3.6$  эВ [14]). При таком подходе к рождению новых электронно-дырочных пар приводит любое неупругое столкновение быстрого иона, независимо от его заряда  $q$ . При прохождении быстрым ( $E > 0.1$  МэВ/нуклон) ионом тонкой однородной мишени толщиной  $d \sim 0.01$  мкм изменением его энергии  $E$  можно пренебречь и считать, что количество ионизационных столкновений и электронно-дырочных пар равномерно распределено вдоль прямолинейной траектории иона.

Для квантово-механического описания зависимости сечения  $\sigma(Z, E)$  от заряда быстрого иона применимо приближение эффективного заряда:

$$\sigma(Z, E) = \bar{q}^2(Z, E) \sigma(Z = 1, E), \quad (3)$$

где средний заряд ионов  $\bar{q}(Z, E)$  описывается моделью атома Томаса—Ферми [15] при  $Z < 5$  и равновесным зарядом иона в твердых мишенях [16] при  $Z \geq 5$ .

Для аппроксимации сечения однократной ионизации атома кремния протонами  $\sigma(Z = 1, E)$  используем интерполяцию экспериментальных данных в неоне  $\sigma_{\text{exp}}(Z_t = 10, E)$  и аргоне  $\sigma_{\text{exp}}(Z_t = 18, E)$  [17], а также корректирующий множитель  $C_{gs}(E, \varepsilon_0)$ , связанный с уменьшением энергии связи электрона в твердой мишени из кремния по сравнению со значениями  $\varepsilon_{3s}$  для изолированного атома в приближении Хартри—Фока [18]. Аналогичный метод раньше был применен для оценки сечений потери и захвата ионом одного электрона в твердой мишени [19]. Тогда сечение однократной ионизации атома кремния протонами можно записать в виде:

$$\sigma(Z = 1, E) = C_{gs}(E, \varepsilon_0) \left\{ \sigma_{\text{exp}}(Z_t = 10, E) + \frac{4}{8} \times \right. \\ \left. \times [\sigma_{\text{exp}}(Z_t = 18, E) - \sigma_{\text{exp}}(Z_t = 10, E)] \right\}, \quad (4)$$

$$C_{gs}(E, \varepsilon_0) = \sigma_B(Z = 1, E, \varepsilon_0) / \sigma_B(Z = 1, E, \varepsilon_{3s}),$$

где  $\sigma_B(Z = 1, E, \varepsilon_{3s})$  — сечение ионизации атома кремния протонами в первом борновском

приближении с использованием энергии связи  $3s$ -электрона, а интерполяционный коэффициент  $4/8$  связан с различием зарядов ядра кремния ( $Z_i = 14$ ), неона ( $Z_i = 10$ ) и аргона ( $Z_i = 18$ ). Результаты расчетов показывают, что  $C_{gs}(E, \varepsilon_0) > 1$  и сечение  $\sigma(Z = 1, E)$  увеличивается при переходе от газовой мишени к твердой (рис. 1). Этот эффект объясняется тем, что взаимодействие с соседними атомами в твердой мишени приводит к уменьшению глубины потенциальной ямы, в которой находился выбитый электрон.

Увеличение сечения ионизации на два порядка в столкновениях с быстрыми многозарядными ионами (рис. 1) объясняется возрастанием их равновесного заряда  $\bar{q}(Z, E)$ . Кроме того, при переходе от протонов к многозарядному иону меняется зависимость сечения от энергии. Максимум сечения для протонов при  $E \approx 0.06$  МэВ/нуклон смещается в область более высоких значений энергии  $E \approx 0.6$  МэВ/нуклон в случае ионов  $^{24}\text{Mg}$ . Энергия, при которой достигим максимум сечения  $\sigma(Z, E)$ , близка к энергии  $E_{\max}$ , соответствующей максимуму неупругих потерь  $S_e^{\max}(E_{\max}) = 0.13$  кэВ/нм при  $E_{\max} = 55$  кэВ в случае протонов и  $S_e^{\max}(E_{\max}) = 2.7$  кэВ/нм при  $E_{\max} = 570$  кэВ/нуклон в случае ионов  $^{24}\text{Mg}$  в кремнии [15]. Это связано с доминирующим вкладом однократной ионизации атомов ионами в неупругие потери энергии по сравнению

с процессами перезарядки ионов и возбуждением атома мишени [20]. Отличие на порядок величин  $v(Z, E)$  и  $v_{\max}(Z, E)$  (рис. 1) объясняется пренебрежением кинетической энергией выбитого электрона в ЛПЭ-приближении, когда все неупругие потери быстрого иона затрачиваются только на извлечение электрона из потенциальной ямы [7], а также пренебрежением в (1) процессами многократной ионизации атома и ионизацией атома электронами.

## ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫБИТЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Для описания распределения электрона по энергии  $E_e$  и углу вылета  $\theta$  в момент его вылета из атома мишени используем результаты квантово-механических расчетов дважды дифференциального сечения однократной ионизации в первом борновском приближении  $\sigma_B(E, E_e, \theta)$  [21] с помощью волновых функций электрона изолированного атома [18]:

$$\sigma_B(E) = \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{E_{\max}} dE_e \sigma_B(E, E_e, \theta) = \int_0^\pi d\theta \sin \theta \sigma_B(E, \theta). \quad (5)$$

Введем безразмерную функцию  $F(E, E_e, \theta)$ , которая при угле вылета  $\theta$  описывает количество электронов в диапазоне значений энергии от  $E_e$  до  $E_e + \Delta E$ :

$$F(E, E_e, \theta) = \frac{1}{\sigma_B(E)} [\sigma_B(E, E_e + \Delta E, \theta) - \sigma_B(E, E_e, \theta)] \sin \theta. \quad (6)$$

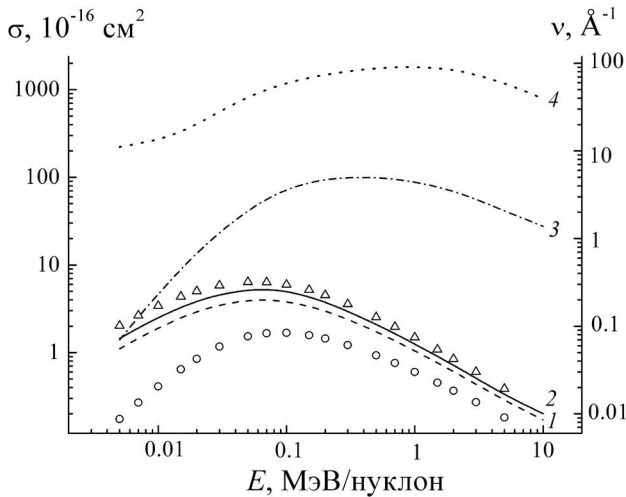
Из соотношения (5) следует условие нормировки:

$$\int_0^\pi d\theta \int_0^{E_{\max}} dE_e F(E, E_e, \theta) = 1. \quad (7)$$

В приближении эффективного заряда (2) распределение  $F(E, E_e, \theta)$  не зависит от среднего заряда иона  $\bar{q}(Z, E)$ . Распределение электронов по углу характеризуется функцией:

$$f(E, \theta) = \int_0^{E_{\max}} dE_e F(E, E_e, \theta). \quad (8)$$

Максимум в распределении электронов в области углов  $70^\circ - 80^\circ$  на рис. 2 объясняется тем, что электроны в соответствии с первым борновским приближением выбиваются преимущественно в направлении переданного атому мишени импульса, формируя бинарный пик в сечении  $\sigma_B(E, E_e, \theta)$  [21]. Площадь под кривыми на рис. 2 в диапазоне углов  $\theta \leq 90^\circ$  превышает площадь в диапазоне  $\theta \geq 90^\circ$ . Такая асимметрия в угловом распределе-



**Рис. 1.** Зависимость от энергии ионов сечения ионизации атома кремния (1–3) и максимального количества электронно-дырочных пар  $v_{\max}(Z, E)$  на единице длины трека ионов  $^{24}\text{Mg}$  в ЛПЭ-приближении (4): 1 –  $p$ -Si в газах  $C_{gs}(E, \varepsilon_0) = 1$  в (3), 2 –  $p$ -Si в твердой мишени  $C_{gs}(E, \varepsilon_0) > 1$  в (3), 3 –  $^{24}\text{Mg}$ -Si в твердой мишени. Приведены экспериментальные данные [16] для сечения ионизации протонами в неоне (о) и аргоне (Δ).

нии электронов относительно  $\theta = 90^\circ$  приводит к тому, что количество электронов, летящих в полусферу  $0^\circ-90^\circ$  относительно направления скорости иона, превышает количество электронов, летящих в полусферу  $90^\circ-180^\circ$ . С увеличением энергии иона  $E$  этот эффект усиливается из-за увеличения максимума функции  $f(E, \theta)$ .

Разобьем все пространство переменных электрона  $(E_e, \theta)$  на  $k_{\max}$  частей по энергии ( $E_e \leq E_{\max}$ ) и  $j_{\max}$  частей по углу вылета ( $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ ). В этом случае условие нормировки (7) запишем в виде:

$$\sum_{j=1}^{j_{\max}} \sum_{k=1}^{k_{\max}} F(E, E_k, \theta_j) = 1. \quad (9)$$

Основная часть электронов имеет энергию менее 100 эВ (рис. 3). Количество электронов с энергией  $E_e \leq 20$  эВ в диапазоне углов  $\theta \leq 90^\circ$  составляет 40–70%, а в диапазоне углов  $\theta \geq 90^\circ$  достигает 70–95%. Немонотонность зависимостей объясняется изменением вклада электронов в  $\sigma_b(E, E_e, \theta)$  в разных энергетических интервалах  $E_e$ . Появление максимума при  $\theta \approx 30^\circ$  на рис. 3б связано с увеличением доли электронов с  $E_e > 1$  кэВ, которые получили название  $\delta$ -электронов [22]. Фракция таких электронов достигает 5–9% в диапазоне углов  $20^\circ-40^\circ$ , но из-за небольшого значения  $f(E, \theta) \approx 0.010-0.015$  (рис. 2) вероятность образования  $\delta$ -электрона  $F_\delta(E)$  в одном ионизационном столкновении быстрого иона с атомом кремния при  $E \leq 0.5$  МэВ/нуклон не превышает 0.001.

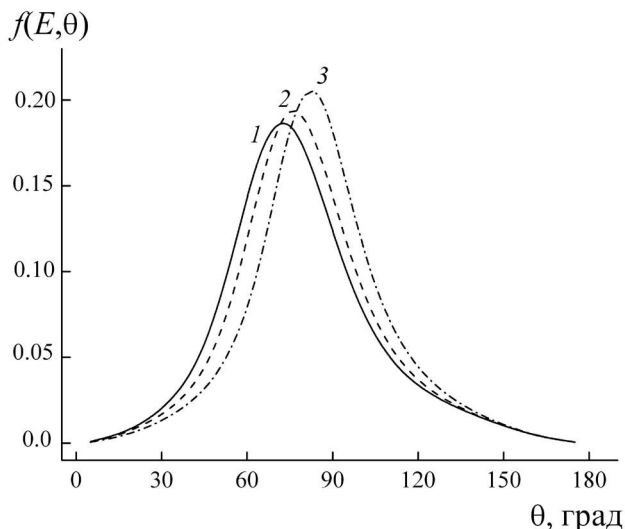


Рис. 2. Распределение по углу вылета электронов в столкновении атома кремния и протона с энергией: 0.5 (1); 1 (2); 5 МэВ/нуклон (3).

Результаты расчетов дифференциальных сечений ионизации в первом борновском приближении показывают, что количество быстрых электронов в одном ионизационном столкновении с атомом  $F_\delta(E)$  возрастает с увеличением энергии иона  $E$ . Отметим, что  $F_\delta(E) \approx 0.007, 0.022$  и  $0.024$  для  $E = 1, 5$  и  $10$  МэВ/нуклон соответственно. Коэффициент  $F_\delta(E)$  может быть использован в качестве весового множителя в расчетах потерь энергии

(a)

(б)

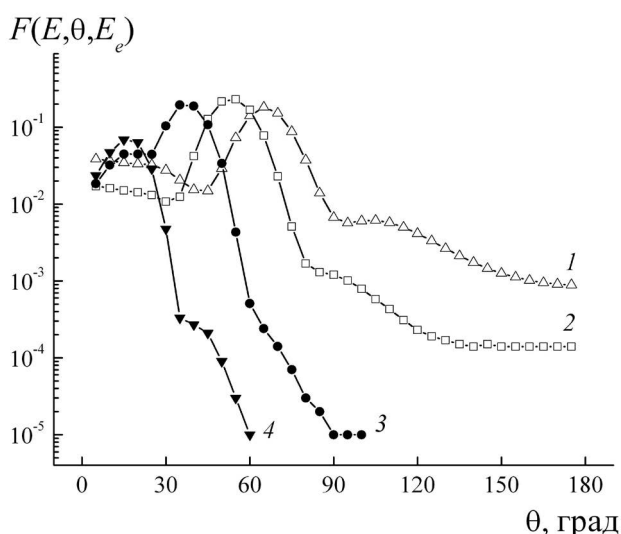
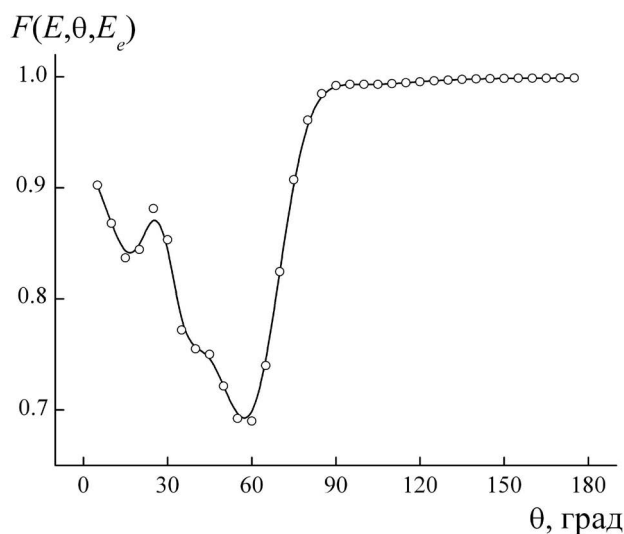


Рис. 3. Распределение по углу вылета  $\theta$  электрона в столкновении ионов  $^{24}\text{Mg}$  с энергией  $E = 0.5$  МэВ/нуклон с атомами кремния при  $E_e \leq 100$  эВ (а) и в диапазоне энергии электрона (б): 100–200 (1); 200–500 (2); 500–1000 (3);  $\geq 1000$  эВ (4).

ионов на основе модели Гаусса с помощью программы SRIM [15], которая моделирует столкновения при больших прицельных параметрах и малых углах рассеяния, и модели Ландау–Вавилова [22] с использованием программы GEANT4 [23], когда все выбитые из атома электроны считают  $\delta$ -электронами ( $E_e \geq 1$  кэВ).

### ПРОХОЖДЕНИЕ ЭЛЕКТРОНА ЧЕРЕЗ СЛОЙ КРЕМНИЯ

Транспорт электронов в однородной среде описывается методом Монте-Карло [24]. Рассмотрим падение электрона с энергией  $E_e$  по нормали к поверхности на мишень толщиной  $d$ . При прохождении быстрого электрона через тонкий слой мишени потери энергии пропорциональны ее толщине. При прохождении одного атомного слоя ( $d = 1\text{--}2$  Å) удельные потери энергии  $S(E_e)$  электрона с энергией  $E_e > 200$  эВ в единицах эВ/Å от толщины этого слоя не зависят (рис. 4). Это позволяет использовать  $S(E_e)$  в расчетах энергии электрона  $E_e$  при его транспорте в однородной среде.

Увеличение толщины мишени  $d$  приводит к росту коэффициента поглощения электронов  $F_{\text{abs}}$  и уменьшению их коэффициента прохождения  $F_{\text{tr}}$ . Варьируя толщину мишени так, чтобы для данного значения  $E_e$  выполнялось соотношение  $F_{\text{tr}}(E_e) < 0.001$  при  $d > d_{\text{min}}(E_e)$ , получаем оценку минимальной длины траектории электрона  $d_{\text{min}}(E_e)$  при его замедлении до энергии  $E_e = E_{\text{min}}$ . Величина  $d_{\text{min}}(E_e)$  монотонно растет с увеличением энергии электрона (рис. 5).

Используя зависимость  $d_{\text{min}}(E_e)$ , можно оценить среднюю длину траектории электрона  $l(E, \theta)$  — от места его рождения в ионизационном столкновении до момента его замедления ( $E_e = E_{\text{min}}$ ). Эту величину можно вычислить путем усреднения по спектру электронов при угле вылета  $\theta$ :

$$l(E, \theta) = \int_0^\infty dE_e F(E, E_e, \theta) d_{\text{min}}(E_e). \quad (10)$$

При вылете электронов под углом  $\theta > 90^\circ$  к направлению скорости иона электроны перемещаются от места своего рождения не более чем на несколько ангстрем (рис. 6), в то время как при вылете под углом  $\theta < 90^\circ$  средняя длина траектории электрона  $l(E, \theta)$  может достигать сотен ангстрем. Эта особенность относится ко всем быстрым ионам, так как в первом борновском приближении  $F(E, E_e, \theta)$  зависит только от скорости иона и не зависит от его ионного заряда  $\bar{q}(Z, E)$ , массы и заряда ядра.

### ПРОХОЖДЕНИЕ ЭЛЕКТРОНА В ОДНОРОДНОЙ СРЕДЕ

Быстрый ион с зарядом ядра  $Z$  и энергией  $E$  в момент времени  $t_0$  падает по нормали к поверхности бесструктурной мишени из кремния толщиной  $d$ . Направим ось  $OX$  вдоль нормали. Из аксиальной симметрии следует, что количество электронов, проходящих через любую плоскость,

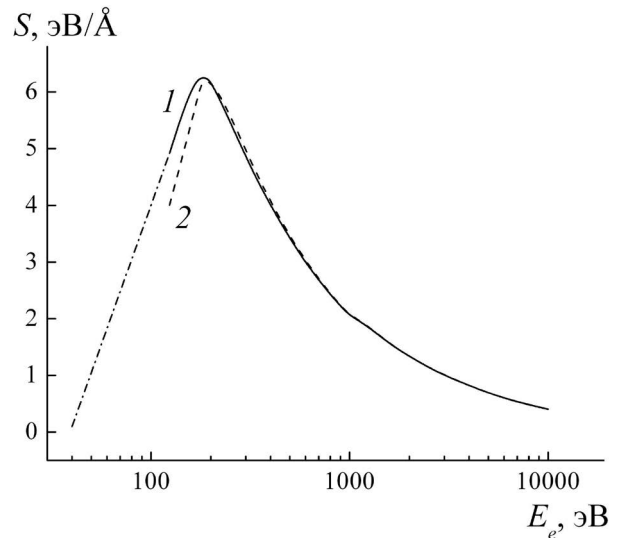


Рис. 4. Результаты расчетов потерь энергии электрона в кремнии методом Монте-Карло [22]. Электроны с энергией  $E_e$  падают по нормали к поверхности мишени из кремния толщиной  $d$ : 1 (1); 2 Å (2). Штрихпунктиром обозначена линейная экстраполяция результатов расчета.

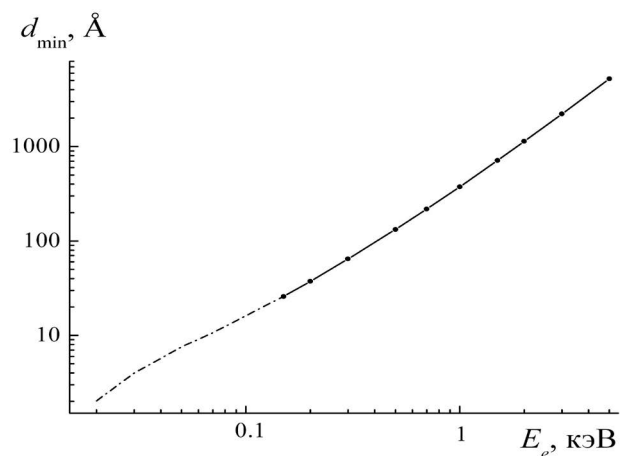


Рис. 5. Результаты расчетов методом Монте-Карло [22] минимальной толщины мишени из кремния, при которой коэффициент прохождения электронов удовлетворяет соотношению  $F_{\text{tr}}(E_e) < 0.001$ . Штрихпунктиром обозначена экстраполяция результатов расчета для медленных электронов.

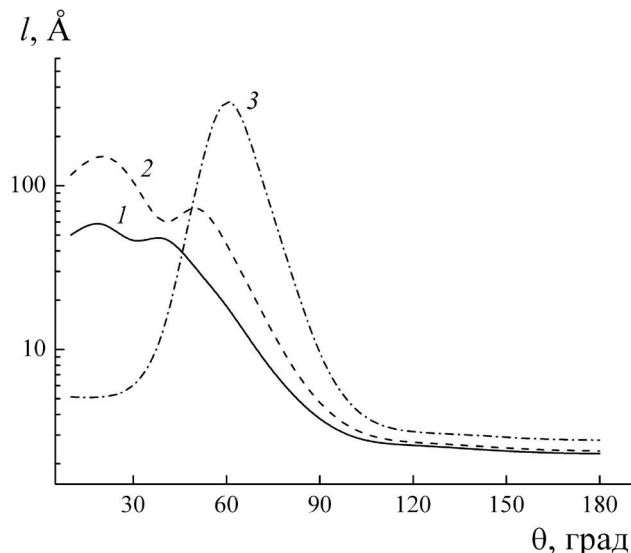


Рис. 6. Средняя длина трека электрона при его замедлении до энергии  $E_{\min}$ : 0.5 (1); 1 (2); 5 МэВ/нуклон (3).

перпендикулярную скорости иона, можно описать функцией  $n(x, r, t)$ , где  $x$  — глубина слоя,  $r$  — радиальная координата,  $t$  — время. Будем считать, что электрон с энергией  $E_0$  в отсутствие внешних электрических и магнитных полей в результате многократного рассеяния на атомах движется из точки с координатами  $(x_0, r_0)$  под углом  $\theta$  по отношению к скорости иона по прямолинейной траектории со скоростью  $V_e(t)$ :

$$\begin{aligned} x(t) &= x_0 + V_e(t)t \cos \theta, \\ r(t) &= r_0 + V_e(t)t \sin \theta. \end{aligned} \quad (11)$$

При движении в однородном материале электроны теряют энергию малыми порциями:

$$E_e(t) = mV_e^2(t)/2 = E_0 - S(E_e)[(x - x_0)^2 + (r - r_0)^2]^{1/2}, \quad (12)$$

где  $m$  — масса электрона,  $E_e(t)$  — его энергия в момент времени  $t$ , а  $S(E_e)$  — удельные потери энергии. Движение электрона по прямолинейной траектории продолжается до момента, когда он либо покинет зону регистрации, либо его энергия уменьшится до значения  $E_e = E_{\min}$ . В области энергии  $E_e < 100$  эВ требуется учет молекулярных эффектов. Метод Монте-Карло, если он не использует дополнительные поправки к матрице рассеяния, основан на приближении бинарных столкновений [25] и не может описать такие процессы. Нижняя граница диапазона энергии электрона  $E_{\min}$  в программе GEANT4 [23] и базе данных ESTAR [26] составляет 1 кэВ, а в данных для программы PENELOPE [24] этот диапазон расширен до  $E_{\min} \sim 100$  эВ. Траекторию и потери

энергии электронов с энергией  $E_{\min} < 100$  эВ в твердых мишенях описывают методами теории функционала плотности [27]. При учете таких особенностей к результатам оценки на основе экстраполяции (рис. 4, 5) следует относиться с некоторой долей осторожности.

## МЕТОД СТАТИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ТРАЕКТОРИЙ

Если известно количество выбитых электронов, их угловое и энергетическое распределение в момент рождения, то их распределение по времени и в пространстве вблизи трека иона в случае гомогенной среды можно получить методом статистического моделирования траекторий, который предлагается в работе. Результат одного ионизационного столкновения иона с атомом мишени описывается набором  $k_{\max} \times j_{\max}$  траекторий электронов, вылетающих из точки столкновения  $(x_0, r = 0)$ . Долю всех рожденных электронов  $F(E, E_k, \theta_j) < 1$  будем называть статистическим весом этой траектории. Общее количество электронов, двигающихся по траектории, определяется соотношением:

$$v(Z, E, E_k, \theta_j) = v(Z, E)F(E, E_k, \theta_j). \quad (13)$$

В случае быстрых ионов, проходящих через тонкую ( $d \sim 0.01$  мкм) мишень, можно пренебречь уменьшением энергии иона  $E$ . Тогда распределение выбитых из атома мишени электронов в точке  $x_0 + \Delta x$  в однородном материале будет отличаться от распределения в точке  $x_0$  только запаздыванием по времени на  $\Delta t = \Delta x/V_0$ , где  $V_0$  — скорость иона. При разбиении однородной мишени по глубине на слои толщиной  $\Delta x = 1$  Å моделируются траектории всех электронов, рожденные в области  $0 \leq x \leq d$ . Для аппроксимации  $F(E, E_k, \theta_j)$  использовали логарифмическую сетку по энергии электрона ( $k_{\max} = 20$ ,  $E_{\max} = 5$  кэВ) и равномерную линейную сетку по углу  $\theta$  ( $j_{\max} = 18$  или 36). В результате моделирования весь объем цилиндра высотой  $H = d$  и радиусом  $R = r_{\max}$  заполняется траекториями электронов, общее количество которых составляет  $k_{\max} \times j_{\max} \times d/\Delta x \sim 10^5$ . Из этого пространственно-временного ансамбля событий делаем выборку и вычисляем количество электронов  $n(x, r, t)$ , проходящих через выбранный фрагмент поверхности в момент времени  $t$  (рис. 7). Погрешность расчетов оцениваем, сравнивая величины  $n(x, r, t)$  при увеличении параметра  $j_{\max}$ .

Для анализа  $n(x, r, t)$  используем асимптотическую по времени величину  $N(x, r)$ :

$$n(x, r, t) \rightarrow N(x, r) \text{ при } t \rightarrow \infty, \quad (14)$$

которая описывает пространственное распределение замедлившихся до энергии  $E_e = E_{\min}$  электронов. Радиальное распределение замедлившихся электронов удобно характеризовать также величиной, усредненной по длине трека быстрого иона:

$$N_x(r) = \int_0^d dx N(x, r). \quad (15)$$

В течение небольшого интервала времени возможна ситуация, когда  $n(x, r, t) \gg N(x, r)$ , что может привести к изменению количества электронов и заряда  $q(x, t)$  в слое на глубине  $x$  и кратковременному изменению электропроводности материала. Тогда становится важным определить максимум отношения  $n(x, r, t)/N(x, r)$ .

Количество электронов, которые проходят через поверхность на глубине  $x = X$  в момент времени  $t$ , вычислим интегрированием по радиальной координате:

$$n_r(x, t) = \int_0^{r_{\max}} dr n(x, r, t). \quad (16)$$

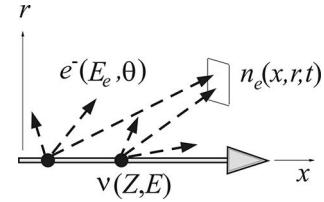
Будем считать, что  $n_r(X, t) \geq 0$ , если электроны движутся через поверхность  $x = X$  в направлении скорости иона, и  $n_r(X, t) \leq 0$  при движении электронов в противоположном направлении. Эти потоки электронов разделены во времени, так как источник электронов появляется с другой стороны от поверхности на глубине  $X$  только после того, как быстрый тяжелый ион пересечет поверхность  $x = X$  в момент времени  $t^*(X)$ . Общее количество электронов, прошедших через плоскость на глубине  $x$  определяется суммой:

$$N_r(x) = \int_0^\infty dr N(x, r) = \int_0^{t^*} dt n_r(x, t) + \int_{t^*}^\infty dt n_r(x, t). \quad (17)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Метод статистического моделирования траекторий был использован в расчетах потоков электронов  $n(x, r, t)$  и распределения остановившихся электронов  $N(x, r)$  при прохождении ионов  $^{24}\text{Mg}$  с энергией  $E = 0.1\text{--}10$  МэВ/нуклон в слое кремния толщиной  $d = 100$  Å. Замедление электронов в однородной среде до энергии  $E_{\min} = 20$  эВ описывается результатом экстраполяции данных  $S(E_e)$  (рис. 4).

Ион падает по нормали к поверхности, и координата  $x$  в распределениях  $n(x, r, t)$  и  $N(x, r)$  соответствует глубине слоя. Количество электронно-дырочных пар при прохождении ионов  $^{24}\text{Mg}$  мишени из кремния такой толщины не превышает 500 (рис. 1). Траектория каждого электрона описывается ансамблем  $k_{\max} \times j_{\max}$  траекторий, каждая

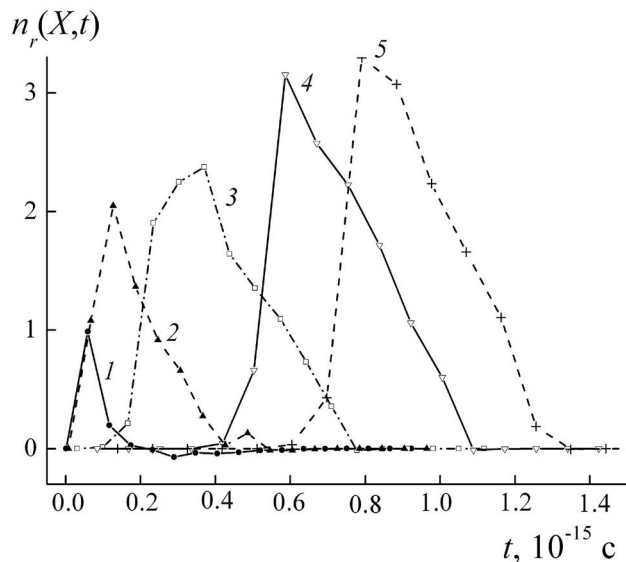


**Рис. 7.** Модель для описания распределения количества электронов  $n(x, r, t)$  вблизи трека быстрого иона, движущегося вдоль оси  $x$  (обозначен крупной стрелкой):  $v(Z, E)$  — количество вторичных электронов при прохождении ионом с энергией  $E$  мишени толщиной  $dx$ . Пунктиром обозначены треки электронов, испускаемых с энергией  $E_e$  под углом  $\theta$  относительно направления движения иона.

из которых имеет статистический вес  $v(Z, E, E_k, \theta_j)$ . Большая часть этих электронов остается в месте своего рождения при  $r \approx 0$ , а транспорт остальных моделируется в цилиндрической области  $0 \leq x \leq d$ ,  $r \leq R_{\max}(E)$  при их замедлении до  $E_e = E_{\min}$  или утечке за пределы зоны регистрации ( $x < 0$ ,  $x > d$ ,  $r > R_{\max}(E)$ ). Размер зоны регистрации  $R_{\max}(E)$  можно определить по уменьшению потоков электронов при увеличении  $r$ , и для быстрых ионов  $E > 0.1$  МэВ/нуклон он составляет десятки ангстрем.

Рассмотрим зависимость количества электронов  $n_r(X, t)$ , проходящих через поверхность, перпендикулярную треку иона на глубине  $x = X$ . Через поверхность пролетают два потока электронов, направленные в противоположные стороны. Количество электронов (площадь под кривой на рис. 8), проходящих через поверхность  $X = \text{const}$  в направлении скорости иона, на порядки может превышать количество электронов, двигающихся в противоположном направлении:  $n_r^+(X) \gg n_r^-(X)$ . Только при небольшой глубине эти две величины могут быть соизмеримы:  $n_r^-(X)/n_r^+(X) \sim 0.01\text{--}0.1$  ( $X = 1$  Å на рис. 8). Но из-за быстрого увеличения  $n_r^+(X)$  при возрастании глубины слоя  $X$  отношение  $n_r^-(X)/n_r^+(X)$  быстро убывает. В момент времени  $t_{\max}$  количество электронов  $n_r(X, t)$ , проходящих слой на глубине  $x = X$ , достигает максимума  $n_r(X, t_{\max})$ , который при небольших  $X$  быстро увеличивается за счет появления новых электронно-дырочных пар в области  $x \leq X$ . Ширина распределения на половине высоты характеризует длительность импульса в распределении потока электронов, которая составляет доли фемтосекунд.

Распределение электронов  $N(x, r)$  определяет концентрации замедлившихся электронов вблизи трека иона. Результаты расчетов  $N_r(X)$  показывают, что увеличивающаяся концентрация электронов с  $E_e \leq 20$  эВ при возрастании глубины слоя  $X$  достигает насыщения  $N_r(X) \rightarrow N_r^{\max}(X_{\max})$  на



**Рис. 8.** Изменение во времени количества электронов, пролетающих через поверхность на глубине  $X$ , при прохождении ионами  $^{24}\text{Mg}$  с энергией  $E = 0.5$  МэВ/нуклон мишени из кремния толщиной  $d = 100$  Å, глубина: 1 (1); 5 (2); 20 (3); 50 (4); 70 Å (5).

глубине  $X_{\text{max}}$  (рис. 9). Величина  $X_{\text{max}} \approx 20$  Å слабо зависит от энергии иона, а уменьшение  $N_r^{\text{max}}(X_{\text{max}})$  с увеличением  $E$  можно объяснить уменьшением сечения  $\sigma(Z, E)$  (рис. 1).

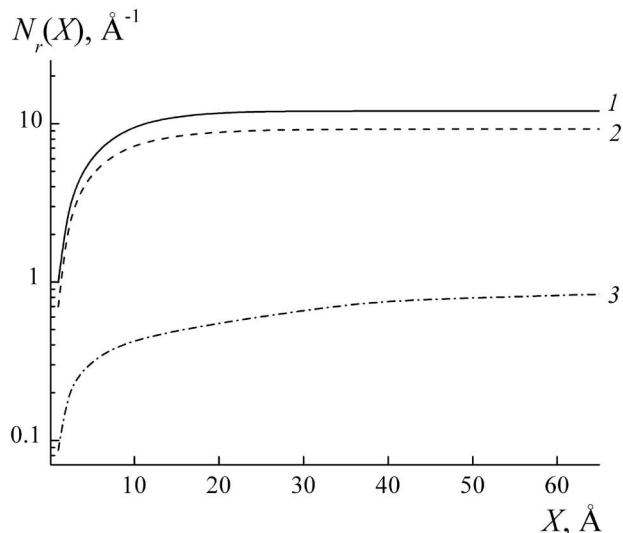
Радиальное распределение количества электронов по слоям  $N_x(r)$  можно качественно характеризовать параметрами, определяющими положение  $r_{\text{max}}$  и величину максимума  $N_x^{\text{max}}(X_{\text{max}})$ , и параметром  $r_{\infty}$ , определяющим радиальную границу зоны регистрации:

$$\int_0^{r_{\infty}} dr N_x(r) / \int_0^{\infty} dr N_x(r) > 0.99. \quad (18)$$

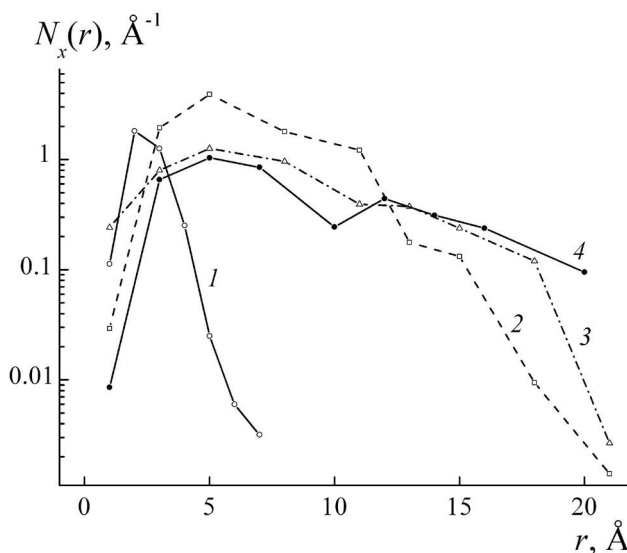
При увеличении энергии иона  $E$  в области  $E = 0.1$ – $0.5$  МэВ/нуклон параметры  $r_{\text{max}}$  и  $N_x^{\text{max}}(X_{\text{max}})$  возрастают, что приводит к увеличению общего количества электронно-дырочных пар (рис. 1) и площади под кривой на рис. 10. С дальнейшим повышением энергии иона  $E$  максимум в распределении  $N_x^{\text{max}}(X_{\text{max}})$  медленно уменьшается, а ширина распределения  $N_x(r)$  на половине максимума увеличивается. Во всем диапазоне энергии радиальная граница  $r_{\infty}$  составляет десятки ангстрем и возрастает с повышением  $E$ , что связано с увеличением количества быстрых электронов в распределении  $F(E, E_e, \theta)$  и средней длины траектории электрона  $l(E, \theta)$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты расчетов потоков электронов от времени и распределения замедлившихся до энер-



**Рис. 9.** Зависимость общего количества электронов на глубине  $X$  при прохождении ионами  $^{24}\text{Mg}$  мишени из кремния толщиной  $d = 100$  Å с энергией: 0.5 (1); 1 (2); 5 МэВ/нуклон (3).



**Рис. 10.** Зависимость плотности остановившихся электронов от радиального расстояния до трека иона при прохождении ионами  $^{24}\text{Mg}$  мишени из кремния толщиной  $d = 100$  Å с энергией: 0.1 (1); 0.5 (2); 5 (3); 10 МэВ/нуклон (4).

гии  $E_{\text{min}} = 20$  эВ электронов при прохождении быстрых ионов  $^{24}\text{Mg}$  через слой кремния толщиной  $d = 100$  Å показали, что длительность импульса, создаваемого потоком электронов, составляет доли фемтосекунд. Распределение потока электронов асимметрично по времени относительно максимума из-за зависимости статистического веса и

длины траектории электронов от угла их вылета. Увеличивающаяся с ростом глубины проникновения в слой концентрация электронов достигает насыщения на глубине  $X > 20 \text{ \AA}$  благодаря балансу между количеством попавших и покинувших этот слой электронов. Радиальный размер цилиндрической области вблизи трека быстрого иона, где происходит транспорт быстрых электронов, зависит от энергии иона и при  $E \geq 0.5 \text{ МэВ/нуклон}$  составляет десятки ангстрем.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по проекту “Развитие синхротронных и нейтронных исследований и инфраструктуры для материалов энергетики нового поколения и безопасного захоронения радиоактивных отходов” (грант № 075-15-2021-1353).

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Muterev A.M. // УФН. 2002. Т. 172. С.1131.
- Комаров Ф.Ф. // УФН. 2017. Т. 187. С.465.
- Bendel W.L., Petersen E.L. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1983. V. 30. P. 4481.  
<https://doi.org/10.1109/TNS.1983.4333158>
- Petersen E.L., Pickel J.C., Adams J.H. et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1992. V. 39. P. 1577.
- Bion T., Bourrieau J. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1983. V. 36. P. 2281.
- Akkerman A., Barak J. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2002. V. 49. P.1539.
- Novikov N.V., Chechenin N.G., Shirokova A.A. // Modern Phys. Lett. B. 2023. V. 37. P. 2350041.
- Третьякова С.П. // ФЭЧФЯ. 1993. Т. 23. Вып. 2. С. 364.
- Флеров Г.Н., Апель П.Ю., Дидык А.Ю., Кузнецов В.И., Оганесян Р.Ц. // Атомная энергия. 1989. Т. 67. С. 274.
- Новиков Л.С., Воронина Е.Н. Взаимодействие космических аппаратов с окружающей средой. М: КДУ, Университетская книга, 2021. 560 с.
- International Commission on Radiation Units and Measurements. Report 16, Linear energy transfer. 1970. <https://doi.org/10.1093/jicru/os9.1.Report16>
- Heinrich W. // Rad. Eff. 1977. V. 34. P. 143.
- Medvedev N., Volkov A.E., Rymzhanov R., Akhmetov F., Gorbunov S., Voronkov R., Babaev P. // J. Appl. Phys. 2023. V. 133. P. 100701.  
<https://doi.org/10.1063/5.0128774>
- Чумаков А.И. Действие космической радиации на интегральные схемы. М.: Радио и связь, 2004. 320 с.
- Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids. New York: Pergamon, 1985.
- Schiwietz G., Grande P.L. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2001. V. 175–177. P. 125.
- Rudd M.E., DuBois R.D., Toburen L.H., Ratcliffe C.A., Goffe T.V. // Phys. Rev. A. 1983. V. 28. P. 3244.
- Clementi E., Roetti C. // Atomic Data Nuclear Data Tables. 1974. V. 14. P. 177.  
[http://cdf.e.sinp.msu.ru/services/wftables/FirstPage\\_eng.htm](http://cdf.e.sinp.msu.ru/services/wftables/FirstPage_eng.htm)
- Белкова Ю.А., Новиков Н.В., Теплова Я.А. Экспериментальные и теоретические исследования процессов взаимодействия ионов с веществом. М.: НИИЯФ МГУ, 2019. 228 с.
- Novikov N.V. // Rad. Phys. Chem. 2021. V. 189. P. 109699.  
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109699>
- Stolterfoht N., Dubois R.D., Rivarola R.D. Electron Emission in Heavy Ion-Atom Collision. Springer, 1997. 250 p.
- Вавилов П.В. // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. С. 920.
- Allison J., Amako K., Apostolakis J. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2016. V. 835. P. 186.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2016.06.125> (geant4.web.cern.ch)
- Sempau J., Fernandez-Varea J.M., Acosta E., Salvat F. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2003. V. 207. P. 107.  
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)00453-1](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)00453-1)
- Новиков Н.В. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2023. № 6. С. 94.  
<https://doi.org/10.31857/S1028096023060122>
- International Commission on Radiation Units and Measurements. Report 37, Stopping Powers for Electrons and Positrons. 1984.  
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(85\)90718-9](https://doi.org/10.1016/0168-583X(85)90718-9) (<https://physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/ESTAR.html>)
- Niehaus T.A., Heringer D., Torralva B., Frauenheim T. // Eur. Phys. J. D. 2005. V. 35. P. 467.

## Electron Distribution Near the Fast Ion Track in Silicon

N. V. Novikov<sup>1, \*</sup>, N. G. Chechenin<sup>1</sup>, A. A. Shirokova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: nvnovikov65@mail.ru

A model is proposed to describe the distribution of electrons near the track of a fast ion. The dependence of the fast electron flux on time, layer depth, and radial variable is modeled taking into account the statistical weight of each trajectory. It has been found that the pulse duration in the electron flux distribution is fractions of picoseconds, and the radial size of the cylindrical region where fast electrons are transported reaches tens of angstroms.

**Keywords:** inelastic ion energy loss, Born approximation, electron path length, time dependence of electron fluxes.



УДК 530.136

## ОСОБЕННОСТИ ОТРАЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ СЛОЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2024 г. Н. В. Новиков<sup>а</sup>, \*, Н. Г. Чеченин<sup>а</sup>, А. А. Широкова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, Москва, 119991 Россия  
\*e-mail: nvnovikov65@mail.ru

Поступила в редакцию 31.07.2023 г.

После доработки 26.10.2023 г.

Принята к публикации 26.10.2023 г.

Исследованы анизотропные свойства слоя из углеродных нанотрубок при отражении электронов. Установлено, что только небольшая часть падающих электронов отражается от мишени с поверхностным слоем из ориентированных углеродных нанотрубок. Отражение происходит только от слоя горизонтально ориентированных нанотрубок при угле падения больше  $80^\circ$  и вертикально ориентированных нанотрубок при угле падения меньше  $10^\circ$ . Эффект объясняется особенностями формирования потока электронов в поверхностных слоях мишени.

**Ключевые слова:** слой из углеродных нанотрубок, коэффициент отражения электронов, метод Монте-Карло.

**DOI:** 10.31857/S1028096024030043, **EDN:** HFXNZV

### ВВЕДЕНИЕ

Углеродная нанотрубка (УНТ) – это аллотропная модификация углерода, представляющая собой полую многослойную цилиндрическую структуру диаметром от десятых до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров. Композиционные материалы с УНТ и полимерной матрицей в качестве наполнителя обладают уникальными механическими (прочность, ползучесть, ударная вязкость), электрофизическими (электропроводность, диэлектрическая проницаемость, радиационная стойкость) и тепловыми свойствами [1]. В нормальных условиях УНТ, алмаз и графен обладают самой высокой из всех известных материалов теплопроводностью. УНТ с полимерной матрицей экранируют электромагнитное излучение, а за счет высокой тепло- и электропроводности способны снимать тепловую нагрузку и заряды статического электричества. Композиционные материалы с УНТ обладают малой массой при аномально высоком значении модуля Юнга и повышенной прочностью [2, 3], высокой износостойкостью, значительной термостойкостью, стойкостью к воздействию внешних агрессивных сред, приводящих к окислению и химическому разрушению материалов, а также хорошей совме-

стимостью с биологическими тканями [4]. Кроме того, УНТ обладают уникальными анизотропными свойствами – механические, тепловые и электрофизические параметры различаются на порядки в направлениях вдоль и поперек оси трубки. Например, УНТ с металлическим типом проводимости могут пропускать вдоль оси ток в 1000 раз больше по сравнению с традиционными проводниками [2]. УНТ являются материалом, в котором длина свободного пробега частиц может намного превышать характерный размер их пробега в однородной среде [3]. Такие материалы, в которых возможен бесстолкновительный режим движения, называют баллистическими проводниками.

Однослойную УНТ можно рассматривать как лист графена, свернутый в форме цилиндра диаметром около 1 нм и длиной до 100 мкм [1]. В жгуты (bundles) УНТ располагаются приблизительно параллельно друг другу при небольшой вариации расстояния между ними. Среднее расстояние между трубками в этом случае, как правило, не превышает 0.34 нм.

Неупругое рассеяние быстрых электронов поверхностью является составной частью вторичной электронной эмиссии [5] и играет важную

роль в решении проблем физической электроники. Обратно рассеянные и вторичные электроны формируют изображение рельефа поверхности в растровой электронной микроскопии и используются для рентгеноспектрального микроанализа [6, 7]. Кроме того, отражение электронов от поверхности материала представляет интерес в задачах радиационной стойкости и дефектоскопии [8]. Спектры обратно рассеянных от бесструктурной мишени электронов имеют форму асимметричного купола, который достигает максимума при энергии, близкой к начальной энергии электрона [8, 9], а функция углового распределения отраженных электронов близка к зависимости в виде косинуса от угла падения [9].

В настоящей работе исследованы анизотропные свойства слоя из УНТ при отражении электронов. Рассмотрена модель, в которой материал мишени состоит из УНТ без полимерной матрицы, все трубки одинаковые, однослойные и ориентированы в одном направлении. Проанализирована зависимость коэффициента отражения электронов от мишени, состоящей из вертикально и горизонтально ориентированных по отношению к поверхности УНТ, от угла падения  $\alpha$  и энергии электронов  $E_e > 1$  кэВ. Расчеты методом Монте-Карло выполнены с помощью программы PENELOPE [10, 11].

## ОТРАЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ОДНОРОДНОЙ УГЛЕРОДНОЙ МИШЕНЬЮ

Рассмотрим сначала закономерности отражения электронов от бесструктурной мишени. Мишень состоит из углерода плотностью  $\rho = 2$  г/см<sup>3</sup> и считается однородной. Коэффициент отражения электронов  $F(E, \alpha)$  определяется как отношение количества частиц, отраженных и падающих под углом  $\alpha$  к нормали поверхности. Толщина мишени превышает 1 мкм, и все падающие электроны либо отражаются, либо поглощаются в ней, сумма коэффициента отражения  $F(E, \alpha)$  и поглощения  $F_{\text{abs}}(E, \alpha)$  равна единице:

$$F(E, \alpha) + F_{\text{abs}}(E, \alpha) = 1.$$

Во всем диапазоне углов падения коэффициент отражения  $F(E, \alpha)$  превышает несколько процентов. При увеличении угла падения  $\alpha$  коэффициент отражения  $F(E, \alpha)$  монотонно возрастает и стремится к единице при скользких углах падения  $\alpha \rightarrow 90^\circ$ . Уменьшение коэффициента  $F(E, \alpha)$  с увеличением энергии  $E$  в области небольших  $\alpha$  объясняется уменьшением потока электронов в поверхностных слоях мишени. Коэффициент отражения при падении электронов вдоль нормали

к поверхности  $F(E, \alpha = 0)$  уменьшается при увеличении энергии электрона (рис. 1). Эта особенность характерна для всех материалов от бериллия до урана [7]. Количество электронов, отраженных углеродной мишенью с энергией  $E < 50$  кэВ, превышает 5% во всем диапазоне углов падения.

## МОДЕЛЬ СЛОЯ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Однослойную УНТ задают в виде полого цилиндра с внутренним  $r = 0.35$  нм и внешним  $R = 0.45$  нм радиусами. Такой подход приближенный, так как в нем пренебрегают упорядоченным расположением атомов углерода. За плотность материала УНТ была взята максимальная плотность углерода в нормальных условиях  $\rho = 2.27$  г/см<sup>3</sup> [12]. Наиболее плотную упаковку цилиндров в кластере обеспечивает размещение УНТ в узлах решетки в виде правильных шестигранников, когда расстояние  $d$  между центрами любых двух соседних цилиндров одинаковое. Этот параметр называется шагом решетки и определяет величину зазора  $\Delta d$  между соседними цилиндрами. При значении  $\Delta d$  в один атомный слой ( $\Delta d = 0.1$  нм) шаг решетки в кластере УНТ с  $R = 0.45$  нм составляет  $d = 1$  нм. Шаг решетки расчетной ячейки определяется количеством УНТ в кластере  $N_{\text{CNT}}$  (CNT – carbon nanotubes). Это количество может принимать несколько значений ( $N_{\text{CNT}} = 7, 19, 37, 61, 91, 127, 169, \dots$ ). В настоящей работе расчеты коэффициента отражения электрона проводили для  $N_{\text{CNT}} = 61$  и  $N_{\text{CNT}} = 91$ , так чтобы из разницы полученных значений определить точность вычисления в исполь-

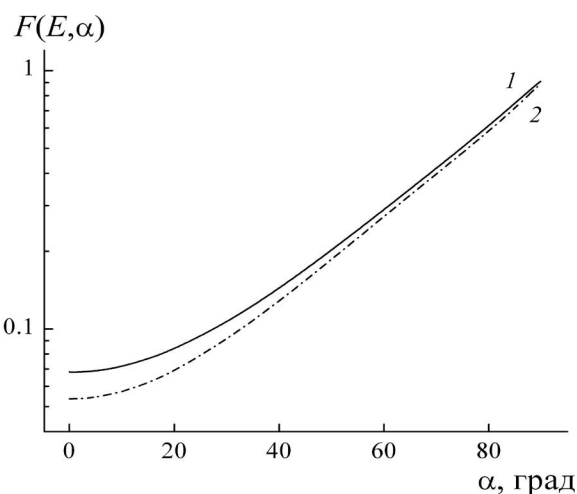


Рис. 1. Зависимость коэффициента отражения  $F(E, \alpha = 0)$  от угла падения при отражении от однородной мишени из углерода электронов с энергией: 1) 11; 2) 50 кэВ.

зуемой геометрической модели для слоя из УНТ. Коэффициент отражения определяется потоком в поверхностных слоях мишени в области вблизи точки падения пучка электронов, поэтому длина УНТ  $L_{\text{CNT}}$  не является определяющим параметром. В расчетах  $L_{\text{CNT}} = 1$  мкм.

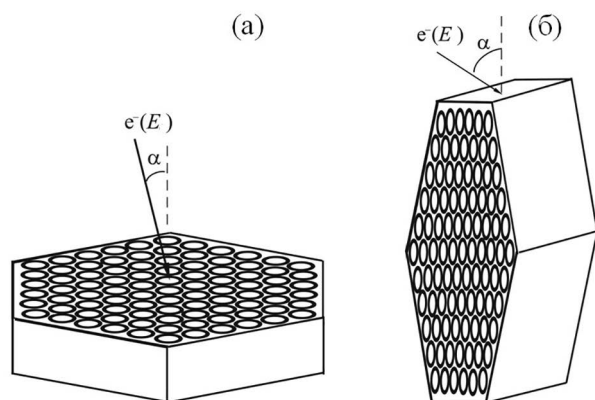
Коэффициент отражения электронов от слоя вертикально расположенных относительно поверхности УНТ (рис. 2а) обозначим  $F_Z(E_e, \alpha)$ . В случае горизонтально ориентированных УНТ (рис. 2б) кроме угла падения  $\alpha$  коэффициент отражения электронов зависит также от угла  $\varphi$  между плоскостью падения и направлением оси УНТ. Выберем ось  $X$  в направлении оси УНТ, а коэффициент отражения обозначим в виде  $F_X(E_e, \alpha, \varphi)$ , где  $\varphi$  — угол между плоскостью рассеяния и осью УНТ. Структура мишени из УНТ обуславливает анизотропные свойства материала — различие коэффициентов отражения электронов  $F_Z(E_e, \alpha)$  и  $F_X(E_e, \alpha, \varphi)$  от  $F(E, \alpha)$ .

### ОТРАЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ СЛОЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

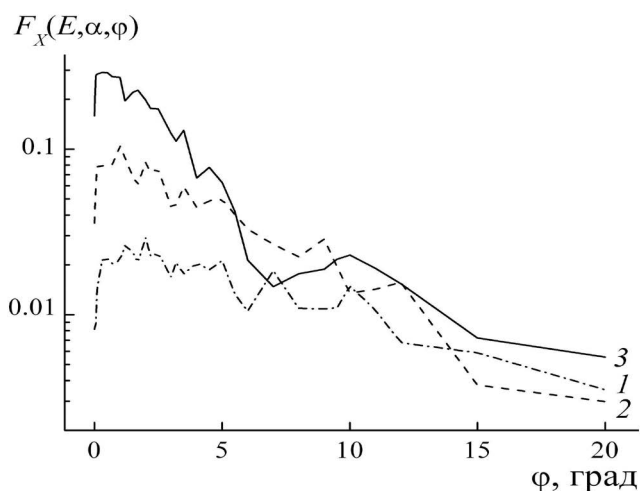
Коэффициент отражения электронов слоем горизонтально ориентированных УНТ зависит от углов  $\alpha$  и  $\varphi$  (рис. 3). Немонотонность этой зависимости в виде нескольких максимумов в области углов  $\varphi < 15^\circ$  объясняется чувствительностью результатов расчета к рельефу поверхности при отклонении плоскости рассеяния от выделенного направления УНТ. Самое большое

количество отраженных электронов приходится на область  $\varphi = 2^\circ - 3^\circ$ . Уменьшение коэффициента  $F_X(E, \alpha, \varphi)$  при  $\varphi \rightarrow 0$  объясняется уменьшением эффективной толщины стенки УНТ при первом неупругом столкновении с ней падающего электрона. Это приводит к увеличению вероятности проникновения электрона во внутреннюю часть УНТ и, как следствие, уменьшению коэффициента отражения  $F_X(E, \alpha, \varphi)$ . Другие максимумы в распределении на рис. 3 можно интерпретировать как “отклик” на перераспределение потоков электронов в поверхностном слое мишени вследствие присутствия соседних УНТ. При уменьшении угла падения  $\alpha$  количество таких дополнительных максимумов увеличивается, а отличие амплитуд соседних пиков становится меньше.

При углах падения  $\alpha < 80^\circ - 85^\circ$  количество отраженных слоем горизонтально расположенных УНТ составляет менее 1% (рис. 4). В области скользящих углов падения  $\alpha > 85^\circ$  электроны попадают в режим каналирования внутри кластера из УНТ и остаются в поверхностном слое мишени. В этом режиме рассеяние электронов на стенках УНТ может привести к изменению направления их импульса, в результате которого они начнут движение в направлении поверхности. Отличие  $F_X(E, \alpha, \varphi)$  на несколько порядков от  $F(E, \alpha)$  при небольших углах падения  $\alpha < 60^\circ$  объясняется тем, что электроны с энергией  $E > 10$  кэВ в этом случае легко проходят через стенки отдельных нанотрубок и попадают в достаточно глубокие слои мишени. Вероятность выхода на поверхность мишени таких электронов быстро уменьшается при



**Рис. 2.** Варианты расположения кластера из  $N_{\text{CNT}} = 91$  однослойных УНТ по отношению к пучку электронов, падающих на мишень под углом  $\alpha$  к нормали, которая ориентирована: а — вдоль оси трубок; б — перпендикулярно оси трубок при угле между плоскостью рассеяния и направлением УНТ  $\varphi = 0^\circ$ .



**Рис. 3.** Зависимость от азимутального угла коэффициента отражения слоем горизонтально ориентированных УНТ. Электроны с энергией  $E = 20$  кэВ падают на поверхность под углом  $\alpha$ : 1 —  $80^\circ$ ; 2 —  $85^\circ$ ; 3 —  $88^\circ$ .

увеличении глубины проникновения в слой и угла падения.

Зависимость от угла падения коэффициента отражения электронов слоем вертикально ориентированных УНТ качественно отличается от закономерностей, характерных для отражения бесструктурным материалом (рис. 1). Количество отраженных электронов уменьшается с увеличением угла падения (рис. 5). При углах падения  $\alpha > 40^\circ$  от слоя вертикально ориентированных УНТ отражается менее 1% падающих на него электронов с  $E > 10$  кэВ. Такую, на первый взгляд, парадоксальную зависимость можно объяснить тем, что электроны, которые прошли через стенку УНТ и попали в область между трубками, имеют маленькую вероятность изменить направление своего импульса на противоположное и начать движение в сторону поверхности. В режиме баллистического каналирования с отражением от стенок вертикальных УНТ только несколько первых столкновений могут изменить направление импульса электрона на противоположное. Этим и объясняется увеличение коэффициента отражения электронов от слоя вертикально расположенных УНТ  $F_z(E, \alpha)$  при уменьшении угла падения в области  $\alpha < 5^\circ$  на рис. 5.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенностью отражения бесструктурной мишенью является достаточно большой коэффициент отражения во всем диапазоне углов падения, когда  $F(E, \alpha)$  превышает несколько процентов. Количество отраженных мишенью электронов увеличивается при возрастании их потока в поверхностных слоях мишени. Это происходит при уменьшении угла падения на бесструктурную мишень во всем диапазоне углов падения. В структурной мишени потоки в поверхностных слоях зависят от особенностей рассеяния на разной глубине мишени. Мишень с поверхностным слоем из ориентированных УНТ обладает уникальными отражательными свойствами для пучка падающих электронов. Только небольшая часть падающих электронов может отразиться от такой мишени, да и то только в небольшом интервале углов  $\alpha > 80^\circ$ ,  $\varphi < 15^\circ$  в случае горизонтально ориентированных УНТ и  $\alpha < 10^\circ$  в случае вертикально ориентированных УНТ. Такой эффект объясняется особенностями формирования потоков электронов в поверхностных слоях мишени из ориентированных УНТ. Большая часть электронов с энергией  $E > 10$  кэВ легко проходит через стенку одной УНТ и в результате баллистического каналирования попадает в достаточно глубокие

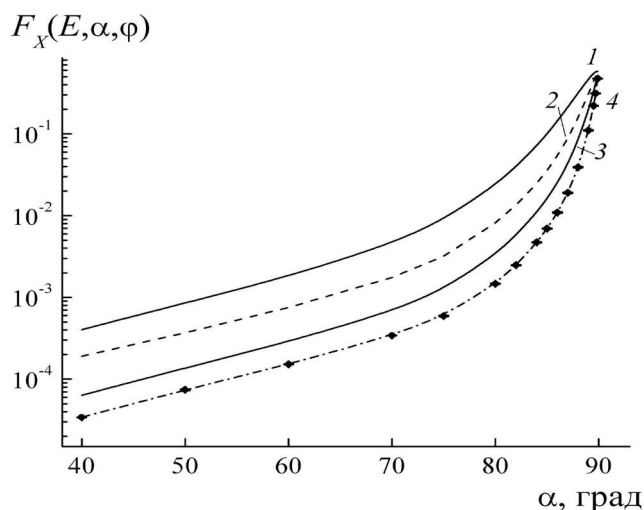


Рис. 4. Зависимость от угла падения коэффициента отражения от мишени из горизонтально ориентированных УНТ при  $\varphi = 0^\circ$  электронов с энергией: 11 (1); 20 (2); 30 (3); 50 кэВ (4). Погрешности расчетов соответствуют размеру символов на кривой 4.

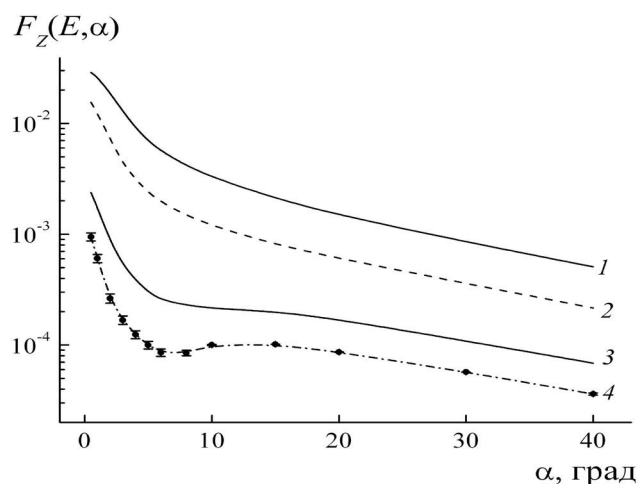


Рис. 5. Зависимость коэффициента отражения от угла падения при рассеянии электронов мишенью вертикально ориентированных УНТ. Обозначения как на рис. 4.

слои мишени, вероятность выхода из которых быстро уменьшается при увеличении глубины слоя.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа выполнена в рамках научной программы Национального центра физики и математики (проект “Ядерная и радиационная физика”).

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макунин А.В., Чеченин Н.Г. Полимер-нанополупроводниковые композиты для космических технологий. Ч. 1. М.: Университетская книга, 2011. 150 с.
2. Елецкий А.В. // УФН. 2006. Т. 177. № 3. С. 233.
3. Новиков Л.С., Воронина Е.Н. Взаимодействие космических аппаратов с окружающей средой. М: КДУ, Университетская книга, 2021. 560 с.
4. Salleh N., Ghazali N., Yhaya M.F., Fridaus M. // Int. J. Polymeric Mater. 2009. V. 58. № 7. P. 384.
5. Бронштейн И.М., Фрайман Б.С. Вторичная электронная эмиссия. М.: Наука, 1969. 407 с.
6. Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М.: Техносфера, 2008. 229 с.
7. Vos M., Chatzidimitriou-Dreismann C.A., Abdul-Redah T., Mayers J. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2005. V. 227. P. 233.
8. Калашников Н.П., Ремизович В.С., Рязанов М.И. Столкновения быстрых заряженных частиц в твердых телах. М.: Атомиздат, 1980. 272 с.
9. Тилинин И.С. // ЖЭТФ. 1982. Т. 82. Вып. 4. С. 1291.
10. Baro J., Sempau J., Fernandez-Varea J.M., Salvat F. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1995. V. 100. P. 31.
11. Sempau J., Fernandez-Varea J.M., Acosta E., Salvat F. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2003. V. 207. P. 107.  
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)00453-1](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)00453-1)
12. Seral-Ascaso A., Garriga R., Sanjuán M. L., Razal J.M., Lahoz R., Laguna M., Fuente G.F., Muñoz E. // Nanoscale Res. Lett. 2013. V. eight. P. 233.

## Features of Electron Reflection by Layer of Carbon Nanotubes

N. V. Novikov<sup>1, \*</sup>, N. G. Chechenin<sup>1</sup>, A. A. Shirokova<sup>1</sup><sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: nvnovikov65@mail.ru

The anisotropic properties of a layer of carbon nanotubes upon electron reflection have been studied. Only a small part of the incident electrons is found to reflect from a target with a surface layer of oriented carbon nanotubes. Reflection occurs only from a layer of horizontally oriented nanotubes at an angle of incidence greater than 80° and vertically oriented nanotubes at an angle of incidence less than 10°. The effect is explained by peculiarities of the formation of an electron flux in the surface layers of the target.

**Keywords:** carbon nanotube layer, reflection coefficient of electrons, Monte Carlo method.

УДК 537.534.9

## КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПЫЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА ЛЕГКИМИ ПРИМЕСЯМИ ПЛАЗМЫ

© 2024 г. В. С. Михайлов<sup>а</sup>, \*, П. Ю. Бабенко<sup>а</sup>, А. Н. Зиновьев<sup>а</sup>

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

\*e-mail: chiro@bk.ru

Поступила в редакцию 10.08.2023 г.

После доработки 25.10.2023 г.

Принята к публикации 25.10.2023 г.

Проведены расчеты коэффициентов распыления вольфрама (материала дивертора в токамаке ИТЭР) атомами примесей в плазме He, Be, N, O при энергии соударения 0.010–100 КэВ методом Монте-Карло. Для расчета траектории налетающей частицы применяли парные потенциалы, полученные в рамках теории функционала плотности. В эти потенциалы вносили коррекцию на параметры потенциальной ямы, полученные из измерений методами спектроскопии. Мишень состояла из кристаллов вольфрама размером в одну постоянную решетки, случайно ориентированных в пространстве. Далее рассчитывали траектории частиц отдачи с использованием многочастичных потенциалов, рассчитанных с использованием теории функционала плотности. Учитывали тепловые колебания атомов мишени. Амплитуда колебаний принималась равной 0.05 Å, что соответствовало комнатной температуре. Показана сильная зависимость результатов от формы поверхностного потенциального барьера и представлены результаты для двух предельных случаев состояния поверхности: плоская поверхность, когда реализуется плоскостной поверхностный потенциальный барьер, и поверхность, состоящая из острий, когда реализуется сферический потенциальный барьер. В эксперименте поверхность имеет некоторую шероховатость, которая зависит от условий эксперимента. Показано, что результаты экспериментов лежат между рассмотренными нами предельными случаями. Получена информация о средней энергии распыленных атомов и угловых распределений, необходимая для расчета поступления примесей в плазму токамака.

**Ключевые слова:** коэффициенты распыления, взаимодействие плазма–стенка, токамак, дивертор, ионы примеси, вольфрам.

DOI: 10.31857/S1028096024030051, EDN: HFNOKW

### ВВЕДЕНИЕ

Проект по созданию токамака-реактора ИТЭР является крупным шагом в осуществлении управляемого термоядерного синтеза, который послужит ключом к чистой и безопасной энергетике будущего. Работа токамака-реактора будет происходить в условиях, когда материалы первой стенки и дивертор (бериллий и вольфрам) будут подвергаться воздействию чрезвычайно интенсивных потоков быстрых атомов, ионов, электронов, нейтронов и излучения. Поступление в плазму значительного количества примесей приведет к затуханию термоядерной реакции.

В работах [1–3] приведены расчеты коэффициентов распыления бериллия и вольфрама изотопами водорода, а также энергетические и угловые распределения распыленных частиц,

которые важны для расчета прохождения распыленных частиц в горячую зону плазмы.

Задачей настоящей работы было проведение расчетов коэффициентов распыления вольфрама – материала дивертора в токамаке ИТЭР – ионами легких примесей плазмы, а именно He, Be, N и O.

Как известно, гелий нарабатывается в ходе термоядерной реакции. Быстрые альфа-частицы будут удерживаться в плазме, термализоваться до энергии, характерной для частиц плазмы, и бомбардировать стенку камеры и дивертор.

Азот и кислород являются примесями в плазме. Их источником, как правило, является восстановление этих атомов из нитридов или окислов при бомбардировке изотопами водорода.

Планируется стенку камеры сделать из бериллия, материала с небольшим атомным номером,

что значительно уменьшит радиационные потери энергии плазмой при поступлении в плазму примеси бериллия. Стенку камеры будут бомбардировать потоки быстрых атомов дейтерия, трития, покидающих горячую зону плазмы. В работе [4] было показано, что этот процесс может сопровождаться поступлением в область сепаратрисы бериллия, в этом случае концентрация Be может составлять 2–4% от плотности плазмы.

Как известно, сепаратриса является последней незамкнутой магнитной линией, ограничивающей область горячей плазмы в токамаке. Электронная температура в районе сепаратрисы может составлять 100–150 эВ, электронная плотность —  $10^{13}$  частиц/см<sup>3</sup> [5]. При этих параметрах частицы примесей ионизируются и присутствуют в плазме в виде многозарядных ионов. Поступая в область сепаратрисы, частицы быстро термализуются и имеют кинетическую энергию порядка температуры плазмы, т.е. 100–150 эВ. При бомбардировке дивертора ионы примесей ускоряются потенциалом плазма–стенка, их энергия существенно возрастает на величину потенциала плазма–стенка, умноженную на заряд иона. Тем самым ионы примесей могут вызвать значительно большее распыление дивертора, по сравнению с распылением водородными частицами. Таким образом, достоверная информация о коэффициентах распыления вольфрама легкими примесями плазмы важна для оценки работоспособности материалов, применяемых в токамаке ИТЭР.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПЫЛЕНИЯ

Для моделирования в настоящей работе использовали метод Монте-Карло. Вначале рассчитывали траекторию налетающей частицы. При выборе потенциала мы опирались на опыт предшествующих работ по описанию отражения атомов водорода от поверхности [6, 7], прохождения пучка через тонкие пленки [8], по расчету ядерных тормозных потерь [9]. Эти исследования показали, что парные потенциалы, полученные в рамках теории функционала плотности, хорошо согласуются с данными экспериментов по изучению рассеяния в газовой фазе [10]. В эти потенциалы вносили коррекцию на параметры потенциальной ямы, полученные из измерений методами спектроскопии в соответствии с работой [9].

Важное значение имеет также применяемая модель для описания электронных тормозных потерь. Мы использовали надежные экспериментальные данные для алюминия [11] с применением масштабирования на различие в электронной плотности в вольфраме и алюминии с использованием методики, предложенной в работе [12].

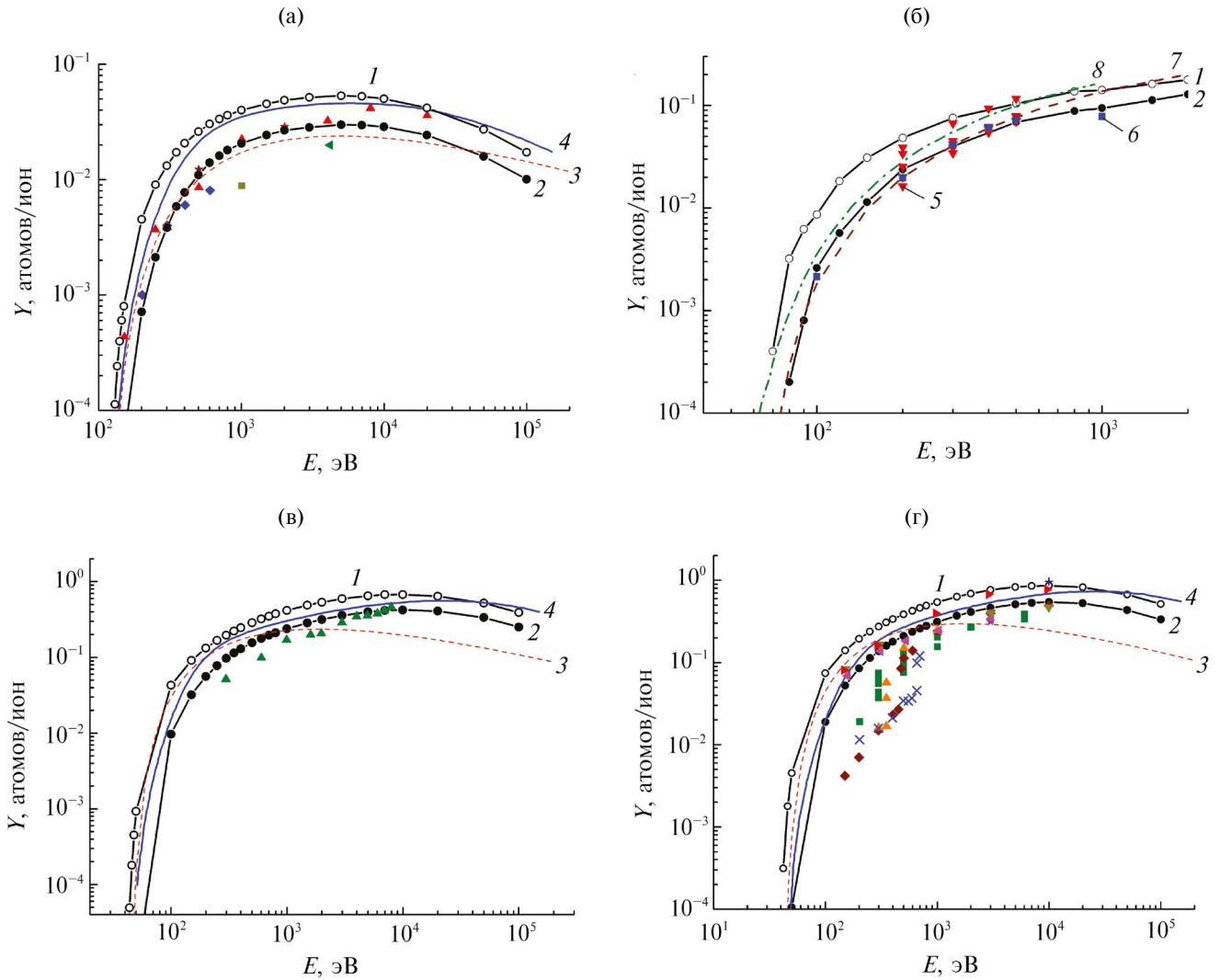
Мишень состояла из кристаллов вольфрама размером в одну постоянную решетки, случайно ориентированных в пространстве. При пролете сквозь твердое тело налетающая частица при соударениях с атомами мишени создает частицы отдачи. Массив координат, энергий и векторов скорости частиц отдачи фиксируют появление каскадных частиц, которыми дополняли этот массив. Далее рассчитывали траектории частиц отдачи с использованием многочастичных потенциалов, рассчитанных с использованием теории функционала плотности [13–15]. Частицы, вышедшие в вакуум за границу поверхности и преодолевшие поверхностный барьер, считали распыленными. Учитывали тепловые колебания атомов мишени. Амплитуду колебаний принимали равной 0.05 Å, что соответствовало комнатной температуре. Обычно мы рассматривали 1 млн налетающих частиц для набора требуемой статистики, а в случае расчета порогового поведения коэффициента распыления число налетающих частиц доходило до 100 млн.

Следует отметить, что на результаты расчетов заметно влияет используемая модель потенциального барьера на границе твердое тело–вакуум [16], которая зависит от топографии поверхности. Поверхностный потенциал может быть принят изотропным (сферическим) для сильно неровной поверхности, состоящей из острий. В этом случае энергия распыленной частицы  $E_2$  должна быть больше энергии сублимации (энергии поверхностной связи)  $E_s$ . Для гладкой поверхности применима модель плоскостного потенциала. В этом случае должно выполняться условие  $E_2 \cos^2 \Theta > E_s$ , где  $\Theta$  — угол вылета распыленной частицы, отсчитываемый от нормали к поверхности.

В условиях эксперимента при измерении коэффициента распыления и в реальных условиях в токамаке форма поверхности может значительно меняться, потому мы рассчитывали коэффициенты распыления для рассмотренных выше двух предельных случаев.

### КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПЫЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА ЛЕГКИМИ ПРИМЕСЯМИ

Как видно из рис. 1, наш расчет для сферического и плоскостного поверхностного потенциала задает возможный диапазон величин коэффициентов распыления. В зависимости от модели поверхности различие в величине коэффициента распыления в области максимума достигает двух раз. Особенно сильное различие наблюдается в районе порога распыления.



**Рис. 1.** Зависимости коэффициента распыления вольфрама атомами Ne (а), Be (б), N (в) и O (г) от энергии налетающей частицы. На графиках обозначены результаты расчетов: с использованием сферического потенциального барьера (1); плоскостного потенциального барьера (2); из работы [17] (3); из работы [18] (4); из работ [19] (5) и [20] (6), выполненных с использованием методов молекулярной динамики; из работы [21] (7); с помощью программы SDTrimSP из работы [22] (8). Экспериментальные данные, приведенные в [18], показаны точками.

Авторы работы [17] предложили формулу для вычисления коэффициента распыления  $Y$  тяжелых мишеней при бомбардировке легкими ионами низких энергий в виде:

$$Y = 1.276 E_s^{-1} Q_1(Z_1, Z_2) Q_2(M_1, M_2) F(w), \quad (1)$$

здесь  $E_s$  – энергия сублимации;  $Z_1$  и  $Z_2$  – заряды ядер сталкивающихся атомов;  $M_1$  и  $M_2$  – атомные массы сталкивающихся частиц.

$$Q_1(Z_1, Z_2) = \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}, \quad (2)$$

$$Q_2(M_1, M_2) = \frac{\mu - 1}{(1 + \mu)^2},$$

$$F(w) = \frac{\ln w + 3w^{-1/2} - \left(3w^{3/2}\right)^{-1} - 8/3}{w^{1/2}}, \quad (3)$$

$$\mu = \frac{M_2}{M_1}; \quad w = \frac{E_0}{E_{th}}; \quad E_{th} = \frac{E_s}{\gamma(1-\gamma)}; \quad \gamma = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}. \quad (4)$$

Пороговая энергия распыления обозначена –  $E_{th}$ ;  $E_0$  – энергия налетающего иона. Как видно из рис. 1, кривая, полученная по этим формулам, неплохо согласуется с нашими расчетами для плоскостного потенциала. С увеличением массы налетающей частицы в области больших энергий соударения различие возрастает.

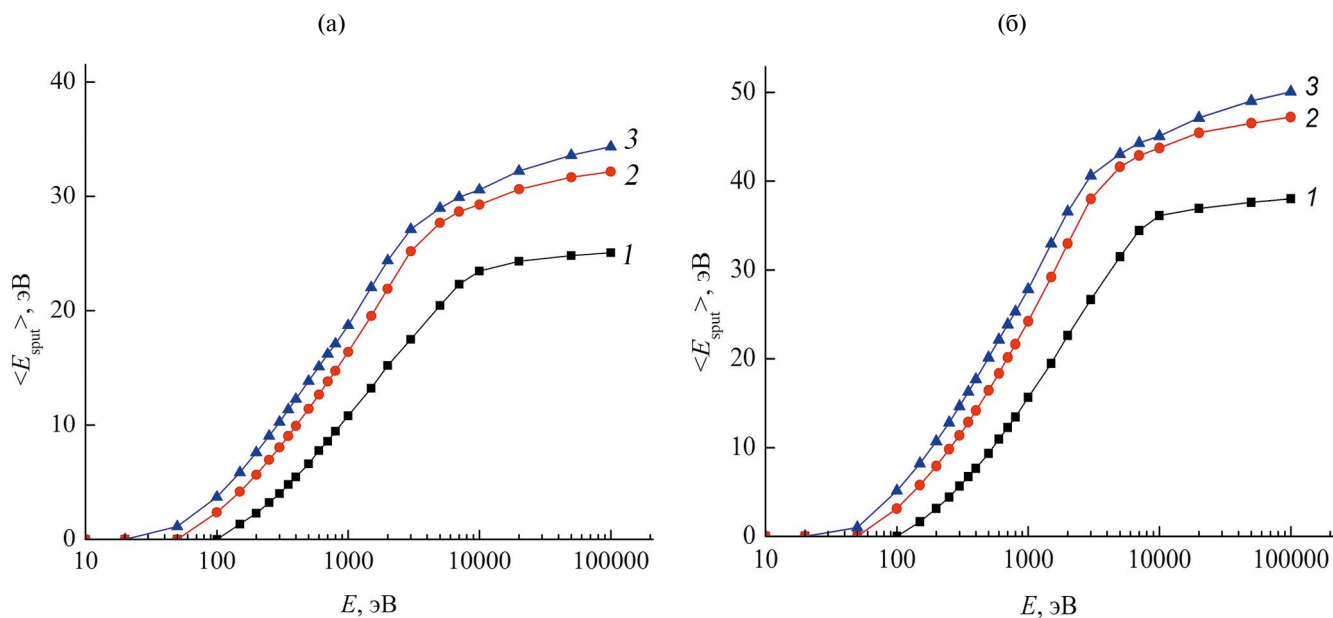


Расчеты группы Экштайна [18], выполненные для плоскостного потенциального барьера, лежат между нашими предельными кривыми и, на наш взгляд, несколько завышают коэффициенты распыления. Как видно из рис. 1б, наши расчеты для случая Be–W неплохо согласуются с расчетами, выполненными методами молекулярной динамики [19, 20], и расчетом Ямамуры [21] и программой SDTrimSP [22].

В случае He–W (рис. 1а) экспериментальные данные имеют сильный разброс и лежат ближе к нашему расчету для плоскостного поверхностного барьера. Для системы Be–W экспериментальные данные отсутствуют. Для случая N–W экспериментальные данные лежат ниже нашего расчета, но приближаются к нему с ростом энергии соударения. Экспериментальные данные для случая O–W имеют сильный разброс и согласие с расчетами заметно хуже по сравнению с ранее рассмотренными случаями. Это может быть объяснено наличием окисла на поверхности мишени в эксперименте. Как известно, наличие окисла значительно снижает коэффициент распыления, т.к. атомы кислорода блокируют выход распыленных частиц вольфрама.

### СРЕДНЯЯ ЭНЕРГИЯ РАСПЫЛЕННЫХ ЧАСТИЦ

Из рис. 2 видно, что с ростом энергии налетающей частицы наблюдается рост средней энергии распыленной частицы  $\langle E_{\text{sput}} \rangle$ . При энергии соударения более 10 кэВ этот рост замедляется.



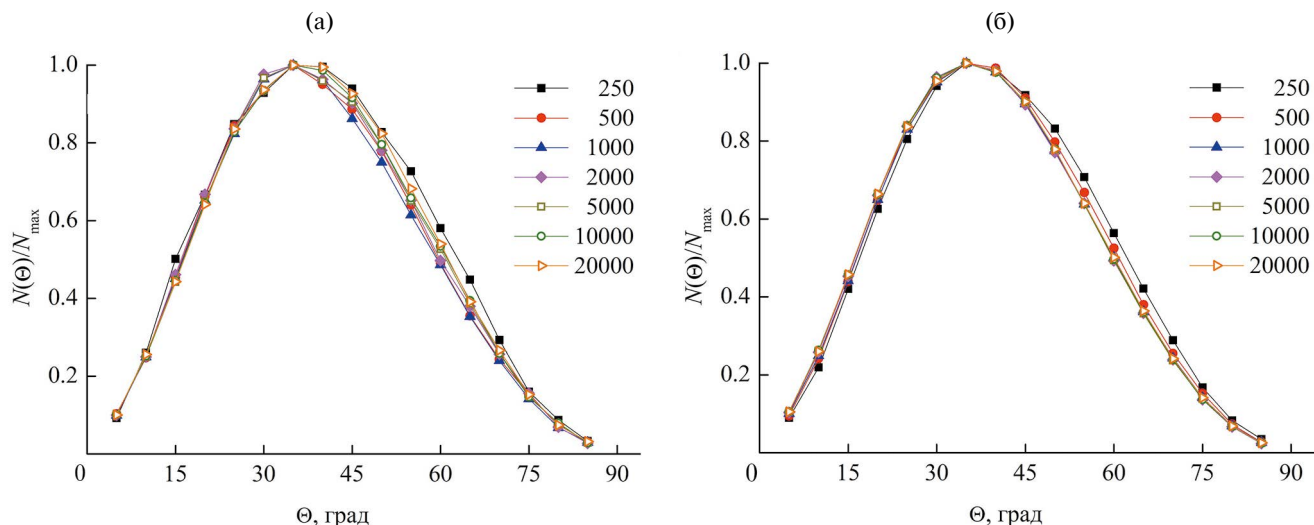
**Рис. 2.** Зависимость средней энергии распыленного атома вольфрама от начальной энергии бомбардирующей частицы при облучении атомами He (1), Be (2) и N (3) в случае сферического (а) и плоскостного поверхностного барьера (б).

Средняя энергия распыленной частицы растет также с ростом массы налетающей частицы. Для плоскостного поверхностного барьера средняя энергия распыленной частицы больше, так как распыленные частицы с небольшой энергией не удовлетворяют условиям отбора  $E_2 \cos^2 \Theta > E_s$ .

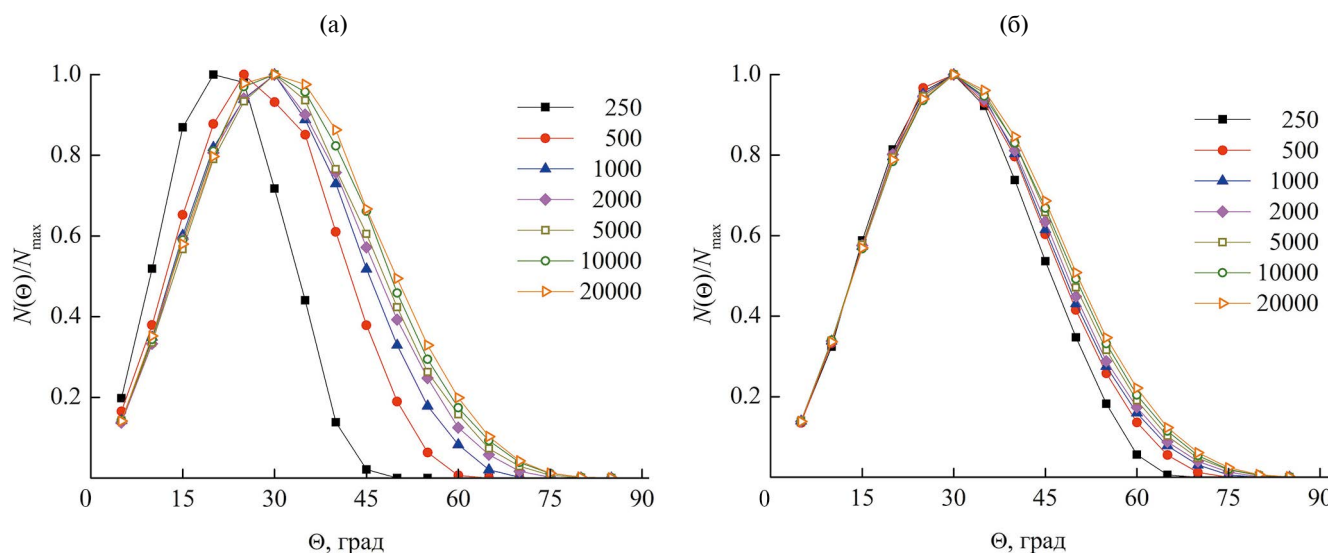
### УГЛОВЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАСПЫЛЕННЫХ ЧАСТИЦ

Как видно из рис. 3, угловое распределение распыленных частиц  $N(\Theta)$ , нормированное на значение в максимуме угловой зависимости  $N_{\text{max}}$ , для широкого диапазона энергий соударения носит универсальный характер. Небольшие отличия наблюдаются только для энергий соударения вблизи порога распыления. Сравнение случаев бомбардировки частицами He (рис. 3а) и N (рис. 3б) демонстрирует универсальность угловой зависимости также от массы налетающей частицы. В случае сферического потенциального поверхностного барьера угловое распределение отражает распределение по углу вылета распыленных частиц до выхода из твердого тела (рис. 4).

В случае плоскостного потенциального поверхностного барьера нормированное угловое распределение уже не носит универсальный характер, что связано с условием отбора распыленных частиц  $E_2 \cos^2 \Theta > E_s$ . С увеличением энергии налетающей частицы угловое распределение приближается к форме, характерной для сферического потенциального барьера.



**Рис. 3.** Нормированное угловое распределение распыленных частиц He (а) и N (б) с различной энергией (указана на графике в эВ) в случае сферического поверхностного потенциального барьера.



**Рис. 4.** Нормированное угловое распределение распыленных частиц He (а) и N (б) с различной энергией (указана на графике в эВ) в случае плоскостного потенциального поверхностного барьера.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассчитаны коэффициенты распыления W атомами He, Be, N и O в широком диапазоне энергии налетающих частиц от порога распыления до энергии 100 кэВ. Результаты расчетов согласуются с результатами, полученными другими методами моделирования. Показана сильная зависимость результатов от формы поверхностного потенциального барьера и представлены результаты для двух предельных случаев состояния поверхности: плоской поверхности, когда реализуется плоскостной поверхностный потенциальный барьер, и поверхности, состоящей из острий, когда реализуется сферический потенциальный барьер. В эксперименте поверхность имеет некоторую

шероховатость, которая зависит от условий эксперимента (подготовки образцов и интенсивности распыляющего пучка). Наблюдается большой разброс в имеющихся экспериментальных результатах, что, по-видимому, связано с различным состоянием поверхности образцов при проведении измерений. Таким образом, результаты экспериментов должны лежать между рассмотренными нами предельными случаями.

Получена информация о средних энергиях распыленных атомов и их угловых распределениях, которая нужна для оценки поступления распыленных частиц в плазму токамака.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бабенко П.Ю., Михайлов В.С., Зиновьев А.Н.* // Письма в ЖТФ. 2023. Т. 49. № 8. С. 42.  
<https://www.doi.org/10.21883/PJTF.2023.08.55138.19432>
2. *Бабенко П.Ю., Михайлов В.С., Шергин А.П., Зиновьев А.Н.* // ЖТФ. 2023. Т. 93. № 5. С. 709.  
<https://www.doi.org/10.21883/JTF.2023.05.55467.12-23>
3. *Михайлов В.С., Бабенко П.Ю., Шергин А.П., Зиновьев А.Н.* // ЖЭТФ. 2023. Т. 163 (принята в печать).
4. *Babenko P.Yu., Mironov M.I., Mikhailov V.S., Zinoviev A.N.* // Plasma Phys. Control. Fusion. 2020. V. 62. № 4. P. 045020.  
<https://www.doi.org/10.1088/1361-6587/ab7943>
5. *Afanasiev V.I., Mironov M.I., Nesenevich V.G., Petrov M.P., Petrov S.Y.* // Plasma Phys. Control. Fusion. 2013. V. 55. № 4. P. 045008.  
<https://www.doi.org/10.1088/0741-3335/55/4/045008>
6. *Бабенко П.Ю., Зиновьев А.Н., Михайлов В.С., Тенсин Д.С., Шергин А.П.* // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. № 14. С. 10.  
<https://www.doi.org/10.21883/PJTF.2022.14.52862.19231>
7. *Meluzova D.S., Babenko P.Yu., Shergin A.P., Nordlund K., Zinoviev A.N.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2019. V. 460. P. 4.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2019.03.0378>
8. *Бабенко П.Ю., Зиновьев А.Н., Тенсин Д.С.* // ЖТФ. 2022. Т. 92. № 11. С. 1643.  
<https://www.doi.org/10.21883/JTF.2022.11.53436.151-22>
9. *Zinoviev A.N., Babenko P.Yu., Nordlund K.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2021. V. 508. P. 10.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2021.10.001>
10. *Zinoviev A.N., Nordlund K.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2017. V. 406. P. 511.  
<https://www.doi.org/10.1016/J.NIMB.2017.03.047>
11. *Primetzhofner D., Rund S., Roth D., Goebel D., Bauer P.* // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. № 16. P. 163201.  
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.163201>
12. *Mann A., Brandt W.* // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. № 9. P. 4999.  
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.24.4999>
13. *Granberg F., Byggmästar J., Nordlund K.* // J. Nucl. Mater. 2021. V. 556. P. 153158.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153158>
14. *Bjorkas C., Nordlund K.* // J. Nucl. Mater. 2013. V. 439. P. 174.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.04.036>
15. *Lyashenko A., Safi E., Polvi J., Djurabekova F., Nordlund K.* // J. Nucl. Mater. 2020. V. 542. P. 152465.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152465>
16. *Экштайн В.* Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела. М.: Мир, 1995. 321 с.
17. *Falcone G., Gullo F.* // Phys. Lett. A. 1987. V. 125. № 8. P. 432.  
[https://www.doi.org/10.1016/0375-9601\(87\)90178-2](https://www.doi.org/10.1016/0375-9601(87)90178-2)
18. *Behrisch R., Eckstein W.* Sputtering by Particle Bombardment. Berlin: Springer, 2007. 509 p.
19. *Мелузова Д.С., Бабенко П.Ю., Зиновьев А.Н., Шергин А.П.* // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. № 24. С. 19.  
<https://www.doi.org/10.21883/PJTF.2020.24.50422.18487>
20. *Yang X., Hassanein A.* // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 293. P. 187.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.129>
21. *Yamamura Y., Tawara H.* // Atom. Data Nucl. Data Tabl. 1996. V. 62. P. 149.  
<https://www.doi.org/10.1006/ADND.1996.0005>
22. *Brezinsek S.* // J. Nucl. Mater. 2015. V. 463. P. 11.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.12.007>

## Tungsten Sputtering Coefficients by Light Impurities of Plasma

V. S. Mikhailov<sup>1,\*</sup>, P. Yu. Babenko<sup>1</sup>, A. N. Zinoviev<sup>1</sup><sup>1</sup>Ioffe Institute, St Petersburg, 194021 Russia

\*e-mail: chiro@bk.ru

Calculations of the tungsten sputtering coefficients (the divertor material in the ITER tokamak) by He, Be, N, O – impurity atoms in the plasma – were carried out at collision energy of 0.010–100 keV using the Monte–Carlo method. To calculate the trajectory of the incident particle, pair potentials obtained within the framework of density functional theory were used. These potentials were corrected for the parameters of the potential well obtained from spectroscopic measurements. The target consisted of tungsten randomly oriented crystals the size of one lattice constant. Next, the trajectories of the recoil particles were calculated using many-particle potentials calculated using density functional theory. Thermal vibrations of target atoms were taken into account. The vibration amplitude was taken to be 0.05 Å, which corresponded to room temperature. The strong dependence of the results on the shape of the surface potential barrier is shown and the results are presented for two limiting cases of the surface state: a flat surface, when a planar surface potential barrier is realized, and a surface consisting of cones, when a spherical potential barrier occurs. In the experiment, the surface has some roughness, which depends on the experimental conditions. It is shown that the experimental results lie between the limiting cases we considered. Information was obtained on the average energy of sputtered atoms and angular distributions, necessary for calculating the entry of impurities into the tokamak plasma.

**Keywords:** sputtering coefficients, plasma–wall interaction, tokamak, divertor, impurity atoms, tungsten.

УДК 539.217.1:539.215.9

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТА НА НАНОПОРИСТЫХ ПОДЛОЖКАХ

© 2024 г. С. И. Супельняк<sup>а, \*</sup>, В. В. Артемов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова

ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

\*e-mail: supelnyak@gmail.com

Поступила в редакцию 23.06.2023 г.

После доработки 23.08.2023 г.

Принята к публикации 23.08.2023 г.

Подложки со слоем анодированного оксида алюминия получены методом одноэтапного и двухэтапного анодирования. Образцы имели различную пористость в объеме и на поверхности. Наночастицы висмута получены методом термического испарения в среде аргона путем конденсации на подложки со слоем анодированного оксида алюминия. Исследовано распределение размеров, формы, количества нано- и микрочастиц по изображениям, полученным с помощью растрового электронного микроскопа. Наибольшее количество наночастиц (21%) на образце с поверхностным слоем оксида алюминия без пор характеризовалось диаметром 70 нм. Предполагается, что наличие пор на поверхности влияет на миграцию осажденных атомов и частиц расплава висмута до момента образования стабильных центров конденсации. Присутствие пор диаметром 20–100 нм привело к уменьшению диаметра наиболее распространенных наночастиц висмута от 80 до 40 нм. Наночастицы диаметром 90 нм преобладали (25%) в образце с порами диаметром 60–220 нм. Наибольшее количество кристаллитов сферической формы на всех подложках имело диаметр 110 нм. Установлено, что равномерное распределение частиц получено на образце, поверхность которого не подвергалась химической полировке.

**Ключевые слова:** висмут, наночастицы, анодированный оксид алюминия, нанопоры, термическое испарение, кристаллиты, микрочастицы.

DOI: 10.31857/S1028096024030069, EDN: HFMYAP

### ВВЕДЕНИЕ

Висмут обладает специфическими физико-химическими характеристиками [1–4], которые вызывают интерес. Диэлектрическая проницаемость тонких пленок висмута (толщиной 17–78 нм) схожа со значениями, характерными для объемной формы. На основании этого предполагается создать устройства для фотоники с высоким коэффициентом поглощения видимого света, в том числе за счет наноструктурирования поверхности [5]. Показано, что стекла с добавлением наночастиц висмута демонстрируют интенсивную широкополосную фотoluminesценцию, поэтому их рассматривают как перспективный материал для оптических усилителей и лазеров [6].

Анодированный оксид алюминия используют в качестве шаблона для изготовления и исследования наноструктур благодаря химической

инертности, большой площади поверхности и высокой термической стабильности [7]. Например, с применением матриц из этого материала были получены нанопроволоки соединений висмута и исследованы термоэлектрические и оптические свойства этих структур [8–11].

Исследование свойств наночастиц висмута во многом определяется развитием методов их получения. Известна работа об особенностях нано- и микрочастиц висмута, полученных методом термического испарения в среде аргона на подложках из стеклогуглерода и оксида алюминия [12].

Целью настоящей работы было изучение условий формирования наночастиц висмута методом термического испарения на подложках со слоем анодированного оксида алюминия различной пористости, а также анализ их размеров, формы и количества по изображениям электронного микроскопа.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Диски толщиной 80 мкм и диаметром 19 мм вырезали из технической алюминиевой фольги (содержание Al более 99.5%, основные примеси Fe и Si менее 0.5%) и отжигали в течение 2 ч на воздухе при 500°C в муфельной печи СНОЛ 6/12-В. Поверхность дисков обезжиривали в  $C_2H_5OH$  и промывали в дистиллированной воде. Первое анодирование проводили в течение 2 ч при температуре 10–15°C с использованием 0.5 н раствора  $(COOH)_2$  при 85 В. Диски № 2 и № 3 травили водным раствором, содержащим 1.8 г  $CrO_3$  и 7.1 г 85%  $H_3PO_4$  на 100 мл, при 85°C в течение ~1 и ~10 мин соответственно. Второе анодирование диска № 3 проводили в течение 45 мин при температуре 7–9°C. Образовавшийся второй слой оксида алюминия травили аналогично первому в течение ~3 мин. Диаметр слоя анодированного оксида алюминия составил 14 мм. Слой алюминия диаметром 8 мм удаляли со слоя анодированного оксида алюминия на всех дисках, используя водный 5% раствор  $CuCl_2$ . Полученные подложки промывали в дистиллированной воде.

Наночастицы получены методом термического испарения. В качестве исходного материала использовали висмут особой чистоты Ви-0000. Предварительно проводили капельную очистку исходных слитков висмута в вакууме с последующей направленной кристаллизацией [13].

Известно, что температура плавления кристаллического висмута 271°C, его температура кипения 1564°C. Для расплава висмута характерно низкое давление паров – менее 1.33 Па (0.01 мм рт. ст.) при температурах до 487°C [14]. Для контроля процесса испарения необходимо создание специальных условий, поэтому висмут испарялся в вакуумной камере в атмосфере высокочистого аргона при давлении  $6 \times 10^3$  Па [15]. Висмут массой ~1 г помещали в кварцевый тигель, сверху которого устанавливали танталовую крышку с одним отверстием диаметром 5 мм. На вращающемся штоке на расстоянии 20 мм от танталовой крышки закреплен танталовый диск диаметром 50 мм с четырьмя отверстиями диаметром 5 мм. На верхней поверхности диска размещали одну кварцевую и три алюминиевые подложки со слоем анодированного оксида алюминия. Висмут испарялся и конденсировался в течение одного процесса поочередно на подложках при вращении штока. Использование кварцевой подложки позволило осуществлять визуальный контроль начала процесса испарения благодаря изменению ее прозрачности. Пары висмута направляли по-

очередно на подложки № 1, 2 и 3, а длительность термического испарения составляла 10, 15 и 20 с соответственно. Температуру расплава висмута в процессе испарения поддерживали равной 378°C, а температура подложек, на которых конденсировался висмут, составляла ~125°C.

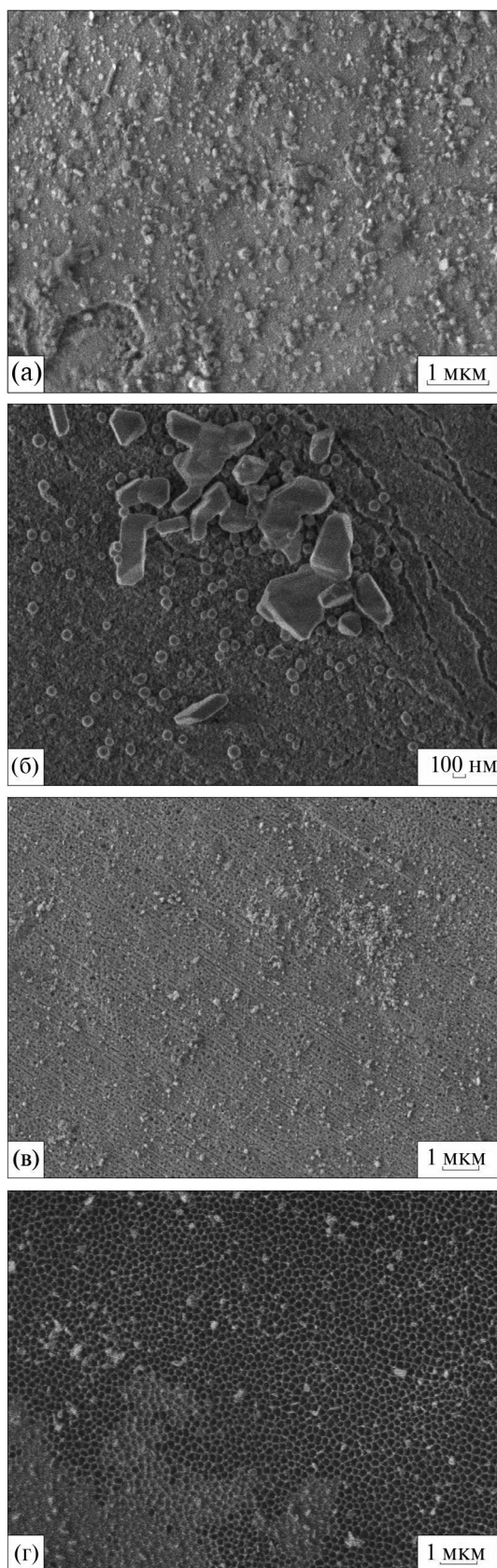
Частицы висмута на слое анодированного оксида алюминия наблюдали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Jeol JSM-7401F в низковольтном режиме при ускоряющем напряжении 1 кВ с использованием бессеточного детектора вторичных электронов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены характерные РЭМ-изображения частиц висмута на нанопористых подложках. Поверхностный слой анодированного оксида алюминия был частично удален с подложки № 2. Вследствие этого были получены участки с “закрытыми” (“З”) (рис. 1б) и “открытыми” (“О”) (рис. 1в) порами диаметром 20–100 нм. На подложке № 3 (рис. 1г) образовался слой анодированного оксида алюминия с диаметром пор 60–220 нм. Толщина слоя для подложек № 1, 2 и 3 составила 14, 15 и 3 мкм соответственно.

При испарении расплава висмута в среде аргона на анодированном слое формировались сферические наночастицы размерами 20–100 нм и микрочастицы висмута размерами 110–330 нм, также кристаллиты отличной от сферической формы размерами 40–910 нм. Частицы распределялись равномерно по поверхности слоя анодированного оксида алюминия образца № 1 (рис. 1а). Для подвергавшихся травлению подложек № 2 и 3 характерно неравномерное расположение частиц на поверхности анодированного слоя (рис. 1б–г). На рис. 2 показаны характерные РЭМ-изображения скола нанопористых подложек. Благодаря различным условиям получения характер расположения и размеры пор в слое анодированного оксида алюминия были различны для всех образцов.

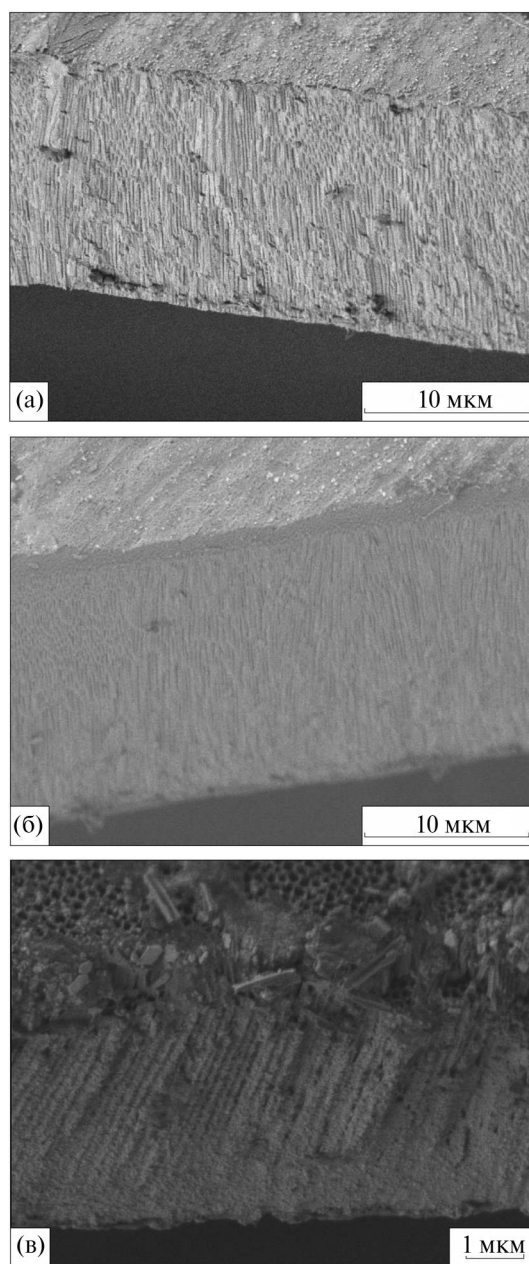
Известно, что при уменьшении размера частиц висмута температура кристаллизации значительно снижается [16, 17]. Так, для частиц размером ~8 нм температура кристаллизации опускается до 160°C [18]. Из этого следует, что атомы и мельчайшие частицы расплава висмута могли мигрировать по поверхности подложки до момента образования стабильных центров конденсации. Тогда рельеф поверхности в значительной степени определяет ее смачиваемость и миграцию частиц. Небольшое увеличение температуры подложки (до 10%) может приводить к увеличению размеров кристаллитов примерно в три раза [15]. В то же время известно, что слою анодированного оксида



**Рис. 1.** Характерные РЭМ-изображения частиц висмута на подложках: а – № 1; б – № 2 “З”; в – № 2 “О”; г – № 3.

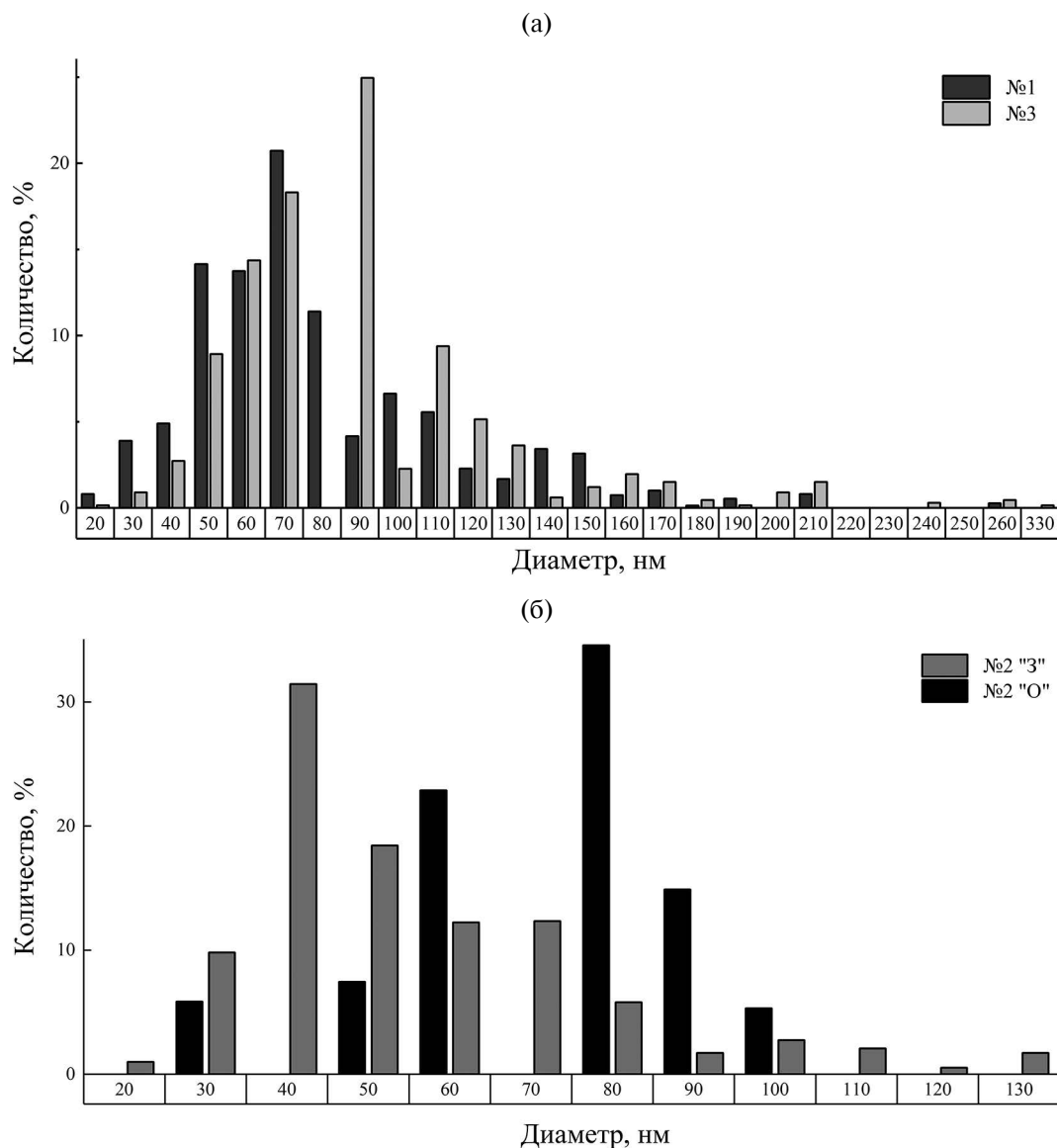
алюминия пористостью 3.8–12.7%, полученного в результате двухэтапного процесса анодирования, соответствует изменению коэффициента теплопроводности от 1.31 до 1.62 Вт/(м К) [19, 20]. Значит, различия в пористости и толщине образцов в значительной степени определяют различия тепловых условий.

На этом фоне особый интерес представляет сравнение свойств поверхностей с “открытыми” и “закрытыми” порами. Распределения частиц висмута по размерам представлены на рис. 3. Доминирующий размер наночастиц висмута,



**Рис. 2.** Характерные РЭМ-изображения скола подложек: а – № 1; б – № 2 “З”; в – № 2 “О”; г – № 3.





**Рис. 3.** Диаграммы распределения частиц висмута по размерам для образцов: а – № 1 и № 3; б – № 2 “З” и № 2 “О”.

сформированных на поверхности образца № 2 без пор, в два раза превышает диаметр частиц на поверхности с порами. Кристаллиты на образце № 2 “З” сконцентрированы в области трещины в слое анодированного оксида алюминия, в которой видны поры (рис. 1), а размеры кристаллитов выше в два–девять раз. Вероятно, наличие пор ограничивает миграцию частиц расплава по поверхности оксидного слоя. Наночастицы диаметром 90 нм характерны для образца № 3. Частицы размещены на стенке ячейки, а не над порой.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформированы наночастицы и кристаллиты висмута на нанопористых подложках со слоем анодированного оксида алюминия и проведен

анализ их формы, размеров и количества. Наличие пор на поверхности образца, полученного в результате одноэтапного анодирования и подвергнутого травлению, привело к уменьшению диаметра наиболее распространенных наночастиц от 80 до 40 нм и снижению размеров кристаллитов в два–девять раз. Наночастицы диаметром 90 нм преобладали в образце, изготовленном в результате двухэтапного анодирования. Наиболее равномерно частицы распределены на поверхности образца, полученного при одноэтапном анодировании, поверхность которого не подвергалась травлению.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использова-

нием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Авторы выражают особую благодарность д.т.н. Геннадию Николаевичу Кожемякину (ЛКМ ИК РАН–ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН) за помощь в эксперименте по термическому испарению висмута.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brandt N.B., Dolgolenko T.F., Stupochenko N.N.* // Sov. Phys. JETP. 1964. V. 18. № 4. P. 908.
2. *Sandomirskii V.B.* // Sov. Phys. JETP. 1967. V. 25. № 1. P. 101.
3. *Saikawa K.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1970. V. 29. № 3. P. 570.  
<https://www.doi.org/10.1143/JPSJ.29.562>
4. *Эдельман В.С.* // Успехи физических наук. 1977. Т. 123. № 10. С. 257.  
<https://www.doi.org/10.3367/UFNr.0123.197710d.0257>
5. *Toudert J., Serna R., Deeb C., Rebollar E.* // Opt. Mater. Express. 2019. V. 9. № 7. P. 2924.  
<https://www.doi.org/10.1364/OME.9.002924>
6. *Romanov A.N., Haula E.V., Korchak V.N.* // Quantum Electronics. 2020. V. 50. № 10. P. 910.  
<https://www.doi.org/10.1070/QEL17250>
7. *Liu S., Tian J., Zhang W.* // Nanotechnology. 2021. V. 32. № 22. P. 222001.  
<https://www.doi.org/10.1088/1361-6528/abe25f>
8. *Kim J., Shim W., Lee W.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 46. P. 11999.  
<https://www.doi.org/10.1039/x0xx00000x>
9. *Goncharova A.S., Napolskii K.S., Skryabina O.V., Stolyarov V.S., Levin E.E., Egorov S.V., Eliseev A.A., Kasumov Yu.A., Ryzanov V.V., Tsirlinab G.A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. № 26. P. 14953.  
<https://www.doi.org/10.1039/D0CP01111H>
10. *Lee P.C., Wei P.C., Chen Y.Y.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 3. P. 819.  
<https://www.doi.org/10.3390/nano11030819>
11. *Rehman A.Ur., Ashraf M.W., Tayyaba S., Bashir M., Wasim M.F., Imran M.* // Dig. J. Nanomater. Biostructures. 2021. V. 16. № 1. P. 231.
12. *Kozhemyakin G.N., Artemov V.V., Kiiko A.V., Kiiko S.A., Bryl O.E.* // Russ. Metallurgy (Metally). 2021. № 1. P. 68.  
<https://www.doi.org/10.1134/S0036029521010079>
13. *Кожемякин Г.Н., Ковалев С.Ю., Сохлакова О.Н.* // Физика и химия обработки материалов. 2019. № 5. С. 68.  
<https://www.doi.org/10.30791/0015-3214-2019-5-68-73>
14. *Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др.* Физические величины: справочник / Ред. Григорьев И.С., Мелихов Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
15. *Кожемякин Г.Н., Брыль О.Е., Панич Е.А., Довгало А.И., Савицкий И.В., Ярмов А.А.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 1.  
<https://www.doi.org/10.1134/S0023476119020188>
16. *Егоров В.М., Урюпин О.Н., Иванов Ю.В.* // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. Вып. 9. С. 1798.
17. *Kellermann G., Craievich A.F.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. № 5. P. 054106.  
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.054106>
18. *Li Y., Zang L., Jacobs D.L., Zhao J., Yue X., Wang C.* // Nature Commun. 2017. V. 8. № 1. P. 1.  
<https://www.doi.org/10.1038/ncomms14462>
19. *Lee J., Kim Y., Jung U., Chung W.* // Mater. Chem. Phys. 2013. V. 141. № 2–3. P. 680.  
<https://www.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.05.058>
20. *Vera-Londono L., Ruiz-Clavijo A., Caballero-Calero O., Martín-González M.* // Nanoscale Adv. 2020. V. 2. № 10. P. 4591.  
<https://www.doi.org/10.1039/D0NA00578A>

## Formation of Bismuth Nanoparticles on Nanoporous Substrates

S. I. Supelnyak<sup>1,\*</sup>, V. V. Artemov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Shubnikov Institute of Crystallography, FSRC “Crystallography and Photonics” RAS, Moscow, 119333 Russia

\*e-mail: supelnyak@gmail.com

Substrates with a layer of anodized aluminum oxide are obtained by one-stage and two-stage anodization. The samples had different porosity in volume and on the surface. Bismuth nanoparticles were obtained by thermal evaporation in argon by condensation onto substrates with a layer of anodized aluminum oxide. The distribution of sizes, shapes, and numbers of nano- and microparticles was studied using images obtained with a scanning electron microscope. The largest number of nanoparticles (21%) on the sample with a surface layer of aluminum oxide without pores had a diameter of 70 nm. It was assumed that the presence of pores on the surface affected the migration of deposited atoms and particles of bismuth melt until stable condensation centers were formed. The presence of pores with a diameter of 20–100 nm led to a decrease in the diameter of the most common bismuth nanoparticles from 80 to 40 nm. Nanoparticles with a diameter of 90 nm were predominant (25%) in the sample with pores with a diameter of 60–220 nm. The largest number of spherical crystallites on all substrates had a diameter of 110 nm. It was established that a uniform distribution of particles was obtained on a sample, the surface of which was not subjected to chemical polishing.

**Keywords:** bismuth, nanoparticles, anodized aluminum oxide, nanopores, thermal evaporation, crystallites, microparticles.



УДК 629.7.023.222:535.362

## СРАВНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ МИКРО- И НАНОПОРОШКОВ $Gd_2O_3$

© 2024 г. М. М. Михайлов<sup>а</sup>, \*, В. А. Горончко<sup>а</sup>, \*\*, Д. С. Федосов<sup>а</sup>,  
А. Н. Лапин<sup>а</sup>, С. А. Юрьев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,  
Томск, 634000 Россия

\*e-mail: membrana2010@mail.ru

\*\*e-mail: W\_Goronchko@mail.ru

Поступила в редакцию 30.08.2023 г.

После доработки 25.10.2023 г.

Принята к публикации 25.10.2023 г.

Представлены результаты сравнительных исследований фазового состава, спектров диффузного отражения, спектров поглощения, наведенного облучением и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения при облучении микро- и нанопорошков оксида гадолиния. Для оценки радиационной стойкости оптических свойств образцы помещали в камеру установки-имитатора условий космического пространства, где спектры диффузного отражения регистрировали в диапазоне 0.2–2.5 мкм в вакууме  $2 \times 10^{-6}$  Торр до и после каждого периода облучения электронами ( $E = 30$  кэВ,  $\Phi = (1-3) \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup>). Микропорошки редкоземельных элементов используют для повышения радиационной стойкости материалов за счет поглощения образованных в них при облучении свободных электронов при их переходах с  $d$ - на  $f$ -оболочку. Нанопорошки редкоземельных элементов, добавленные к микропорошкам различных соединений, дают дополнительный механизм повышения радиационной стойкости – за счет аннигиляции на наночастицах первичных дефектов, образованных при облучении. В работе получен противоположный этим механизмам результат – радиационная стойкость микропорошка значительно (более 4 раз) выше по сравнению с нанопорошком, в связи с более интенсивным поглощением излучения в ультрафиолетовой области для нанопорошка, обусловленным собственными дефектами. Дано объяснение полученным результатам.

**Ключевые слова:** оксид гадолиния, микропорошки, нанопорошки, спектры диффузного отражения, оптические свойства.

DOI: 10.31857/S1028096024030079, EDN: HFMKGX

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разработано несколько способов увеличения фото- и радиационной стойкости материалов вообще и оксидных порошков в частности. Одним из наиболее эффективных из них является модифицирование материалов редкоземельными элементами (РЗЭ). В РЗЭ происходит аннигиляция образованных дефектов (электронов и дырок). Данную методику широко применяют при создании стойких к действию излучения стекол [1, 2]. Наиболее эффективным среди современных способов является модифицирование материалов наночастицами, особую

значимость и реальное практическое применение он получил при модифицировании порошковых оксидных соединений [3–6]. Наночастицы, осажденные на поверхности зерен и гранул порошков, выступают в качестве центров аннигиляции первичных дефектов, образованных при облучении. Это приводит к уменьшению концентрации накопленных дефектов и меньшему изменению свойств и рабочих характеристик модифицированных материалов.

Ранее были проведены исследования коэффициента эффективности ( $K_{эфф}$ ) модифицирования порошков диоксида циркония порошками ок-

сидов различных РЗЭ. Установлена зависимость изменений оптических свойств порошка  $ZrO_2$  от атомного номера РЗЭ в составе оксидов, которыми модифицировали этот порошок [7]. Кроме того, были выполнены исследования по определению эффективности модифицирования наночастицами различных оксидных микропорошков [3–6, 8, 9]. Однако отсутствуют результаты сравнительных исследований радиационной стойкости самих микро- и нанопорошков  $Gd_2O_3$ .

Целью настоящей работы являлось проведение сравнительных исследований оптических свойств и радиационной стойкости микро- и нанопорошков оксида гадолиния.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для выполнения исследований использовали порошки производства фирмы China Rare Metal Material Co., Ltd:  $mGd_2O_3$  с частицами размером 0.4–30.0 мкм (средний размер – 5.65 мкм) и  $nGd_2O_3$  с частицами размером 20–30 нм. Порошки запрессовывали в специальные алюминиевые подложки диаметром 24 мм. Изготовленные образцы закрепляли на предметном столике установки “Спектр”, в которой спектры диффузного отражения ( $\rho_\lambda$ ) регистрировали в диапазоне 0.2–2.5 мкм в вакууме  $2 \times 10^{-6}$  Торр до и после каждого периода облучения [10]. Облучение осуществляли электронами с энергией  $E = 30$  кэВ флуенсом  $\Phi = (1, 2 \text{ и } 3) \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  при температуре 300 К. Структуру порошков исследовали с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-6100 (Shimadzu, Япония).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенодифракционный анализ показал наличие пиков, характерных для оксида гадолиния как в образцах  $mGd_2O_3$ , так и в  $nGd_2O_3$  [11]. На дифрактограммах отсутствуют отражения от примесей в обоих типах порошков (рис. 1).

Сравнение спектров диффузного отражения ( $\rho_\lambda$ ) исследуемых порошков оксида гадолиния в диапазоне длин волн 200–2500 нм показало (рис. 2), что в ультрафиолетовой (УФ) и частично в видимой областях коэффициент отражения ( $\rho$ ) нанопорошка ( $nGd_2O_3$ ) значительно больше по сравнению с микропорошком ( $mGd_2O_3$ ). Разность значений  $\rho$  достигает 17%. В ближней инфракрасной (ИК) области при  $\lambda \geq 760$  нм их соотношение другое: коэффициент отражения микропорошка больше, чем нанопорошка. С увеличением длины

волны излучения их разность увеличивается, и при  $\lambda = 2500$  нм различие составляет почти 30%. По отношению к спектру излучения Солнца отражательная способность нанопорошка выше в той области, в которой заключено 50% излучаемой им энергии [12].

В спектрах обоих порошков в ближней ИК области регистрировали полосы поглощения при 1400 и 1940 нм. Данные полосы ранее исследовали в спектрах отражения порошков и в спектрах пропускания жидкостей. Они определяются поглощением излучения ОН-группами, сорбированными на поверхности порошков [13, 14] или находящимися в объеме жидкостей [15, 16]. Такие ОН-группы всегда сорбируются из атмосферы на поверхности различных соединений и порошков и могут диффундировать в их объем. Физически сорбированные ОН-группы могут частично уходить с поверхности при помещении образцов в вакуум. Для удаления большей части физически и

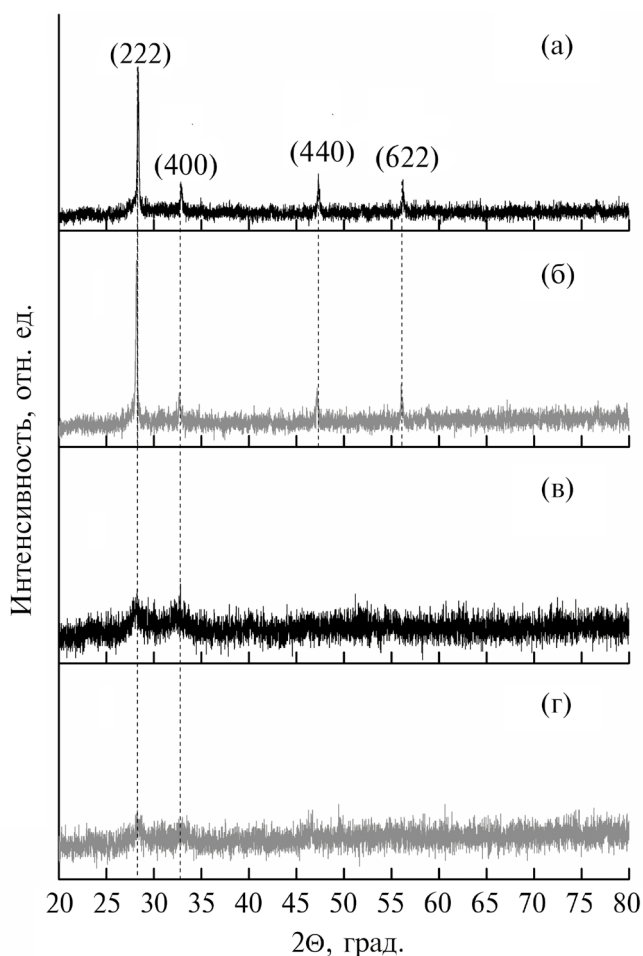


Рис. 1. Рентгенограммы порошков:  $mGd_2O_3$  до (а) и после (б) облучения электронами,  $nGd_2O_3$  до (в) и после (г) облучения электронами.

химически сорбированных газов необходимо нагревать образцы или воздействовать потоками энергии.

Большая отражательная способность микропорошка в УФ и частично в видимой области спектра по сравнению с микропорошком  $Gd_2O_3$  определяется отличием размеров частиц. Если размеры наночастиц находятся в области 20–30 нм, то размеры частиц микропорошка соответствуют длине волны излучения в ближней ИК области (рис. 3). Размеры наночастиц значительно ближе к диапазону длин волн в УФ области по сравнению с частицами микропорошка, что дает большее рассеяние квантов и большее их отражение. В то же время, размеры частиц микропорошка близки к значениям длин волн в ближней ИК области, поэтому рассеяние квантов в этой области на микрочастицах большее, чем на наночастицах.

Сравнение края основного поглощения микро- и нанопорошков  $Gd_2O_3$  определяли аппроксимацией коэффициента отражения до нулевого значения (рис. 4). Получили значения 5.5 эВ для микропорошка и 6.9 эВ для нанопорошка. Для нанопорошка также возможно значение 6.1 эВ, наличие двух значений может быть обусловлено гранулометрическим составом этого порошка: при большей концентрации мелких частиц, край поглощения будет смещен в коротковолновую область. Значение ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) для микропорошка близко к полученным ра-

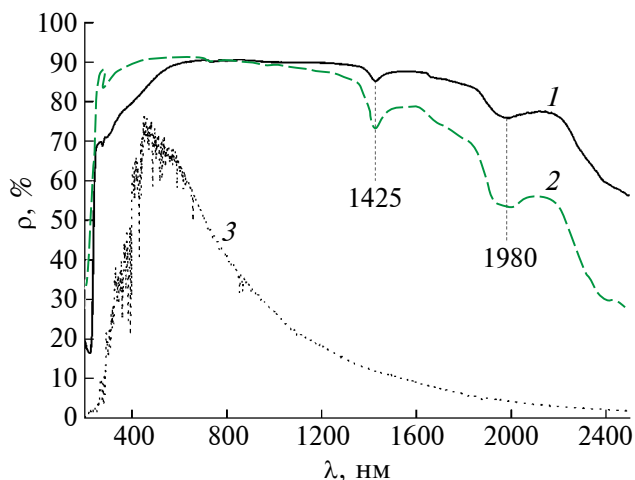


Рис. 2. Спектры диффузного отражения микропорошка  $mGd_2O_3$  (1), нанопорошка  $nGd_2O_3$  (2) и спектр излучения Солнца (3).

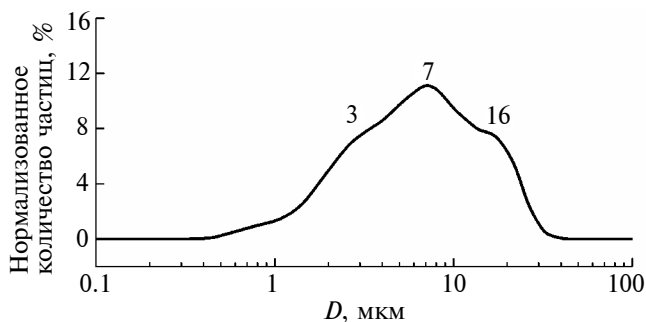


Рис. 3. Гранулометрический состав порошка  $mGd_2O_3$ .

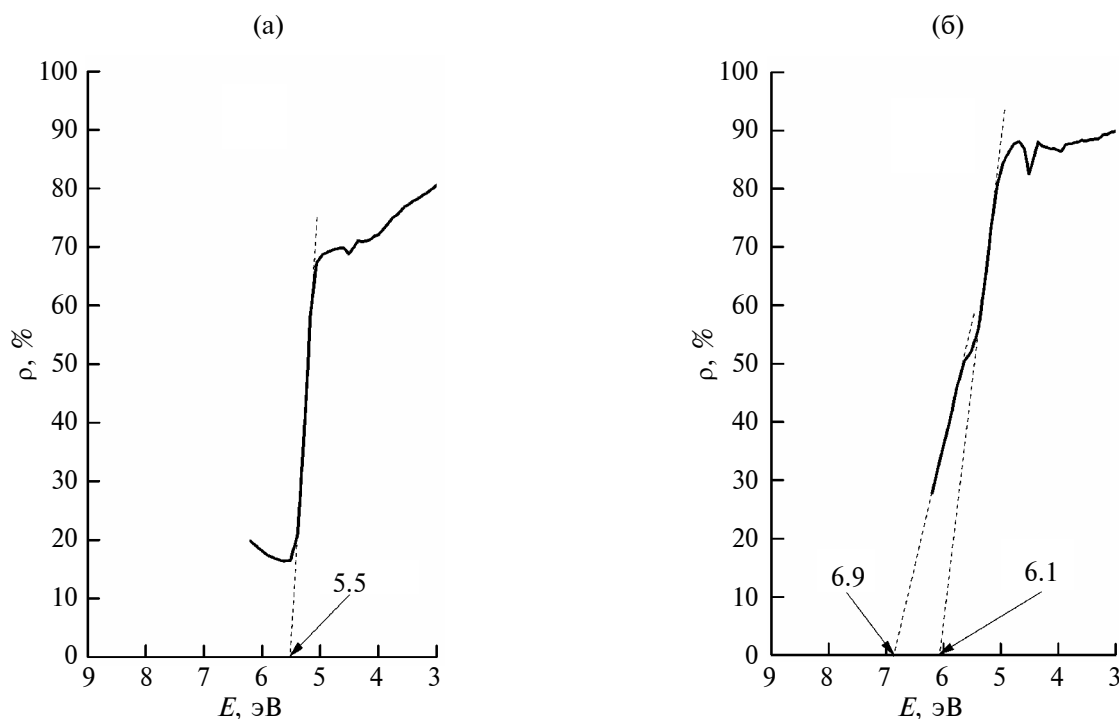


Рис. 4. Край основного поглощения микро- и нанопорошков  $Gd_2O_3$ .

нее значениям [17]. Край основного поглощения нанопорошка смещен на 1.4 эВ, что определяется увеличением  $E_g$  нанопорошка по сравнению с микропорошком. Такое увеличение обусловлено тем, что в объемном веществе зоны образуются в результате слияния множества соседних энергетических уровней большого числа атомов и молекул. Когда размер частиц достигает наномасштаба, где каждая частица состоит из меньшего числа атомов или молекул, количество перекрывающихся орбиталей или уровней энергии уменьшается. Это приводит к увеличению энергетического барьера между валентной зоной и зоной проводимости, и, соответственно, к увеличению значения ширины запрещенной зоны.

Сравнение спектров  $\rho_\lambda$  порошков после облучения показывает (рис. 5), что уменьшение отражательной способности происходит в основном в УФ и видимой областях спектра. В нанопорошке изменения значительно больше по сравнению с микропорошками. В ближней ИК области изменения незначительные. Интенсивность полосы поглощения при 1400 нм не изменяется, полосы при 1940 нм — уменьшается. Следует отметить, что в спектре нанопорошка уменьшение более значительное по сравнению с микропорошком.

Представляют интерес разностные спектры диффузного отражения ( $\Delta\rho_\lambda$ ), получаемые вычитанием спектров после облучения ( $\rho_{\lambda\phi}$ ) из спектра до облучения ( $\rho_{\lambda 0}$ ). Так как при указанных энергии и флуенсе электронов изменение размеров частиц при облучении не происходит, то рассеяние порошков при облучении не изменяется. Поэтому такие спектры  $\Delta\rho_\lambda$  являются спектрами поглощения, наведенного облучением. Появляющиеся в них полосы являются полосами поглощения, обусловленными радиационными дефектами, образованными при облучении.

Из разностных спектров диффузного отражения (рис. 6) следует, что облучение приводит к появлению двух полос поглощения при 255 и 300 нм в спектрах  $\Delta\rho_\lambda$  обоих типов порошков. Интенсивность обеих полос в спектре нанопорошка  $Gd_2O_3$  более чем в три раза превышает интенсивность соответствующих полос в спектрах микропорошка. Соотношение значений  $\Delta\rho$  полосы при 255 нм при различном флуенсе электронов следующее:  $20 : 5.1 = 3.92$  ( $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ );  $32 : 8.8 = 3.64$  ( $\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ );  $45 : 12.8 = 3.52$  ( $\Phi = 3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ), т.е. уменьшается с увеличением флуенса электронов. В ближней ИК области отражательная способность после облучения порошков незначительно (на 1–2%) увеличива-

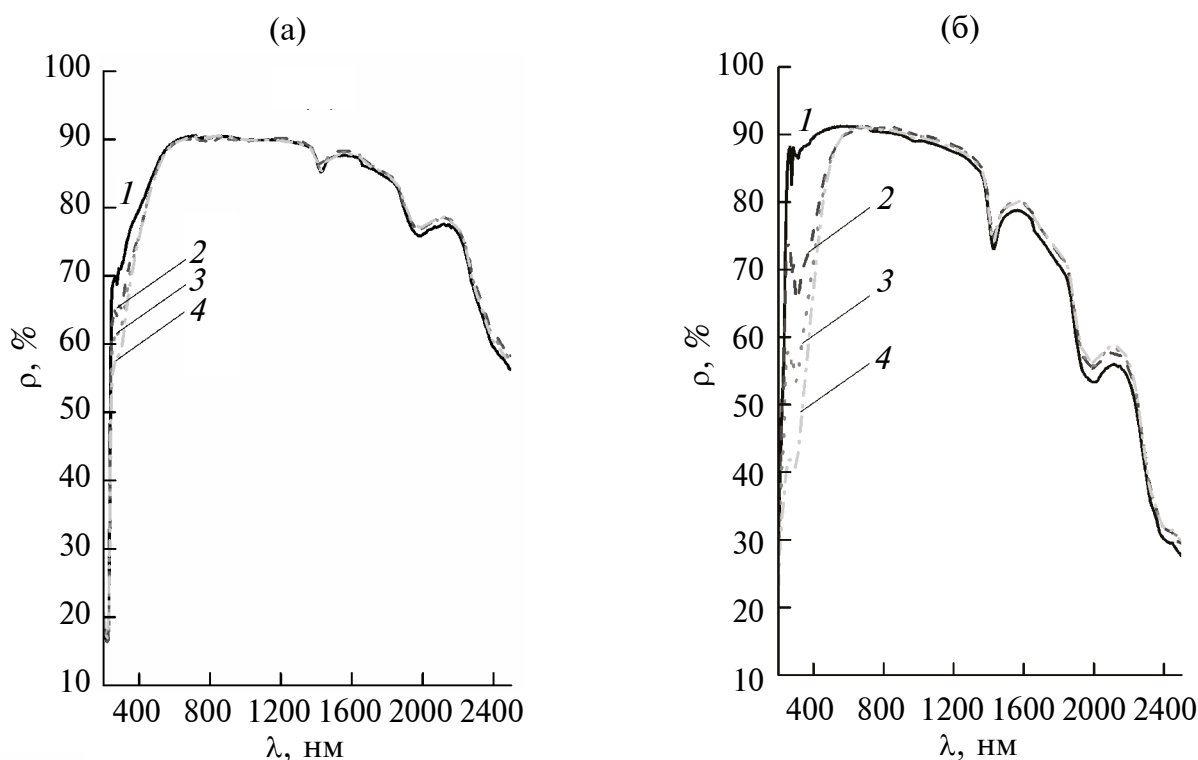


Рис. 5. Спектры диффузного отражения до (1) и после облучения электронами с энергией 30 кэВ флуенсом 1 (2), 2 (3),  $3 \times 10^{16}$  (4)  $\text{см}^{-2}$  микро- (а) и нанопорошков (б)  $Gd_2O_3$ .

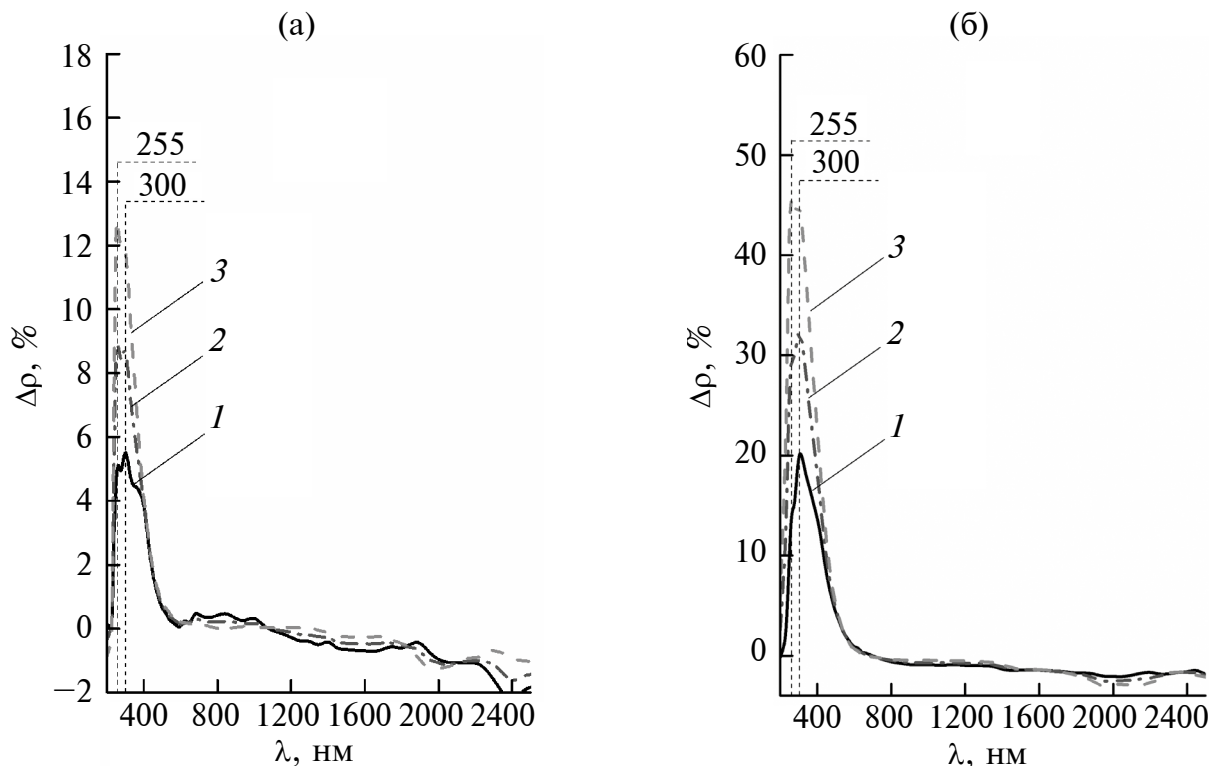


Рис. 6. Разностные спектры отражения микропорошка (а) и нанопорошка (б)  $Gd_2O_3$  после облучения электронами флуенсом 1 (1), 2 (2),  $3 \times 10^{16}$  (3)  $cm^{-2}$ .

ется. Увеличение близко к ошибке определения коэффициента отражения в этой области.

Характеристикой, включающей все полосы поглощения и их интенсивность по отношению к спектру излучения Солнца, является интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения ( $a_s$ ). Его определяют по спектрам диффузного отражения порошков, нормированным на спектр излучения Солнца и рассчитывают согласно международным стандартам [12, 18, 19]. Его изменение при облучении ( $\Delta a_s$ ) определяется выражением:

$$\Delta a_s = a_{sf} - a_{s0}, \quad (1)$$

где  $a_{s0}$  и  $a_{sf}$  — значения интегрального коэффициента поглощения до и после облучения соответственно.

Расчеты показали, что значения коэффициента поглощения  $a_s$  составляют 0.134 для микропорошка и 0.128 для нанопорошка  $Gd_2O_3$ . Его изменение в зависимости от флуенса электронов (рис. 7) у нанопорошка значительно больше по сравнению с микропорошком  $Gd_2O_3$ .

В этих порошках образованные при облучении первичные дефекты будут аннигилировать

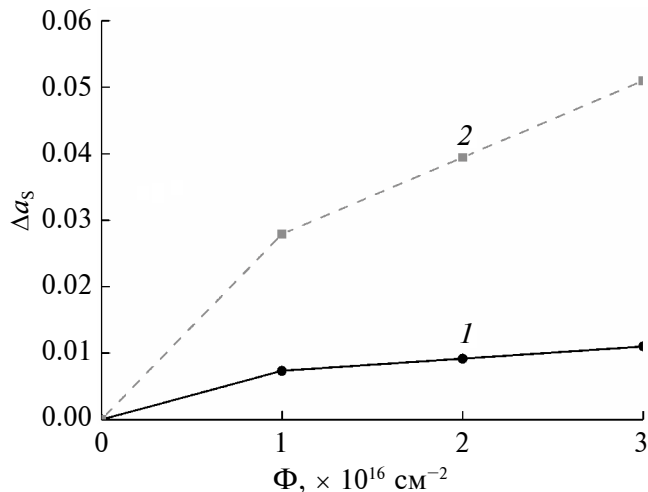


Рис. 7. Зависимость изменения коэффициента поглощения  $\Delta a_s$  от флуенса электронов для  $mGd_2O_3$  (1) и  $nGd_2O_3$  (2).

на катионах редкоземельных элементов. В нанопорошке существует дополнительный источник аннигиляции по сравнению с микропорошком — аннигиляция на малых частицах, являющихся центрами рекомбинации электронов и дырок, образованных облучением. Поэтому можно было ожидать большей стабильности оптических свойств нанопорошков к облучению по сравне-

нию с микропорошком. Однако экспериментальные результаты показывают обратное.

Отношение значений  $\Delta a_s$  нанопорошка к  $\Delta a_s$  микропорошка составляет: 4.0; 4.33 и 4.64 для флуенса электронов 1, 2 и  $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  соответственно, т.е. увеличивается с увеличением флуенса электронов. Поэтому можно заключить, что радиационная стойкость нанопорошка  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  значительно меньше радиационной стойкости микропорошка в широком диапазоне флуенса ускоренных электронов. Такое значительное отличие радиационной стойкости микро- и нанопорошков диоксида гадолиния может быть вызвано несколькими причинами. Главной причиной является отличие размеров микро- и наночастиц. Если средний размер зерен микропорошка  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  равен 5.65 мкм, то для наночастиц он находится в диапазоне от 20 до 30 нм. Отличие составляет от 188 до 282 раз. При одинаковой пористости во столько же раз может отличаться и удельная поверхность этих порошков. Примерно во столько же раз будет отличаться и концентрация дефектов на поверхности, в качестве которых выступают ненасыщенные связи, осажденные при сорбции атмосферные газы ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$ -группы) и различные органические примеси.

Согласно расчетам, средний пробег электронов с энергией 30 кэВ в оксиде цинка с плотностью 5.61 г/см<sup>3</sup> составляет 3.5 мкм [20], для  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  с плотностью 7.6 г/см<sup>3</sup> он в 1.4 раза меньше, т.е. составляет 2.5 мкм. В микропорошке со средним размером зерен 5.65 мкм ускоренный электрон проникает не на всю толщину одного зерна, а в нанопорошке он проходит несколько слоев частиц, образуя радиационные дефекты как на всей их поверхности, так и в объеме. Поэтому относительное число радиационных дефектов в нанопорошке будет больше, чем в микропорошке.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены сравнительные исследования фазового состава, спектров диффузного отражения, спектров поглощения, наведенного облучением и интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения при облучении микро- и нанопорошков оксида гадолиния. Установлено, что отражательная способность нанопорошка больше по сравнению с микропорошком в той области солнечного спектра, в которой заключено 50% энергии. В видимой области она примерно одинакова, в ближней ИК области она значительно меньше по сравнению с микропорошком. Край основного поглощения нанопорошка смещен

в высокоэнергетическую область на 1.4 эВ, что определяется увеличением ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) нанопорошка по сравнению с микропорошком.

После облучения в спектрах обоих порошков появляются полосы поглощения в УФ области при 255 и 300 нм, обусловленные собственными дефектами. Интенсивность этих полос в спектре нанопорошка значительно больше по сравнению с микропорошком. Такое отличие определяет значительно большее изменение интегрального коэффициента поглощения нанопорошка (4.64 раза) при облучении электронами с энергией 30 кэВ флуенсом  $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

Предложены механизмы процессов образования радиационных дефектов и полос поглощения в микро- и нанопорошках оксида гадолиния, объясняющие отличие их радиационной стойкости. Основным фактором отличия концентрации радиационных дефектов является значительное отличие удельной поверхности микро- и нанопорошков.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание), № FEWM-2023-0012.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vani P., Vinitha G., Sayyed M.I., Alshammari M.M., Manikandan N. // Nucl. Engineer. Technol. 2021. V. 53. Iss. 12. P. 4106. <https://doi.org/10.1016/j.net.2021.06.009>
2. Marzouk M.A., Ghoneim N.A. // Radiation Phys. Chem. 2020. V. 174. P. 108893. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108893>
3. Chen J., Yu Y., Feng A., Mi L., Xiu H. // Ceram. Int. 2022. V. 48. Iss. 1. P. 754. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.155>
4. Kleiman J.I., Gudimenko Y., Iskanderova Z., Tennyson R.C., Morison W.D. Modification of Thermal Control Paints by PHOTOSIL™ Technology. // Protection of Space Materials from the Space Environment. Space Technology Proceedings, vol 4. / Eds. Kleiman J.I., Tennyson R.C. Dordrecht: Springer, 2001. P. 243. [https://doi.org/10.1007/978-94-010-0714-6\\_19](https://doi.org/10.1007/978-94-010-0714-6_19)
5. Mikhailov M.M., Vlasov V.A., Yuryev S.A., Neshchimenko V.V., Shcherbina V.V. // Dyes and Pigments. 2015. V. 123. P. 72. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.07.024>
6. Bo Z., Gang L., Kangli C., Weimin C. Preparation and Space Environmental Stability of a Nano-Materials Modified Thermal Control Coating. // Protection of Space Materials from the Space Environment. Space

- Technology Proceedings, vol 47. / Ed. Kleiman J.I. Cham: Springer, 2017. P. 433.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-319-19309-0\\_43](https://doi.org/10.1007/978-3-319-19309-0_43)
7. Михайлов М.М., Нецименко В.В., Скрипка Н.Г., Хохлов Р.Н. // Перспективные материалы. 2010. № 3. С.14.
  8. Dudin A.N., Iurina V.Yu., Neshchimenko V.V., Li C.L. // St. Petersburg Polytechnic University Journal – Phys. Math. 2022. V. 15. Iss. 3.1. P. 259.  
<https://doi.org/10.18721/JPM.153.117>
  9. Andrievskii R. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2011. V. 29.
  10. Kositsyn L.G., Mikhailov M.M., Kuznetsov N.Y., Dvoretiskii M.I. // Instrum. Experimental Tech. 1985. V. 28. P. 929.
  11. Artini C., Costa G.A., Pani M., Lausi A. // J. Solid State Chem. 2012. V. 190. P. 24.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.01.056>
  12. ASTM E490-00a. Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.
  13. Mikhailov M.M., Dvoretiskii M.I. // Soviet Phys. J. 1988. V. 31. P. 591.  
<https://doi.org/10.1007/BF00917556>
  14. Kuznetsov V.N., Serpone N. // J. Phys. Chem. 2009. V. 113. № 34. P. 15110.  
<https://doi.org/10.1021/jp901034t>
  15. Blanco M., Coello J., Iturriaga H., MasPOCH S., Pezuela C. // Analyst 1998. V. 123. Iss. 8. P. 135.  
<https://doi.org/10.1039/A802531B>
  16. Blanco M., Villarroya I. // Trends in Analytical Chemistry. 2002. V. 21. Iss. 4. P. 240.  
[https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00404-1](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00404-1)
  17. Trofimova E., Pustovarov V., Zatsepin A. // Physics of the Solid State. 2019. V. 61. P. 763.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783419050366>
  18. ASTM E903 – 96. Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
  19. Johnson F.S. // J. Meteorological. 1954. V. 11. № 5. P. 431.  
[https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1954\)011<0431:TSC>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1954)011<0431:TSC>2.0.CO;2)
  20. Новиков Л.С. // Радиационные воздействия на материалы космических аппаратов. М.: Унив. книга, 2010. С. 191.

## Comparison of Optical Properties and Radiation Stability of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Micro- and Nanopowders

M. M. Mikhailov<sup>1,\*</sup>, V. A. Goronchko<sup>1,\*\*</sup>, D. S. Fedosov<sup>1</sup>, A. N. Lapin<sup>1</sup>, S. A. Yuryev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Tomsk State University of Control Systems & Radioelectronics, Tomsk, 634000 Russia*

<sup>\*</sup>*e-mail: Membrana2010@mail.ru*

<sup>\*\*</sup>*e-mail: W\_Goronchko@mail.ru*

The results of comparative studies of the phase composition, diffuse reflectance spectra, radiation-induced absorption spectra, and the integral absorption coefficient of solar radiation upon irradiation of micro- and nanopowders of gadolinium oxide are presented. To assess the radiation resistance of optical properties, the samples were placed in a chamber of an installation simulating space conditions, where diffuse reflection spectra were recorded in the range of 0.2–2.5 μm in a vacuum of  $2 \times 10^{-6}$  Torr before and after each period of electron irradiation ( $E = 30$  keV,  $\Phi = (1 - 3) \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>). Micropowders of rare earth elements are used to increase the radiation stability of materials by absorbing free electrons formed in them during irradiation during their transitions from the *d*- to *f*-shell. Nanopowders of rare earth elements added to micropowders of various compounds provide an additional mechanism for increasing radiation stability due to the annihilation of primary defects formed during irradiation on nanoparticles. The work obtained a result opposite to these mechanisms - the radiation stability of micropowder is significantly (more than 4 times) higher compared to nanopowder, due to more intense absorption in the ultraviolet region for nanopowder, caused by its own defects. The paper gives an explanation of the results obtained.

**Keywords:** gadolinium oxide, micropowders, nanopowders, diffuse reflectance spectra, optical properties.



УДК 538.971

## ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА РАЗМЕР ЗЕРНА И ТЕКСТУРУ В ПЛЕНКАХ Мо И Та

© 2024 г. В. А. Андрианов<sup>а,\*</sup>, К. А. Бедельбекова<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Институт ядерной физики, Алматы, 050032 Казахстан  
\*e-mail: andrva22@mail.ru

Поступила в редакцию 26.08.2023 г.

После доработки 21.10.2023 г.

Принята к публикации 21.10.2023 г.

Имплантация тяжелых ионов в металлические матрицы ведет к созданию высокой концентрации радиационных дефектов. Проведены рентгенодифракционные исследования фольг Мо и Та, имплантированных ионами  $^{57}\text{Fe}$ . Показано, что имплантация атомов Fe не оказывает заметного влияния на параметры решетки. Обнаружено, что облучение ведет к уширению дифракционных рефлексов и уменьшению размеров кристаллических зерен. Определено, что фольги Мо и Та с ориентацией {100} сильно текстурированы. Облучение ионами Fe не оказывает заметного влияния на текстуру. Однако последующий отжиг при температуре 700°C ослабляет текстуру с облученной стороны фольг, не оказывая влияния на текстуру необлученной стороны.

**Ключевые слова:** рентгеновская дифракция, имплантация, параметр решетки, радиационные повреждения, вакансии, текстура, кристаллические зерна, отжиг.

DOI: 10.31857/S1028096024030087, EDN: HFJINH

### ВВЕДЕНИЕ

Физика радиационных повреждений важна при эксплуатации существующих ядерных реакторов и при создании новых ядерных и термоядерных устройств. Материалы, находящиеся в активных зонах, должны быть устойчивы к воздействию интенсивных потоков не только нейтронов, но также протонов и  $\alpha$ -частиц. Основным материалом, который планируется использовать в передней стенке термоядерного реактора, — это вольфрам. Другие тугоплавкие материалы, которые могут быть также использованы в различных ядерных устройствах, — металлические Мо и Та и сплавы на их основе. Молибден и тантал имеют кристаллические ОЦК-решетки, обладают коррозионно-стойкими свойствами и характеризуются высокими температурами плавления — 2620 и 2996°C соответственно.

Как известно, первичные радиационные дефекты — это вакансии и внедренные атомы. При облучении при комнатной или более высоких температурах происходит рекомбинация точечных дефектов и их сегрегация, идут процессы образования дислокаций и дислокационных петель,

а также вакансионных кластеров и полостей. В ряде случаев возможны процессы изменения размеров кристаллических зерен и образования новых фаз [1, 2]. В отличие от точечных дефектов фазообразование и изменение ориентации кристаллических зерен представляют собой макроскопические процессы, что предполагает воздействие с существенно большей энергией. Источником этой энергии служат механические напряжения, которые либо присутствовали в исходном материале, либо образуются в процессе облучения.

В настоящей работе радиационные повреждения в фольгах Мо и Та создавали при имплантации ионов  $^{57}\text{Fe}$  на ионном ускорителе. Этот традиционный метод позволяет генерировать высокие дозы облучения, порядка десятков сна (смещений на один атом матрицы), за относительно короткие времена. Заметим, что концентрация радиационных дефектов значительно превосходит концентрацию имплантированных атомов. Ранее на облученных образцах Мо и Та были проведены исследования методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  и методом EXAFS на



$K_\alpha$ -линии Fe [3–5]. Оба метода позволили получить данные о локализации атомов Fe в условиях высокодозного облучения.

В настоящей работе представлены результаты рентгенодифракционных исследований этих образцов, которые дают информацию о кристаллической решетке в целом. Измерения проведены как со стороны облученной поверхности фольг, так и с обратной, необлученной, стороны. Проанализированы параметры кристаллической решетки, уширение линий и их интенсивность на наличие текстуры.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

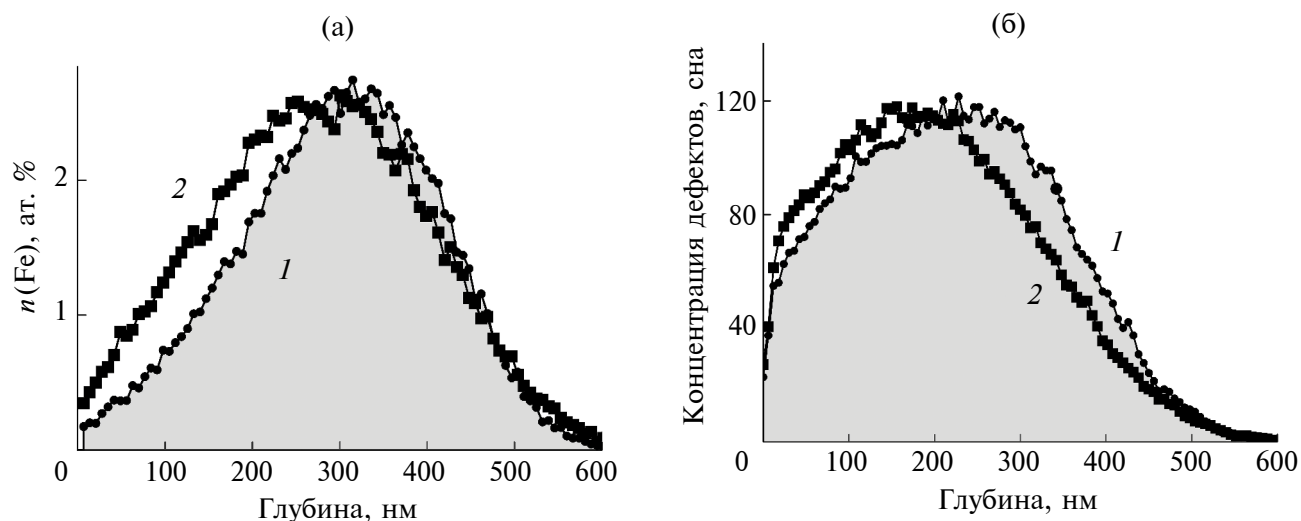
Исследуемые образцы представляли собой металлические фольги Ta и Mo толщиной 20 мкм с размерами  $10 \times 10$  мм. Фольги получали путем многократной холодной прокатки исходных массивных образцов. Рекристаллизационный отжиг проводили в вакууме  $5 \times 10^{-6}$  мм рт. ст. в течение 2 ч при температуре 800–900°C. Чистота исходных Mo и Ta была не хуже 99.9%.

Радиационные дефекты создавались в результате имплантации ионов  $^{57}\text{Fe}$ . Облучение ионами  $^{57}\text{Fe}^+$  с энергией 1 МэВ проводили при комнатной температуре на ускорителе тяжелых ионов в Институте ядерной физики (г. Алматы, Республика Казахстан). Плотность ионного тока поддерживали в интервале 50–100 нА/см<sup>2</sup>. Флуенс ионного потока для всех образцов составил  $5 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Образцы закрепляли на медном держателе с водяным охлаждением. Температура образцов в процессе облучения не превышала 60°C.

Профиль концентрации имплантированных атомов Fe и количество первичных дефектов (вакансий и выбитых атомов матрицы) рассчитывали с помощью программы SRIM-2013 [6]. Для обеих матриц общая толщина имплантированного слоя составляла примерно 600 нм; максимальная концентрация атомов  $^{57}\text{Fe} \approx 2.5$  ат. % на глубине 270–300 нм (рис. 1а). Средняя концентрация атомов Fe в области поверхности около 2 ат. % была подтверждена флуоресцентным методом в электронном микроскопе LIRA. Каждый ион  $^{57}\text{Fe}$  создавал примерно 7000 выбитых атомов и столько же вакансий. Концентрация первичных дефектов в зависимости от глубины показана на рис. 1б. Максимум достигнут на глубине 200–250 нм и составляет для Mo и для Ta примерно 120 сна. Столь большие величины означают предельно сильное воздействие облучения на вещество.

Локализация атомов  $^{57}\text{Fe}$  в кристалле была исследована методами мессбауэровской спектроскопии и EXAFS [3–5]. В матрице Mo атомы Fe занимают преимущественно позиции замещения, а в матрице Ta – позиции внедрения и замещения. В обеих матрицах вблизи атомов Fe формируются вакансии. Концентрация вакансий оценена в 20 ат. %. Она существенно меньше рассчитанного значения (120 сна), и свидетельствует о том, что уже в процессе облучения идет рекомбинация первичных радиационных дефектов. Тем не менее концентрация вакансий 20 ат. % свидетельствует о значительных нарушениях кристаллической решетки в поверхностном слое.

После облучения фольги Mo и Ta были разделены пополам, и вторые половины образцов были



**Рис. 1.** Концентрация в зависимости от глубины: а – имплантированных атомов  $^{57}\text{Fe}$  в матрицы Mo (1) и Ta (2); б – первичных дефектов для Mo (1) и Ta (2). Расчеты выполнены с помощью программы SRIM-2013; энергия смещения  $E_d(\text{Mo}) = 60$  эВ и  $E_d(\text{Ta}) = 90$  эВ.

отожжены в вакууме при температуре 700°C в течение 2 ч. Известно [7], что при этой температуре заметную подвижность имеют межузельные атомы и вакансии, однако подвижность собственно атомов Мо, Та и Fe мала, и рекристаллизация структуры не происходит. В [7] отмечено, что при этой температуре ожидается выход внедренных атомов на границы зерен и сегрегация вакансий в кластеры и полости.

Кристаллическая структура, размер и ориентация кристаллических зерен (текстура) были изучены методом рентгеновской дифракции. Измерения проводили на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы BRUKER (ИЯФ, Алматы, Казахстан) и на дифрактометре Empyrean Panalytical Кафедры физики твердого тела Физического факультета МГУ. На обеих установках применяли схему измерений Брэгга–Брентано и использовали  $\text{CuK}\alpha$ -излучение с длиной волны 1.54056 Å. Графитовый монохроматор был установлен на пути дифрагированного луча. Дифрактограммы регистрировали в диапазоне углов  $2\theta$  20–90°.

Особенностью исследованных образцов была неоднородность по толщине: общая толщина фольг составляла 20 мкм, глубина имплантированного слоя — около 0.6 мкм. Следовательно, можно было ожидать отличий между облученной стороной фольг и их обратной стороной. Кроме того, глубина, доступная для измерений методом рентгеновской дифракции, определяется эффективной толщиной слоя поглощения рентгеновского излучения  $\mu$ :

$$t_{\text{eff}} = \mu \sin \theta / 2, \quad (1)$$

где  $\theta$  — угол падения рентгеновского излучения. Для линии  $\text{CuK}\alpha$  в молибдене  $\mu(\text{Mo}) = 6.5$  мкм и в тантале  $\mu(\text{Ta}) = 3.8$  мкм. При угле падения  $\theta = 30^\circ$  эффективная толщина для Мо равна  $t_{\text{eff}} = 1.6$  мкм, для Та  $t_{\text{eff}} = 0.9$  мкм, что несколько превышает толщину имплантированного слоя для обоих материалов. С учетом сказанного, дифрактограммы снимали как с облученных, так и с обратных сторон фольг. Предполагали, что обратная сторона не подвергалась действию облучения. Таким образом, было измерено 10 дифрактограмм, которые имели следующие обозначения: Mo-Irr, Mo-Back, Mo-Irr-700, Mo-Back-700, Mo-No-Irr и Ta-Irr, Ta-Back, Ta-Irr-700, Ta-Back-700 и Ta-No-Irr, где буквами Irr обозначалась облученная сторона и буквами Back — тыльная сторона фольг, и цифры 700 соответствовали отожженным образцам. Символами No-Irr обозначены исходные фольги до облучения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

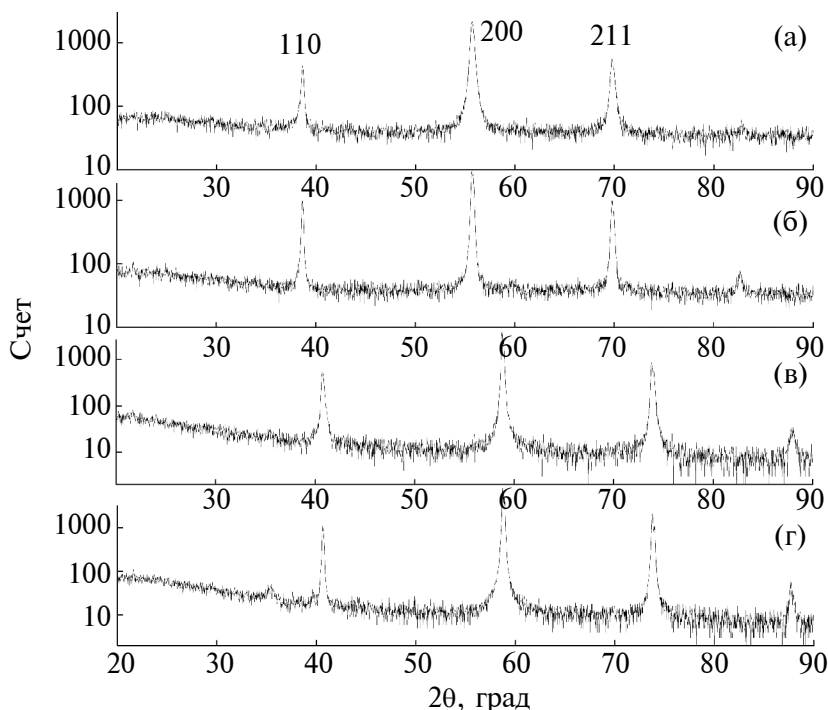
Дифрактограммы, полученные на фольгах Мо и Та с облученной и обратной сторон, показаны на рис. 2. Оба образца имеют ОЦК-решетки, пространственная группа  $Im\bar{3}m$ . Дифрактограммы соответствуют структурным карточкам базы данных ICSD и содержат три основных рефлекса: 110, 200 и 211.

В табл. 1 приведены результаты обработки дифрактограмм Мо и Та, а также литературные

**Таблица 1.** Данные рентгеноструктурного анализа фольг Мо и Та, имплантированных ионами  $^{57}\text{Fe}$

| Образец               | Параметр решетки $a$ , Å | Размер кристаллитов (Шеррер), нм | Деформация решетки, % | Полюсная плотность текстуры, $\Phi_{100}$ |
|-----------------------|--------------------------|----------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------|
| JCPDS-ICDD 42-1120 Mo | 3.14700                  |                                  |                       | 1                                         |
| Mo-No-Irr             | 3.147(1)                 | 96                               | —                     | 5.2                                       |
| Mo-Irr                | 3.147(1)                 | 59                               | —                     | 5.1                                       |
| Mo-Back               | 3.148(1)                 | 31                               | —                     | 5.1                                       |
| Mo-Irr-700            | 3.1472(3)                | 208                              | 0.23                  | 4.9                                       |
| Mo-Back-700           | 3.1485(3)                | 246                              | 0.17                  | 5.5                                       |
| JCPDS-ICDD 04-0788 Ta | 3.3050                   |                                  |                       | 1                                         |
| Ta-No-Irr             | 3.303(1)                 | 62                               | —                     | 4.3                                       |
| Ta-Irr                | 3.304(1)                 | 28                               | —                     | 4.2                                       |
| Ta-Back               | 3.303(1)                 | 54                               | —                     | 3.5                                       |
| Ta-Irr-700            | 3.307(1)                 | 67                               | 0.11                  | 3.8                                       |
| Ta-Back-700           | 3.305(1)                 | 175                              | 0.13                  | 4.9                                       |

Примечание. Обозначения: No-Irr — фольга до облучения, Irr — облученная сторона фольги, Back — обратная сторона фольги.



**Рис. 2.** Дифрактограммы фольг Мо и Та, имплантированных ионами  $^{57}\text{Fe}$ . Измерения с облученной (Irr) и обратных сторон (Back): а – Та-Irr; б – Та-Back; в – Мо-Irr; г – Мо-Back.

данные. Из таблицы видно, что параметры решетки Мо и Та в пределах ошибок совпадают с литературными данными. Имплантация ионов Fe концентрацией до 2 ат. % не приводит к заметным изменениям параметров решетки.

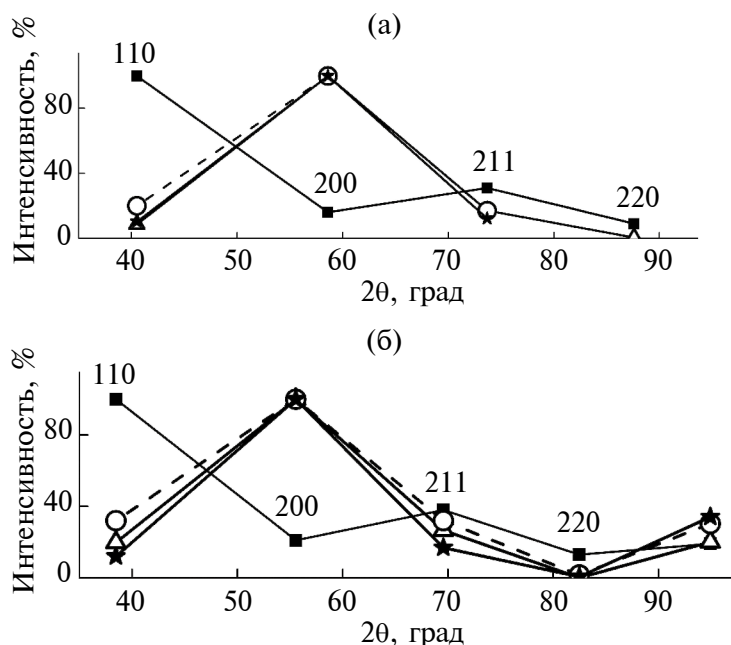
Известно, что атомы Fe не “растворяются” в Мо и Та. Согласно данным EXAFS [4, 5], при имплантации в Мо атомы Fe преимущественно локализируются в позициях замещения, а при имплантации в Та – в позициях внедрения и замещения. Основным дефектом являются вакантные позиции, концентрация которых может достигать 20 ат. %, а также, возможно, дислокации. Тенденции изменения параметров решетки в данных условиях априори не известны. Возможно, что для наблюдения эффекта имплантации ионов Fe необходимо увеличить точность измерений не менее чем в три раза.

Основная особенность дифрактограмм – проявление текстуры фольг Мо и Та. В изотропных ОЦК-материалах наиболее интенсивное отражение 110. Однако в исследованных фольгах (рис. 2) наиболее интенсивными являются рефлексы 200. На рис. 3 приведены интенсивности основных отражений 110, 200, 211 и 220 для различных образцов фольг Мо и Та. Они нормированы на 100%. Черные квадраты соответствуют литературным данным для изотропных образцов Мо и Та.

Данные Irr (треугольники) отвечают облученным образцам и получены с облученной стороны. Данные с тыльной (Back) стороны и данные исходных фольг до облучения (No-Irr) практически совпадают с данными Irr. Из графиков видно, что на дифракционных картинах всех образцов резко усилен рефлекс 200, что означает, что фольги Мо и Та текстурированы и имеют ориентацию {100}. Можно сделать вывод, что рекристаллизационный отжиг при температурах 800–900°C, который был использован при приготовлении фольг, оказался недостаточным для ликвидации текстуры механической прокатки. Отметим, что высокодозное облучение ионами Fe ( $\approx 100$  сна) также не оказало заметного влияния на текстуру как облученной, так и тыльной сторон.

На рис. 3 приведены также данные для образцов, отожженных при температуре 700°C (Irr-700 и Back-700). Из рисунка видно, что отжиг привел к небольшому ослаблению текстуры, но только с облученной стороны фольги (данные Irr-700 как для Мо, так и для Та). Таким образом, отжиг при сравнительно небольшой температуре ослабляет текстуру, но только в облученном слое.

Для количественного анализа текстуры был использован метод, основанный на анализе интенсивностей дифракционных линий [8]. Была рассчитана относительная полюсная плот-



**Рис. 3.** Интенсивность рентгеновских рефлексов 110, 100, 211 и 220 в текстурированных фольгах Мо (а) и Та (б): ■ — литературные данные, изотропный образец; △ — облученная сторона фольги; ○ — облученная сторона после отжига 700°C; ★ — тыльная сторона после отжига 700°C.

ность  $\Phi_{hkl}$ , которая показывает, во сколько раз вероятность плоскостей  $\{hkl\}$  быть параллельными плоскости образца отличается от вероятности в изотропном случае:

$$\Phi_{hkl} = \frac{\frac{I_{HKL}^T}{I_{HKL}^0} \sum_n M_{hkl}}{\sum_n M_{hkl} \frac{I_{HKL}^T}{I_{HKL}^0}}, \quad (2)$$

где  $I_{HKL}^T$  и  $I_{HKL}^0$  — интенсивности отражений  $HKL$  для текстурированного и изотропного образцов соответственно,  $M_{hkl}$  — фактор повторяемости для плоскостей  $\{hkl\}$  [9]. Суммирование  $n$  ведется по всем дифракционным отражениям, отвечающим различным плоскостям.

Рассчитанные значения полюсной плотности для плоскостей  $\{100\}$  приведены в табл. 1. Данные подтверждают выводы, сделанные ранее: использованные фольги сильно текстурированы; облучение не влияет на текстуру как облученной, так и тыльной сторон; отжиг при относительно малой температуре ( $\approx 0.3T_{пл}$ ) ослабляет текстуру с облученной стороны.

Анализ ширин дифракционных линий показал, что в случае облученной стороны фольг они шире, чем в случае тыльной стороны. Уширение рефлексов может быть вызвано малыми размерами областей когерентности (размером кристал-

лических зерен) и полем деформаций, возникающих при облучении. На деформацию решетки также может влиять и текстурированность фольг. В табл. 1 приведены размеры зерен, рассчитанные по Шерреру [10–12], и относительная деформация в тех случаях, когда ее было возможно рассчитать. Для Та размеры кристаллических зерен с облученной стороны меньше, чем с тыльной стороны, в том числе и после отжига при 700°C. С учетом этого можно сделать вывод, что облучение ведет к уменьшению размеров кристаллических зерен в Та. Однако в случае Мо корреляции отсутствуют. Возможно, что это связано с взаимовлиянием двух факторов — дефектами, вызванными текстурой, и радиационными повреждениями.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены рентгенодифракционные исследования фольг Мо и Та, имплантированных ионами  $^{57}\text{Fe}$ . Проведено сравнение данных для необлученных и облученных образцов, а также данных, полученных с облученной и необлученной сторон фольг. Показано, что имплантация атомов Fe не оказывает заметного влияния на параметры решетки, которые в пределах ошибок совпадают с литературными данными. Обнаружено, что облучение ведет к уширению дифракционных рефлексов и уменьшению размеров кристаллических зерен в случае Та.

Рентгеновские данные свидетельствуют о том, что фольги Мо и Та сильно текстурированы с ориентацией {100}. Облучение ионами Fe не оказывает заметного влияния на текстуру. Однако последующий отжиг при температуре 700°C ( $0.34T_{пл}$ ) ослабляет текстуру с облученной стороны фольг Мо и Та, не оказывая влияния на текстуру необлученной стороны.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 075-15-2021-1353). Авторы благодарны Т.Ю. Киселевой за исследования отожженных фольг Мо и Та в Центре коллективного пользования Кафедры физики твердого тела Физического факультета МГУ.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев Е.Г., Перлович Ю.А., Соловьев Г.И., Удовский А.Л., Якушин В.Л. Физическое материаловедение. Т. 4. Физические основы прочности. Радиационная физика твердого тела. Компьютерное моделирование / Ред. Калинин Б.А. М.: МИФИ, 2008. 696 с.
2. Вас Г.С. Основы радиационного материаловедения. Металлы и сплавы. М.: Техносфера, 2014. 992 с.
3. Андрианов В.А., Бедельбекова К.А., Озерной А.Н., Вережак М.Ф., Манакова И.А., Дектерева А.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 4. С. 63. <https://doi.org/10.31857/S1028096020040032>
4. Andrianov V.A., Bedelbekova K.A., Trigub A.L. // Vacuum. 2021. V. 193. P. 110521. <https://doi.org/10.1016/J.Vacuum.2021.110521>
5. Андрианов В.А., Бедельбекова К.А., Ерзинкян А.Л., Тригуб А.Л. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 7. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S1028096022070020>
6. Program SRIM. <http://www.srim.org/>
7. Downey M.E., Eyre B.L. // Philosoph. Mag. 1965. V. 11. № 109. P. 53. <http://doi.org/10.1080/14786436508211924/>
8. Лобанов М.Л., Юровских А.С., Кардонина Н.И., Русаков Г.М. Методы исследования текстур в материалах. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. 115 с.
9. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. С. 584.
10. Scherrer P. // Göttinger Nachrichten Gesell. 1918. V. 2. P. 98.
11. Patterson A. // Phys. Rev. 1939. V. 56. № 10. P. 978. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
12. Чижов П., Левин Э., Митяев А., Тимофеев А. Приборы и методы рентгеновской и электронной дифракции. Учебное пособие. М.: Московский физико-технический институт, 2011. 151 с.

## Effect of Irradiation on Grain Size and Texture in Mo and Ta Films

V. A. Andrianov<sup>1,\*</sup>, K. A. Bedelbekova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

<sup>2</sup>Institute of Nuclear Physics, Almaty, 050032 Kazakhstan

\*e-mail: andrva22@mail.ru

Implantation of heavy ions into metal matrices leads to the creation of a high concentration of radiation defects. X-ray diffraction studies of Mo and Ta foils implanted with <sup>57</sup>Fe ions have been carried out. It is shown that the implantation of Fe ions does not significantly affect the lattice parameters. It has been established that irradiation leads to broadening of diffraction lines and a decrease in the size of crystal grains. The Mo and Ta foils with {100} orientation are found to be highly textured. Irradiation with Fe ions has no noticeable effect on the texture. However, subsequent annealing at a temperature of 700°C weakens the texture on the irradiated side for Mo and Ta foils without affecting the texture of the nonirradiated side.

**Keywords:** X-ray diffraction, implantation, lattice parameter, radiation damage, vacancies, texture, crystal grains, annealing.

УДК 537.534:538.911

## ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ НА ИОННО-ЛУЧЕВУЮ ЭРОЗИЮ МЕДИ

© 2024 г. Н. Н. Андрианова<sup>a, b</sup>, А. М. Борисов<sup>a, b, c, \*</sup>, М. А. Овчинников<sup>a</sup>,  
Р. Х. Хисамов<sup>d</sup>, Р. Р. Мулюков<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
НИИЯФ им. Д.В. Скобельцина, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), Москва, 125993 Россия

<sup>c</sup>Московский государственный технологический университет “СТАНКИН”, Москва, 127055 Россия

<sup>d</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук, Уфа, 450001 Россия

\*e-mail: anatoly\_borisov@mail.ru

Поступила в редакцию 31.07.2023 г.

После доработки 25.10.2023 г.

Принято к публикации 25.10.2023 г.

Экспериментально изучено влияние деформационного наноструктурирования на ионно-лучевую эрозию меди при высоких флуенсах облучения ионами аргона с энергией 30 кэВ. Для формирования ультрамелкозернистой структуры с размером зерен ~0.4 мкм в образцах меди с исходным размером зерен около 2 мкм использовали деформационное наноструктурирование методом кручения под высоким давлением. Найдено, что при распылении слоя толщиной, сопоставимой с размером зерен, на поверхности меди образуется стационарный конусообразный рельеф, вид которого не изменяется с увеличением флуенса облучения. Показано, что чем меньше размер зерен в меди, тем больше концентрация и меньше высота конусов на поверхности. Близкие к 82° углы наклона конусов, а также коэффициент распыления 9.6 ат./ион практически не зависят от размера зерен меди, толщины распыленного слоя и флуенса облучения. Расчеты с применением программы SRIM показали, что при учете перепыления атомов со стенок конусов коэффициент распыления конусообразного рельефа меди  $Y_k$  в 3.5 раза меньше коэффициента распыления одиночного конуса, в 1.2 раза больше коэффициента распыления гладкой поверхности и по значению 9.25 ат./ион близок к экспериментально измеренному.

**Ключевые слова:** медь, кручение под высоким давлением, ультрамелкозернистая структура, ионное облучение,  $Ar^+$ , эрозия, конусы, коэффициент распыления, моделирование, перепыление.

DOI: 10.31857/S1028096024030092, EDN: HFENXJ

### ВВЕДЕНИЕ

Металлы с нано- и ультрамелкозернистой структурами (размер зерен менее 100 нм и 1 мкм соответственно) являются материалами-кандидатами для деталей, обращенных к плазме в термоядерном реакторе. Это обусловлено тем, что металлы с такими структурами наряду с высокими механическими свойствами способны сдерживать образование блистеров при облучении ионами гелия [1–3]. При этом материал, обращенный к плазме, должен иметь также низкий коэффициент распыления. Влияние размера зерен металлов на ионное распыление изучали в [4–8]. Значительное влияние на коэффициент распыления оказывал не только размер зерен [5, 6], но и образующийся на поверхности рельеф [8]. В [9] исследовали вли-

яние размера зерен в хромоциркониевом медном сплаве на скорость распыления в дейтериевой плазме. Показано, что скорость распыления для образцов с размером зерен 200–300 нм в два раза выше, чем у образцов с размером зерен 35–50 мкм. В то же время в [10], где магнетронному распылению подвергались медные мишени с размером зерен 10–20 и 120–150 мкм, разница коэффициентов распыления в различных структурных состояниях не была столь значительной. Коэффициент распыления мишени с малым размером зерен всего на 4% превышал коэффициент распыления мишени с большим размером зерен. Авторы считают, что рост коэффициента распыления связан с повышенной долей границ зерен на поверхности. Увеличение скорости/коэффициента распыления для мишеней с меньшим размером

зерен при распылении в плазме или магнетроном распылении может быть кажущимся и связанным с различной вторичной ионно-электронной эмиссией мишени [11]. В [12] исследовали влияние размера зерен мишени на электронную плотность в плазме при магнетронном распылении. Показано, что уменьшение размера зерен мишени приводит к увеличению электронной плотности в плазме, что, в свою очередь, повышает скорость распыления мишени с малым размером зерен. Различие электронной плотности в плазме при разном размере зерен мишени связывали в [12] с изменением коэффициента вторичной ионно-электронной эмиссии. Подобный эффект наблюдали также в [13]. В целом вопрос о влиянии размера зерен на коэффициент распыления, определение величины такого эффекта и даже факта его существования требуют проведения дополнительных исследований.

В настоящей работе экспериментально изучали влияние размера зерен поликристаллической меди на закономерности эрозии поверхности при высоких флуенсах облучения монохроматическим пучком ионов аргона с энергией 30 кэВ при необходимых и достаточных условиях для абсолютных измерений коэффициента распыления по массе образца [14, 15].

## ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В эксперименте использовали поликристаллическую медь (99.9%). Такой выбор связан с тем, что медь можно считать эталонным материалом в экспериментальных и теоретических исследованиях распыления ионными пучками [15]. Структура исходных образцов меди была мелкозернистой с размером зерен от 0.5 до 10 мкм при среднем значении 2.5 мкм (рис. 1а, б). Для формирования ультрамелкозернистой структуры в меди использовали интенсивную пластическую деформацию — метод кручения под высоким давлением [16, 17]. Образцы были вырезаны в виде дисков диаметром 12 мм, толщиной 0.6–0.7 мм. Деформацию осуществляли на наковальнях Бриджмена [18, 19] с углублением 0.25 мм и диаметром 12 мм в их центре. Исходные образцы размещали в углублениях наковален, после чего происходило их сдавливание. Давление в процессе деформации составляло около 6 ГПа. Скорость кручения одной из наковален относительно другой задавали равной 2 об./мин, число оборотов 10. Образцы при деформации нагревались не выше 50°C. В результате деформации были получены образцы в виде дисков диаметром 12 мм, толщиной около 0.6 мм. Структуру поверхности образцов аттестовывали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Tescan Mira 3 LHM, оснащенного приставкой Channel 5 для анализа структуры

в режиме детектирования обратно отраженных электронов, и рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Размер зерен методом дифракции обратно отраженных электронов определяли с шагом сканирования 50 нм.

Облучение образцов проводили ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 30 кэВ при их нормальном падении на поверхность на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ [14]. Перед облучением образцы подвергали механической шлифовке и полировке для придания зеркально-гладкой поверхности. Ток ионов на образец составлял около 100 мкА при плотности тока 0.3 мА/см<sup>2</sup>. В процессе облучения периодически регистрировали токи ионов и вторичных электронов для определения флуенса облучения и коэффициента ионно-электронной эмиссии. В процессе однократного облучения флуенс составлял около  $3 \times 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>. Контроль температуры осуществляли с помощью хромель-алюмелевой термопары, спай которой укрепляли на облучаемой стороне мишени вне зоны облучения. Температура образцов при однократном облучении не превышала 50°C. Образцы подвергали многократному облучению с флуенсом от  $3 \times 10^{18}$  до  $1.5 \times 10^{19}$  ион/см<sup>2</sup>.

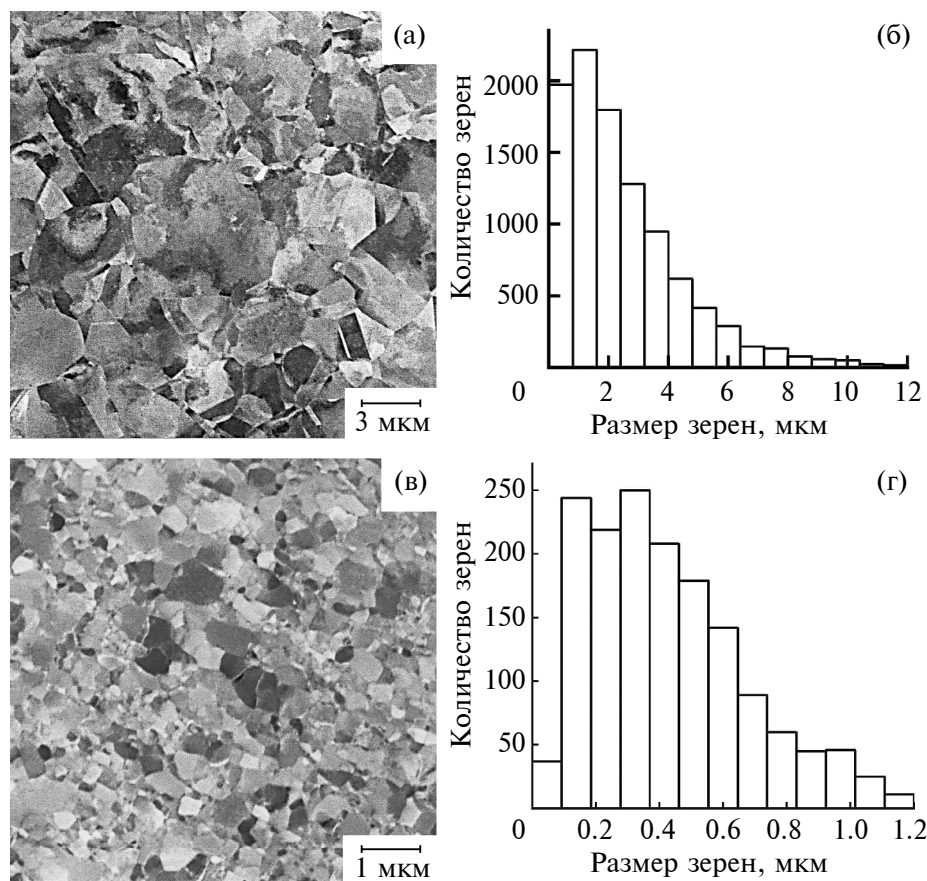
Морфологию поверхности образцов исследовали с помощью РЭМ, а также нанотвердомера НаноСкан-3D с алмазной пирамидкой, закрепленной на пьезокерамическом зонде, в полуконтактном режиме методом сканирующей зондовой микроскопии. Коэффициент распыления определяли по изменению массы образцов (с точностью 0.01 мг) до и после облучения и флуенсу облучения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Интенсивная пластическая деформация мелкозернистых образцов (рис. 1а, б) методом кручения под высоким давлением 6 ГПа при 10 оборотах привела к формированию в них ультрамелкозернистой структуры (механизм измельчения зерен в металлах при деформации методом кручения под высоким давлением описан, например, в [20]). Размер зерен, определенный методом дифракции обратно отраженных электронов, составил от 50 нм до 1.2 мкм при среднем значении 450 нм (рис. 1в, г). О зеренной структуре образцов судили на основе анализа спектра границ зерен, который показал, что более 70% границ являются высокоугловыми (угол разориентации между зернами более 12°). Полученные результаты согласуются с ранее проведенными исследованиями ультрамелкозернистой меди [21].

Рентгеноструктурный анализ показал, что формирование ультрамелкозернистой структуры не привело к изменению степени кристалличности образцов меди. Вместе с тем рентгеновские пики





**Рис. 1.** РЭМ-изображения поверхности (а, в) и распределение размера зерен (б, г) в мелкозернистом (а, б) и ультрамелкозернистом (в, г) образцах меди.

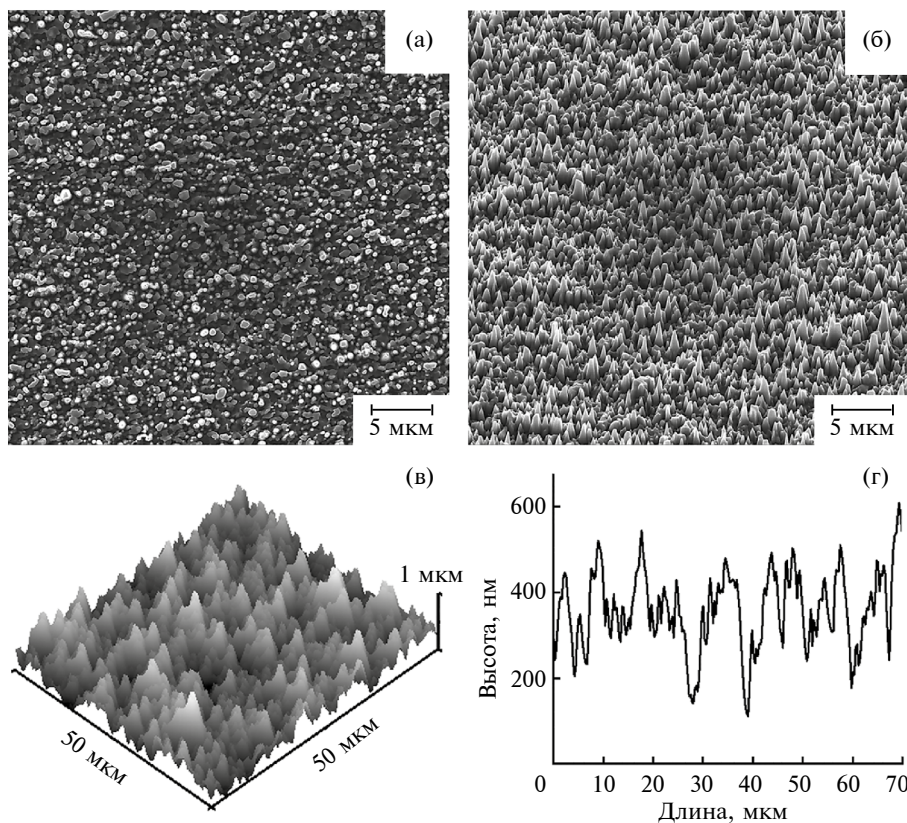
на дифрактограмме ультрамелкозернистого образца были уширены по сравнению с мелкозернистым образцом, что свидетельствует о повышенной дефектности и меньшем размере зерен в таком образце. Размер области когерентного рассеяния в ультрамелкозернистых образцах в среднем составлял около 200 нм, в мелкозернистых — 2 мкм, что согласуется с размером зерен, определенный методом дифракции обратно отраженных электронов.

В результате облучения ионами аргона с энергией 30 кэВ и флуенсом  $3 \times 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> на поверхности ультрамелкозернистого образца сформировался конусообразный рельеф с концентрацией конусов  $10^8$  см<sup>-2</sup>, высотой до 600 нм (рис. 2). Повышение флуенса облучения до  $9 \times 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> не приводило к изменению формы рельефа и концентрации конусов — наблюдалась стационарность рельефа. Конусообразный рельеф поверхности ультрамелкозернистого образца формировался одинаковым образом — как при облучении изначально зеркально-гладкой поверхности, так и после многократного облучения поверхности с конусообразным рельефом.

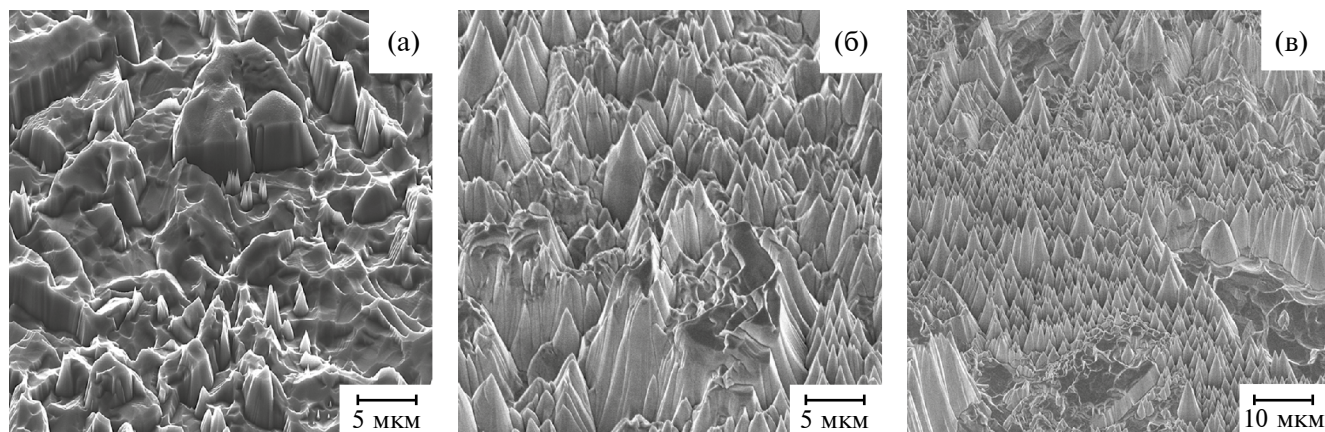
После облучения мелкозернистого образца флуенсом  $3 \times 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> образовался рельеф поверхности с перепадом высот между зёрнами, с ямками травления и немногочисленными конусами (рис. 3а). Повышение флуенса до  $9 \times 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> привело к формированию конусообразного рельефа с концентрацией конусов  $10^6$  см<sup>-2</sup> и высотой более 5 мкм (рис. 3б). Дальнейшее увеличение флуенса до  $1.5 \times 10^{19}$  ион/см<sup>2</sup> не приводило к каким-либо существенным изменениям рельефа и концентрации конусов (рис. 3в). Детальный РЭМ-анализ рельефа поверхности ультрамелкозернистого и мелкозернистого образцов показал, что конусы часто образуются на зёрнах, которые выступают над поверхностью, а также на уступах между зёрнами, т.е. на границах зерен. В целом диаметр основания и высота конусов при стационарной эрозии сопоставимы с размером зерен в образцах.

Причины образования конусов и механизмы их развития широко обсуждали в [15, 22–25]. Отмечалось, в частности, что структурные дефекты, например, дислокации, могут оказывать влияние на образование конусов. А именно, чем больше дислокаций, тем выше вероятность образования конусов и, соответственно, выше концентрация





**Рис. 2.** РЭМ-изображения ультрамелкозернистого образца после облучения ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 30 кэВ с флуенсом  $3 \times 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> при угле съемки 0° (а) и 45°(б). Трехмерное изображение поверхности, полученное с помощью нанотвердомера НаноСкан-3D (в) и его профиль (г).

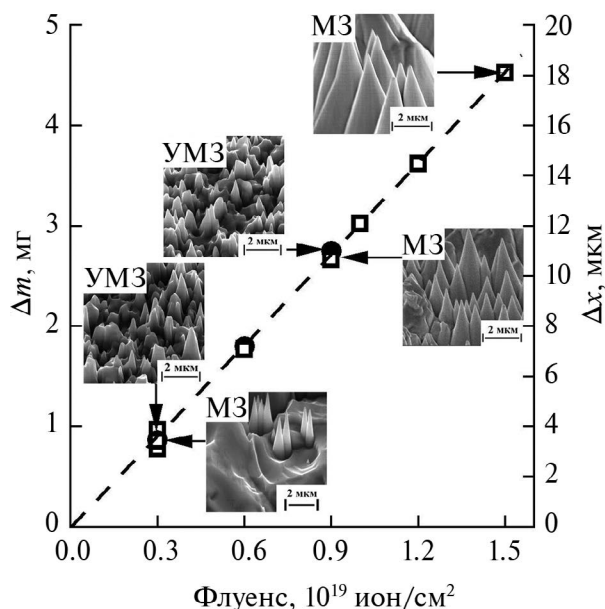


**Рис. 3.** РЭМ-изображения мелкозернистого образца после облучения ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 30 кэВ с различным флуенсом: а –  $3 \times 10^{18}$ ; б –  $9 \times 10^{18}$ ; в –  $1.5 \times 10^{19}$  ион/см<sup>2</sup>. Угол съемки 45°.

конусов на поверхности. В случае ультрамелкозернистого образца, полученного интенсивной пластической деформацией, плотность дислокаций  $\rho$ , оцененная по рентгеновским данным [26, 27],  $\rho = 3.5 \langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} / Db$ , где  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  – микроискажения решетки,  $D$  – размер области когерентного рассеяния,  $b = 0.7a$  – вектор Бюргерса,  $a$  – параметр решетки, составляет  $\sim 5 \times 10^{13} \text{ м}^{-2}$ , что выше не

менее чем на порядок по сравнению с плотностью дислокаций в мелкозернистом образце. Однако существенное различие плотностей дислокаций в образцах не влияло на концентрацию конусов в описываемых экспериментах. Она соответствовала концентрации зерен на поверхности образцов.

На рис. 4 представлены экспериментальные значения убыли массы  $\Delta m$  образцов в зависимости



**Рис. 4.** Зависимость убыли массы  $\Delta m$  и толщины распыленного слоя  $\Delta x$  от флуенса облучения ультрамелкозернистых (УМЗ) (●) (размер зерен 50 нм–1.2 мкм) и мелкозернистых (МЗ) образцов (□) (размер зерен 500 нм–10 мкм).

от флуенса облучения. Убыль массы как ультрамелкозернистых, так и мелкозернистых образцов линейно увеличивается с флуенсом. Линейность свидетельствует о том, что коэффициент распыления для этих образцов остается одним и тем же. Коэффициент распыления  $Y$  определяли по убыли массы  $\Delta m$  образцов и флуенсу облучения  $\Phi$ :

$$Y = \frac{\Delta m N_A}{\Phi M S}, \quad (1)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $M$  — молярная масса,  $S$  — площадь облучения. Коэффициент распыления  $Y$  для ультрамелкозернистых и мелкозернистых образцов оказался практически одним и тем же — около 9.6 ат./ион. Найденное значение  $Y$  оказалось близким к ранее измеренным коэффициентам распыления для крупнозернистой меди, облученной ионами  $Ag^+$  с энергией 30 кэВ [15, 28, 29]. Различный размер зерен в образцах не оказал заметного влияния на коэффициент распыления. Кроме этого, на величину коэффициента распыления не повлиял и различный рельеф поверхности образцов с разным размером зерен и облученных при различных флуенсах.

Стационарный рельеф поверхности формировался при флуенсах облучения, когда толщина распыленного слоя превышала размер зерен в образцах (рис. 4). Например, размер зерен в ультрамелкозернистых образцах достигает 1 мкм; соответственно, при флуенсе  $3 \times 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> и толщине распыленного слоя около 4 мкм ко-

нусообразный рельеф поверхности становится стационарным. Однако в случае мелкозернистого образца при флуенсе облучения  $3 \times 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> такая толщина распыленного слоя недостаточна для образования стационарного рельефа, так как размер зерен в образце достигает 10 мкм. Но когда флуенс превышает  $9 \times 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> и распыленный слой достигает толщины 10 мкм, на поверхности мелкозернистого образца также образуется стационарный конусообразный рельеф.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

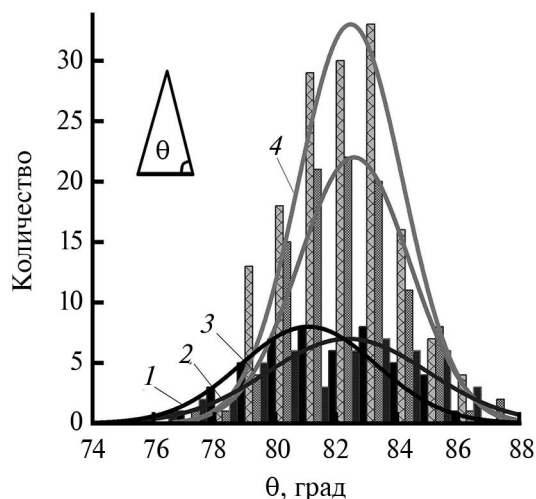
Эффекты нестабильности поверхности при ионном облучении приводят к тому, что во многих практических случаях происходит распыление шероховатой поверхности, даже если в начале облучения она была гладкой [30–37]. Поверхностный рельеф оказывает существенное влияние на коэффициент распыления, что связано, в частности, с формированием спектра локальных углов падения при бомбардировке шероховатой поверхности. В [38] показано, что определяющим параметром процесса распыления может служить средний угол наклона элементов поверхности, и этот параметр можно применять для широкого спектра структур на поверхности. Измеренные в настоящем эксперименте по РЭМ-изображениям средние углы  $\theta$  наклона конусов на поверхности ультрамелкозернистых и мелкозернистых образцов независимо от флуенса облучения оказались практически одинаковыми, около  $82^\circ$  (рис. 5). Близкие углы  $\theta$ , скорее всего, и стали причиной равенства коэффициентов распыления  $Y$  для образцов с разным размером зерен.

В [39] получено сложное интегральное выражение для коэффициента распыления  $Y$  шероховатой поверхности. Однако если рассматривать поверхность, покрытую только конусами с углом наклона  $\theta$ , то выражение для коэффициента  $Y_k(\theta)$  упрощается:

$$Y_k(\theta) = \frac{Y(\theta)[1 - F(\theta)]}{1 - R(\theta)}, \quad (2)$$

где  $Y(\theta)$  и  $R(\theta)$  — получаемые, например, моделированием угловые зависимости коэффициентов распыления и отражения ионов для плоской поверхности,  $F(\theta)$  — доля перепыленных на стенки конусов частиц. Множитель  $1 - R(\theta)$  учитывает, что при нормальном падении все ионы участвуют в распылении, включая и отраженные от стенок конусов [31, 35].

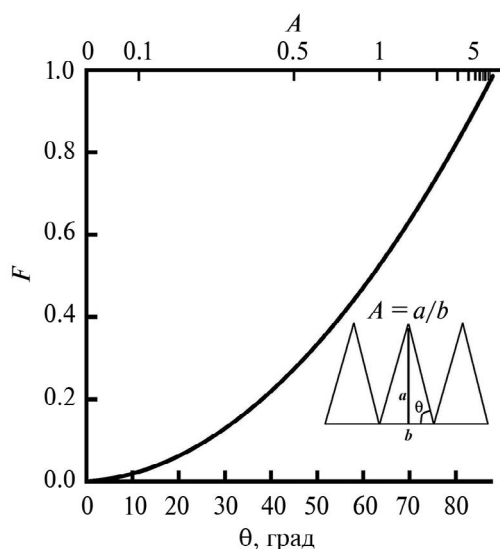
В расчетах  $Y_k(\theta)$  из семейства зависимостей  $F(\theta)$ , представленных в [40], использовали кривую для косинусоидального распределения распыленных



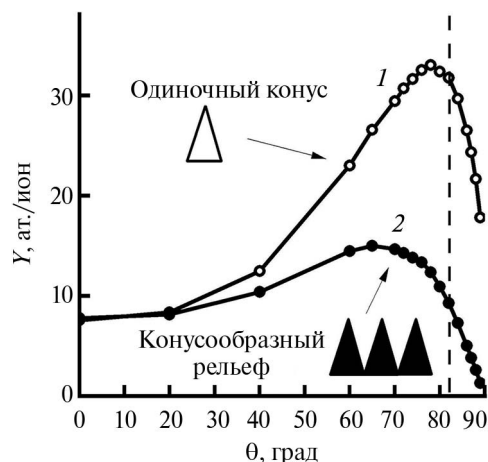
**Рис. 5.** Распределение углов наклона  $\theta$  конусов для мелкозернистых (1, 2) и ультрамелкозернистых (3, 4) образцов меди, облученных при различных флуенсах:  $1.5 \times 10^{19}$  (1);  $3 \times 10^{18}$  (2);  $9 \times 10^{18}$  (3);  $3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$  (4).

атомов (рис. 6). Можно видеть, например, что при углах наклона конусов  $\theta = 82^\circ$  перепыление атомов составляет  $F = 0.86$ , что уменьшает коэффициент  $Y$  на множитель  $1 - F(\theta) = 0.14$ .

На рис. 7 представлены зависимости коэффициента распыления  $Y(\theta)$  и коэффициента  $Y_k(\theta)$  с учетом перепыления атомов и отражения ионов. Первая соответствует случаю, когда поверхность представлена в виде одиночного конуса, вторая — поверхность имеет конусообразный рельеф. Зависимости  $Y(\theta)$  и  $R(\theta)$  получали моделированием с помощью программы SRIM-2013 [41]. Видно, что при углах наклона конусов  $\theta$  до  $20^\circ$  расчетные



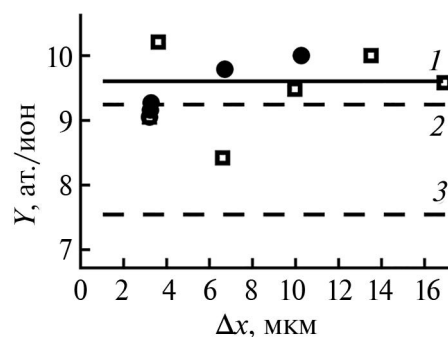
**Рис. 6.** Зависимость доли перепыленных атомов  $F$  от угла наклона  $\theta$  элементов шероховатой поверхности [38] и отношения размеров  $A = a/b$ .



**Рис. 7.** Зависимость коэффициента распыления  $Y$  от угла наклона  $\theta$  в случае одиночного конуса (1) и конусообразного рельефа (2) на поверхности меди при облучении ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 30 кэВ (пунктиром обозначен средний угол наклона конусов на рис. 5).

коэффициенты  $Y$  как для одиночного конуса, так и для конусообразного рельефа  $Y_k$  близки. Однако при увеличении угла  $\theta$  за счет усиления процесса перепыления атомов коэффициент  $Y_k$  для конусообразного рельефа начинает снижаться. При угле  $\theta = 82^\circ$  расчетный коэффициент  $Y_k$  для конусообразного рельефа составляет 9.25, что в 3.5 раза меньше, чем  $Y$  для одиночного конуса.

Экспериментально измеренные коэффициенты распыления  $Y$  для ультрамелкозернистых и мелкозернистых образцов, как можно видеть на рис. 8, статистически близки и составляют в среднем 9.6 ат./ион. Видно также, что экспериментально измеренный коэффициент  $Y$  близок



**Рис. 8.** Зависимость коэффициента распыления  $Y$  от толщины распыленного слоя  $\Delta x$  для ультрамелкозернистых (●) (размер зерен 50 нм–1.2 мкм) и мелкозернистых образцов (□) (размер зерен 500 нм–10 мкм) при облучении ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 30 кэВ: 1 — среднее значение из эксперимента; 2, 3 — расчетные значения для поверхности с конусами и гладкой поверхности соответственно.

к расчетному коэффициенту распыления  $Y_k$  для конусообразного рельефа поверхности образцов. Отметим, что коэффициент  $Y = 9.6$  ат./ион один и тот же при распылении как изначально гладкой поверхности, так и при последующем распылении шероховатой конусообразной поверхности. Расчетный коэффициент распыления гладкой поверхности в 1.2 раза меньше, чем поверхности с конусообразным рельефом.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стационарный конусообразный рельеф на поверхности меди при нормальном падении ионов аргона с энергией 30 кэВ образуется при флуенсах, достаточных для распыления слоя толщиной, сопоставимой с размером зерен в металле. Концентрация и высота конусов на поверхности определяется размером зерен. Чем меньше размер зерен, тем больше концентрация и меньше высота конусов. Экспериментально измеренный коэффициент распыления меди ионами аргона с энергией 30 кэВ равен 9.6 ат./ион. Его величина практически не зависит от размера зерен, флуенса облучения и толщины распыленного слоя. От размера зерен также не зависят близкие к  $82^\circ$  углы наклона конусов. Коэффициент распыления поверхности, покрытой конусами с углом наклона  $82^\circ$ , оцененный с помощью программы SRIM, составляет 9.25 ат./ион. В случае конусообразного рельефа коэффициент распыления при учете перепыления в 3.5 раза меньше коэффициента распыления одиночного конуса и в 1.2 раза больше коэффициента распыления гладкой поверхности.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа А.М. Борисова выполнена при поддержке РНФ (грант № 21-79-30058), работа Р.Х. Хисамова и Р.Р. Мулюкова — в рамках государственного задания ИПСМ РАН. Электронно-микроскопические исследования проведены на базе ЦКП ИПСМ РАН “Структурные и физико-механические исследования материалов”.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Efe M., El-Atwani O., Guoc Y., Klenosky D.R. // Scripta Mater. 2014. V. 70. P. 31. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.08.013>
2. Chen Z., Niu L.-L., Wang Z., Tian L., Kecskes L., Zhu K., Wei Q. // Acta Mater. 2018. V. 147. P. 100. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.01.015>
3. Wurmschuber M., Doppermann S., Wurster S., Jakob S., Balooch M., Alfreider M., Schmuck K., Bodlos R., Romaner L., Hosemann P., Clemens H., Maier-Kiener V., Kiener D. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2023. V. 111. P. 106125. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106125>
4. Nagasaki T., Hirai H., Yoshino M., Yamada T. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2018. V. 418. P. 34. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.12.023>
5. Michaluk C.A. // J. Electron. Mater. 2002. V. 31. P. 2. <https://doi.org/10.1007/s11664-002-0165-9>
6. Chen J.-K., Tsai B.-H., Huang H.-S. // Mater. Trans. 2015. V. 56. P. 665. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2014411>
7. Reza M., Sajuri Z., Yunas J., Syarif J. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2016. V. 114. P. 012116. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/114/1/01211>
8. Voitsenya V.S., Balden M., Bardamid A.F., Bondarenko V.N., Davis J.W., Kononov V.G., Ryzhkov I.V., Skoryk O.O., Solodovchenko S.I., Zhang-jian Z. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2013. V. 302. P. 32. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.03.005>
9. Belyaeva A.I., Kolenov I.V., Savchenko A.A., Galuzza A.A., Aksenov D.A., Raab G.I., Faizova C.N., Voitsenya V.S., Kononov V.G., Ryzhkov I.V., Skorik O.A., Solodovchenko S.I., Bardamid A.F. // Probl. At. Sci. Technol. Ser. Thermonuclear Fusion. V. 34. Iss. 4. P. 50.
10. Yang W., Zhao G., Wang Y., Wang S., Zhan S., Wang D., Bao M., Tang B., Yao L., Wang X. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2021. V. 32. P. 26181. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06645-4>
11. Depla D. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2014. V. 328. P. 65. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.03.001>
12. Raggl S., Postler J., Winkler J., Strauss G., Feist C., Plankensteiner A., Eidenberger-Schober M., Scheier P. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2017. V. 35. P. 061308. <https://doi.org/10.1116/1.4996074>
13. Wang S.-K., Yang W.-H., Wang Y.-P., Zhao G.-H., Zhan S.-S., Wang D., Tang B., Bao M.-D. // Vacuum. 2022. V. 201. P. 111083. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111083>
14. Mashkova E.S., Molchanov V.A. Medium-Energy Ion Reflection from Solids. Amsterdam: North-Holland, 1985. 444 p.
15. Behrish R., Eckstein W. Sputtering by Particle Bombardment. Berlin—Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. 509 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-44502-9>
16. Smirnova N.A., Levit V.I., Pilyugin V.P. et al. // Phys Met. Met. 1986. V. 61. P. 1170.
17. Nazarov A.A., Mulyukov R.R. Nanostructured Materials. // Handbook of NanoScience. Engineering and Technology. Boca Raton: CRC Press, 2002. P. 22. <https://doi.org/10.1201/9781420040623>
18. Markushev M.V., Avtokratova E.V., Krymskiy S.V., Tereshkin V.V., Sitdikov O.Sh. // Lett. Mater. 2022. V. 12. Iss. 4s. P. 463. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2022-4-463-468>
19. Khisamov R.Kh., Khalikova G.R., Kistanov A.A., Korznikova G.F., Korznikova E.A., Nazarov K.S., Sergeev S.N., Shayakhmetov R.U., Timiryayev R.R., Yumaguzin Yu.M., Mulyukov R.R. // Continuum Mech. Thermodyn. 2023. V. 35. P. 1433. <https://doi.org/10.1007/s00161-022-01145-0>
20. Sun M., Ding C., Xu J., Shan D., Guo B., Langdon T.G. // Crystals. 2023. V. 13. P. 887. <https://doi.org/10.3390/cryst13060887>



21. Zhilyaev A.P., Sergeev S.N., Langdon T.G. // J. Mater. Res. Technol. 2014. V. 3. P. 338.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.06.008>
22. Auciello O. // J. Vac. Sci. Technol. 1981. V. 19. P. 841.  
<https://doi.org/10.1116/1.571224>
23. Carter G., Nobes M.J., Whitton J.L. // Appl. Phys. A. 1985. V. 38. P. 77.  
<https://doi.org/10.1007/BF00620458>
24. Begrambekov L.B., Zakharov A.M., Telkovsky V.G. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1996. V. 115. P. 456.  
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)01514-0](https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)01514-0)
25. Brackmann V., Hoffmann V., Kauffmann A., Helth A., Thomas J., Wendrock H., Freudenberger J., Gemming T., Eckert J. // Mater. Charact. 2014. V. 91. P. 76.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.02.002>
26. Westmacott K.H., Smallman R.E. // Phill. Mag. 1956. V. 1. P. 34.  
<https://doi.org/10.1080/14786435608238074>
27. Khisamov, R.K., Nazarov, K.S., Zubairov L.R., Nazarov A.A., Mulyukov R.R., Safarov I.M., Sergeev S.N., Musabirov I.I., Phuong D.D., Trinh P.V., Luan N.V., Minh P.N., Huan N.Q. // Phys. Solid State. 2015. V. 57. P. 1206.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783415060177>
28. Жукова Ю.Н., Машкова Е.С., Молчанов В.А., Сотников В.М., Эжитаин В. // Изв. АН. Сер. физ. 1994. Т. 58. № 3. С. 92.
29. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Машкова Е.С., Немов А.С. // Поверхность. 2005. № 3. С. 79.
30. Chan W.L., Chason E. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 121301.  
<https://doi.org/10.1063/1.2749198>
31. Littmark U., Hofer W.O. // J. Mater. Sci. 1978. V. 13. P. 2577.  
<https://doi.org/10.1007/BF00552687>
32. Kustner M., Eckstein W., Dose V., Roth J. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1998. V. 145. P. 320.  
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(98\)00399-1](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(98)00399-1)
33. Makeev M.A., Barabasi A.-L. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2004. V. 222. P. 316.  
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.02.027>
34. Stadlmayr R., Szabo P.S., Berger B.M., Cupak C., Chiba R., Blösch D., Mayer D., Stechauner B., Sauer M., Foelske-Schmitz A., Oberkofler M., Schwarz-Selinger T., Mutzke A., Aumayr F. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2018. V. 430. P. 42.  
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.06.004>
35. Shulga V.I. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. P. 1346.  
<https://doi.org/10.1134/S1027451020060440>
36. Borisov A.M., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A., Khisamov R.K., Mulyukov R.R. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. P. S66.  
<https://doi.org/10.31857/S1028096022030062>
37. Borisov A.M., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A., Khisamov R.K., Mulyukov R.R. // Tech. Phys. Lett. 2022. V. 48. Iss. 6. P. 55.  
<https://doi.org/10.21883/TP.2022.06.53792.19146>
38. Cupak C., Szabo P.S., Biber H., Stadlmayr R., Grave C., Fellingner M., Brötzner J., Wilhelm R.A., Möller W., Mutzke A., Moro M.V., Aumayr F. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 570. P. 151204.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151204>
39. Szabo P.S., Cupak C., Biber H., Jaggi N., Galli A., Wurz P., Aumayr F. // Surf. Interfaces. 2022. V. 30. P. 101924.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101924>
40. Diddens C., Linz S.J. // Eur. Phys. J. B. 2015. V. 88. P. 190.  
<https://doi.org/10.1140/epjb/e2015-60468-7>
41. Ziegler J.F., Biersack J.P. SRIM, 2013.  
<http://www.srim.org>

## Effect of Deformation Nanostructuring on Ion-Beam Erosion of Copper

N. N. Andrianova<sup>1,2</sup>, A. M. Borisov<sup>1,2,3,\*</sup>, M. A. Ovchinnikov<sup>1</sup>,  
R. Kh. Khisamov<sup>4</sup>, R. R. Mulyukov<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

<sup>2</sup>Moscow Aviation Institute, Moscow, 125993 Russia

<sup>3</sup>Moscow State University of Technology "STANKIN", Moscow, 127055 Russia

<sup>4</sup>Institute for Metals Superplasticity Problems, Russian Academy of Sciences, Ufa, 450001 Russia

\*e-mail: anatoly\_borisov@mail.ru

The effect of deformation nanostructuring on ion-beam erosion of copper at high fluences of irradiation with 30 keV argon ions was experimentally studied. Deformation nanostructuring by high-pressure torsion was used to form an ultrafine grained structure with a grain size of ~0.4  $\mu\text{m}$  in copper samples with an initial grain size about 2  $\mu\text{m}$ . It was found that when a layer of thickness comparable to the grain size was sputtered, a steady-state cone-shaped relief was formed on the copper surface, the appearance of which did not change with increasing irradiation fluence. It has been shown that the smaller the grain size in copper, the greater the concentration and the smaller the cone height on the surface. The cone inclination angles, close to 82°, as well as the sputtering yield of 9.6 at./ion, practically does not depend on the copper grain size, the thickness of the sputtered layer, and the irradiation fluence. Calculations using the SRIM code showed that when taking into account the sputtering of atoms from the walls of the cones, the sputtering yield of a cone-shaped copper relief  $Y_c$  was 3.5 times less than the yield of a single cone, 1.2 times greater than the sputtering yield of a smooth surface, and the value of 9.25 at./ion was close to the experimentally measured one.

**Keywords:** copper, high-pressure torsion, ultrafine-grained structure, ion irradiation,  $\text{Ar}^+$ , erosion, cones, sputtering yield, simulation, redeposition.

УДК 539.534.9:538.971:544.277.4

## ОСОБЕННОСТИ ИОННО-КЛАСТЕРНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛА $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$

© 2024 г. И. В. Николаев<sup>а,\*</sup>, Н. Г. Коробейщиков<sup>а,\*\*</sup>

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

\*e-mail: i.nikolaev@nsu.ru

\*\*e-mail: korobei@nsu.ru

Поступила в редакцию 29.08.2023 г.

После доработки 31.10.2023 г.

Принята к публикации 31.10.2023 г.

Рассмотрены особенности обработки поверхности монокристаллов калий-гадолиниевого вольфрамата, легированного ионами неодима, низко- и высокоэнергетическими кластерными ионами аргона. Используются два кардинально отличающихся режима обработки: низкоэнергетический для более эффективного сглаживания поверхности и высокоэнергетический для более эффективного травления мишени. С помощью метода атомно-силовой микроскопии проанализирована топография поверхности мишени до и после ионно-кластерной обработки. Показано, что обработка в низкоэнергетическом режиме сглаживает неровности на поверхности мишени, образованные химико-механической полировкой, при глубине травления менее 100 нм. Проведено сравнение среднеквадратичной шероховатости и максимального перепада высот исходной и обработанных поверхностей калий-гадолиниевого вольфрамата, легированного ионами неодима. Приведены обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры исходной поверхности монокристалла  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$  и после ионно-кластерной обработки в различных режимах. Продемонстрировано, что интенсивности пиков калия и гадолиния снижаются после ионно-кластерной обработки в обоих режимах. Значительное снижение концентрации атомов калия в приповерхностном слое мишени объясняется преимущественным распылением калия как более легкого химического элемента. Взаимное снижение концентраций атомов гадолиния и калия может быть объяснено слабыми связями этих атомов в решетке монокристалла  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$ .

**Ключевые слова:** монокристалл  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$ , газовый кластер, ионно-кластерный пучок, атомно-силовая микроскопия, морфология поверхности, шероховатость поверхности, распыление поверхности, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, элементный состав.

**DOI:** 10.31857/S1028096024030101, **EDN:** HFDDUI

### ВВЕДЕНИЕ

Ионно-кластерная обработка поверхности различных материалов представляет собой эффективный метод модификации поверхности [1–3]. Этот метод обработки может быть использован для высокоточного послойного анализа неорганических и органических материалов [4–6], эффективного травления и сглаживания поверхности [7–9], в том числе для формирования периодических наноструктур [10–12]. При обработке кластерными ионами происходит коллективное взаимодействие атомов кластера с атомами поверхности мишени. Благодаря малым диаметрам

кластеров (порядка нескольких нанометров) и низкой кинетической энергии атома в кластере (порядка единиц–десятков электронвольт на атом) при воздействии кластеров на поверхность мишени происходит высокое локальное энерговыделение, вызывающее сильные нелинейные эффекты в узкой приповерхностной области с минимальным повреждением структуры [1–3, 13, 14].

Монокристаллы вольфрамата, легированные трехвалентными ионами, широко используются в лазерной технике, оптоэлектронике, солнечных элементах и других приборах благодаря отличному коэффициенту усиления, низкому порогу ге-

нерации, химической стабильности и превосходным фотолюминесцентным свойствами [15–17]. Калий-гадолиниевый вольфрамат, легированный ионами неодима ( $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$ ,  $\text{KGW:Nd}$ ), является многофункциональным материалом, который применяется в непрерывных твердотельных лазерах, импульсных рамановских лазерах с несколькими длинами волн [18, 19], а также в качестве волноводных пленок [20]. Ранее было показано, что бомбардировка монокристалла  $\text{KGW:Nd}$  мономерными ионами аргона с энергией 3 кэВ приводит к аморфизации приповерхностного слоя с переходом ионов вольфрама в валентные состояния с более низкой энергией [21].

В настоящей работе приведены результаты обработки поверхности монокристаллов  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$  низкоэнергетическими и высокоэнергетическими кластерными ионами аргона.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали образцы монокристаллов  $\text{KGW:Nd}$  с размерами  $8 \times 7 \times 1$  мм, полученные методом роста из раствора с затравкой сверху. Образцы были предварительно отполированы химико-механическим методом с помощью суспензии на водной основе с алмазным абразивом субмикронного размера. Несмотря на то что химико-механическая полировка позволяет получать сверхгладкую поверхность монокристаллов  $\text{KGW:Nd}$  со среднеквадратичной шероховатостью  $R_q$  менее 0.3 нм, она неизбежно приводит к формированию приповерхностного поврежденного слоя [22, 23].

Для формирования кластеров использовали аргон особой чистоты – не менее 99.999%, что гарантированно обеспечивало формирование беспримесных кластеров Ar [24]. Формирование ионно-кластерного пучка на экспериментальной установке КЛИУС кратко описано в [25]. Обработку монокристаллов  $\text{KGW:Nd}$  осуществляли при нормальном угле падения кластерных ионов на поверхность мишени. Для контроля параметров ионно-кластерного пучка, таких как распределение по размерам и средний размер кластеров, использовали времяпролетную диагностику [26].

Известно, что распыление поверхности мишени определяется удельной энергией кластеров [27–29]. На основе результатов, полученных ранее [27], были выбраны два кардинально отличающихся режима обработки: обработка низкоэнергетическими кластерными ионами аргона с энергией около 10 эВ/атом, обеспечивающая наиболее эффективное сглаживание поверхности; обработка высокоэнергетическими кластерными ионами аргона с энергией около  $10^5$  эВ/атом, обеспечивающая высокую эффективность распыления. Для определения глубины травления часть поверхности образца прикрывали диафрагмой, формировалась ступенька травления – перепад высот между исходной и стравленной областями. Параметры режимов обработки приведены в табл. 1. Дозы облучения для режимов подбирали таким образом, чтобы обеспечить близкие глубины травления. Однако в высокоэнергетическом режиме коэффициенты распыления  $\text{KGW}$  существенно отличались от других материалов [30], что привело к заметной разнице глубин распыления.

Топографию поверхности образцов до и после ионно-кластерной обработки и глубину травления измеряли с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) NTEGRA Prima HD (NT-MDT, Россия) с использованием зондов ETALON HA\_C Scan-Sens (NT-MDT, Россия) с радиусом закругления менее 10 нм. Размер области сканирования составлял  $10 \times 10$  мкм с пространственным разрешением  $1024 \times 1024$  пикселей. Для повышения достоверности результатов измерения проводили в разных областях мишени, расположенных на расстоянии нескольких миллиметров друг от друга.

Для анализа элементного состава поверхности монокристаллов  $\text{KGW:Nd}$  до и после кластерной бомбардировки использовали фотоэлектронный спектрометр SPECS (SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Германия) с источником излучения  $\text{AlK}_\alpha$  ( $h\nu = 1487$  эВ, 150 Вт) и полусферический анализатор ФОИБОС-150-МКД-9.

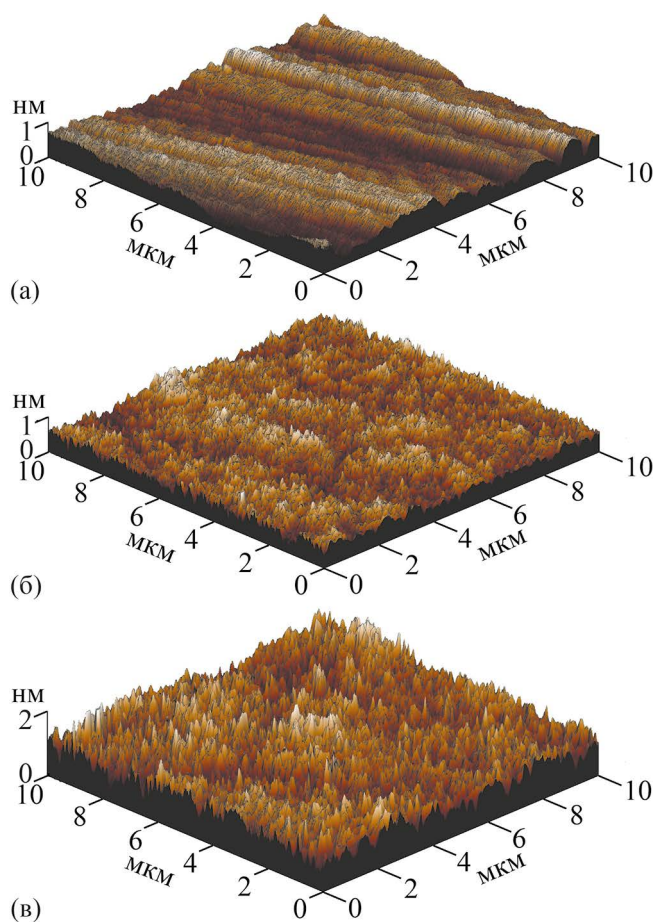
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены АСМ-изображения исходной поверхности монокристалла

**Таблица 1.** Параметры режимов обработки поверхности монокристаллов  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$  ионно-кластерным пучком аргона

| Режим обработки | Энергия атома в кластере $E/N_{\text{mean}}$ , эВ/атом | Доза облучения, $10^{15}$ см <sup>-2</sup> | Глубина травления ( $H$ ), нм |
|-----------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------|
| 1               | 10                                                     | 20                                         | 80                            |
| 2               | 105                                                    | 2.5                                        | 45                            |

$\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$  и после обработки кластерными ионами аргона. На исходной поверхности наблюдается набор параллельных неровностей амплитудой около 1 нм, что характерно для обработки механической полировкой (рис. 1а). Обработка низкоэнергетическими кластерными ионами аргона приводит к эффективному сглаживанию поверхности (рис. 1б). После высокоэнергетической обработки исходная поверхность также изменяется, максимальный перепад высот увеличивается (рис. 1в). Указанные особенности



**Рис. 1.** АСМ-изображения поверхности  $10 \times 10$  мкм монокристалла  $\text{KGW:Nd}$ : а – исходной; б – после обработки низкоэнергетическими кластерными ионами аргона; в – после обработки высокоэнергетическими кластерными ионами аргона.

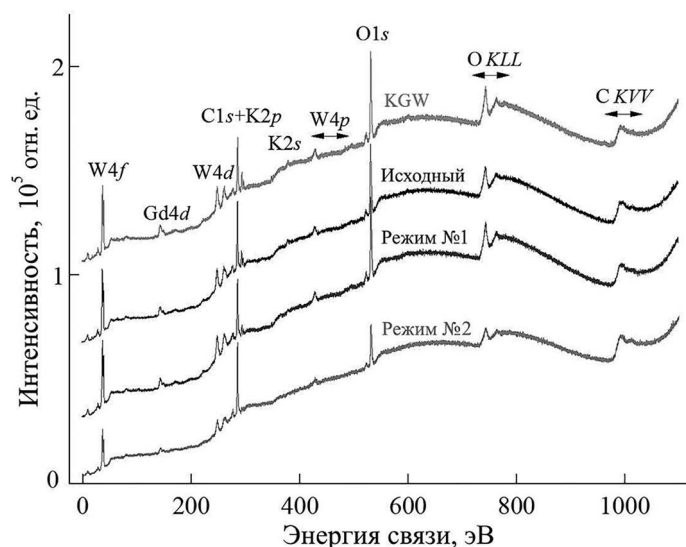
были отмечены ранее при обработке поверхности других материалов [25] и обусловлены особенностями энергообмена при столкновениях газовых кластеров с твердой поверхностью в указанных режимах [31]. Дополнительно были рассчитаны параметры шероховатости, которые представлены в табл. 2. Как видно из таблицы, несмотря на то, что максимальный перепад высот  $R_t$  после низкоэнергетической ионно-кластерной обработки не изменился, среднеквадратичная шероховатость  $R_q$  снизилась на 10%. После обработки высокоэнергетическими кластерными ионами аргона максимальный перепад высот  $R_t$  увеличивается в 1.5 раза, а среднеквадратичная шероховатость  $R_q$  – на 30%. Стоит отметить, что высокоэнергетический режим обработки можно применять для эффективного стравливания приповерхностного поврежденного слоя с последующим сглаживанием поверхности мишени в низкоэнергетическом режиме обработки.

На рис. 2 продемонстрированы рентгеновские фотоэлектронные спектры исходной и обработанных поверхностей калий-гадолиниевого вольфрамата, легированного ионами неодима. Там же для сравнения показан спектр монокристалла чистого  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ . Как после низкоэнергетической, так и после высокоэнергетической обработки наблюдается значительное снижение интенсивности пика калия и небольшое уменьшение интенсивности пика гадолиния. Снижение концентрации атомов калия после обработки можно объяснить преимущественным распылением калия как более легкого химического элемента, что также наблюдается в фотоэлектронных спектрах образцов боридов, нитридов и оксидов металлов [32]. Как отмечается в [32], в результате ионного облучения происходит ионно-стимулированное смещение атомов и образование субстехиометрических стабильных фаз. Дополнительно можно отметить, что снижение концентраций как калия, так и гадолиния может быть связано со структурой монокристалла  $\text{KGW:Nd}$ . Как показано в [33], атомы калия и гадолиния слабо связаны в кристаллической решетке  $\text{KGW:Nd}$  в отличие от сильно связанных соединений  $\text{W-O}$ .

**Таблица 2.** Параметры шероховатости поверхности монокристаллов  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$  до и после обработки кластерными ионами аргона

| Режим обработки | Среднеквадратичная шероховатость $R_q$ , нм | Максимальный перепад высот $R_t$ , нм |
|-----------------|---------------------------------------------|---------------------------------------|
| 0 (исходный)    | 0.20                                        | 1.3                                   |
| 1               | 0.18                                        | 1.3                                   |
| 2               | 0.26                                        | 2.0                                   |





**Рис. 2.** Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры исходных поверхностей KGW и KGW:Nd и обработанных поверхностей KGW:Nd в различных режимах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведены результаты исследования обработки кластерными ионами аргона поверхности монокристаллов  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$ . Показано, что низкоэнергетические атомы аргона сглаживают неровности на поверхности монокристалла KGW:Nd, вследствие чего среднеквадратичная шероховатость снижается на 10%. Глубина травления не превышает 100 нм. Наблюдается значительное снижение концентрации атомов калия в приповерхностном слое мишени после ионно-кластерной обработки, что может быть результатом преимущественного распыления атомов калия как более легких, так и слабосвязанных в кристаллической структуре монокристалла  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$ .

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-19-00046) в части подготовки и обработки образцов и Министерства науки и высшего образования РФ (грант FSUS-2020-0039) в части анализа образцов с использованием оборудования ЦКП "Прикладная физика" НГУ.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamada I. Materials Processing by Cluster ion Beams: History, Technology, and Applications. Boca Raton, Florida: CRC Press. 2016.
2. Popok V.N., Barke I., Campbell E.E.B., Meiwes-Broer K.-H. // Surf. Sci. Rep. 2011. V. 66. P. 347. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.05.002>
3. Иешкин А.Е., Толстогоузов А.Б., Коробейщиков Н.Г., Пеленович В.О., Черныш В.С. // Успехи физических наук. 2022. Т. 192. С. 722. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.06.038994> (Ieshkin A.E., Tolstoguzov A.B., Korobeishchikov N.G., Pelenovich V.O., Chernysh V.S. // Phys-Usp. 2022. V. 65. No. 7. P. 677. <https://doi.org/10.3367/UFNe.2021.06.038994>)
4. Lee J.L.S., Ninomiya S., Matsuo J., Gilmore I.S., Seah M.P., Shard A.G. // Anal. Chem. 2010. V. 82. P. 98. <https://doi.org/10.1021/ac901045q>
5. Delcorte A., Garrison B.J., Hamraoui K. // Surf. Interface Anal. 2011. V. 43. P. 16. <https://doi.org/10.1002/sia.3405>
6. Yancey D.F., Reinhardt C. // J. Electron Spectrosc. 2019. V. 231. P. 104. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2018.01.005>
7. Insepov Z., Yamada I., Sosnowski M. // Mater. Chem. Phys. 1998. V. 54. P. 234. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(98\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00032-7)
8. Teo E.J., Toyoda N., Yang C., Bettiol A.A., Teng J.H. // Appl. Phys. A. 2014. V. 117. P. 719. <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8728-1>
9. Коробейщиков Н.Г., Николаев И.В., Роечко М.А. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 6. С. 30. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.06.47496.17646> (Korobeishchikov N.G., Nikolaev I.V., Roenko M.A. // Tech. Phys. Lett. 2019. V. 45. No.3. P. 274. <https://doi.org/10.1134/S1063785019030295>)
10. Toyoda N., Tilakaratne B., Saleem I., Chu W.K. // Appl. Phys. Rev. 2019. V. 6. P. 020901. <https://doi.org/10.1063/1.5030500>
11. Zeng X., Pelenovich V., Xing B., Rakhimov R., Zuo W., Tolstoguzov A., Liu C., Fu D., Xiao X. // Beilstein J. Nanotechnol. 2020. V. 11. P. 383. <https://doi.org/10.3762/bjnano.11.29>
12. Kireev D.S., Ieshkin A.E., Shemukhin A.A. // Tech. Phys. Lett. 2020. V. 46. P. 409. <https://doi.org/10.1134/S1063785020050065>

13. Kirkpatrick A., Kirkpatrick S., Walsh M., Chau S., Mack M., Harrison S., Svrluga R., Khoury J. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2013. V. 307. P. 281. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.11.084>
14. Ieshkin A.E., Kireev D.S., Ermakov Yu.A., Trifonov A.S., Presnov D.E., Garshev A.V., Anufriev Yu.V., Prokhorova I.G., Krupenin V.A., Chernysh V.S. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2018. V. 421. P. 27. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.02.019>
15. Cano-Torres J.M., Serrano M.D., Zaldo C., Rico M., Mateos X., Liu J., Griebner U., Petrov V., Valle F.J., Galán M., Viera G. // J. Opt. Soc. Am. 2006. V. 23. P. 2494. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.23.002494>
16. Brenier A. // J. Quant. Elect. 2011. V. 47. P. 279. <https://doi.org/10.1088/1612-2011/11/11/115819>
17. Zhang W., Zhang R., Yang S., Wang R., Na L., Hua R. // Mater. Res. Bull. 2020. V. 122. P. 110689. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110689>
18. Chandra Talukder R., Zubaer Eibna Halim Md., Waritanant T., Major A. // Opt. Lett. 2016. V. 41. P. 3810. <https://doi.org/10.1364/OL.41.003810>
19. Loiko P.A., Yumashev K.V., Kuleshov N.V., Savitski V.G., Calvez S., Burns D., Pavlyuk A.A. // Opt. Express. 2009. V. 17. P. 23536. <https://doi.org/10.1364/OE.17.023536>
20. Atanasov P.A., Okato T., Tomov R.I., Obara M. // Thin Solid Films. 2004. V. 453–454. P. 150. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.089>
21. Atuchin V.V., Kesler V.G., Maklakova N.Yu., Pokrovsky L.D., Sheglov D.V. // Eur. Phys. J. B. 2006. V. 51. P. 293. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2006-00208-8>
22. Shen J., Liu S., Yi K., He H., Shao J., Fan Z. // Optik. 2005. V. 116. P. 288. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2005.02.002>
23. Lee J., Kim J.C., Kim J., Singh R.K., Arjunan A.C., Lee H. // Thin Solid Films. 2018. V. 660. P. 516. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.07.002>
24. Korobeishchikov N.G., Zarvin A.E., Madirbaev V.Z., Sharafutdinov R.G. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2005. V. 25. P. 319. <https://doi.org/10.1007/s11090-004-3132-9>
25. Korobeishchikov N.G., Nikolaev I.V., Roenko M.A., Atuchin V.V. // Appl. Phys. A. 2018. V. 124. P. 833. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2256-3>
26. Korobeishchikov N.G., Nikolaev I.V., Roenko M.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1115. P. 032016. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1115/3/032016>
27. Korobeishchikov N.G., Nikolaev I.V., Atuchin V.V., Prosvirin I.P., Tolstogousov A., Pelenovich V., Fu D.J. // Surf. Interfaces. 2021. V. 27. P. 101520. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101520>
28. Seah M.P. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 12622. <https://doi.org/10.1021/jp402684c>
29. Cumpson P.J., Portoles J.F., Barlow A.J., Sano N. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 124313. <http://doi.org/10.1063/1.4823815>
30. Korobeishchikov N.G., Nikolaev I.V., Atuchin V.V., Prosvirin I.P., Kapishnikov A.V., Tolstogousov A., Fu D.J. // Mater. Res. Bull. 2023. V. 158. P. 112082. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112082>
31. Korobeishchikov N.G., Stishenko P.V., Nikolaev I.V., Yakovlev V.V. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2022. V. 42. P. 1223. <http://doi.org/10.1007/s11090-022-10286-8>
32. Greczynski G., Hultman L. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 542. P. 148599. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148599>
33. Macalik L., Kaczmarek S.M., Leniec G., Hanuza J., Pietraszko A., Bodziony T., Skibiński T. // Sci. Jet. 2015. V. 4. P. 122.

## Features of Cluster Ion Treatment of the Surface of KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Nd Single Crystal

I. V. Nikolaev<sup>1,\*</sup>, N. G. Korobeishchikov<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup>Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia

\*e-mail: i.nikolaev@nsu.ru

\*\*e-mail: korobei@nsu.ru

The features of the surface treatment of single crystals of potassium gadolinium tungstate doped with neodymium ions with low- and high-energy cluster argon ions are considered. Two radically different treatment modes were used: low-energy for more efficient surface smoothing and high-energy for more efficient target etching. Using atomic force microscopy, the topography of the target surface was analyzed before and after cluster ion treatment. Treatment in a low-energy mode was shown to smooth out irregularities on the target surface formed by chemical-mechanical polishing at an etching depth of less than 100 nm. The root-mean-square roughness and maximum height difference of the initial and treated surfaces of potassium gadolinium tungstate doped with neodymium ions were compared. Survey X-ray photoelectron spectra of the initial surface of a KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Nd single crystal and after the cluster ion treatment in different modes are presented. The intensities of the potassium and gadolinium peaks were shown to decrease after cluster ion treatment in both modes. A significant decrease in the concentration of potassium atoms in the subsurface layer of the target is explained by the predominant sputtering of potassium as a lighter chemical element. The mutual decrease in the concentrations of gadolinium and potassium atoms can be explained by the weak bonds of these atoms in the lattice of the KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Nd single crystal.

**Keywords:** KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Nd single crystal, gas cluster, cluster ion beam, atomic force microscopy, surface morphology, surface roughness, surface sputtering, X-ray photoelectron spectroscopy, elemental composition.

УДК 537.533.35:53.072

## ЗАВИСИМОСТЬ ЗАРЯДОВОГО СОСТОЯНИЯ ПУЧКА ЛЕГКИХ ИОНОВ В ВЕЩЕСТВЕ ОТ СКОРОСТИ ЧАСТИЦ

© 2024 г. Н. Н. Михеев<sup>а</sup>, \*, И. Ж. Безбах<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова

ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

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

Поступила в редакцию 31.07.2023 г.

После доработки 10.10.2023 г.

Принято к публикации 10.10.2023 г.

Представлены результаты применения статистики дискретного процесса многократного рассеяния для аналитического описания зависимости зарядового состояния легких ионов в веществе от скорости частиц. Показано, что использование методики, основанной на учете зависимости зарядового состояния ионов пучка от отношения скорости ионов к минимальной скорости электронов вещества, позволяет проводить расчеты тормозной способности вещества для ионов лития, бериллия, бора и углерода средних и низких энергий, соответствующие экспериментальным результатам.

**Ключевые слова:** направленный пучок моноэнергетических ионов, многократное неупругое рассеяние, тормозная способность вещества, зарядовое состояние пучка ионов.

DOI: 10.31857/S1028096024030111, EDN: HEWLLY

### ВВЕДЕНИЕ

Тормозная способность вещества для направленных пучков моноэнергетических заряженных частиц представляет собой исключительно важную характеристику сложных процессов взаимодействия частиц с веществом, которая необходима для многих областей как фундаментальной, так и прикладной физики [1–3]. Если в случае пучка быстрых заряженных частиц тормозная способность  $S$  вещества зависит от величины их электрического заряда  $z$  как  $S \sim z^2$ , то с уменьшением скорости ионов необходимо учитывать зависимость зарядового состояния пучка ионов от их скорости. Поэтому для эффективного применения направленных ионных пучков средних и низких энергий как прецизионного технологического и исследовательского инструмента требуется детальная информация о зарядовом состоянии пучка ионов  $z_{\text{eff}}$ . Например, при модификации физико-химических свойств и пространственной морфологии в тонкопленочных структурах или при проведении локальной диагностики свойств вещества. Законченной теории, описывающей зависимость этой величины от скорости, нет. Используют различные полуэмпирические методики и программы [4–6], основанные, как правило, на использовании выражения из [7] для  $z_{\text{eff}}$ :

$$z_{\text{eff}} = z[1 - C \exp(-z^{-\gamma} V_0 / Z^{2/3} V_B)],$$

где  $C \approx 1$ ,  $V_B = 2.18 \times 10^8$  см/с,  $Z$  – средний атомный номер мишени,  $\gamma \approx 2/3$  для большинства материалов. Детальный обзор существующих аналитических выражений, применяемых при описании зарядового состояния низкоэнергетических ионов, проведен в [8].

Ранее в [9] была предложена принципиально новая методика учета зарядового состояния альфа-частиц, учитывающая зависимость зарядового состояния ионов пучка от отношения скорости ионов к минимальной скорости электронов вещества. Она позволила решить прямую задачу аналитического описания зависимости тормозной способности вещества от энергии для пучка моноэнергетических альфа-частиц в широком диапазоне их первичной энергии. Важными результатами работы стали: аналитическое выражение для  $z_{\text{eff}}$  и установление предельного для пучка альфа-частиц равновесного эффективного заряда  $z_{\text{eq}}$ , равного  $1.414q_e$ , после того как их скорость становится в полтора раза меньше минимальной скорости электронов конденсированного вещества. Хотя ранее [8, 10] полагали, что с уменьшением скорости ионного пучка его эффективный заряд должен также непрерывно уменьшаться, в пределе стремясь к нулю.

Цель настоящей работы заключалась в проведении аналитического описания зависимости тормозной способности вещества от энергии для ряда легких ионов, на основе учета зависимости зарядового состояния частиц от отношения скорости ионов к минимальной скорости электронов вещества. При использовании разработанной для альфа-частиц методики [9] для ионов лития, бериллия, бора и углерода определены базовые параметры, характеризующие зависимости их зарядового состояния от скорости в широком диапазоне энергии. Проведены модельные расчеты тормозной способности  $S$  ряда веществ. Выполнено сравнение расчетов с имеющимися в компиляции Хельмута Пауля [11] экспериментальными результатами измерений тормозной способности.

### БАЗОВЫЕ ФОРМУЛЫ

Для заряженных частиц средних и низких энергий, как показано в [9, 12], электронная тормозная способность  $S$  вещества, т.е. средние потери энергии пучка частиц на каждом атоме мишени, отнесенные к единице длины их пробега, описываются следующей формулой:

$$S = \frac{2\pi q_e^4 Z z_{\text{eff}}^2}{m_e V_0^2} F_M^N \ln \left[ \frac{m_e V_0^2}{\epsilon_{li}} \right], \quad (1)$$

где  $m_e$  — масса покоя электрона,  $q_e$  — заряд электрона,  $Z$  — средний атомный номер мишени,  $m_e V_0^2$  — максимально вероятная однократная потеря энергии,  $z_{\text{eff}}$  — эффективный заряд ионов пучка, функция  $F_M^N$  описывает уменьшение вероятности неупругого рассеяния частиц на электронах мишени, когда скорость частиц становится сопоставимой со скоростью электронов [13].

Величина эффективного заряд  $z_{\text{eff}}$  пучка ионов согласно [9] определяется как:

$$z_{\text{eff}} = z[1 - \exp(-\beta V_0/V_{li})], \quad (2)$$

где  $z$  — заряд ядра иона пучка,  $\beta$  — параметр, учитывающий зависимость  $z_{\text{eff}}$  от отношения скорости ионов  $V_0$  к минимальной скорости электронов вещества  $V_{li}$ .

Как следует из формулы (1), величина  $S$  тонких пленок вещества в области средних и низких энергий сильно зависит от параметра  $\epsilon_{li}$ . Диапазон его возможных значений в твердотельных образцах невелик — от  $\approx 5$  до  $\approx 14$  эВ в зависимости от физико-химических свойств и качества вещества: состава материала, его примесно-дефектной структуры, метода получения, степени окисления, уровня легирования (в полупроводниках). Но эти сравнительно небольшие изменения согласно

формуле (1) сильнейшим образом должны сказываться на измеряемой величине  $S$ . И они действительно сказываются, проявляясь в виде весьма заметного разброса экспериментальных значений тормозной способности, который так характерен для  $S$  практически всех одноэлементных материалов, особенно в низкоэнергетическом диапазоне [11], и который связан главным образом с различиями в качестве используемого исследователями пленочного материала. Вышесказанное определило выбор углерода и алюминия в качестве модельных материалов для проверки — апробации предлагаемой методики расчета зарядового состояния пучков ионов лития, бериллия, бора и углерода. Это материалы со стабильно прогнозируемыми значениями параметра  $\epsilon_{li}$ , а именно для углерода  $\epsilon_{li} = 11.26$  эВ, для алюминия  $\epsilon_{li} = 6.0-7.0$  эВ [14, 15].

### ПАРАМЕТРЫ РАСЧЕТА ДЛЯ ИОНОВ ЛИТИЯ, БЕРИЛЛИЯ, БОРА И УГЛЕРОДА

В результате применения методики [9] определены значения параметров  $\beta$ ,  $z_{\text{eq}}$  и  $f_{\text{eq}}$  для пучков ионов лития, бериллия, бора и углерода, которые приведены в табл. 1. Следует отметить выявленные особенности полученных результатов. Первое, если для альфа-частиц величина  $\beta$  пусть функционально слабо, но зависела от отношения скорости ионов к минимальной скорости электронов, то начиная с лития  $\beta$  — фиксированный для каждого типа частиц параметр, который, как и параметр  $z_{\text{eq}}$ , не зависит от свойств облучаемого ионами образца. Это существенно упрощает проведение расчетов  $z_{\text{eff}}$  и  $S$  по формулам (1) и (2). Возрастание электрического заряда ядер ионов в ряду от лития до углерода сопровождается монотонным снижением параметра  $\beta$  и монотонным ростом равновесного заряда  $z_{\text{eq}}$ .

### МОДЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ ТОРМОЗНОЙ СПОСОБНОСТИ $S$ РЯДА ВЕЩЕСТВ. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ

Полученные значения параметров  $\beta$ ,  $f_{\text{eq}}$  и  $z_{\text{eq}}$  для пучков ионов лития, бериллия, бора и углерода были использованы при проведении модельных

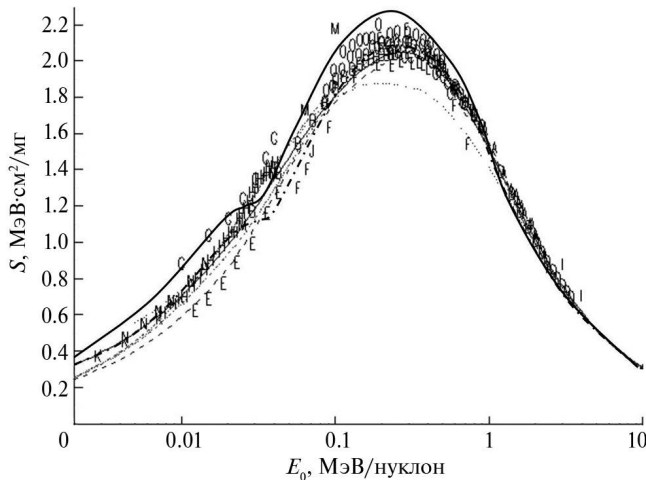
**Таблица 1.** Значения параметров  $\beta$ ,  $z_{\text{eq}}$  и  $f_{\text{eq}}$  для ионов лития, бериллия, бора и углерода

| Ион           | $z$ | $\beta$ | $z_{\text{eq}}$ | $f_{\text{eq}} = z_{\text{eq}}/z$ |
|---------------|-----|---------|-----------------|-----------------------------------|
| $^3\text{Li}$ | 3   | 0.430   | 1.610           | 0.5367                            |
| $^4\text{Be}$ | 4   | 0.353   | 1.876           | 0.4690                            |
| $^5\text{B}$  | 5   | 0.300   | 2.236           | 0.4472                            |
| $^6\text{C}$  | 6   | 0.266   | 2.595           | 0.4324                            |

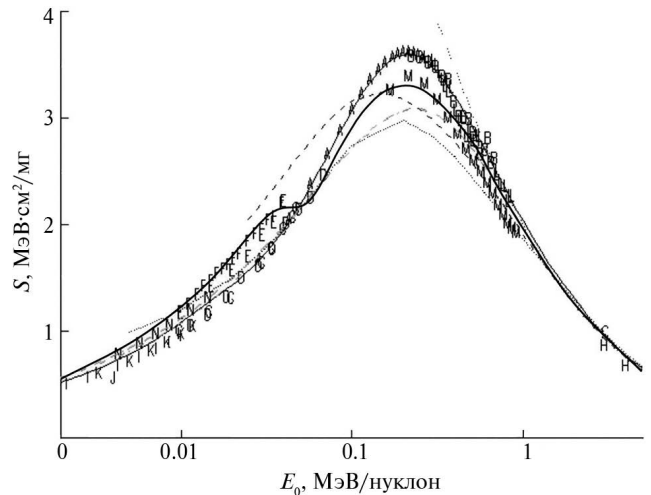
расчетов тормозной способности ряда веществ по формуле (1). Результаты расчетов и сравнение полученных функциональных распределений  $S = F(E_0)$  с экспериментальными данными приведены на рис. 1–5.

На рис. 1 две кривые представляют распределения электронной тормозной способности алюминия для ионов лития, рассчитанные по формуле (1): при  $\epsilon_{li} = 6.0$  эВ (сплошная кривая) и при  $\epsilon_{li} = 7.0$  эВ (штрихпунктирная кривая). Видно, что в сравнительно узком диапазоне энергии ионного пучка на кривых  $S(E)$  энергетических распреде-

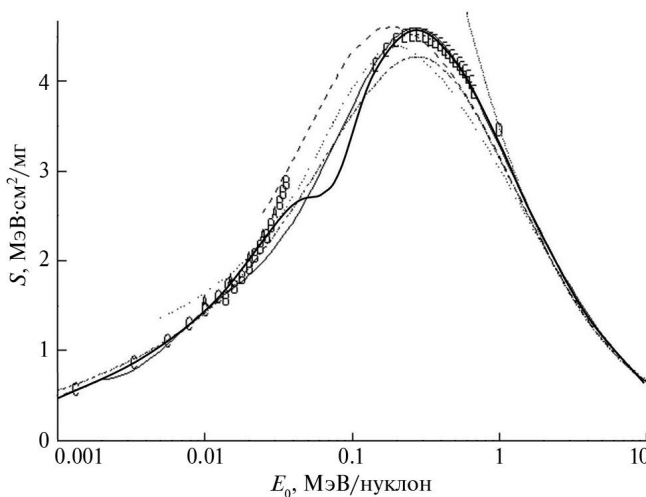
лений присутствует характерная особенность в виде “ступеньки”. Появление такой особенности связано напрямую с тем, что зарядовое состояние ионного пучка в этой области энергии достигает своего минимального и равновесного значения  $z_{eq}$ . Функция  $z_{eff}$  в формуле (2) превращается в константу, а ее производная — в ноль, что и вызывает указанную особенность в распределении  $S(E)$ . Дальнейшее уменьшение энергии пучка ионов сопровождается снижением  $S$ , которое пропорционально скорости пучка заряженных частиц [9, 12]. Видно, что уменьшение параметра  $\epsilon_{li}$



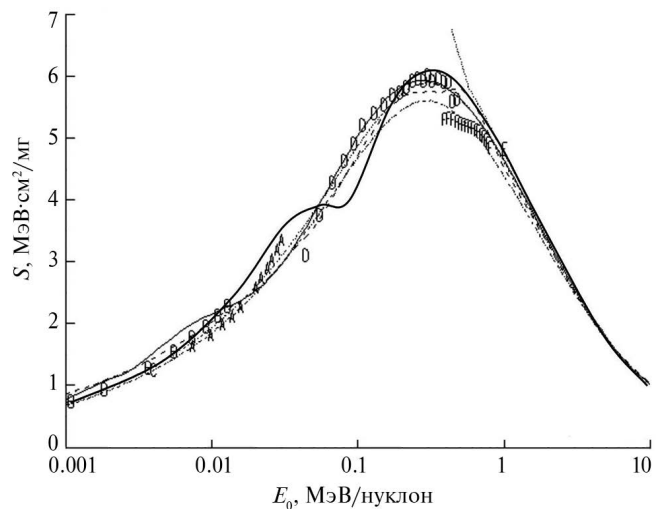
**Рис. 1.** Зависимость тормозной способности алюминия  $S$  для пучка ионов лития с различной энергией: сплошная линия — расчет с  $\epsilon_{li} = 6$  эВ; штрихпунктир — расчет с  $\epsilon_{li} = 7$  эВ; линии — приближенные данные сторонних авторов [11]; символы — экспериментальные данные из компиляции Х. Пауля [11].



**Рис. 2.** Зависимость тормозной способности углерода для пучка ионов лития с различной энергией: сплошная линия — расчет; линии — приближенные данные сторонних авторов [11]; символы — экспериментальные данные из компиляции Х. Пауля [11].



**Рис. 3.** Зависимость тормозной способности углерода для пучка ионов бериллия с различной энергией: сплошная линия — расчет; линии — приближенные данные сторонних авторов [11]; символы — экспериментальные данные из компиляции Х. Пауля [11].



**Рис. 4.** Зависимость тормозной способности углерода для пучка ионов бора с различной энергией: сплошная линия — расчет; линии — приближенные данные сторонних авторов [11]; символы — экспериментальные данные из компиляции Х. Пауля [11].

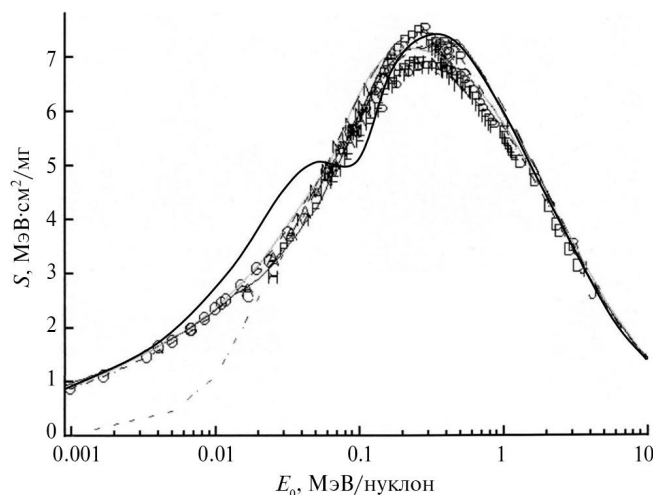


Рис. 5. Зависимость тормозной способности углерода для пучка ионов углерода с различной энергией: сплошная линия — расчет; линии — приближенные данные сторонних авторов [11]; символы — экспериментальные данные из компиляции Х. Пауля [2].

всего на 1 эВ приводит к снижению максимума тормозной способности вещества и к его смещению в сторону больших значений энергии. Из сопоставления выполненных расчетов с большим массивом экспериментальных данных, взятых из компиляции Х. Пауля [11], следует, что в отсутствие какой-либо информации о величинах  $\epsilon_{li}$  в проведенных экспериментах они достаточно хорошо соответствуют друг другу. На рис. 2 сплошная кривая отражает рассчитанное энергетическое распределение тормозной способности углерода для пучка ионов лития, выполненное с теми же параметрами для ионов, что и для алюминия (рис. 1). Из-за естественных различий в значениях параметров электронных оболочек атомов углерода и алюминия, которые во многом определяют поведение функции  $F_M^N$  в (1), “ступенька” в распределении  $S(E)$  становится более широкой. Рост равновесного заряда  $z_{eq}$  (в ряду ионов от лития к углероду) с одновременным уменьшением параметра  $\beta$  приводит к формированию распределений  $S(E)$  углерода для ионов бериллия, бора и углерода, которые изображены на рис. 3–5 сплошными линиями. Сопоставление этих энергетических распределений с экспериментальными значениями тормозной способности алюминия и углерода для пучков ионов лития, бериллия, бора и углерода позволяет сделать следующий вывод. При имеющемся в научных публикациях разбросе измеренных значений тормозной способности методика [9], основанная на учете зависимости зарядового состояния ионов пучка от отношения скорости ионов к минимальной скорости электронов вещества, позволяет проводить расчеты

тормозной способности  $S$  вещества для пучка ионов средних и низких энергий, соответствующие экспериментальным результатам.

## ВЫВОДЫ

Определены базовые параметры, характеризующие зависимости тормозной способности вещества для ионов лития, бериллия, бора и углерода от их скорости в широком диапазоне энергии. На их основе выполнены модельные расчеты тормозной способности  $S$  углерода и алюминия для направленных пучков ионов лития, бериллия, бора и углерода. Проведена их апробация в результате сопоставления расчетов тормозной способности с массивом экспериментальных измерений этой величины в компиляции Х. Пауля. Показано, что использование предложенной методики, основанной на учете зависимости зарядового состояния ионов пучка от отношения скорости ионов к минимальной скорости электронов вещества, позволяет проводить расчеты тормозной способности  $S$  вещества для ионов лития, бериллия, бора и углерода средних и низких энергий, соответствующие результатам экспериментов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ICRU Report 73. Stopping of Ions Heavier Than Helium. International Commission on Radiation Units and Measurements. 2005.
2. ICRU Report 49. Stopping Powers and Ranges for Protons and Alpha Particles. International Commission on Radiation Units and Measurements. 1993.
3. Van Gastel R., Hlawacek G., Zandvliet H.J.W., Poelsema B. // Microelectron. Reliab. 2012. V. 52. № 9–10. P. 2104. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2012.06.130>
4. Ziegler J.F. SRIM: the Stopping and Range of Ions in Matter ([www.srim.org](http://www.srim.org))
5. Weick H. ATIMA. <https://web-docs.gsi.de/~weick/atima/>
6. Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2010. V. 268. № 11–12. P. 1818. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091>
7. Betz H.D., Hortig G., Leischner E., Schmelzer Ch., Stadler B., Weihrauch J. // Phys. Lett. A. 1966. V. 22. P. 643.

8. Cruz S.A. // Radiat. Eff. 1986. V. 88. P. 159.
9. Михеев Н.Н., Безбах И.Ж. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2023. № 1. С. 20. <https://doi.org/10.31857/S1028096023010168>
10. Белкова Ю.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 3. С. 66. <https://doi.org/10.31857/S1028096022030050>
11. Paul H. IAEA, NDS. <https://www-nds.iaea.org/stopping/>
12. Михеев Н.Н. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 3. С. 94. <https://doi.org/10.31857/S1028096022030141>.
13. Михеев Н.Н. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 4. С. 25.
14. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971. 494 с.
15. Физические величины: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

## Dependence of the Charge State of a Light Ion Beam in Matter on Particle Velocity

N. N. Mikheev<sup>1,\*</sup>, I. Zh. Bezbakh<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Shubnikov Institute of Crystallography of FSRC "Crystallography and Photonics" RAS,  
Moscow, 119333 Russia*

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

The results of applying the statistics of a discrete multiple scattering process to analytically describe the dependence of the charge state of light ions in matter on particle velocity are presented. It is shown that the use of a technique based on taking into account the dependence of the charge state of the beam ions on the ratio of the ion velocity to the minimum velocity of the electrons of the substance makes it possible to calculate the stopping power of the substance for lithium, beryllium, boron and carbon ions of medium and low energies, corresponding to the experimental results.

**Keywords:** directed beam of monoenergetic ions, multiple inelastic scattering, stopping power of matter, charge state of an ion beam.

УДК 538.975:539.24:54.03

## ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА

© 2024 г. В. С. Ковивчак<sup>а,\*</sup> С. А. Матюшенко<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт радиофизики и физической электроники ОНЦ СО РАН, Омск, 644024 Россия

<sup>б</sup>Омский научный центр СО РАН, Омск, 644024 Россия

\*e-mail: kvs\_docent@mail.ru

Поступила в редакцию 10.07.2023 г.

После доработки 28.09.2023 г.

Принята к публикации 28.09.2023 г.

Исследованы особенности формирования поверхностной морфологии хлорированного поливинилхлорида (чистого и с добавкой катализатора — ферроцена) при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности после предварительной (перед облучением) импульсной лазерной обработки поверхности полимера. Установлено, что морфология облученной мощным ионным пучком поверхности хлорированного поливинилхлорида после предварительной импульсной лазерной обработки поверхности существенно отличается от морфологии облученной мощным ионным пучком поверхности хлорированного поливинилхлорида после предварительной стационарной термической обработки. Предварительная импульсная лазерная обработка с нарастающей мощностью приводит к увеличению пористости поверхностного слоя чистого хлорированного поливинилхлорида после облучения мощным ионным пучком, в то время как предварительная стационарная термическая обработка этого полимера после облучения позволяет получить различную поверхностную морфологию, включая волокна (в том числе полимерные) разного диаметра. Предварительная стационарная термическая обработка хлорированного поливинилхлорида с добавкой ферроцена ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) приводит к уменьшению диаметра образующихся под действием мощного ионного пучка углеродных нановолокон (при увеличении температуры обработки). При предварительной импульсной лазерной обработке наблюдали увеличение пористости обработанного слоя и небольшое увеличение доли образующихся нановолокон большего диаметра. Для объяснения полученных различий для импульсной лазерной и стационарной термической предварительной обработки проанализировано влияние скорости нагрева полимера на особенности разложения хлорированного поливинилхлорида.

**Ключевые слова:** хлорированный поливинилхлорид, мощный ионный пучок, морфология поверхности, углеродные нановолокна, предварительная импульсная лазерная термообработка.

**DOI:** 10.31857/S1028096024030127, **EDN:** HENTHV

### ВВЕДЕНИЕ

Значительный интерес к формированию слоев наноструктурированного углерода на поверхности полимеров обусловлен возможностью использования таких двухслойных материалов для создания электродов гибких суперконденсаторов с высокой удельной емкостью. Для создания углеродных слоев на полимерах преимущественно используют импульсное лазерное излучение с различной длиной волны и длительностью импульса [1–4]. К настоящему времени исследовано

образование слоев наноструктурированного углерода на поверхности различных полимеров и их композиций [5–11].

К преимуществам импульсного лазерного воздействия нужно отнести возможность проведения процесса либо в инертной среде и даже на воздухе при атмосферном давлении (когда газообразные продукты разложения полимера защищают образующийся при высокой температуре углеродный слой от окисления). К одному из основных недостатков такого метода следует отнести высокую пространственную неоднородность распределе-



ния энергии пучка по его сечению, что приводит при сканировании таким пучком к существенной неоднородности углеродных слоев полученных на большой поверхности.

Альтернативой импульсному лазерному излучению в этом процессе может быть использование для этих целей импульсных электронных и ионных пучков. За счет большой площади сечения пучка (до сотен см<sup>2</sup>) они могут обеспечивать высокую производительность процесса формирования углеродных слоев при сохранении приемлемой неоднородности поверхностного слоя. При импульсном электронном облучении полимерных материалов (особенно с невысокой радиационной проводимостью) можно наблюдать эффекты зарядки поверхностного слоя, которые приводят к формированию сильно неоднородного углеродного слоя. Вследствие достаточно высокой зарядовой компенсации мощного ионного пучка (МИП) зарядка полимерных материалов при таком облучении является достаточно редким явлением. По сравнению с электронами аналогичной энергии, ионы (как правило, ионы углерода и протоны) имеют существенно меньший пробег в полимере, что наряду с низкой теплопроводностью полимера позволяет проводить модификацию поверхностного слоя тонкой полимерной пленки без ее существенной механической деформации.

Воздействие МИП на различные полимерные материалы было исследовано ранее [12, 13]. Морфологию поверхности при таком воздействии определяют следующие протекающие процессы: быстрый нагрев, плавление, испарение части поверхностного слоя, а также радиационно-термическое разложение полимера. Как правило, в чистых полимерных материалах разложение полимера при облучении МИП приводит к образованию в поверхностном слое различных видов пор, диаметр которых может меняться в существенном диапазоне. Глубина залегания пор может превышать глубину пробега ионов. Добавка некоторых органических и неорганических соединений ряда металлов в полимеры (прежде всего хлорполимеры) даже при однократном воздействии МИП приводит к образованию на его поверхности углеродных нановолокон [13–15]. Ранее было установлено, что на формирование углеродных нановолокон на поверхности хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) может влиять предварительная стационарная термообработка при температурах 100–200°C [16]. Для чистого ХПВХ такая обработка приводит при воздействии МИП к образованию на поверхности не пор, а волокон, диаметр которых уменьшается с увеличением температуры предварительной обработки.

В случае предварительной термообработки ХПВХ с добавкой ферроцена при облучении МИП диаметр и длина образующихся углеродных нановолокон также снижаются с ростом температуры термообработки. В проведенных ранее экспериментах температура предварительной термообработки не превышала 200°C, поскольку при более высоких температурах наблюдали отслоение полимерного слоя от стеклянной подложки и его сильную деформацию, что затрудняет исследование поверхностного слоя полимера. При обычно используемом в экспериментах термическом нагреве полимера со скоростью до 200°C/мин основная потеря массы ХПВХ (связанная с его дегидрохлорированием, термическим разложением) происходит в диапазоне температур 250–450°C [17, 18]. Следует отметить, что введение в этот полимер каталитической добавки (ферроцен и др.) несколько снижает температуру начала разложения (дегидрохлорирования) и способствует ускорению карбонизации ХПВХ [19, 20]. Однако по описанным выше причинам мы не можем достигнуть даже температуры начала интенсивного разложения ХПВХ. Более того, при импульсном облучении полимеров концентрированными потоками энергии (лазерное излучение, электронные и ионные пучки) скорость нагрева превышает указанную выше на 8–10 порядков, что затрудняет использование имеющихся для ХПВХ термогравиметрических кривых для анализа полученных результатов. Поэтому представляется интересным исследование именно высокоскоростного предварительного нагрева ХПВХ перед облучением МИП, которое реализовано с помощью импульсного лазера.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния предварительной высокоскоростной термической лазерной обработки на формирование наноструктурированного углерода на поверхности ХПВХ при воздействии МИП.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования выбраны тонкие слои ХПВХ, чистые или содержащие каталитическую добавку — ферроцен ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ). Содержание добавки составляло 10% от массы полимера. Образцы исследуемого ХПВХ были в виде тонких пленок (толщиной до 200 мкм), нанесенных на подложки из натрий-силикатного стекла из раствора этого полимера в тетрагидрофуране. На одну подложку одновременно наносили слои как чистого ХПВХ, так и с добавкой ферроцена (~0.5 площади подложки на каждый слой). После нанесения пленки образцы выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре и далее

в течение 2 ч при температуре до 70°C.

Предварительная лазерная обработка была выполнена на воздухе с использованием лазерного модуля NEJE N40630 (длина волны 450 нм, минимальная длительность импульса 10 мкс, оптическая мощность до 7.5 Вт, скорость перемещения лазерного луча по обрабатываемой поверхности до 1000 мм/мин). Облучение осуществляли по линиям, проходящим одновременно через слой ХПВХ (чистые и с добавкой ферроцена) и отстоящим друг от друга на 1 мм. На каждой последующей линии увеличение мощности излучения составляло ~ 5% от максимальной оптической мощности лазерного модуля.

Облучение образцов при комнатной температуре проводили на ускорителе “Темп” (Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского) пучком ионов с энергией  $E \approx 200$  кэВ при длительности импульса облучения  $\tau = 60$  нс, диапазон плотностей тока 30–150 А/см<sup>2</sup>, состав пучка – 70% C<sup>+</sup> и 30% H<sup>+</sup>. Оценочные значения пробега ионов в ХПВХ, используемые в эксперименте, составляют ~0.7 мкм для ионов углерода и ~4 мкм для протонов. Морфологию поверхности исследовали с использованием метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) (JSM-6610LV, JEOL с энергодисперсионным анализатором Inca-350). Учитывая низкую поверхностную проводимость ХПВХ, перед исследованием методом РЭМ на его поверхность методом магнетронного распыления наносили тонкий слой (~10 нм) платины.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении экспериментов исследовали морфологию облученной поверхности ХПВХ (чистого и с добавкой ферроцена) как в области предварительной лазерной обработки, так и вне этой области. Для чистого ХПВХ предварительная лазерная термообработка с мощностью ~5% от максимальной мощности (линия облучения 1) не приводит к каким-либо заметным изменениям поверхностного слоя, что свидетельствует о небольших температурах нагрева. На линии 2 (10% от максимальной мощности) при лазерном облучении наблюдали образование пор в поверхностном слое (рис. 1а). Облучение МИП приводит к образованию в этой области дополнительных пор меньшего диаметра (рис. 1б). Средний диаметр пор, образующихся в области лазерной обработки, оказался в 1.3 раза больше, чем средний диаметр пор вне области такой обработки. Вероятно, образование пор большего диаметра связано с более высокой температурой в этой

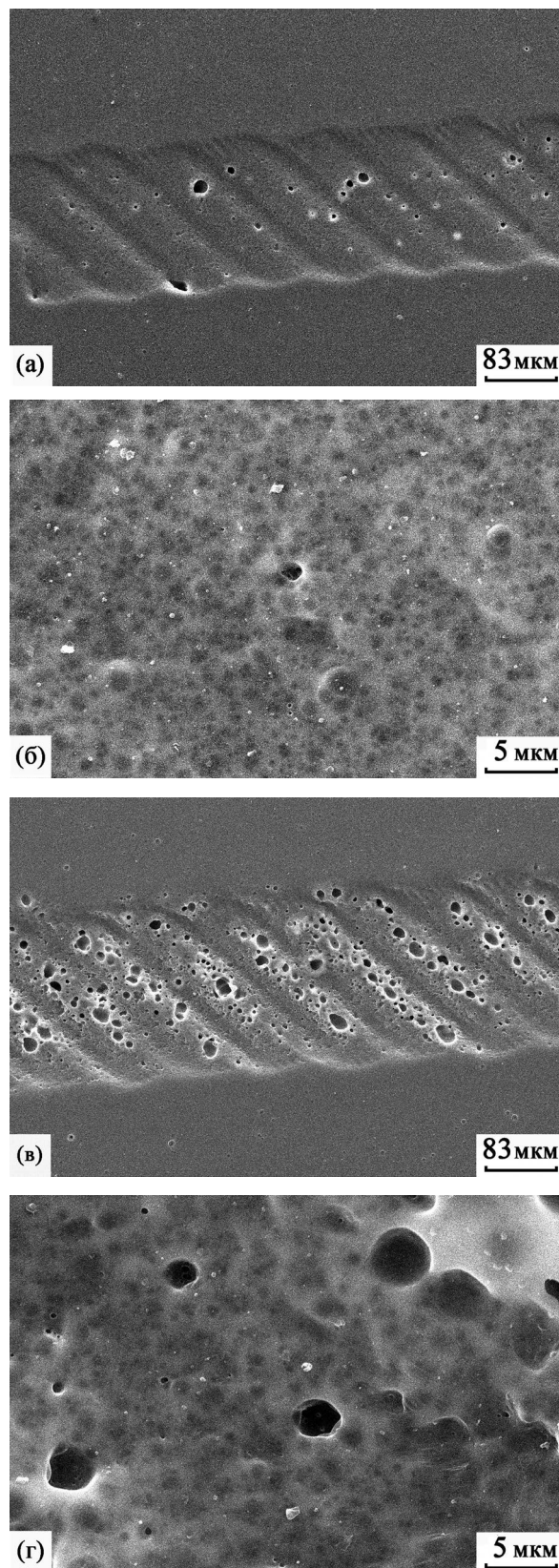
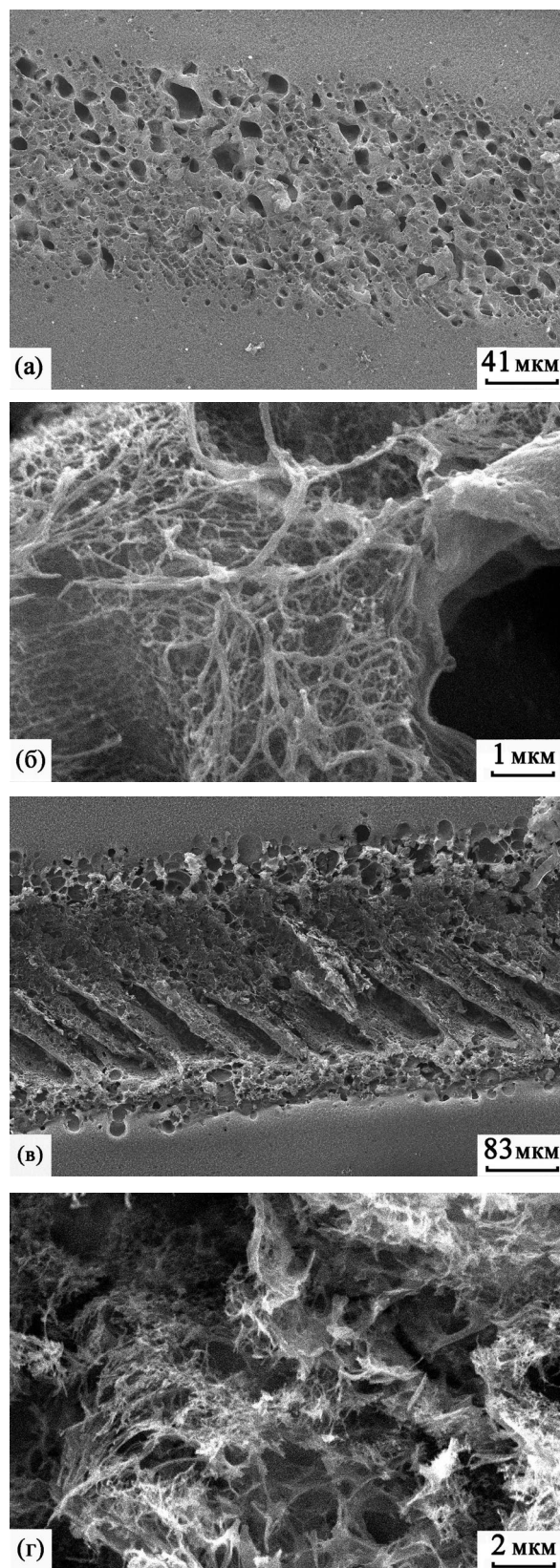


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности чистого ХПВХ после предварительной лазерной обработки (а, б – линия 2, в, г – линия 3) и однократного облучения МИП с плотностью тока 150 А/см<sup>2</sup>.

области при облучении МИП из-за более низкой теплопроводности пористого слоя, образовавшегося после предварительной лазерной обработки. На линии облучения 3 характерно увеличение пористости и размера пор после предварительной лазерной обработки (рис. 1в). Облучение МИП вызывает образование дополнительных пор, среди которых увеличена доля пор с размером выше 1 мкм (рис. 1г). На линии лазерной обработки 4 характерно дальнейшее увеличение пористости обработанного слоя и увеличении доли крупных пор. На последующих линиях лазерной обработки наблюдали частичную карбонизацию полимера в области воздействия, что свидетельствует о достижении температуры не менее 450°C. Видно, что предварительная высокоскоростная лазерная термообработка чистого ХПВХ не приводит при облучении МИП к образованию какой-либо волокнистой структуры, характерной для облучения предварительно термообработанного ХПВХ при малых (стационарных) скоростях нагрева.

В отличие от чистого ХПВХ, предварительная лазерная термообработка ХПВХ с добавкой ферроцена приводит к образованию пор различного диаметра уже на линии облучения 1 (рис. 2а), что свидетельствует о каталитической роли ферроцена в процессе дегидрохлорирования ХПВХ, снижению температуры этого процесса. Следует отметить, что на участках полимера между порами после облучения МИП (рис. 2б) наблюдали образование углеродных волокон, существенная доля которых имела диаметр, больший по сравнению с нановолокнами, образующимися в необработанной лазерным излучением области. На линии облучения 2 наблюдали увеличение пористости поверхностного слоя после лазерной обработки при небольшом снижении доли волокон большого диаметра, образующихся при последующем воздействии МИП. Кардинальные изменения происходили на линии облучения 3 (рис. 2в). В области лазерной обработки наблюдали карбонизацию ХПВХ с добавкой ферроцена. В области обработки после воздействия МИП видны как нановолокна, так и наноллисты (рис. 2г). Такая морфология характерна для случая воздействия МИП на графит [21]. Это свидетельствует о достижении температуры поверхностного слоя при лазерной обработке выше 1000°C. Видно, что и в случае предварительной высокоскоростной лазерной термообработки ХПВХ с добавкой ферроцена морфология поверхности образца после облучения МИП кардинально отличается от предварительно термообработанного ХПВХ с добавкой ферроцена при малых (стационарных) скоростях нагрева.



**Рис. 2.** РЭМ-изображение поверхности ХПВХ с добавкой ферроцена после предварительной лазерной обработки (а, б — линия 1, в, г — линия 3) и однократного облучения МИП с плотностью тока 150 А/см<sup>2</sup>.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что скорость предварительного нагрева как чистого ХПВХ, так и с добавкой ферроцена при последующем облучении МИП существенно влияет на морфологию поверхности облученного полимера. Предварительная термообработка с скоростью нагрева до 200°C/мин в диапазоне температур до 200°C приводит к образованию волокон как на чистом ХПВХ, так и с добавкой ферроцена. Более высокая температура обработки приводит к уменьшению диаметра образующихся волокон. При предварительной высокоскоростной лазерной обработке чистого ХПВХ не наблюдали образования какой-либо волокнистой структуры. В случае ХПВХ с добавкой ферроцена при облучении МИП существенная доля образующихся волокон имеют большой диаметр. Предположительно, что эти особенности влияния предварительной высокоскоростной термообработки на процессы карбонизации ХПВХ при последующем облучении МИП обусловлены сильным отличием гравиметрической кривой ХПВХ для таких скоростей нагрева от гравиметрической кривой ХПВХ для низких (стационарных) скоростей нагрева. При высоких скоростях импульсного нагрева существенную роль играет низкая теплопроводность полимера (в том числе и пористого полимерного слоя).

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа частично выполнена по государственному заданию Омского научного центра СО РАН (номер госрегистрации проекта 124022500291-6). При выполнении работы было использовано оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin J., Peng Z., Liu Y., Ruiz-Zepeda F., Ye R., Samuel E.L.G., Yacaman M.J., Yakobson B.I., Tour J.M. // *Nat. Comm.* 2014. V. 5. P. 5714. <https://www.doi.org/10.1038/ncomms6714>
2. Dai X., Wu J., Qian Z., Wang H., Jian J., Cao Y., Rummeli M.H., Yi Q., Liu H., Zou G. // *Sci. Adv.* 2016. V. 2. P. 1601574. <https://www.doi.org/10.1126/sciadv.1601574>
3. Lamberti A., Serrapede M., Ferraro G., Fontana M., Perrucci F., Bianco S., Chiolerio A., Bocchini S. // *2D Mater.* 2017. V. 4. P. 035012. <https://www.doi.org/10.1088/2053-1583/aa790e>
4. Liu M., Wu J., Cheng H. // *Sci. China Technol. Sci.* 2022. V. 65. P. 41. <https://www.doi.org/10.1007/s11431-021-1918-8>
5. Liu F., Wang G., Ding X., Luo S. // *Composites Comm.* 2021. V. 25. P. 100714. <https://www.doi.org/10.1016/j.coco.2021.100714>
6. Delacroix S., Wang H., Heil T., Strauss V. // *Adv. Electron. Mater.* 2020. V. 6. P. 2000463. <https://www.doi.org/10.1002/aelm.202000463>
7. Rahimi R., Ochoa M., Ziaie B. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 16907. <https://www.doi.org/10.1021/acsami.6b02952>
8. Zhang Z., Song M., Hao J., Wu K., Li C., Hu C. // *Carbon.* 2018. V. 127. P. 287. <https://www.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.014>
9. Vivaldi F.M., Dallinger A., Bonini A., Poma N., Sembranti L., Biagini D., Salvo P., Greco F., Francesco F.D. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. V. 13. P. 30245. <https://www.doi.org/10.1021/acsami.1c05614>
10. Wang Y., Zhao Y., Qu L. // *J. Energy Chem.* 2021. V. 59. P. 642. <https://www.doi.org/10.1016/j.jechem.2020.12.002>
11. Beckham J.L., Li J.T., Stanford M.G., Chen W., McHugh E.A., Advincula P.A., Wyss K.M., Chyan Y., Boldman W.L., Rack P.D., Tour J.M. // *ACS Nano.* 2021. V. 15. P. 8976. <https://www.doi.org/10.1021/acs.nano.1c01843>
12. Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запезалова Е.С. // *Письма в ЖТФ.* 2016. Т. 42. Вып. 3. С. 84. <https://www.doi.org/10.1134/S1063785016020103>
13. Ковивчак В.С. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2019. № 7. С. 69. <https://www.doi.org/10.1134/S0207352819070084>
14. Kovivchak V.S., Kryazhev Yu.G., Trenikhin M.V., Arbuzov A.B., Zapevalova E.S., Likhonobov V.A. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 448. P. 642. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.093>
15. Ковивчак В.С. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2020. № 4. С. 35. <https://www.doi.org/10.31857/S102809602004007X>
16. Ковивчак В.С., Арбузов А.Б., Тренихин М.В. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2020. № 7. С. 47. <https://www.doi.org/10.31857/S1028096020070134>
17. Elakesh E.O., Hull, T.R. Price D., Carty P. // *J. Vinyl Additive Technol.* 2003. V. 9. P. 116. <https://www.doi.org/10.1002/vnl.10073>
18. Liebman S.A., Ahlstrom D.H., Quinn E.J., Geigley A.G., Meltisrey J.T. // *J. Polym. Sci: Part A-1* 1971. V. 9. P. 1921. <https://www.doi.org/10.1002/pol.1971.150090711>
19. Ozaki J.-I., Watanabe T., Nishiyama Y. // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 1400. <https://www.doi.org/10.1021/j100109a024>
20. Yao K., Gong J., Zheng J., Wang L., Tan H., Zhang G., Yichao L., Na H., Chen X., Wen X., Tang T. // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. P. 17016. <https://www.doi.org/10.1021/jp4042556>
21. Han X.G., Miao S.M., Zhu X.P., Le M.K. // *Appl. Surf. Sci.* 2007. V. 253. P. 5425. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.024>

## Effects of Laser Pretreatment on the Formation of Nanostructured Carbon on the Surface of Chlorinated Polyvinyl Chloride under High-Power Ion Beam Irradiation

V. S. Kovivchak<sup>1, \*</sup>, S. A. Matyushenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Radiophysics and Physical Electronics, Omsk, Siberian Branch of RAS, Omsk, 644024 Russia*

<sup>2</sup>*Omsk Scientific Center, Siberian Branch of RAS, Omsk, 644024 Russia*

*\*e-mail: kvs\_docent@mail.ru*

The features of formation of surface morphology of chlorinated polyvinyl chloride (pure and with the addition of the catalyst - ferrocene) under the influence of a high-power ion beam of nanosecond duration after the preliminary pulsed laser treatment of the polymer surface have been investigated. It was found that the morphology of the irradiated surface of chlorinated polyvinyl chloride after pulsed laser surface pretreatment differs significantly from the morphology of the irradiated surface of chlorinated polyvinyl chloride after a preliminary stationary heat treatment. For pure chlorinated polyvinyl chloride, pulsed laser pretreatment with increasing power leads to an increase in the porosity of the surface layer after high-power ion beam irradiation, whereas different surface morphologies, including fibers (including polymer fibers) of different diameters, can be obtained for the pre-stationary post-irradiation thermal treatment of this polymer. Pre-stationary thermal pretreatment of chlorinated polyvinyl chloride with the addition of ferrocene ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) leads to a decrease in the diameter of formed carbon nanofibers (with an increase in the treatment temperature). During the pulsed laser pretreatment, an increase in the porosity of the treated layer and a slight increase in the proportion of nanofibers of larger diameter are observed. To explain the obtained differences for pulsed laser and stationary thermal pretreatment, the effect of polymer heating rate on the features of chlorinated polyvinyl chloride decomposition was analyzed.

**Keywords:** chlorinated polyvinyl chloride, high-power ion beam, surface morphology, carbon nanofibers, preliminary pulsed laser heat treatment.

УДК 537.525:621.32.032

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛЕВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ ИЗ КАТОДА С ТОНКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЛЕНКОЙ НА ЕГО РАСПЫЛЕНИЕ В ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ В СМЕСИ АРГОНА И ПАРОВ РТУТИ

© 2024 г. Г. Г. Бондаренко<sup>а</sup>, \*, В. И. Кристья<sup>б</sup>, \*\*, Д. О. Савичкин<sup>с</sup>, М. Р. Фишер<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, 101000 Россия

<sup>б</sup>Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,  
Калужский филиал, Калуга, 248000 Россия

<sup>с</sup>ЗАО “Топ Системы”, Москва, 127055 Россия

\*e-mail: gbondarenko@hse.ru

\*\*e-mail: kristya@bmstu.ru

Поступила в редакцию 26.08.2023 г.

После доработки 27.10.2023 г.

Принята к публикации 27.10.2023 г.

Предложена модель слаботочного газового разряда в смеси аргона и паров ртути при наличии на поверхности катода тонкой диэлектрической пленки. Модель учитывает, что в такой смеси существенный вклад в ионизацию рабочего газа может давать ионизация атомов ртути при их столкновениях с метастабильными возбужденными атомами аргона. В разряде на поверхности пленки накапливаются положительные заряды, создающие в диэлектрике электрическое поле, достаточное для возникновения полевой эмиссии электронов из металлической подложки электрода в диэлектрик. Такие электроны ускоряются в пленке полем и могут выходить из нее в разрядный объем. В результате увеличивается эффективный коэффициент ионно-электронной эмиссии катода. Рассчитаны температурные зависимости характеристик разряда и показано, что вследствие быстрого уменьшения при снижении температуры концентрации паров ртути в смеси увеличиваются напряженность электрического поля в разрядном промежутке и разрядное напряжение. Наличие на катоде тонкой диэлектрической пленки может приводить к улучшению его эмиссионных свойств и существенному снижению разрядного напряжения. Это обуславливает уменьшение энергии ионов и атомов, бомбардирующих поверхность катода и, следовательно, интенсивности распыления катода в разряде.

**Ключевые слова:** слаботочный газовый разряд, диэлектрическая пленка на катоде, ионно-электронная эмиссия, полевая электронная эмиссия, эмиссионная эффективность пленки, эффективный коэффициент электронной эмиссии катода.

**DOI:** 10.31857/S1028096024030132, **EDN:** HEKAFE

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из типов газоразрядных приборов являются ртутные осветительные лампы [1–3], в которых в качестве рабочего газа используется смесь аргона с фиксированной концентрацией и паров ртути, концентрация которых зависит от температуры. Важная характеристика таких ламп — напряжение зажигания разряда, равное минимальной разности потенциалов между их электродами, при которой происходит пробой рабочего газа в межэлектродном промежутке и возникает слаботочный разряд, который затем

переходит в тлеющий разряд, а через некоторое время — в дуговой разряд [4–7]. Уменьшение напряжения зажигания разряда приводит к снижению энергоемкости прибора, а также к увеличению его долговечности.

Напряжение зажигания в значительной степени определяется процессами ионизации рабочего газа в разрядном объеме и эмиссии электронов с катода. В смеси аргон–ртуть существенный вклад в ионизацию газа наряду с ионизацией атомов электронами может давать ионизация атомов ртути при столкновениях с метастабильными возбужденными атомами аргона (реакция Пен-

нинга) [8–10]. Это обуславливает увеличение напряжения зажигания разряда при снижении температуры окружающей среды из-за уменьшения концентрации паров ртути в смеси.

Если на поверхности катода газоразрядного прибора имеются тонкие диэлектрические пленки, то в разряде на их поверхности накапливаются положительные заряды. Они создают в диэлектрике электрическое поле, достаточное для возникновения усиленной температурой полевой эмиссии электронов из металлической подложки электрода в диэлектрик [11–14]. Такие электроны ускоряются полем к внешней поверхности диэлектрика и могут преодолевать потенциальный барьер на границе пленки и выходить в разрядный объем, улучшая эмиссионные характеристики катода. Поэтому одним из способов снижения напряжения зажигания разряда в лампе может быть формирование на поверхности ее металлических электродов слоя диэлектрика толщиной порядка 10 нм.

Процессы переноса частиц основных типов, а также энергетические распределения ионов и быстрых атомов у поверхности катода и их вклады в его распыление изучали ранее для разрядов в чистых инертных газах или их смесях, состав которых не зависит от температуры [15–18]. В случае разряда в смеси аргон–ртуть с зависящим от температуры содержанием ртути и наличием пеннинговой ионизации ее атомов эти вопросы исследовали в [19], рассматривая металлический катод без поверхностных диэлектрических пленок. Влияние же полевой эмиссии электронов из металлической подложки катода в диэлектрическую пленку на его эмиссионные свойства и характеристики разряда изучали в [20, 21] только для разрядов в инертных газах. Показано, что оно определяется эмиссионной эффективностью пленки  $\delta_f$ , равной доле эмитированных из подложки электронов, которые выходят из пленки в разрядный объем.

В настоящей работе представлена модель слабotoчного газового разряда в смеси аргон–ртуть при наличии на металлическом катоде тонкой диэлектрической пленки. Рассчитана зависимость эффективного коэффициента ионно-электронной эмиссии катода от температуры рабочего газа и изучено влияние диэлектрической пленки на напряжение зажигания разряда при низких температурах окружающей среды, а также на энергетические спектры потоков ионов и быстрых атомов, бомбардирующих поверхность катода в разряде, и на интенсивность его распыления.

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Пусть к разрядному промежутку длиной  $d$  между плоским металлическим катодом, на поверхности которого имеется тонкая диэлектрическая оксидная пленка толщиной  $H_f$ , и плоским анодом приложено напряжение, достаточное для возникновения в нем слабotoчного газового разряда. Плотность разрядного тока  $j$  определяется уравнением разрядной цепи:

$$U_d + U_f + RSj = U_0, \quad (1)$$

где  $U_d = E_d d$  и  $U_f = E_f H_f$  – падение напряжения на разрядном промежутке и на диэлектрической пленке соответственно,  $E_d$  и  $E_f$  – напряженность электрического поля в них,  $S$  – площадь поверхности катода, занятая разрядом,  $U_0$  – приложенное к цепи внешнее напряжение,  $R$  – балластное сопротивление, которое считают достаточно большим, чтобы обеспечить малую плотность разрядного тока, при которой разряд слабotoчный [6].

В разряде происходит бомбардировка поверхности катода ионами, в результате на диэлектрической пленке накапливаются положительные заряды, создающие в пленке электрическое поле. Когда его напряженность  $E_f$  достигает величины порядка  $10^8$  В м<sup>-1</sup>, начинается усиленная температурой полевая эмиссия электронов из металлической подложки катода в пленку. Макроскопическая плотность тока эмиссии равна [22, 23]:

$$j_f(H_t) = \frac{as_f E_f^2}{t^2(y_0)(\phi_m - \chi_d)} \times \exp \left( - \frac{bv(y_0)(m^*/m)^{1/2}}{E_f} (\phi_m - \chi_d)^{3/2} \right) \frac{\pi kT/\varepsilon_d}{\sin(\pi kT/\varepsilon_d)}. \quad (2)$$

Здесь  $T$  – температура катода,  $H_t$  – длина туннелирования в пленку электрона с энергией вблизи уровня Ферми металла:  $\varepsilon_F$ ,  $v(y_0) = 1 - y_0^2 + (1/3)y_0^2 \ln y_0$ ,  $t(y_0) = 1 + (1/9)y_0^2(1 - \ln y_0)$ ,  $y_0 = cE_f^{1/2}/(\phi_m - \chi_d)$ ,  $\varepsilon_d = \hbar e E_f / (2(2m^*(\phi_m - \chi_d))^{1/2} t(y_0))$ ,  $a = 1.541 \times 10^{-6}$  А эВ В<sup>-2</sup>,  $b = 6.831 \times 10^9$  В м<sup>-1</sup> эВ<sup>-3/2</sup>,  $c = 3.795 \times 10^{-5}$  эВ м<sup>1/2</sup> В<sup>-1/2</sup>,  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$  – постоянная Планка,  $e$  – заряд электрона,  $\phi_m$  и  $\chi_d$  – работа выхода подложки и электронное сродство материала пленки,  $m$  и  $m^*$  – эффективная масса электрона в вакууме и в диэлектрике,  $E_f = \beta U_f / \varepsilon_f H_f$ ,  $\beta$  – коэффициент усиления электрического поля на элементах рельефа границы ме-



талл–диэлектрик,  $s_f$  – доля поверхности границы вблизи вершин рельефа, с которой происходит полевая эмиссия электронов, обусловленная усилением поля,  $\varepsilon_f$  – высокочастотная диэлектрическая проницаемость материала пленки.

Напряженность электрического поля  $E_f$  в пленке может быть найдена из условия равенства макроскопической плотности тока полевой электронной эмиссии и плотности разрядного тока:

$$j_f(H_f) = j. \quad (3)$$

Эмитированные электроны ускоряются в пленке электрическим полем и тормозятся при столкновениях с фононами. Когда они достигают внешней поверхности пленки, некоторая их доля  $\delta_f$  выходит из нее в разряд, увеличивая эффективный коэффициент ионно-электронной эмиссии катода  $\gamma_{\text{eff}}$ , равный среднему числу электронов, эмитируемых с его поверхности в расчете на один падающий на него из разряда ион. Величина  $\delta_f$  при температуре порядка комнатной определяется выражением [22, 23]:

$$\delta_f = 1 - \exp\left(-\frac{H_0}{\lambda_e}\right) \sum_{n=0}^{\infty} r(\varepsilon_n) \frac{H_0^n}{n! \lambda_e^n}, \quad (4)$$

где

$$r(\varepsilon_n) = \frac{\sin(\pi kT/\varepsilon_d)}{\pi} \times \\ \times \left[ \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{\varepsilon_d}\right) \ln\left(1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_n}{\varepsilon_d}\right)\right) + I(\varepsilon_n) \right], \\ I(\varepsilon_n) = \int_0^{t_m(\varepsilon_n)} \frac{t^{kT/\varepsilon_d - 1}}{t + 1} dt, \quad t_m(\varepsilon_n) = \exp(-\varepsilon_n/kT),$$

$\varepsilon_{en} = eE_f H_f - \varphi_m - n\Delta\varepsilon$ ,  $H_0 = H_f - H_r$ ,  $\Delta\varepsilon$  – энергия, теряемая электроном при столкновении с фононом,  $\lambda_e$  – средняя длина пробега электрона в пленке между столкновениями в направлении, перпендикулярном поверхности катода. В предельном случае  $T \rightarrow 0$  выражения (2) и (4) совпадают с соответствующими выражениями для плотности эмиссионного тока и эмиссионной эффективности пленки при низкой температуре, когда механизм электронной эмиссии является полевым [21].

В газовом разряде существенная часть электронов, эмитируемых с поверхности катода, возвращается к нему вследствие рассеяния на атомах рабочего газа, а в разрядный объем уходит лишь их доля  $f_{es}$ . Поэтому реальная эмиссионная эффективность пленки в разряде равна  $\delta_{fe} = f_{es}\delta_f$  [4],

где  $f_{es} = 1/(1 + \bar{v}/4w_e)$ ,  $\bar{v}$  – средняя скорость эмитируемых катодом электронов,  $w_e$  – дрейфовая скорость электронов в газе. Эффективный коэффициент ионно-электронной эмиссии катода  $\gamma_{\text{eff}}$  определяется выражением [14]:

$$\gamma_{\text{eff}} = (f_{es}\gamma_i + \delta_{fe}) / (1 - \delta_{fe}), \quad (5)$$

где  $\gamma_i$  – его коэффициент ионно-электронной эмиссии.

Условие поддержания слабotoчного разряда в межэлектродном промежутке имеет вид [6]:

$$\alpha(E_d, T)d = \ln(1 + 1/\gamma_{\text{eff}}), \quad (6)$$

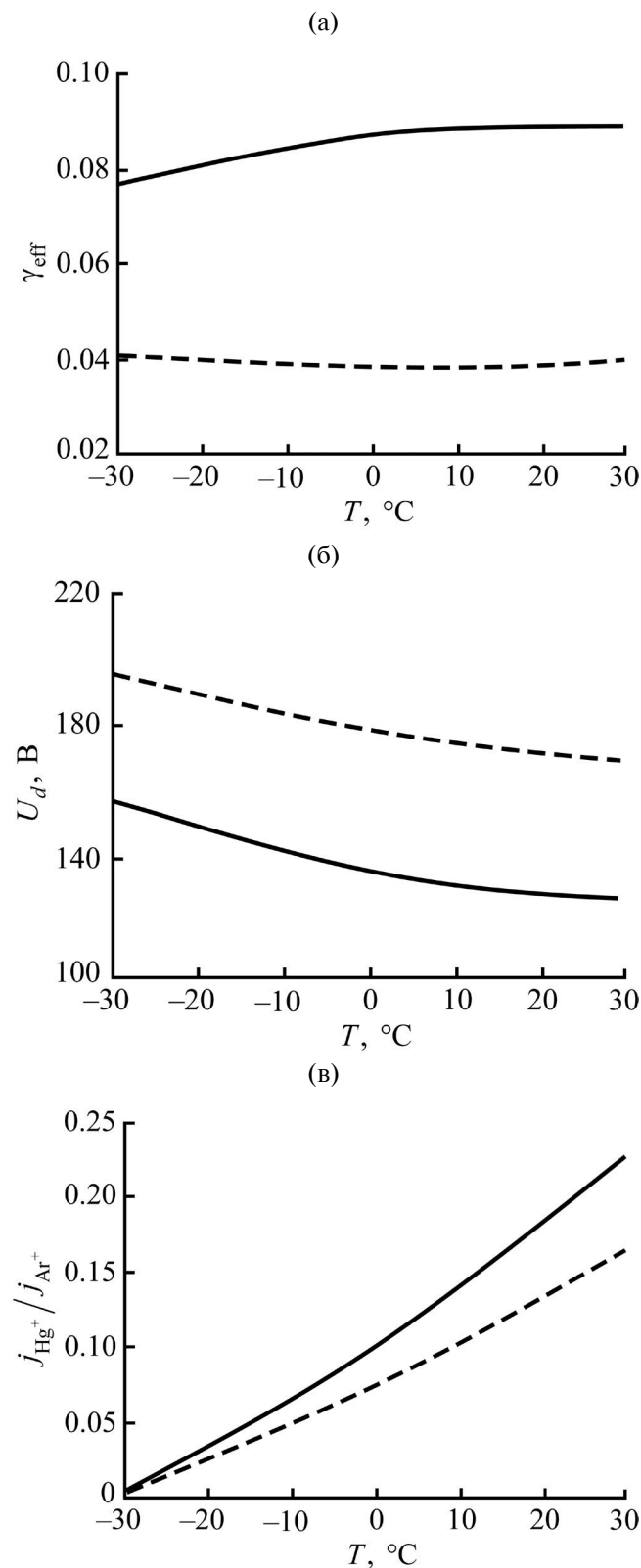
где  $\alpha(E_d, T)$  – ионизационный коэффициент смеси аргона с парами ртути, равный среднему числу актов ионизации атомов электроном на единице длины разряда, который зависит от температуры и определяется предложенным в [24] выражением.

Уравнения (1)–(6) образуют систему, позволяющую рассчитать характеристики слабotoчного разряда в смеси аргон–ртуть, в том числе и напряжение его поддержания  $U_d$ , при наличии на катоде тонкой диэлектрической пленки, а также в ее отсутствие (когда  $H_f = 0$  и  $\delta_f = 0$ ).

Вычисления проводили для разрядного промежутка длиной  $d = 2 \times 10^{-3}$  м, заполненного используемой в газоразрядных осветительных лампах смесью аргона с концентрацией  $n_{\text{Ar}} = 6.57 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ , соответствующей его давлению 266 Па при комнатной температуре, и насыщенных паров ртути, концентрация которых быстро растет с увеличением температуры [24]. Предполагали, что катод алюминиевый с монослоем оксида алюминия на поверхности (т.е. без диэлектрической пленки) или с диэлектрической пленкой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной  $H_f = 15$  нм, поскольку, как показано в [25], в разряде не происходит пробой таких тонких пленок, обусловленный образованием в них электронных лавин. Использовали следующие параметры пленки [21, 26]:  $\varphi_m = 4.25$  эВ,  $\chi_d = 2.0$  эВ,  $\varepsilon_f = 3$ ,  $\Delta\varepsilon = 0.125$  эВ,  $\lambda_e = 0.3$  нм,  $m^* = m$ ,  $\beta = 3.8$ ,  $s_f = 10^{-3}$ ,  $\gamma_i = 0.04$ . Балластное сопротивление выбирали таким, чтобы плотность разрядного тока была порядка  $10^{-5} \text{ А м}^{-2}$ , т.е. разряд был слабotoчным [6].

Рассчитанные зависимости характеристик разряда от температуры смеси приведены на рис. 1. Из него следует, что в случае разряда с катодом без диэлектрической пленки при понижении температуры от +30 до –30°C вследствие снижения концентрации ртути уменьшается ее вклад в ионизационный коэффициент смеси [24]. Поэтому напряженность электрического поля в раз-





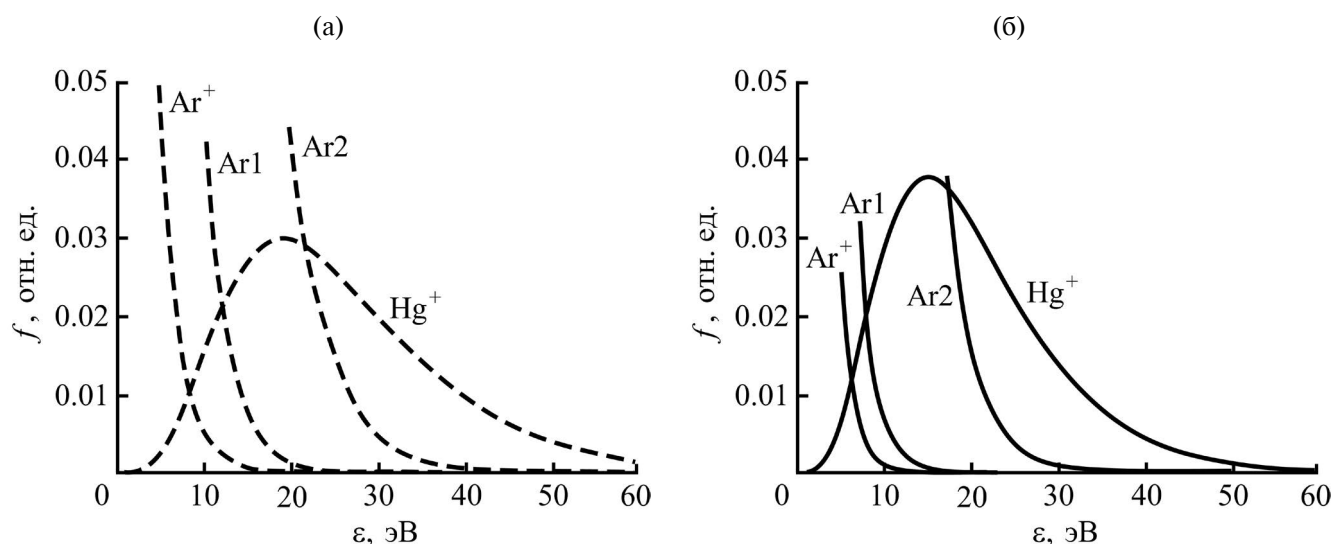
**Рис. 1.** Зависимость от температуры эффективного коэффициента ионно-электронной эмиссии катода (а), напряжения зажигания разряда (б) и отношения плотностей тока ионов ртути и аргона у катода (в). Сплошные линии соответствуют катоду с пленкой, а штриховые — без пленки.

рядном промежутке, необходимая для зажигания разряда, увеличивается, а плотность разрядного тока уменьшается. В результате возрастает напряжение на разрядном промежутке на  $\sim 30$  В, что согласуется с экспериментальными результатами [27]. При температуре ниже  $-30^\circ\text{C}$  характеристики разряда изменяются незначительно вследствие того, что содержание ртути в смеси становится пренебрежимо малым и разряд происходит в практически чистом аргоне. В случае диэлектрической пленки на катоде вклад в его эффективный коэффициент электронной эмиссии  $\gamma_{\text{eff}}$  наряду с ионно-электронной эмиссией дает также усиленная температурой полевая электронная эмиссия из металлической подложки катода в диэлектрическую пленку, обусловленная существованием в ней сильного электрического поля. Поэтому величина  $\gamma_{\text{eff}}$  существенно превосходит ее значение в случае катода без пленки, и выполнение условия поддержания разряда (б) становится возможным при меньшем коэффициенте ионизации рабочего газа, т.е. при меньшей напряженности электрического поля в нем, а следовательно, и при меньшем напряжении  $U_d$ . Как видно из рис. 1, уменьшение  $U_d$ , обусловленное наличием полевой электронной эмиссии из подложки катода, при низких температурах составляет величину порядка 40 В, что облегчает зажигание разряда в лампе в таких условиях.

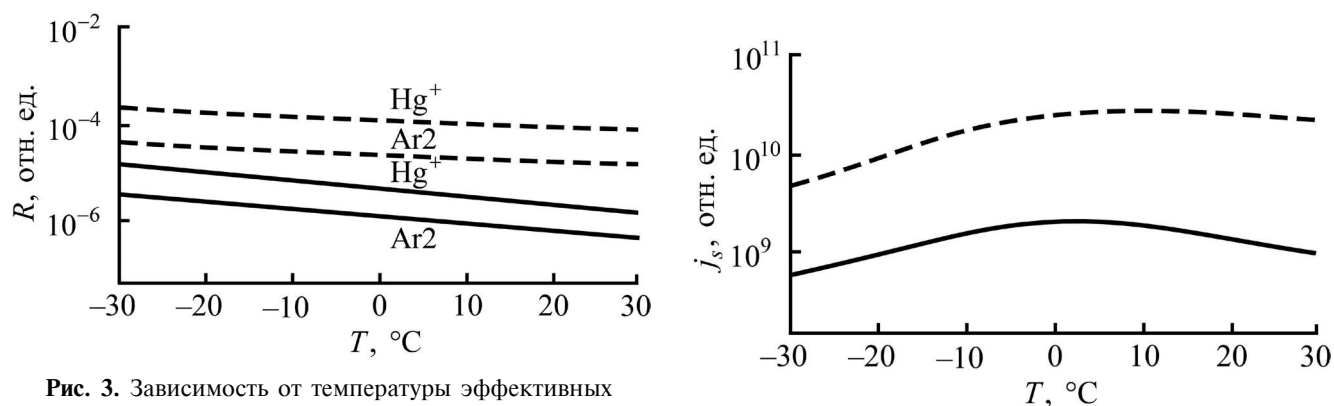
Ионы, образующиеся в разрядном объеме, под действием поля двигаются к катоду, сталкиваясь с атомами рабочей газовой смеси. При столкновении иона с атомом собственного газа может происходить резонансная перезарядка иона на атоме. В результате возникают медленный ион (его скорость составляет доли электрон-вольта, и ее можно считать равной нулю) и быстрый атом, энергия которого равна энергии иона в момент перезарядки. Кроме перезарядки может происходить упругое рассеяние ионов и быстрых атомов на медленных атомах, в результате которого они теряют часть энергии, а медленные атомы становятся быстрыми, т.е. в результате каждого упругого столкновения образуется новый быстрый атом. Так как относительное содержание ртути в колбе лампы при температуре порядка комнатной обычно мало [24], необходимо учитывать только столкновения ионов и быстрых атомов с атомами аргона. Следовательно, можно считать, что катод бомбардируют ионы аргона и ртути, а также быстрые атомы аргона. Их распределения по энергии у поверхности катода могут быть найдены с использованием предложенной в [28] методики, основанной на применении метода Монте-Карло для расчета движения ионов и атомов в смеси

аргон—ртуть. Результаты, полученные при  $+30^\circ\text{C}$ , представлены на рис. 2. Видно, что в случае катода с диэлектрической пленкой энергетические спектры бомбардирующих катод частиц смещаются в область меньших значений энергии вследствие более низкого напряжения поддержания разряда, обуславливающего меньшую напряженность электрического поля в разрядном промежутке. Вычисленные с использованием полученных энергетических распределений температурные зависимости эффективных (усредненных по энергии) коэффициентов распыления [29–32] поверхности катода без пленки и с пленкой ионами ртути и быстрыми атомами аргона, образующимися при упругих столкновениях ионов ртути с медленными атомами аргона, которые вносят наибольшие вклады в распыление катода [28],

изображены на рис. 3. Температурные зависимости плотности потока  $j_s$  атомов материала катода, распыляемых с его поверхности в разряде при отсутствии и наличии диэлектрической пленки, приведены на рис. 4. Из него следует, что интенсивность распыления катода в разряде в смеси аргона с парами ртути растет с увеличением температуры от  $-30$  до  $0^\circ\text{C}$  из-за увеличения содержания ртути в смеси и обусловленного этим возрастания у катода плотности потоков ионов ртути, а также создаваемых ими быстрых атомов аргона. При дальнейшем увеличении температуры начинается снижение  $j_s$ , обусловленное уменьшением длины резонансной перезарядки ионов ртути и, следовательно, их энергии. Наличие на катоде диэлектрической пленки из-за улучшения



**Рис. 2.** Энергетические распределения у катода потоков ионов аргона ( $\text{Ar}^+$ ) и ртути ( $\text{Hg}^+$ ), а также быстрых атомов аргона, возникающих при упругом рассеянии ионов аргона и ртути на медленных атомах аргона ( $\text{Ar1}$ ) и ( $\text{Ar2}$ ) в отсутствие на катоде диэлектрической пленки (а) и при ее наличии (б).



**Рис. 3.** Зависимость от температуры эффективных коэффициентов распыления алюминиевого катода ионами ртути ( $\text{Hg}^+$ ) и быстрыми атомами аргона, возникающими при упругом рассеянии ионов ртути на атомах аргона ( $\text{Ar2}$ ). Сплошные линии соответствуют катоду с пленкой, а штриховые — без пленки.

**Рис. 4.** Зависимость от температуры плотности потока распыленных с катода атомов. Сплошная линия соответствует катоду с пленкой, а штриховая — без пленки.

его эмиссионных свойств приводит к снижению напряженности электрического поля в разряде и к уменьшению энергии бомбардирующих катод частиц. Существенное отличие плотностей потоков распыленного вещества при наличии на катоде диэлектрической пленки и в ее отсутствие объясняется тем, что лишь небольшая доля ионов и быстрых атомов, бомбардирующих поверхность катода, имеет энергию, превышающую его пороговую энергию распыления. Поэтому при снижении энергии ионов и атомов на несколько электрон-вольт она становится намного меньше, что приводит к значительному уменьшению суммарного эффективного коэффициента распыления катода и, следовательно, интенсивности его распыления.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена модель слаботочного газового разряда в смеси аргона и паров ртути, используемой в осветительных лампах, при наличии на катоде тонкой диэлектрической пленки. Она учитывает кроме ионно-электронной эмиссии с поверхности катода также усиленную температурой полевую эмиссию электронов из металлической подложки катода в пленку под действием сильного электрического поля, которое возникает в ней в разряде. Рассчитаны зависимости характеристик разряда от температуры, и показано, что вследствие быстрого уменьшения концентрации паров ртути в смеси при снижении температуры, обуславливающим уменьшение ее ионизационного коэффициента, увеличиваются напряженность электрического поля в разрядном промежутке и разрядное напряжение. Наличие же на катоде диэлектрической пленки приводит к улучшению его эмиссионных свойств и существенному уменьшению разрядного напряжения. Найдено распределение по энергии ионов и быстрых атомов у поверхности катода, и показано, что наличие на нем тонкой диэлектрической пленки может приводить к заметному снижению энергии бомбардирующих его частиц и, следовательно, к увеличению долговечности катода в газоразрядном приборе.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Научно-исследовательского университета “Высшая школа экономики”.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Атаев А.Е.* Зажигание ртутных разрядных источников излучения высокого давления. М.: Изд-во МЭИ, 1995. 168 с.
2. *Zissis G., Kitsinelis S.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. № 17. P. 173001.  
<http://doi.org/10.1088/0022-3727/42/17/173001>
3. *Langer R., Garner R., Paul I., Horn S., Tidecks R.* // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2016. V. 76. № 1. P. 10802.  
<http://doi.org/10.1051/epjap/2016160277>
4. *Phelps A.V., Petrović Z.L.* // Plasma Sources Sci. Tech. 1999. V. 8. № 3. P. R21.  
<http://doi.org/10.1088/0963-0252/8/3/201>
5. *Lay B., Moss R.S., Rauf S., Kushner M.J.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2003. V. 12. № 1. P. 8.  
<http://doi.org/10.1088/0963-0252/12/1/302>
6. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. Долгопрудный: Интеллект, 2009. 736 с.
7. *Saifutdinov A.I.* // Plasma Sources Sci. Tech. 2022. V. 31. № 9. P. 094008.  
<http://doi.org/10.1088/1361-6595/ac89a7>
8. *Sakai Y., Sawada S., Tagashira H.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1989. V. 22. № 2. P. 282.  
<http://doi.org/10.1088/0022-3727/22/2/007>
9. *Petrov G.M., Giuliani J.L.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. № 1. P. 62.  
<http://doi.org/10.1063/1.1576895>
10. *Крестя В.И., Фишер М.Р.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 2. С. 298.
11. *Riedel M., Düsterhöft H., Nagel F.* // Vacuum. 2001. V. 61. № 2. P. 169.  
[http://doi.org/10.1016/S0042-207X\(01\)00112-9](http://doi.org/10.1016/S0042-207X(01)00112-9)
12. *Гуморов К.М., Визгалов И.В., Маркина Е.А., Курнаев В.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 2. С. 208.
13. *Stamenković S.N., Marković V.Lj., Gocić S.R., Jovanović A.P.* // Vacuum. 2013. V. 89. P. 62.  
<http://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.09.010>
14. *Bondarenko G.G., Fisher M.R., Kristya V.I.* // Vacuum. 2016. V. 129. P. 188.  
<http://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.01.008>
15. *Hagelaar G.J.M., Kroesen G.M.W., Klein M.H.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. № 5. P. 2240.  
<http://doi.org/10.1063/1.1287758>
16. *Capdeville H., Pédoussat C., Pitchford L.C.* // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. № 3. P. 1026.  
<http://doi.org/10.1063/1.1430891>
17. *Ito T., Cappelli M.A.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. № 10. P. 101503.  
<http://doi.org/10.1063/1.2711416>
18. *Sukhomlinov V.S., Mustafaev A.S., Murillo O.* // Phys. Plasmas. 2018. V. 25. № 1. P. 013513.  
<http://doi.org/10.1063/1.5017309>
19. *Крестя В.И., Савичкин Д.О., Фишер М.Р.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2016. № 4. С. 84.  
<http://doi.org/10.7868/S0207352816040119>
20. *Бондаренко Г.Г., Крестя В.И., Савичкин Д.О.* // Изв. вузов. Физика. 2017. Т. 60. № 2. С. 129

21. Bondarenko G.G., Kristya V.I., Savichkin D.O. // Vacuum. 2018. V. 149. P. 114.  
<http://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.12.028>
22. Бондаренко Г.Г., Фишер М.Р., Мьо Ту Ха, Крестя В.И. // Изв. вузов. Физика. 2019. Т. 62. № 1. С. 72.
23. Bondarenko G.G., Fisher M.R., Kristya V.I., Bondarev V. // High Temperature Material Proc. 2022. V. 26. № 1. P. 17.  
<http://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.2021041820>
24. Бондаренко Г.Г., Дубинина М.С., Фишер М.Р., Крестя В.И. // Изв. вузов. Физика. 2017. Т. 60. № 12. С. 48.
25. Зыкова Е.В., Кучеренко Е.Т., Айвазов В.Я. // Радиотехника и электроника. 1979. Т. 24. № 7. С. 1464.
26. Suzuki M., Sagawa M., Kusunoki T., Nishimura E., Ikeda M., Tsuji K. // IEEE Trans. ED. 2012. V. 59. P. 2256.  
<http://doi.org/10.1109/TED.2012.2197625>
27. Уэймаус Д. Газоразрядные лампы. М.: Энергия, 1977. 344 с.
28. Савичкин Д.О., Крестя В.И. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2019. № 2. С. 107.  
<http://doi.org/10.1134/S0207352819020112>
29. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып. 1 / Ред. Бериш Р. М.: Мир, 1984. 336 с.
30. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып. 2. / Ред. Бериш Р. М.: Мир, 1986. 488 с.
31. Hine K., Yoshimura S., Ikuse K., Kiuchi M., Hashimoto J., Terauchi M., Nishitani M., Hamaguchi S. // Jpn. J. Appl. Phys. 2007. V. 46. № 12L. P. L1132.  
<http://doi.org/10.1143/JJAP.46.L1132>
32. Yoshimura S., Hine K., Kiuchi M., Hashimoto J., Terauchi M., Honda Y., Nishitani M., Hamaguchi S. // Jpn. J. Appl. Phys. 2012. V. 51. № 8S1. P. 08HB02.  
<http://doi.org/10.1143/JJAP.51.08HB02>

## Modeling of the Influence of Field Electron Emission from a Cathode with a Thin Insulating Film on its Sputtering in a Gas Discharge in a Mixture of Argon and Mercury Vapor

G. G. Bondarenko<sup>1, \*</sup>, V. I. Kristya<sup>2, \*\*</sup>, D. O. Savichkin<sup>3</sup>, M. R. Fisher<sup>2</sup>

<sup>1</sup>HSE University, Moscow, 101000 Russia

<sup>2</sup>Bauman Moscow State Technical University, Kaluga Branch, Kaluga, 248000 Russia

<sup>3</sup>Top Systems Ltd, Moscow, 127055 Russia

\*e-mail: [gbondarenko@hse.ru](mailto:gbondarenko@hse.ru)

\*\*e-mail: [kristya@bmstu.ru](mailto:kristya@bmstu.ru)

A model of the low-current gas discharge in a mixture of argon and mercury vapor in the presence of a thin insulating film on the cathode surface is proposed. The model takes into account that in such a mixture a substantial contribution to the ionization of the working gas can come from the ionization of mercury atoms during their collisions with metastable excited argon atoms. In the discharge, positive charges accumulate on the film surface, creating an electric field in the film sufficient to cause field emission of electrons from the cathode metal substrate into the insulator. Such electrons are accelerated in the film by the field and can escape from it into the discharge volume. As a result, the effective yield of ion-electron emission from the cathode increases. The temperature dependences of discharge characteristics are calculated and it is shown that, due to a rapid decrease in the concentration of mercury vapor in the mixture with decreasing temperature, the electric field strength in the discharge gap and the discharge voltage increase. The presence of a thin insulating film on the cathode can result in an improvement in its emission characteristics and a significant reduction in the discharge voltage. This causes a decrease in the energies of the ions and atoms bombarding the cathode surface, and, consequently, in the intensity of cathode sputtering in the discharge.

**Keywords:** low-current gas discharge, insulating film on the cathode, ion-electron emission, field electron emission, film emission efficiency, cathode effective electron emission yield.

УДК 539.23.234:538.975:546.621

## ФОРМИРОВАНИЕ СУБМИКРОННОЙ КОНУСООБРАЗНОЙ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОМЕТРОВЫХ ПЛЕНОК СПЛАВА Al–Fe ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ИОННО-АССИСТИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ НА СТЕКЛО

© 2024 г. И. И. Ташлыкова-Бушкевич\*

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, 220013 Беларусь

\*e-mail: iya.itb@bsuir.by

Поступила в редакцию 28.08.2023 г.

После доработки 25.10.2023 г.

Принята к публикации 25.10.2023 г.

Исследованы морфология, топография и смачивание дистиллированной водой пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe толщиной 25–90 нм, формируемых на стекле ионно-ассистированным осаждением с использованием резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы. Методом сканирующей зондовой микроскопии показано, что в зависимости от режима и времени осаждения изменяются продольные и поперечные параметры шероховатости, а также параметры — безразмерные комплексы, измерение которых позволило количественно описать процессы конусообразования в системе сплав Al–Fe/стекло. Среднеарифметическая шероховатость пленок растет с длительностью осаждения в интервале 20–40 нм. В условиях самооблучения обнаружен переход от островкового роста пленок к послойному. Установлено влияние рельефа подложки на продольные шаговые параметры топографии пленок. Размер и поверхностная плотность частиц микрокапельной фракции изучены методом растровой электронной микроскопии. Частотные распределения микрокапельной фракции по размерам удовлетворительно аппроксимируются логнормальным распределением. В режиме облучения собственными ионами размер 60–70% микрочастиц составляет до 0.8 мкм. Впервые для аппроксимации гистограмм распределения локальных максимумов и минимумов рельефа пленок использована двойная функция Гаусса, что позволило повысить точность описания по сравнению с нормальным законом. Показана эффективность этого подхода при анализе структурообразования нанометровых пленок на различных стадиях роста. С привлечением модели бигауссовой поверхности определена роль топографических характеристик при управлении смачиванием модифицированных покрытий. Обсуждается механизм гетерогенного смачивания гидрофильных пленок в состоянии Касси с краевыми углами контакта в интервале 50°–80°. В потенциальном режиме при увеличении продолжительности нанесения до 10 ч распределение рельефа пленок близко к нормальному закону, и формирование на поверхности развитой субмикронной конусообразной морфологии приводит к смешанному смачиванию.

**Ключевые слова:** ионно-ассистированное осаждение, сканирующая зондовая микроскопия, растровая электронная микроскопия, шероховатость, смачиваемость, гидрофильность, сплавы Al–Fe.

DOI: 10.31857/S1028096024030144, EDN: HDSIZW

### ВВЕДЕНИЕ

Оптические пленки металлов на диэлектрических подложках, синтезируемые ионно-лучевыми методами осаждения покрытий, широко применяются в технике, включая устройства солнечной

фотоэнергетики, а также нано-, микро- и оптоэлектроники [1, 2]. Тонкопленочные структуры на основе алюминия используют как оптические пленки и лицевые контакты солнечных элементов [3–5]. Важной задачей является поиск путей моди-

фикации характеристик поверхностей тонкопленочных металлических покрытий, осажденных в условиях неравновесного затвердевания, для управления их физико-химическими и эксплуатационными свойствами. Поэтому в настоящее время значительное внимание уделяют вопросам влияния условий осаждения на нано- и микро-неоднородности рельефа поверхности системы покрытие—подложка [6, 7]. Однако на практике при структурно-морфологическом изучении поверхности образцов часто используют амплитудные параметры шероховатости, несмотря на то, что они не содержат информацию о форме профиля. В то же время недостаточно внимания уделяют шаговым параметрам. Поэтому определение универсального набора дискретных и интегральных параметров, достоверно описывающих наноструктуру реальных рельефов шероховатых поверхностей, актуально для изучения физических процессов формирования морфологии нанометровых пленок, а также эксплуатационного поведения изделий [8–10].

При большой номенклатуре используемых металлических материалов основные тенденции промышленности в настоящее время заключаются не столько в разработке новых композиций сплавов, сколько в модификации известных материалов и усовершенствовании технологических процессов синтеза. Получение тонких пленок металлов с помощью ионных пучков в неравновесных условиях при гипервысоких скоростях охлаждения в диапазоне  $10^{12}$ – $10^{13}$  К/с позволяет синтезировать уникальные по структуре материалы, свойства которых зависят как от способа формирования и выбора подложки, так и от химического состава и пространственной структуры поверхностных нанослоев. Как известно, в последние годы методы центробежной закалки, спиннингования, левитации, обработки поверхности электронным или лазерным лучом, а также аддитивные технологии, обеспечивающие высокие скорости охлаждения расплава в интервале  $10^6$ – $10^8$  К/с, широко используются в современных экспериментальных разработках и промышленных технологиях получения алюминиевых сплавов [11]. Однако несмотря на рост работ в области ионно-лучевой модификации алюминиевых материалов [12] и большое количество публикаций, в том числе обзорных (например, [7, 13, 14]), посвященных физико-химическим основам формирования покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками, количество систематических исследований воздействия ионного облучения на структурно-фазовое состояние алюминиевых сплавов пока ограничено. Это указывает на

перспективность развития данного направления и стимулирует использование ионно-лучевых методов для формирования тонкопленочных покрытий из алюминиевых сплавов и расширения областей их применения, в том числе в качестве оптических пленок. В частности, процессы осаждения пленок на диэлектрические подложки, включая влияние начальных стадий роста на морфологию пленок, на протяжении последнего десятилетия представляют особый интерес при разработке и совершенствовании существующих технологий ионно-ассистированного нанесения тонкопленочных структур [1, 15, 16] для приборов нано-, микро- и оптоэлектроники, а также солнечной фотоэнергетики. Стекланные поверхности, например, используют при изготовлении систем металлическое покрытие—подложка для наноустройств благодаря оптимальным для практических применений свойствам (оптической прозрачности, механической прочности, термостойкости) и характеризуются высокой степенью гладкости.

При разработке моделей шероховатости поверхности в рамках статистического подхода профиль поверхности рассматривают как реализацию случайного процесса, и частотная структура профиля описывается функцией спектральной плотности [17]. Поскольку аналитические методы профильного и топографического анализа достаточно сложны, интенсивные исследования в области разработки научных основ инженерии поверхности покрытий из металлов и сплавов нацелены на поиск корреляционных связей параметров топографии и апробацию/внедрение в практику дополнительных комплексных параметров шероховатости [9, 18–23]. Ранее при изучении нанорельефа, формирующегося на поверхности тонких пленок алюминия и его бинарных сплавов с марганцем и никелем, изготовленных на стекланных подложках ионно-ассистированным осаждением [9], было получено, что поверхность системы пленка—подложка можно рассматривать как реализацию случайного нормального процесса. При легировании алюминия морфологическая неоднородность покрытий снижается, что приводит к изменению гидрофильно-гидрофобного баланса поверхности. Однако для определения закономерностей процессов формирования покрытий ионным и ионно-ассистированным осаждением необходимо расширение диапазона легирующих элементов в качестве модифицирующих добавок алюминия, а также варьирование условий процесса осаждения.

Целью настоящей работы было комплексное изучение морфологии, топографии и смачи-

ваемости нанометровых пленок сплава Al–Fe, полученных с помощью резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы, в зависимости от режима и времени осаждения на стекло. Тонкопленочные покрытия были сформированы методом осаждения при ассистировании собственными ионами. Применение ионов осаждаемого металла в качестве ассистирующих ионов обеспечивает получение пленок без введения примесей инертных газов [24, 25] и необходимые свойства материалов в тонких поверхностных слоях, а также хорошее сцепление покрытия с подложкой [26]. Пленки исследованы методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Применение разработанного методологического подхода к анализу рельефа топографических карт поверхности [9] дает возможность, определяя поперечные и продольные геометрические характеристики поверхности тонкопленочной системы на стеклянной подложке, оценить нерегулярность локальной структуры пленки. При описании нанорельефа вместе с параметрами шероховатости стандартов ИСО дополнительно рассчитаны параметры – безразмерные комплексы ( $\mu$  [19, 20],  $\psi$  [18, 27] и  $k$  [9, 28]). Поскольку защитные свойства пленок зависят в том числе от характера их взаимодействия с водой, в качестве индикатора, чувствительного к состоянию поверхности пленок, в работе использован краевой угол контакта покрытие–капля воды. Равновесный краевой угол смачивания поверхности пленок дистиллированной водой измерен методом покоящейся капли.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Тонкие пленки осаждали из сплава Al–1.5 ат. % Fe на подложки из силикатного стекла в вакуумной камере с использованием резонансного плазменно-дугового источника при рабочем давлении  $10^{-2}$  Па. Схема и методика изготовления металлических пленок методом осаждения при ассистировании собственными ионами описаны в патенте [29]. В режиме пассивного ионного осаждения при отсутствии ускоряющего напряжения ( $U = 0$ ) в процессе осаждения металла нейтральная фракция генерируется из материала электродов источника ионов. Время нанесения пленок в пассивном режиме составляло 3 и 6 ч. В режиме ионно-ассистируемого осаждения при ускоряющем напряжении между источником и мишенью  $U = 3$  кВ поток ассистирующих положительных ионов металла генерируется из плазмы вакуумно-дугового разряда одновременно с нейтральным потоком атомов. В процессе осаждения

сила ионного тока и его плотность составляли 100 мкА и 5.1 мкА/см<sup>2</sup> соответственно. Отношение плотности ионного потока к плотности потока нейтральных атомов  $j_i/j_A$  составляло 0.1–0.4. В указанном режиме осаждение осуществлялось в течение 6 и 10 ч.

В ряде работ [30–33] механизмы образования дефектов при бомбардировке твердых тел ассистирующими ионами рассматривают исходя из представлений о процессах в каскадах атомных столкновений, создаваемых в твердом теле ускоренными ионами при торможении. Как известно, время развития каскада атомных столкновений при торможении ассистирующих ионов  $10^{-13}$ – $10^{-12}$  с [34]. Чтобы рассчитать плотность энергии  $\Theta$ , выделенной в каскадах атомных столкновений при торможении ассистирующих ионов в осаждаемой пленке, был определен средний заряд  $Q$  в дуговой плазме, равный 1.43 для катода из сплава алюминия с железом согласно [35]. Это означает, что с учетом характерных значений энергии ионов при ионном облучении с ускоряющей разностью потенциалов  $U$  средняя плотность энергии  $\Theta$ , выделенная в каскадах атомных столкновений в расчете на один атом мишени, составила  $\sim 0.4$  эВ/ат. в соответствии с методикой [36]. Согласно оценкам [37] такое значение  $\Theta$  эквивалентно термодинамической температуре порядка  $10^3$  К. Если каскадная область охлаждается до окружающей температуры мишени за время около  $10^{-11}$  с, то скорость “кристаллизации” (охлаждения каскадов атомных столкновений) в экспериментах составляет  $10^{12}$ – $10^{13}$  К/с. При средней скорости осаждения покрытий  $\sim 0.1$ – $0.2$  нм/мин толщина нанометровых пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe, осажденных в течение 3, 6 и 10 ч, в среднем составила 25, 50 и 90 нм.

Для изучения тонкопленочных наноструктур на стеклянных подложках использовали методы СЗМ (атомно-силовой микроскоп (АСМ) NT-206 с зондами CSC-38) в контактном режиме и РЭМ (микроскоп марки LEO1455VP с приставкой HKL CHANNEL5) в режиме регистрации обратно отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. АСМ-изображения размером  $20 \times 20$  мкм обрабатывали с помощью программы Surface Explorer [38]. Шероховатость каждого образца определяли, усредняя данные, полученные при анализе четырех–пяти площадок. Статистическая обработка топографических карт в математическом пакете OriginPro включала построение графиков функции плотности вероятности высот профиля  $f(z)$  (ординат) в виде гистограмм. Положение средней линии  $z_{\text{mean}}$ , вблизи которой максимально сосредоточены структурные

элементы рельефа, численно определяли с помощью программы Surface Xplorer. Погрешность измерения дискретных параметров шероховатости была около 5%. Для того чтобы определить средний размер  $\bar{D}$ , объемную долю  $V$  и удельную поверхность границ  $s_{уд}$  микрочастиц капельной фракции, РЭМ-изображения были обработаны методом секущих [39] по стандартным формулам. Погрешность измерений составила ~15%. Полигоны относительных частот  $f(z)$  высот выступов/впадин нанорельефа поверхности относительно средней линии аппроксимировали функцией Гаусса, а также составной функцией — двойной функцией Гаусса с общим центральным значением. При аппроксимации частотных распределений микрокапельной фракции по размерам было использовано логнормальное распределение.

Для отобранных типичных АСМ-площадок поверхности был определен набор из 10 дискретных параметров шероховатости, который включал амплитудные параметры (среднеарифметическую шероховатость  $R_a$ , среднеквадратичную шероховатость  $R_q$ , асимметричность  $R_{sk}$ , островершинность  $R_{ku}$ , высоту неровностей профиля по 10 точкам  $R_{10z}$ , наибольшую глубину профиля относительно средней линии  $R_v$ , общую высоту профиля  $R_t$ , наибольшую высоту неровностей профиля  $R_z$ ) и шаговые параметры (средний шаг неровностей профиля  $S_m$  и средний шаг между выступами профиля  $S$ ). В настоящей работе параметр шероховатости  $R_{10z}$  [18, 19] — это высота неровностей профиля по 10 точкам (ГОСТ 25142-82 в редакции до 2017 г.). Поскольку программа Surface Xplorer не вычисляет  $R_{10z}$ , а шаговые параметры шероховатости измеряют только для отдельного профиля, дополнительно к служебным функциям программы Surface Xplorer была выполнена математико-статистическая обработка данных АСМ по стандартным формулам [40] в рамках методологии подсчета пересечений с уровнем квантования профиля [9]. В результате были определены следующие дискретные параметры — безразмерные комплексы: параметр относительного расположения средней линии по высоте шероховатого слоя  $\mu = R_v/R_t$  [19, 20], параметр соотношения шаговых параметров  $\psi = S/S_m$  [18, 27], характеризующий ширину спектра профиля, и гибридный параметр  $k = R_{10z}/S$  [9, 28], описывающий форму неровностей профиля нанорельефа. Для контроля корректности аналитической обработки АСМ-изображений был использован параметр  $R_a$ . При шаге растрового сканирования  $\Delta u = 2$  мкм площадок  $20 \times 20$  мкм набор анализируемых профилей АСМ-изображения включал 11 линий. Отклонение величины  $R_a$ ,

рассчитанной аналитически, от значения, полученного с помощью программы Surface Xplorer, составляло 5–15%.

Для исследования смачиваемости дистиллированной водой тонкопленочной системы сплав Al–1.5 ат. % Fe—подложка краевой угол смачивания  $\theta$  измеряли методом покоящейся капли на установке, описанной в [41]. Температура окружающей среды составляла  $20 \pm 3^\circ\text{C}$ . Объем капли был 9.3 мкл, время стабилизации составляло 60 с. Погрешность измерения  $\theta$  не превышала 5%.

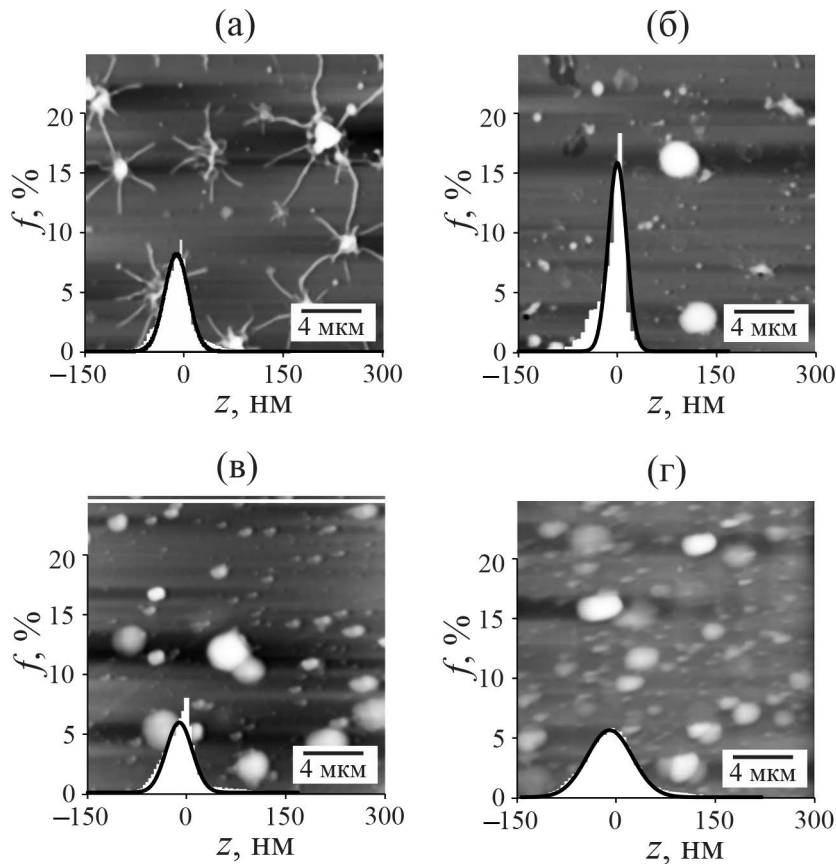
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### АСМ-исследования поверхности пленок

Типичные 2D АСМ-изображения субмикронной конусообразной морфологии тонких пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe в зависимости от условий их формирования показаны на рис. 1. Синтезированные тонкопленочные наноструктуры сплошные и характеризуются поверхностью без локальных деформаций. Измеренные параметры шероховатости, описывающие горизонтальные и вертикальные размеры неоднородностей микрорельефа, представлены в табл. 1. В случае беспотенциального режима нанесения характерные топографические неоднородности на поверхности пленок сплава алюминия с железом соответствуют островковой структуре. Среднеарифметическая шероховатость в среднем составляет 22 нм и практически не зависит от толщины исследованных пленок. Исследование пленок толщиной 25 нм показало, что средний диагональный размер островковых элементов высотой до 200 нм составляет 4–7 мкм (рис. 1а). С увеличением толщины пленки до 50 нм высота и диаметр островковых структур снижаются до 100 нм и 2 мкм соответственно (рис. 1б).

Изменение шероховатости  $R_a$  со временем осаждения хорошо описывается линейной зависимостью (рис. 2а). Коэффициент достоверности аппроксимации  $COD (R^2)$  составил 0.72. Переход в режим ионно-ассистированного осаждения приводит к формированию развитого микрорельефа. Поверхность пленок содержит субмикронные конусы и локальные холмики, высота и плотность которых растет с продолжительностью нанесения. На рис. 3а приведен пример типичного профиля поперечного сечения нанорельефа пленки, синтезированной при  $U = 3$  кВ в течение 6 ч, измеренного вдоль линии сканирования, показанной на рис. 1в. Как следует из табл. 1, средняя шероховатость ( $R_a$  и  $R_q$ ) пленок толщиной 50 нм при подаче ускоряющего напряжения на держатель





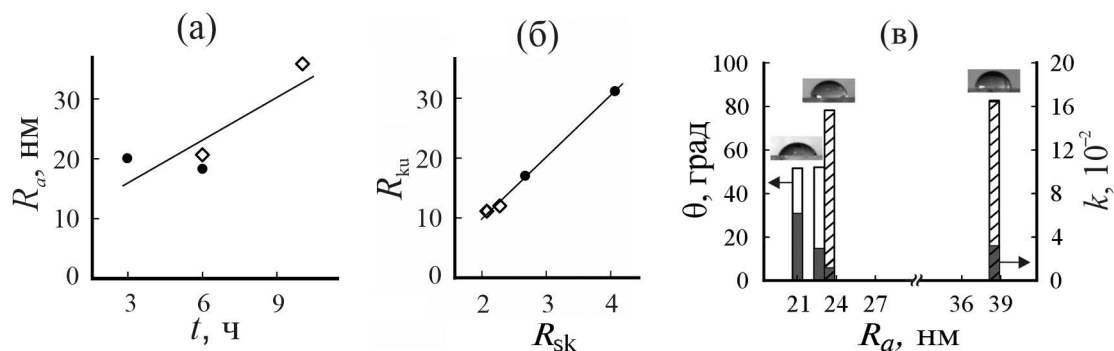
**Рис. 1.** АСМ-изображения нанорельефа поверхности тонких пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe на стекле, полученных в режимах пассивного (а, б) и ионно-ассистированного при  $U = 3$  кВ осаждения (в, г) в течение 3 (а), 6 (б, в) и 10 ч (г), с соответствующими гистограммами распределения высот/впадин нанорельефа поверхностей, аппроксимированными распределением Гаусса.

**Таблица 1.** Значения параметров, описывающих морфологию, шероховатость и смачиваемость пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe, осажденных на стекло

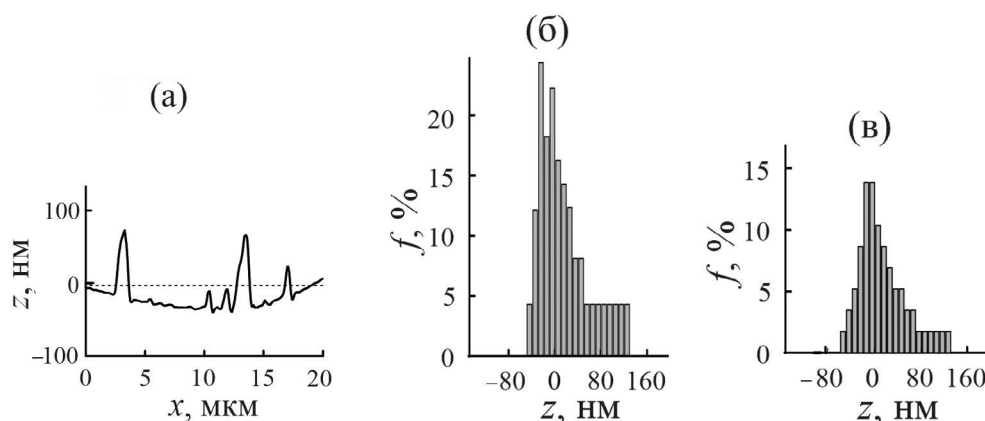
| $U$ , кВ | $t$ , ч | $R_a$ , нм | $R_q/R_a$ | $R_{10z}$ , нм | $\mu$ | $\psi$ | $k, \times 10^{-2}$ | $\bar{D}$ , мкм | $V$ , % | $s_{уд}$ , $10^{-2}$ мкм $^{-1}$ | $\theta$ , град |
|----------|---------|------------|-----------|----------------|-------|--------|---------------------|-----------------|---------|----------------------------------|-----------------|
| 0        | 3.0     | 22.87      | 1.65      | 88.85          | 0.31  | 1.14   | 2.90                | 0.68            | 0.72    | 3.49                             | 51.90           |
| 0        | 6.0     | 21.11      | 1.94      | 138.58         | 0.33  | 1.26   | 6.10                | 0.55            | 0.74    | 4.41                             | 51.60           |
| 3        | 6.0     | 23.42      | 1.58      | 85.27          | 0.39  | 2.23   | 1.73                | 1.01            | 2.83    | 9.14                             | 78.20           |
| 3        | 10.0    | 38.52      | 1.51      | 134.84         | 0.44  | 1.33   | 3.60                | 0.62            | 4.05    | 21.44                            | 81.90           |

мишени изменяется незначительно. Однако при увеличении времени осаждения до 10 ч наблюдается рост шероховатости. В случае пленок толщиной 90 нм ярко выраженная нерегулярная форма нанорельефа характеризуется увеличением высоты неровностей от 100 до 200 нм. Максимальные значения среднеарифметической и среднеквадратичной шероховатости достигают 38.52 и 58.33 нм соответственно. Отметим, что средний шаг микронеровностей профиля по средней линии, эквивалентный средней длине волны профиля  $\lambda_a$  [22], лежит в интервале 1.8–3.0 мкм.

На рис. 1 приведены гистограммы распределения локальных максимумов и минимумов нанорельефа пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe относительно средней линии поверхности. Гистограммы унимодальны и имеют четко выраженный максимум. Параметр  $z_{mean}$  для всех пленок находится в интервале от –5 до 0 нм. Оцифровка гистограмм позволила выполнить их статистическую обработку. На рисунке дополнительно показан результат моделирования графиков с использованием распределения Гаусса с коэффициентом детерминации ( $R^2$ ) 0.85–0.99. Для сравнительного анализа гисто-



**Рис 2.** Корреляция между топографическими параметрами, смачиваемостью и условиями пассивного (сплошные символы) и ионно-ассистированного (пустые символы и штриховка) осаждения тонких пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe на стеклянную подложку, зависимость: а – среднеарифметической шероховатости  $R_a$  от времени осаждения покрытий; б – островежности  $R_{ku}$  от асимметричности  $R_{sk}$  профиля; в – краевого угла смачивания  $\theta$  и гибридного коэффициента  $k$  от среднеарифметической шероховатости пленок. Показана форма капель дистиллированной воды на поверхности пленок. Эмпирические значения коэффициентов уравнения  $y = ax + b$  и COD ( $R^2$ ) при аппроксимации данных:  $a = 2.38 \pm 1.05$ ,  $b = 11.58 \pm 7.1$ , COD = 0.72 (а);  $a = 9.95 \pm 0.40$ ,  $b = -9.60 \pm 1.15$ , COD = 1.0 (б).



**Рис. 3.** К анализу АСМ-изображений тонких пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe, осажденных на стекло: профиль поперечного сечения нанорельефа вдоль линии сканирования на рис. 1в (а); аналитически рассчитанные гистограммы распределения высот/впадин нанорельефа для профиля поперечного сечения (б) и всей поверхности пленки (в) на рис. 1в. Значения  $R_a$ , измеренные аналитически, а также значения  $\sigma$ ,  $\sigma_1/\sigma_2$ : б – 14.92 нм, 28.89, 1:4.2; в – 21.92 нм, 29.80, 1:2.5.

грамм распределения высот/впадин неровностей пленок сплава Al–Fe, синтезированных в разных условиях, их характеристические параметры  $R_{sk}$  и  $R_{ku}$ , полученные с помощью Surface Xplorer, и параметры аппроксимации (площадь под кривой  $A$  и среднеквадратичное отклонение  $\sigma$ ), определенные с использованием OriginPro, представлены в табл. 2. Чем выше стандартное отклонение  $\sigma$ , характеризующее ширину распределения, тем больше “гетерогенность” нанорельефа и тем удовлетворительнее поверхность описывается кривой Гаусса. Обнаружено, что коэффициенты асимметрии и эксцесса функции распределения  $f(z)$  принимают положительные значения:  $R_{sk}$  варьируется от 2 до 4,  $R_{ku}$  – от 11 до 31. Установлен линейный рост  $R_{ku}$  при увеличении  $R_{sk}$  в зави-

симости от условий получения пленок (рис. 2б). Коэффициент  $R^2$  составил 1.0.

С целью описания характерных особенностей морфологии поверхности пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe в поперечном и продольном сечениях была также выполнена аналитическая обработка АСМ-изображений. На рис. 3 приведен пример профильного и топографического анализа пленки толщиной 50 нм, полученной в режиме ионно-ассистированного осаждения (соответствующее АСМ-изображение на рис. 1в). Численный анализ статистических характеристик шероховатости поверхности пленки позволил аналитически измерить частотный состав поверхности пленки. На рис. 3б показана гистограмма распределения высот/впадин профиля попе-

**Таблица 2.** Значения параметров, описывающих гистограммы распределения высот/впадин нанорельефа осажденных на стекло пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe (рис. 1)

| Материал |         | Surface Xplorer |          |                 |               | OriginPro  |               |                |               |               |
|----------|---------|-----------------|----------|-----------------|---------------|------------|---------------|----------------|---------------|---------------|
| $U$ , кВ | $t$ , ч | $R_{sk}$        | $R_{ku}$ | $z_{mean}$ , нм | $f_{max}$ , % | $z_c$ , нм | $f_{max}$ , % | $A$ , усл. ед. | $\sigma$ , нм | COD ( $R^2$ ) |
| 0        | 3.0     | 2.66            | 17.13    | –4.99           | 9.79          | –6.72      | 9.40          | 329.76         | 14.0          | 0.98          |
| 0        | 6.0     | 4.05            | 30.69    | 0               | 21.18         | 1.49       | 17.88         | 682.46         | 15.22         | 0.96          |
| 3.0      | 6.0     | 2.27            | 12.28    | 0               | 8.38          | –7.62      | 6.94          | 331.21         | 19.05         | 0.94          |
| 3.0      | 10.0    | 2.07            | 11.45    | –4.40           | 6.03          | –14.17     | 5.68          | 495.80         | 34.82         | 0.99          |

речного сечения нанорельефа, полученного при сканировании АСМ-площадки (рис. 1в) вдоль отмеченной линии сканирования. Результат топографического анализа всего участка поверхности пленки представлен на рис. 3в. При сравнении гистограмм (рис. 1в, 3б, в) наблюдается масштабная зависимость от участка анализа поверхности: при усреднении по всей поверхности в Surface Xplorer высота итоговой гистограммы закономерно понижается. Растровое сканирование типичных АСМ-площадок также позволило оценить на основе данных, полученных для наборов отдельных профилей в Surface Xplorer, диапазон средних высот наибольших неровностей профиля  $R_{10z}$  исследованных образцов – от 85 до 140 нм. С увеличением времени осаждения наблюдается рост  $R_{10z}$  (табл. 1). Максимальный перепад высот рельефа поверхности обнаружен у пленки толщиной 50 нм, осажденной в отсутствие ускоряющего напряжения.

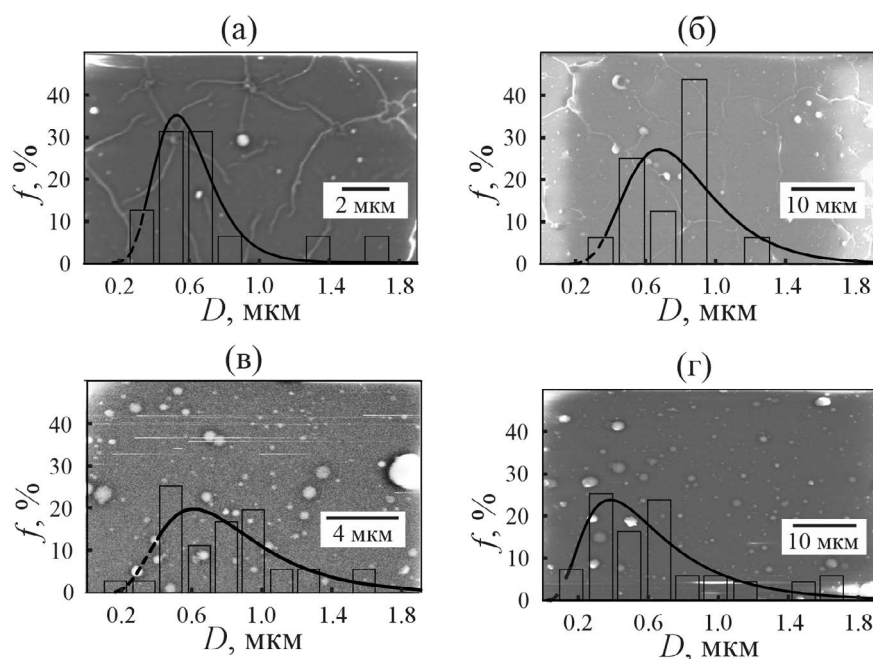
С помощью Surface Xplorer и растрового сканирования АСМ-площадок для всех образцов были рассчитаны гибридные параметры – безразмерные комплексы  $\mu$ ,  $\psi$  и  $k$  (табл. 1). Значения параметра  $\mu$  изученных поверхностей лежат в интервале от 0.31 до 0.44, приближаясь к 0.5 в случае пленки толщиной 90 нм, осажденной при ионном ассистировании. Измеренный для пленок на стекле параметр  $\psi$  близок к значению исходной стеклянной подложки ( $\psi = 1.23$  [9]), отличаясь не более чем на 10%, за исключением пленки толщиной 50 нм, нанесенной при  $U = 3$  кВ. В указанном случае при осаждении сплава в условиях ионного ассистирования в течение 6 ч величина  $\psi$  возрастает в 1.8 раз до 2.23. Также сравнение значений гибридного параметра  $k$ , определенных для разных режимов нанесения пленок, показывает, что при беспотенциальном режиме величина  $k$  увеличивается в 2.1 раза с ростом времени осаждения от 3 до 6 ч и достигает  $6.1 \times 10^{-2}$  для пленки толщиной 50 нм. При приложении ускоряющего напряжения рост  $k$  с увеличением времени осаждения от 6 до 10 ч составляет 2.7 раз:  $k = 3.2 \times 10^{-2}$  для пленки толщиной 90 нм.

#### РЭМ-исследования поверхности пленок

Типичные РЭМ-изображения показали сходную морфологию поверхности всех тонких пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe, осажденных на стекло (рис. 4). На поверхности образцов наблюдались как одиночные частицы, так и скопления микрочастиц капельной фракции из плазмы вакуумно-дугового разряда. Осажденные микрокапли имеют размеры в диапазоне от нанометров до 1–2 мкм и в сечении преимущественно равноосные. Средний измеренный диаметр микрочастиц капельной фракции уменьшается со временем осаждения пленок: в беспотенциальном режиме от 0.68 до 0.55 мкм, в режиме ионно-ассистированного осаждения от 1.01 до 0.62 мкм (табл. 1). Поверхностная плотность микрочастиц капельной фракции согласно измеренным значениям  $V$  и  $s_{уд}$  увеличивается в случае пленок, осажденных при  $U = 3$  кВ (рис. 3в, г). Размер 60–70% микрочастиц на поверхности пленок, полученных в условиях облучения собственными ионами, составляет до 0.8 мкм. Моделирование гистограмм распределения микрокапель по размерам показало, что они удовлетворительно описываются логнормальным законом с коэффициентом достоверности аппроксимации COD ( $R^2$ ) 0.57–0.83 (рис. 4). Статистические параметры логнормального распределения, включая модальное  $z_{max}$ , медианное  $z_c$  и среднее  $\langle z \rangle$  значения, приведены в табл. 3. Сравнение данных табл. 2 и 3 показывает, что интервалы погрешности определения среднего диаметра микрочастиц методом секущих и с помощью построения функции логнормального распределения удовлетворительно перекрываются, если в качестве характеристики размера микрокапель брать значения  $\langle z \rangle$ . В пленках, полученных в условиях самооблучения, распределение по размерам микрочастиц более однородно, поскольку среднее стандартное отклонение  $\sigma$  принимает наименьшие значения. Коэффициент вариации CV, характеризующий степень однородности данных, ниже 33% (случай однородной совокупности). В случае пленок сплава, синтезированных при

**Таблица 3.** Рассчитанные значения параметров логнормального распределения, аппроксимирующего гистограммы распределения частиц микрокапельной фракции по размерным группам на поверхности осажденных на стекло пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe (рис. 4)

| Материал |         | OriginPro        |             |                           |                |                |                |       |               |
|----------|---------|------------------|-------------|---------------------------|----------------|----------------|----------------|-------|---------------|
| $U$ , кВ | $t$ , ч | $z_{\max}$ , МКМ | $z_c$ , МКМ | $\langle z \rangle$ , МКМ | $f_{\max}$ , % | $A$ , усл. ед. | $\sigma$ , МКМ | CV, % | COD ( $R^2$ ) |
| 0        | 3.0     | 0.52             | 0.57        | 0.59                      | 37.54          | 14.89          | 0.18           | 17.72 | 0.73          |
| 0        | 6.0     | 0.64             | 0.72        | 0.77                      | 29.02          | 17.34          | 0.28           | 28.34 | 0.57          |
| 3.0      | 6.0     | 0.63             | 0.77        | 0.86                      | 26.53          | 16.63          | 0.41           | 43.27 | 0.72          |
| 3.0      | 10.0    | 0.38             | 0.55        | 0.65                      | 23.90          | 16.32          | 0.43           | 44.68 | 0.83          |



**Рис. 4.** Типичные РЭМ-изображения поверхности тонких пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe на стекле, полученных в режимах пассивного (а, б) и ионно-ассистированного при  $U = 3$  кВ осаждения (в, г) в течение 3 (а), 6 (б, в) и 10 ч (г), с соответствующими гистограммами распределения микрочастиц капельной фракции по размерам, аппроксимированными логнормальным распределением.

приложении ускоряющего напряжения,  $\sigma$  возрастает и CV в среднем составляет 44%.

Исследование смачивания тонких пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe дистиллированной водой показало существенные различия в краевых углах смачивания при изменении режима осаждения покрытий. Изменение формы капель на поверхности пленок в зависимости от условий получения представлено на рис. 2в. Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что в отличие от пленок, осажденных при  $U = 0$ , для которых наблюдается хорошее смачивание —  $\theta \approx 52^\circ$ , поверхность пленок, сформированных при ионно-ассистированном осаждении, ограниченно смачивается водой, и краевой угол смачивания достигает  $80^\circ$  и более.

#### Статистический анализ характеристик рельефа поверхности пленок

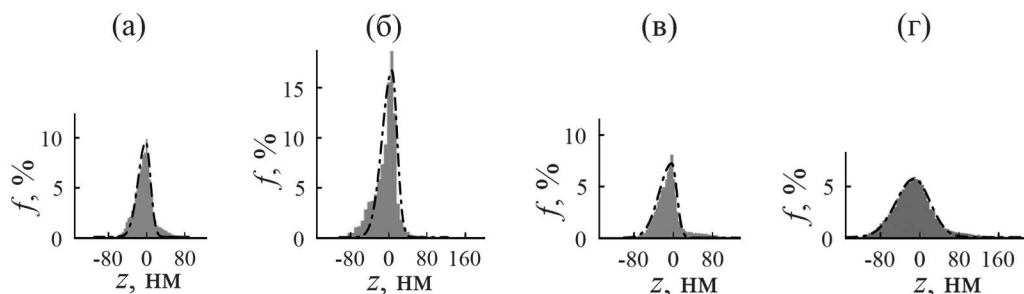
Рассмотрим статистическое описание топографии поверхности пленок как ансамбля неровностей разного масштаба. В метрологии поверхности для статистической обработки данных широко используют функцию Гаусса, однако реальные шероховатые поверхности твердых тел имеют рельефы различных типов, и во многих случаях их топография отличается от нормальной (гауссовой) модели. Форма гистограммы распределения высот/впадин рельефа твердого тела как индикатора степени гладкости поверхности зависит от соотношения случайной и детерминированной (периодической) компонент профиля. Поскольку случайный профиль, описывающий

случайный нормальный процесс, характеризуется симметричным распределением ( $R_{sk} = 0$ ,  $R_{ku} = 3$ ), детерминированность процесса формирования поверхности приводит к отклонению формы кривой распределения от гауссовой. В настоящей работе ионно-лучевой синтез наноструктурных пленок сплава алюминия с железом на прозрачных подложках из стекла выполнен методом осаждения при ассистировании собственными ионами. Методом СЗМ ранее было показано, что используемые в экспериментах подложки из силикатного стекла гладкие и имеют мелкоэлементную морфологию с шероховатостью менее 1 нм [9]. Установлено, что функция плотности вероятности высот выступов/впадин подложек из стекла с высокой точностью описывается нормальным распределением ( $R_q = 1.25R_a$ ,  $R_{sk} = 0$ ,  $R_{ku} = 3$ ). Однако измеренные статистические параметры топографии тонких пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe на стекле (рис. 1) указывают на отклонение экспериментального распределения высот/впадин шероховатой поверхности образцов от нормального. Во-первых, при рассмотрении корреляционной связи между амплитудными параметрами  $R_a$  и  $R_q$ , получено, что при выборочном коэффициенте регрессии 1.25 вид линейного уравнения регрессии  $R_q = 1.25R_a + 10.38$  (коэффициент детерминации равен 0.91) отличается от известного соотношения для нормального случайного профиля наличием свободного члена. Отметим также, что из экспериментального соотношения параметров  $R_q/R_a$  следует, что поверхность пленок ближе к случайной, чем к регулярной и, таким образом, в рельефе отсутствуют доминирующие периодические структуры одного масштаба. Во-вторых, ненулевые значения параметра асимметричности  $R_{sk}$  и величина эксцесса  $R_{ku}$  выше трех дополнительно указывают на отклонение поверхности пленок от так называемой “гауссовой” поверхности с симметричным распределением высот/впадин. В-третьих, полученный для пленок комплексный параметр  $\mu < 0.5$  в отличие от симметричного профиля, для которого  $\mu \rightarrow 0.5$ , так как линии выступов и впадин, а также средняя линия эквидистантны.

При описании характеристик реальных рельефов несмотря на то, что часто рассматривают не гауссовы случайные рельефы, только относительно недавно внимание исследователей привлекли не гауссовы поверхности, называемые “бигауссовыми” и описываемые двумя распределениями Гаусса с общим центром. Теоретические и эмпирические результаты показывают, что мультифункциональные поверхности хорошо аппроксимируются моделью унимодальной двой-

ной (“сдвоенной”) гауссианы с различающимися дисперсиями на левом и правом плечах распределения [42, 43]. Например, стратифицированная ( $\mu > 0.5$ ) поверхность, полученная плосковершинным хонингованием, представлена как суперпозиция двух составляющих: глубокие впадины описывает гауссова функция, обозначаемая как “нижняя”, которая усечена на некоторой высоте другой гауссовой функцией, называемой “верхней” и соответствующей большим плато, разделяющим впадины [43, 44]. Это приводит к тому, что суперпозиция верхней и нижней компонент рельефа, имеющих различные значения шероховатости, носит избирательный характер. В результате отдельные высокие пики (выступы) в верхних участках шероховатого слоя “удаляются”, тогда как в нижних участках сохраняется исходная шероховатость с отдельными глубокими впадинами. Однако несмотря на то, что состояния данного типа возможны для многих поверхностей, число работ с топографическим анализом бигауссовых поверхностей весьма ограничено. В публикациях последних лет в рамках такого подхода авторы, разрабатывая физико-математические модели, как правило, рассматривают смешанные структуры, образующиеся при разнообразных технологических процессах обработки при формировании и модификации поверхности металлических материалов. Вместе с тем в имеющейся литературе отсутствуют результаты апробации бигауссовой модели поверхности для тонкопленочных структур. Следует учитывать, что свойства металлических пленок зачастую отличаются от массивных образцов из-за размерного фактора и различий в морфологии [3]. С учетом вышесказанного, несмотря на то, что физико-химические процессы ионно-ассистированного осаждения покрытий отличаются от процессов получения стратифицированных поверхностей (абразивной обработки, химического вакуумного напыления и других процессов), представляется целесообразным применить выбранный подход для изучения процессов формирования поверхности тонкопленочных покрытий на стекле, топографию которых ( $\mu < 0.5$ ) можно рассматривать как инверсную топографии стратифицированной поверхности ( $\mu > 0.5$ ).

Таким образом, чтобы повысить точность аппроксимации поверхностного рельефа тонких пленок сплава Al–Fe на стекле, в работе впервые проведено сравнение экспериментально измеренных распределений высот/впадин шероховатости не только с аппроксимирующей функцией Гаусса (рис. 1), но и с двойной функцией Гаусса, сходной по форме с полученными кривыми (рис. 5). Для сравнительного анализа точности аппроксима-



**Рис. 5.** Сравнение экспериментальных гистограмм распределения высот/впадин нанорельефа поверхности тонких пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe на стекле, полученных в режимах пассивного (а, б) и ионно-ассистированного при  $U = 3$  кВ осаждения (в, г) в течение 3 (а), 6 (б, в) и 10 ч (г), с аппроксимирующими кривыми двойной функции Гаусса с общим центральным значением (штрихпунктир).

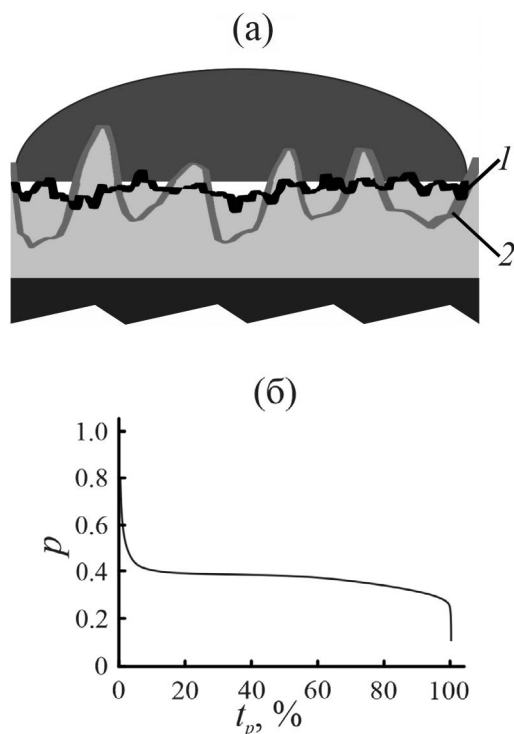
**Таблица 4.** Рассчитанные значения параметров двойной функции Гаусса, аппроксимирующей гистограммы распределения высот

| Материал |         | OriginPro  |                |                |              |              |                 |                 |                     |               |
|----------|---------|------------|----------------|----------------|--------------|--------------|-----------------|-----------------|---------------------|---------------|
| $U$ , кВ | $t$ , ч | $z_c$ , нм | $f_{\max}$ , % | $A$ , усл. ед. | $A_{n1}$ , % | $A_{n2}$ , % | $\sigma_1$ , нм | $\sigma_2$ , нм | $\sigma_1/\sigma_2$ | COD ( $R^2$ ) |
| 0        | 3.0     | –3.18      | 9.48           | 329.79         | 62.0         | 38.0         | 8.61            | 5.27            | 1.63                | 0.99          |
| 0        | 6.0     | 6.20       | 17.83          | 693.64         | 65.0         | 35.0         | 10.09           | 5.44            | 1.85                | 0.97          |
| 3.0      | 6.0     | 0.52       | 7.21           | 326.93         | 71.56        | 28.44        | 12.95           | 5.15            | 2.52                | 0.97          |
| 3.0      | 10.0    | –11.68     | 5.70           | 494.59         | 53.35        | 46.65        | 18.49           | 16.16           | 1.14                | 0.99          |

ции гистограмм указанными функциями были подобраны оптимальные подгоночные параметры аппроксимации на левом и правом плечах бигассового распределения (нормированные площади под кривой  $A_{n1}$ ,  $A_{n2}$  и среднеквадратичные отклонения  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ) в соответствии с критерием повышения коэффициента детерминации  $R^2$ . Полученные параметры аппроксимации, включая пространственное положение максимума распределения и его высоту, представлены в табл. 4.

Результаты измерений  $f(z)$  вместе с аппроксимацией двойной функцией Гаусса (рис. 5) показывают, что в отличие от нормального рельефа с той же высотой шероховатости данный подход позволяет получить дополнительную информацию о состоянии поверхности и оценить долю таких структурных элементов, как высокие неровности (вершины) и впадины нанорельефа поверхности тонких пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe на стекле. Для пленок толщиной 25 и 50 нм, полученных в условиях самооблучения, а также пленки толщиной 50 нм, синтезированной ионно-ассистированным осаждением, обнаружено следующее морфологическое сходство: на долю мелкомасштабных шероховатостей ниже средней линии приходится 60–70% шероховатого слоя. Отношение  $\sigma_1/\sigma_2$  лежит в интервале от 1.6 до 2.5. При более длительном ионно-ассистированном нанесении по-

лучено, что для пленки толщиной 90 нм  $\sigma_1/\sigma_2$  принимает значение 1.1 и нормированные площади  $A_1$  и  $A_2$  становятся приблизительно одинаковыми. Следовательно, можно полагать, что в этом случае без существенной потери точности приближения функция приобретает вид нормального распределения Гаусса (табл. 2, 4). Действительно, как известно, если параметр асимметрии, характеризующий степень симметричности распределения высот/впадин поверхности относительно средней линии, близок к двум, а параметр эксцесса, описывающий крутизну профиля, близок к 10 [45], то допустимо считать распределение нормальным. Наряду с этим параметр  $\mu = 0.44$  пленки толщиной 90 нм отличается только на 12% от теоретического значения 0.5 нормального случайного профиля. Таким образом, пленка сплава Al–1.5 ат. % Fe на стекле, полученная при ускоряющем напряжении в течение 10 ч, характеризуется наименьшим отклонением распределения рельефа поверхности образца по высоте от нормального. Ее напыление можно рассматривать как реализацию случайного нормального процесса. Этот результат согласуется с данными, ранее полученными в сходных экспериментах для пленок алюминия и его слабелегированных бинарных сплавов с марганцем и никелем на стеклянных подложках [9]. Установлено [9], что распределение нанорельефа пленок



**Рис. 6.** Модель бигауссовой поверхности пленки на твердой (диэлектрической) подложке, смачивание которой идет по механизму Касси–Бакстера: а – схема, иллюстрирующая суперпозицию компонент профиля поверхности и их вклад в общую топографию (кривые 1 и 2 моделируют нижнюю и верхнюю гауссианы топографического нанорельефа); б – типичная опорная кривая профиля поверхности.

при длительном осаждении в условиях ассистирования собственными ионами удовлетворительно аппроксимируется функцией Гаусса.

#### *Бигауссова модель поверхности пленок*

С учетом вышесказанного на основе модельных представлений о топографии бигауссовой поверхности на рис. 6 схематически показано формирование рельефа тонкопленочной системы на твердой (диэлектрической) подложке. Наличие “равнинной” составляющей профиля пленки сплава Al–Fe (рис. 6а), описываемой “нижней” гауссианой, приводит к небольшому разбросу характеристик шероховатости пленок, синтезированных методом осаждения при ассистировании собственными ионами. В то же время локальные образования в виде конусов и холмиков, возникающие в процессе осаждения, определяются “верхней” гауссовой компонентой рельефа. В качестве интегральной оценки шероховатости построена опорная кривая (кривая Аббота–Файрстоуна), типичная для поверхности с заданной формой неровностей профиля (рис. 6б): относительная

опорная длина профиля  $t_p$  на уровне  $p$  сечения профиля выражена в процентах от базовой длины. На графике уровень  $p$  определяется в процентах от максимальной высоты профиля рельефа и откладывается по линии выступов. Вид опорной кривой обусловлен несимметричным распределением материала пленки сплава по высоте шероховатого слоя: шероховатость поверхности характеризуется редкими высокими выступами с преобладанием выступов относительно небольшой высоты (рис. 3а). Заметим, что параметр асимметричности  $R_{sk}$  хорошо согласуется с указанными особенностями морфологии пленок.

#### *Анализ комплексных параметров шероховатости*

Чтобы описать геометрию поверхности пленок и ее функциональные свойства, амплитудных параметров, как известно, недостаточно, поскольку они не чувствительны к шагу неровностей. С помощью параметров – безразмерных комплексов  $\psi$  и  $k$  в настоящей работе выявлена корреляция между неоднородностями пространственного рельефа поверхности и процессом формирования пленок на стеклянных подложках.

Влияние рельефа подложки на морфологию пленок сплава Al–Fe проявляется в том, что их продольные параметры  $S$  и  $S_m$  взаимосвязаны. При сравнении соотношений шаговых параметров шероховатости  $\psi$  для пленок (табл. 1) и стекла ( $\psi = 1.23$  [9]) получено, что с изменением высоты микронеровностей нанорельефа расхождение между этими параметрами лежит в интервале  $\pm 10\%$  за исключением пленки толщиной 50 нм, осажденной при  $U = 3$  кВ. В этом случае  $\psi$  принимает максимальное значение, которое выше исходной величины, характеризующей подложку без пленки, в 1.8 раз. Это объясняется тем, что средний шаг микронеровностей по вершинам выступов  $S$  этой пленки достигает наибольшего значения, приводя к снижению параметра  $k$  до наименьшей величины.

При росте высоты микронеровностей установлено, что гибридный параметр  $k$  пленок изменяется немонотонно (рис. 2в). Поскольку линейная зависимость между  $k$  и  $R_a$  отсутствует, это дает основание использовать параметр  $k$  для характеристики исследуемых поверхностей, чтобы идентифицировать особенности формы неровностей нанорельефа. При любом режиме осаждения с увеличением длительности процесса нанесения, а значит и толщины пленки,  $k$  увеличивается. Например, скачок  $k$  указывает на относительное уменьшение расстояния между выступами неровностей профиля при росте их высоты (табл. 1). В то же время при приложении ускоряю-

шего потенциала  $k$  ниже примерно в два раза, чем в случае пассивного осаждения. Оба параметра  $R_a$  и  $k$  увеличиваются с ростом объемной доли микрокапельной фракции осаждаемого сплава на поверхности пленок. Объяснение этой закономерности достаточно очевидно, если учесть, что размер и плотность микрокапельной фракции на поверхности пленок зависят от режима и времени осаждения. Замуровывание ранее осажденных микрочастиц по мере роста пленки с течением времени нанесения приводит к снижению размера капель, которые попадают в пленку в процессе электродугового осаждения как из плазменного потока, формируемого катодной областью дугового разряда, так и после многократного отражения от элементов конструкции вакуумной камеры [46]. Несмотря на то, что форма большинства микрочастиц на поверхности пленки близка к сферической, форма некоторых микрочастиц неправильная в силу того, что они попадают на поверхность в расплавленном состоянии, оказываясь в результате расплюснутыми, а другие с формой, близкой к сферической, падают на поверхность в твердом состоянии [47]. Дополнительно заметим тот факт, что присутствие микрочастиц микрокапельной фракции на поверхности пленок не приводит к бимодальности частотного распределения  $f(z)$  из-за выступов на поверхности пленок, образующихся при конденсации капельной фракции (рис. 1, 5). Бимодальное распределение может иметь место при ионном ассистировании в случае низкой мощности источника [48]. Следовательно, морфология исследованных тонких металлических пленок сплава алюминия с железом на стекле определяется в основном механизмом их роста в процессе синтеза.

#### *Особенности и механизмы роста пленок*

Изучение в настоящей работе субмикронной конусообразной морфологии поверхности нанометровых пленок сплава Al–Fe в условиях самооблучения и ионно-ассистированного осаждения на стекло позволяет установить общие закономерности ее формирования. Как показал АСМ-анализ, морфология поверхности пленок претерпевает значительные изменения в процессе их роста при варьировании условий осаждения. Повышение значений параметров – безразмерных комплексов ( $\mu$ ,  $\psi$  и  $k$ ) в процессе формирования нанорельефа покрытий в беспотенциальном режиме с длительностью нанесения свидетельствует о смене механизмов роста пленок. На начальной стадии пассивное осаждение пленок приводит к появлению и коалесценции трехмерных островков по описанному в [49] механизму Фольмера–Вебера. С увеличением толщины пленки до 50 нм

за счет роста количества осаждаемого материала разброс высот островков уменьшается, и поверхность характеризуется высоким острым пиком на гистограмме (рис. 1). Согласно модельным расчетам [50] этот этап соответствует переходу от островкового роста к послойному (двумерному) осаждению (механизм Франка–ван дер Мерве [51, 52]). Металлическая пленка заполняет участки между островками, которые трансформируются в сглаженные структуры конусообразной формы. Высота островков растет медленнее, чем увеличивается их продольный размер. Заметим также, что положительная асимметрия  $R_{sk}$  распределения высот профиля пленок, которая определяет степень скошенности гистограмм, свидетельствует о присутствии на поверхности высоких неровностей и неглубоких впадин. Чем выше параметр асимметричности, тем больше параметр эксцесса  $R_{ku}$ , т.е. островершинность распределения высот профиля и, следовательно, наблюдается большее сосредоточение структурных элементов вблизи средней линии профиля (рис. 2б). Наибольшим эксцессом ( $R_{ku} = 30.69$ ) характеризуется тонкая пленка, полученная после пассивного осаждения в течение 6 ч, что объясняется формированием остроконечных выступов субмикронной конусообразной морфологии. В условиях осаждения в потенциальном режиме  $R_{ku}$  снижается, что указывает на сглаживание крупных пиков. Схожая морфология поверхности наблюдалась в [53, 54], где формирование подобных островковых структур на пленках молибдена, осажденных на стекло при ассистировании собственными ионами в различных режимах, было результатом комбинации механизмов островкового и послойного роста.

#### *Влияние характеристик рельефа на смачивающие свойства пленок*

Модифицируя поверхность металлов, достаточно сложно выяснить влияние морфологических особенностей поверхности на изменение смачивающих свойств с учетом роли композиционного состава и химического состояния приповерхностного слоя материала, так как при контакте водной капли с металлическим покрытием краевой угол смачивания зависит от концентрации ОН-групп на поверхности. Очевидно, что нанесение пленок сплава Al–Fe независимо от условий формирования снижает степень гидрофильности поверхности стеклянной подложки ( $\theta = 22^\circ$ ). К сожалению, с помощью микрорентгеноспектральной приставки РЭМ не представляется возможным изучить состав покрытия/микрокапель, поскольку тонкопленочные наноструктуры системы сплав Al–Fe/стекло нанесены на диэлектрические стеклянные под-



ложки, низкая электропроводность которых приводит к зарядению поверхности металлических образцов. Для послойного элементного анализа поверхности пленок планируется проведение дополнительных исследований с использованием метода резерфордовского обратного рассеяния. Результаты [55, 56] наглядно показали эффективность этого метода для профилирования как легких (C, O), так и более тяжелых элементов (металлов) в пленках на стекле. Наличие в поверхностных адсорбционных или оксидных слоях металлических покрытий кроме кислорода также водорода и углерода обусловлено их осаждением из остаточной атмосферы вакуумной камеры [57]. О роли неоднородности поверхностного оксидно-гидроксидного слоя, гетерогенные области которого имеют различный химический состав, в процессах смачивания тонких пленок и быстро затвердевших фольг алюминия и его сплавов, а также ряде причин ограниченного смачивания алюминиевых образцов, когда вместо ожидаемых значений в области  $20^\circ$  краевого угол смачивания достигает  $70^\circ$ – $80^\circ$  и выше, сообщалось в [9, 58, 59].

Как показывают измерения смачиваемости покрытий, изменение условий осаждения позволяет синтезировать пленки сплава алюминия с железом с разной степенью гидрофильности. Рост шероховатости с повышением времени осаждения приводит к ухудшению смачиваемости пленок. Следовательно, гидрофильное поведение нанометровых пленок указывает на метастабильный гетерогенный режим смачивания дистиллированной водой. Согласно модели Касси–Бакстера [60] увеличение краевого угла смачивания наблюдается при снижении доли смачиваемой площади гидрофильной поверхности. В так называемом состоянии Касси граница раздела между водой и пленкой гетерогенная, поскольку впадины полностью или частично заполнены воздухом. Поэтому шероховатая поверхность пленки, контактирующая с каплей, гетерофазная. Однако на первый взгляд остается необъяснимым скачкообразное увеличение на 52% краевого угла смачивания при неизменной толщине пленок, полученных в режиме ионно-ассистированного осаждения, по сравнению с образцами, сформированными в режиме пассивного осаждения без облучения. Действительно, при одинаковой продолжительности нанесения (6 ч) в разных режимах увеличение шероховатости пленки незначительно, 11%. В то же время при осаждении в течение 10 ч ( $U = 3$  кВ) рост шероховатости пленки на 40% не приводит к заметным отличиям смачивающих свойств пленок. Эти факты отсутствия явной функциональной зависимости между

краевым углом смачивания и  $R_a$  (рис. 2в) свидетельствуют о чувствительности смачивания к характеристикам рельефа поверхности и могут быть объяснены с привлечением модели бигауссовой поверхности и механизма смачивания шероховатых мультифункциональных поверхностей, впервые предложенного в [44, 61]. Процесс смачивания гидрофильных и гидрофобных поверхностей интерпретирован в рамках разработанной двойной гауссовой стратифицированной теории, рассматривающей топографический рельеф как многослойную структуру. Поскольку смачиваемость материала зависит от характерных размеров неоднородности поверхности, регулируя вклад верхней/нижней компоненты в рельеф поверхности, можно управлять не только амплитудой шероховатости, но и площадью контакта между каплей и поверхностью и, следовательно, краевым углом смачивания. Другая важная особенность поведения смачивания такой поверхности состоит в том, что обе компоненты рельефа (гауссово распределение высот шероховатости для каждой) могут находиться как в одном и том же состоянии (гомогенный режим смачивания), так и в разных состояниях (гетерогенный режим смачивания).

Тогда на основании представленных данных использование модели бигауссовой поверхности позволяет сделать следующие выводы о смачивании тонкопленочных покрытий сплава Al–Fe на стекле дистиллированной водой. Нижняя компонента рельефа поверхности находится в метастабильном состоянии Касси, и ее неровности служат ловушками для воздуха. Верхняя компонента рельефа поверхности находится, напротив, в состоянии Венцеля [62], и, следовательно, конусообразные вершины смачиваются водой (рис. 6а). Для пленки толщиной 50 нм, полученной в пассивном режиме, когда  $\psi \approx \psi_{\text{стекло}}$  и  $k$  максимально, обнаружено, что ряд изменений верхней компоненты (уменьшение среднего шага местных выступов вместе со снижением среднего шага неровностей профиля и ростом их высоты) не приводит к большей смачиваемости поверхности по сравнению с пленкой, осажденной за 3 ч. Вероятно, углубление впадин относительно среднего уровня препятствует растеканию капли воды. Обсуждаемое ухудшение смачивания тонких пленок сплава Al–Fe толщиной 50 нм, полученных ионно-ассистированным осаждением, в свою очередь можно связать со следующими изменениями характеристик верхней гауссовой компоненты ( $\psi$  максимально,  $k$  минимально): при увеличении среднего шага местных выступов расстояние между вершинами и продольные размеры пиков растут, а высота снижается. В результате степень

гидрофобности пленки сплава Al–Fe возрастает из-за увеличения размеров и, следовательно, площади участков нанорельефа, не заполненных водой. Однако в случае режима ионно-ассистированного нанесения увеличение толщины пленки до 90 нм сопровождается не только возрастанием амплитуды шероховатости рельефа. Степень отклонения распределения высот/впадин неровностей от нормального становится минимальной. Это свидетельствует о морфологическом переходе, при котором характеристики топографической структуры пленки изменяются таким образом, что поверхность можно считать близкой к гауссовой. Гидрофильно-гидрофобный баланс поверхности сохраняется: площадь контакта капли воды с поверхностью пленки и, следовательно, краевой угол смачивания не изменяются по сравнению с пленкой, осажденной за 6 ч при  $U = 3$  кВ. Полученные результаты указывают на то, что субмикронная конусообразная морфология и смачиваемость пленок тесно связаны, и обнаруженный морфологический переход к гауссовой поверхности, по-видимому, приводит к смешанному (неоднородному) смачиванию, которое, протекая по гетерогенному механизму, представляет собой гибридное состояние Касси–Венцеля [63, 64]. В таком случае следует ожидать увеличения глубины проникновения воды в углубления шероховатой поверхности. В свете полученных сообщений [9] о гомогенном режиме смачивания Венцеля (в отечественной литературе Дерягина–Венцеля) водой гидрофильных пленок алюминия и его слаболегированных бинарных сплавов с марганцем и никелем, осажденных на стекло при ассистировании собственными ионами в потенциальном режиме. Распределение их рельефа, во-первых, удовлетворительно аппроксимируется нормальным законом. Во-вторых, сглаживание рельефа увеличивает краевой угол поверхности образцов, т.е. ухудшает ее смачиваемость.

Полученные результаты демонстрируют, как использование ионно-плазменных технологий при формировании тонкопленочных микроструктур позволяет управлять их физико-химическими и эксплуатационными свойствами. Для выявления различий в субмикронной конусообразной морфологии поверхности металлических пленок, в том числе с близкими амплитудными значениями шероховатости, показана информативность гибридных параметров  $\mu$ ,  $\psi$  и  $k$ , зависящих от продольных и поперечных параметров шероховатости. Особо следует отметить результаты оценки характеристик субмикронной конусообразной морфологии поверхности нанометровых тонких

пленок сплава Al–Fe при различных условиях ионно-ассистированного осаждения на стекло с использованием модели бигауссовой поверхности. Представляет интерес аппроксимировать распределение высот/впадин шероховатости как статистической характеристики случайно-шероховатой поверхности двойной функцией Гаусса в случае других негауссовых рельефов тонких пленок как из легкоплавких сплавов алюминия, так и из тугоплавких металлов. Очевидно, что указанный подход к моделированию шероховатых негауссовых поверхностей перспективен и предоставляет широкие возможности для описания аперииодичности элементов наноструктуры металлических пленок и исследования влияния рельефа поверхности, зависящего от толщины пленок и режима осаждения, на их физико-химические свойства.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование морфологии поверхности тонких пленок сплава Al–1.5 ат. % Fe, включая процессы конусообразования, при осаждении на стекло в различных режимах при ассистировании собственными ионами изучены с помощью СЗМ, РЭМ и метода покоящейся капли. Анализ структурно-морфологических изменений и влияния поверхностных неоднородностей на смачивающие свойства покрытий, синтезированных как в условиях самооблучения, так и при ассистировании собственными ионами, выполнен путем измерения набора дискретных параметров шероховатости, дополненных параметрами – безразмерными комплексами и параметром-функцией плотности вероятности высот выступов/впадин нанорельефа поверхности. Среднеарифметическая шероховатость пленок варьируется от 20 до 40 нм в зависимости от толщины пленок (25–90 нм) и режима нанесения. Влияние исходного рельефа стеклянной подложки на морфологию тонких пленок обнаружено при исследовании продольных параметров шероховатости. Степень этого влияния зависит от режима и длительности осаждения. Средний диаметр микрочастиц капельной фракции снижается со временем осаждения пленок до 0.62 мкм в режиме ионно-ассистированного осаждения. Частотные распределения микрочастиц капельной фракции по размерам носят логнормальный характер.

Впервые проведена аппроксимация экспериментальных гистограмм распределения высот/впадин шероховатости пленок с разной степенью отклонения от нормального закона с помощью

двойной функции Гаусса. К преимуществам использования модели бигауссовой поверхности следует отнести возможность связать геометрические особенности нанорельефа пленок как с технологическими условиями синтеза, так и со смачиваемостью их поверхности. Профиль поверхности тонкопленочного покрытия представлен в виде суперпозиции нижней и верхней гауссиан, описывающих профили равнинных участков и выступов соответственно. При пассивном осаждении пленок островковый рост сменяется послойным. С увеличением толщины пленки от 25 до 50 нм доля аномальных выступов на поверхности снижается. При ионно-ассистированном режиме нанесения в течение длительного времени (толщина пленки 90 нм) степень “негауссовости” рельефа минимальна, и бигауссова поверхность вырождается в гауссову. С увеличением времени осаждения краевой угол смачивания пленок изменяется в интервале от 50° до 82°. Обсуждается механизм гетерогенного смачивания гидрофильных пленок и переход из состояния Касси в гибридное состояние Касси–Венцеля (случай смешанного смачивания). Обнаруженные в работе закономерности структурообразования нанометровых пленок сплава алюминия с железом могут быть применены для регулирования процесса осаждения покрытий и использованы для управления физико-химическими свойствами тонкопленочных структур, в частности прогнозирования их смачиваемости.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках программы ГПНИ “Физическое материаловедение, новые материалы и технологии” (2016–2020 гг., подпрограмма “Материаловедение и технологии материалов”, задание 1.40, № ГР 20161123).

Автор благодарен О.Г. Бобровичу (БГТУ) и Ю.С. Яковенко (БГПУ) за помощь при получении образцов методом ионно-ассистированного осаждения и проведении измерений методами СЗМ и покоящейся капли.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Macleod H.A.* // Optical Thin Films and Coatings / Eds. Piegari A., Flory F. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2018. P. 3.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102073-9.00001-1>
2. *Mbam S.O., Nwonu S.E., Orelaja O.A., Nwigwe U.S., Gou X.-F.* // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. № 12. P. 122001.  
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab52cd>
3. *Холодкова Н.В., Холодков И.В.* // Электронная обработка материалов. 2016. Т. 52. № 5. С. 75.
4. *McEvoy A.J., Castaner L., Markvart T.* Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation. Academic press: Amsterdam, 2013. 600 p.
5. *Rau U., Schock H.W.* // Clean Electricity from Photovoltaics. V. 1. / Eds. Archer M.D, Hill R. Singapore: Imperial College Press, 2001. P. 277.  
<https://doi.org/10.1142/p139>
6. *Иешкин А.Е., Черныш В.С., Киреев Д.С., Сенатулин Б.Р., Скрылева Е.А.* // Письма в ЖТФ. 2023. Т. 49. Вып. 11. С. 34.  
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2023.11.55536.19447>
7. *Комаров Ф.Ф., Борздов В.М., Комаров А.Ф., Жевняк О.Г., Галенчик В.О., Миронов А.М.* // Выбранные научные работы Беларускага дзяржаўнага ўніверсітэта: Т. 4. Фізіка / Рэд. Анішчык В.М. Мн.: БДУ, 2001. С. 550.
8. *Афанасьева Л.Е., Измайлов В.В., Новоселова М.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 5. С. 68.  
<https://doi.org/10.31857/S1028096021050022>
9. *Ташлыкова-Бушкевич И.И., Столяр И.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2023. № 3. С. 23.  
<https://doi.org/10.31857/S1028096021050022>
10. *Исламова А.Г., Феоктистов Д.В., Орлова Е.Г.* // Вестн. Тюмен. гос. ун-та. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2021. Т. 7. № 1 (25). С. 60.  
<https://doi.org/10.21684/2411-7978-2021-7-1-60-78>
11. *Pinomaa T., Laukkanen A., Provatas N.* // MRS Bull. 2020. V. 45. P. 910.  
<https://doi.org/10.1557/mrs.2020.274>
12. *Лунин Л.С., Девицкий О.В., Сысоев И.А., Пащенко А.С., Касьянов И.В., Никулин Д.А., Ирха В.А.* // Письма в журн. тех. физики. 2019. Т. 45. Вып. 24. С. 21.  
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.24.48797.18006>
13. *Itoh T.* Ion Beam Assisted Film Growth. Netherlands: Elsevier, 2012. 438 p.
14. *Шугуров А.Р., Панин А.В.* // Журн. тех. физики. 2020. Т. 90. Вып. 12. С. 1971.  
<https://doi.org/10.21883/JTF.2020.12.50417.38-20>
15. *Комаров А.Ф.* // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 1. Физика. Математика. Информатика. 2004. № 2. С. 23.
16. *Ковивчак В.С., Панова Т.В., Бурлаков Р.Б., Князев Е.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 10. С. 94.  
<https://doi.org/10.7868/S0207352815100133>
17. *Антонец И.В., Голубев Е.А., Щеглов В.И.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 6. С. 85.  
<https://doi.org/10.31857/S1028096021060030>

18. *Измайлов В.В., Афанасьева Л.Е., Новоселова М.В.* // Механика и физика процессов на поверхности и в контакте твердых тел, деталей технологического и энергетического оборудования: межвуз. сб. науч. тр. / Ред. Измайлов В.В. Вып. 13. Тверь: ТГТУ, 2020. № 13. С. 4.
19. *Афанасьева Л.Е., Измайлов В.В., Новоселова М.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 5. С. 68.  
<https://doi.org/10.31857/S1028096021050022>
20. *Измайлов В.В., Новоселова М.В.* // Вестн. Твер. гос. тех. ун-та. Сер. Тех. науки. 2020. № 3 (7). С. 5.  
<https://doi.org/0.46573/2658-5030-2020-3-5-13>
21. *Lu B., Li N.* // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 326. P. 168.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.138>
22. *Григорьев А.А.* Физика и микрогеометрия технических поверхностей. Минск: Беларуская навука, 2016. 247 с.
23. *Kubiak K.J., Wilson M.C.T., Mathia T.G., Carval P.* // Wear. 2011. V. 271. № 3–4. P. 523.  
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.03.029>
24. *Tashlykov I.S., Kasperovich A.V., Wolf G.* // Surf. Coat. Technol. 2002. V. 158–159. P. 498.  
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00287-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00287-6)
25. *Kirschner J., Engelhard H., Hartung D.* // Rev. Sci. Instrum. 2002. V. 73. № 11. P. 3853.  
<https://doi.org/10.1063/1.1511791>
26. *Gailliard J.P.* // Surface Engineering. Dordrecht: Springer, 1984. P. 32.  
[https://doi.org/10.1007/978-94-009-6216-3\\_2](https://doi.org/10.1007/978-94-009-6216-3_2)
27. *Экслер Л.И.* Метрологические и технологические исследования качества поверхности. Рига: Зинатне, 1976. С. 37.
28. *Ташлыкова-Бушкевич И.И., Мойсейчик Е.С., Лобач Р.Д., Суходольский Д.В.* // Материалы и структуры современной электроники: материалы VIII Междунар. науч. конф. Минск, 2018. С. 111.
29. Патент РБ № 2324. Способ нанесения покрытий. / Ташлыков И.С., Белый И.М. // Офиц. бюл. гос. пат. Ведомства Республики Беларусь, 1999. № 1. С. 30.
30. *Пранявичюс Л., Дудонис Ю.* Модификация свойств твердых тел ионными пучками. Вильнюс: Моклас, 1980. 242 с.
31. *Cheng T., Auner G.W., Alkaisi M.N. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1991. V. 59/60. P. 509.  
[https://doi.org/10.1016/0927-796X\(94\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0927-796X(94)90005-1)
32. *Вавилов В.С., Ухин Н.А.* Радиационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах. М.: Атомиздат, 1969. 310 с.
33. Физические процессы в облученных полупроводниках / Ред. Смирнов Л.С. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1977. 256 с.
34. *Thompson D.A.* // Radiat. Effects. 1981. V. 56. № 3–4. P. 105.  
<https://doi.org/10.1080/00337578108229885>
35. *Brown I.G., Feinberg B., Galvin J.E.* // J. Appl. Phys. 1988. V. 63. № 10. P. 4889.  
<https://doi.org/10.1063/1.340429>
36. *Sigmund P.* // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 25. № 3. P. 169.  
<https://doi.org/10.1063/1.1655425>
37. *Кинчин Г.Х., Пиз Р.С.* // УФН. 1956. Т. 30. С. 590.  
<http://microtm.com/sx/sxr.htm>
38. *Салтыков С.А.* Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976. 272 с.
39. *Raposo M., Ferreira Q., Ribeiro P.A.* // Modern Res. Educational Topics Microscopy. 2007. V. 1. P. 758.
40. *Ташлыкова-Бушкевич И.И., Яковенко Ю.С., Шенелевич В.Г., Ташлыков И.С.* // Физика и химия обработки материалов. 2016. № 3. С. 65.
41. *Pawlus P., Reizer R., Wiczorowski M.* // Tribol. Int. 2020. V. 152. P. 106530.  
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106530>
42. *Hu S., Brunetiere N., Huang W., Liu X., Wang Y.* // Tribol. Int. 2017. V. 110. P. 185.  
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.01.029>
43. *Hu S., Reddyhoff T., Puhan D., Vladescu S.C., Huang W., Shi X., Dini D., Peng Z.* // Langmuir. 2019. V. 35. № 17. P. 5967.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00107>
44. *Наследов А.* IBM SPSS Statistics 20 и AMOS: профессиональный статистический анализ данных. СПб.: Питер, 2013. 416 с.
45. *Аксенов И.И., Коновалов И.И., Кудрявцева Е.Е., Кунченко В.В., Падалка В.Г., Хороших В.М.* // Журн. тех. физики. 1984. Т. 54. Вып. 8. С. 1530.
46. *Ryabchikov A.I., Sivin D.O., Bumagina A.I.* // Mater. Manuf. Processes. 2015. V. 30. P. 1471.  
<https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1019094>
47. *Завидовский И.А., Хайдаров А.А., Стрелецкий О.А.* // Физика твердого тела. 2022. Т. 64. Вып. 12. С. 2075.
48. *Volmer M., Weber A.* // Z. Phys. Chem. 1926. V. 119. № 1. P. 277.  
<https://doi.org/10.1515/zpch-1926-11927>
49. *Афросимов В.В., Ильин Р.Н., Карманенко С.Ф., Сахаров В.И., Серенков И.Т.* // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 6. С. 1070.
50. *Frank F.C., van der Merwe J.H.* // Proc. Roy. Soc. London. A. 1949. V. 198. № 1053. P. 205.  
<https://doi.org/10.1098/rspa.1949.0095>
51. *Frank F.C., Van der Merwe J.H.* // Proc. Roy. Soc. London. A. 1949. V. 198. № 1053. P. 216.  
<https://doi.org/10.1098/rspa.1949.0096>
52. *Михалкович О.М., Ташлыкова-Бушкевич И.И., Яковенко Ю.С., Куликаускас В.С., Барайшук С.М., Бобрович О.Г., Ташлыков И.С.* // Взаимодействие излучений с твердым телом: матер. 11-й Междунар. конф. Минск, 2015. С. 248.
53. *Барайшук С.М., Туравец А.И., Долгий В.К.* // Эпоха науки. 2020. № 23. С. 181.  
<https://doi.org/10.24411/2409-3203-2020-12344>
54. *Tashlykov I., Mikhalkovich O., Zukowski P.* // Przegląd Elektrotechniczny. 2016. V. 92. № 11. P. 229.
55. *Колокольцев В.Н., Куликаускас В.С., Бондаренко Г.Г., Ерискин А.А., Никулин В.Я., Силин П.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 1. С. 41.  
<https://doi.org/10.7868/S0207352817010139>
56. *Бобрович О.Г., Ташлыков И.С., Тульев В.В., Барайшук С.М.* // Физика и химия обработки материалов. 2006. № 1. С. 54.

57. Ташлыкова-Бушкевич И.И., Шепелевич В.Г., Амати М., Грегоратти Л., Кускинова М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 1. С. 81.  
<https://doi.org/10.31857/S1028096020010197>
58. Руднев В.С., Лысенко А.Е., Устинов А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 5. С. 546.
59. Baxter S., Cassie A.B.D. // J. Text. Inst. Trans. 1945. V. 36. P. T67.  
<https://doi.org/10.1080/19447024508659707>
60. Hu S., Vladescu S.C., Puhan D., Huang W., Shi X., Peng Z. // Surf. Coat. Technol. 2019. V. 367. P. 271.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.04.015>
61. Wenzel R.N. // Ind. Eng. Chem. 1936. V. 28. № 8. P. 988.  
<https://doi.org/10.1021/ie50320a024>
62. Yen T.H., Soong C.Y. // Phys. Rev. E. 2016. V. 93. № 2. P. 022805.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.93.022805>
63. Rohrs C., Azimi A., He P. // Langmuir. 2019. V. 35. № 47. P. 15421.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03002>

## Formation of Submicron Conical Morphology of the Surface of Nanometer-Thick Films of the Al–Fe alloy under Various Conditions of Ion-Assisted Deposition on Glass

I. I. Tashlykova-Bushkevich<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, 220013 Belarus

\*e-mail: [iya.itb@bsuir.by](mailto:iya.itb@bsuir.by)

The morphology, topography and wetting with distilled water of Al–1.5 at. % Fe alloy films with a thickness 25–90 nm, formed on glass by ion-assisted deposition using a resonance ion source of vacuum electric arc plasma, have been studied. Using scanning probe microscopy, it is shown that, depending on the mode and the time of deposition, the modification of films is accompanied by changes in longitudinal and transverse roughness parameters, as well as parameters – dimensionless complexes, the measurement of which makes it possible to quantitatively describe the processes of coning in the Al–Fe alloy/glass system. Thus, the arithmetic mean roughness of the films increases with deposition time in the range 20–40 nm. Under self-irradiation conditions, a transition from island-like film growth to layer-by-layer film growth was detected. The influence of the substrate topography on the longitudinal step parameters of the film topography has been established. The size and surface density of the microdroplet fraction particles are studied by scanning electron microscopy. The frequency distributions of the microdroplet fraction by size are satisfactorily approximated by the lognormal distribution. It is found that in the mode of irradiation with intrinsic ions, 60–70% of the microparticles have a size of up to 0.8  $\mu\text{m}$ . For the first time, a double Gaussian function was used to approximate the distribution histograms of local maxima and minima of the film relief, which made it possible to increase the accuracy of the description compared to the normal law. The effectiveness of this approach in analyzing the structure formation of nanometer films at various stages of growth has been demonstrated. Using the bi-Gaussian surface model, the role of topographic characteristics in controlling the wetting of modified coatings is revealed. The mechanism of heterogeneous wetting of hydrophilic films in the Cassie mode with contact angles ranging 50°–80° is discussed. It is found that in the potential mode, with an increase in the deposition duration to 10 h, the distribution of the film relief is close to the normal law, and the formation of a developed submicron conical morphology on the surface leads to blended wetting.

**Keywords:** ion-assisted deposition, scanning probe microscopy, scanning electron microscopy, roughness, wettability, hydrophilicity, Al–Fe alloys.

УДК 53.098:519.674

# ФРАКТАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$ В МОДЕЛИ ФРАКТАЛЬНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

© 2024 г. С. А. Михеев<sup>а</sup>, Е. М. Семенова<sup>а</sup>, Ю. Г. Пастушенков<sup>а</sup>,  
В. П. Цветков<sup>а</sup>, И. В. Цветков<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Тверской государственный университет, Тверь, 170100 Россия

\*e-mail: mansi@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.2023 г.

После доработки 25.09.2023г.

Принята к публикации 25.09.2023г.

В работе проведено исследование фрактальных свойств поверхности сплавов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  в широком интервале концентраций  $x$  ( $x = 20\text{--}90$ ) в рамках модели фрактальной термодинамики. Для этого нами проведен анализ изображений, полученных методом растровой электронной микроскопии, поверхностей серий сплавов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$ , синтезированных методом индукционной плавки. Показана высокая степень близости структуры поверхности всех исследованных образцов как до травления, так и после, к фракталам. Значения параметра  $\delta$ , характеризующего относительное уклонение исследуемых образцов от фрактала заключены в интервале 0.017–0.029. Построены трехмерные диаграммы фрактальных параметров  $S_f$ ,  $T_f$ ,  $E_f$ ,  $x$  и двумерные диаграммы тех же параметров, отображающие характер состояния поверхностей образцов сплавов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  до и после травления. Для всех исследованных образцов сплавов вычислены значения параметров фрактальных уравнений состояния. Установлена корреляция максимального значения коэрцитивной силы  $H_c = 4.8$  кЭ со значениями фрактальной энтропии  $S_f = 39.86$ , фрактальной температуры  $T_f = 529$  и фрактальной размерности  $D = 2.6530$  сплавов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  при  $x = 20$ .

**Ключевые слова:** магнетизм, структура поверхности, фрактальная структура, фрактальное уравнение состояния.

DOI: 10.31857/S1028096024030157, EDN: HDHPBD

## ВВЕДЕНИЕ

Бинарные сплавы редкоземельных металлов с железом вызывают значительный интерес исследователей как с научной, так и с практической точек зрения. Исследования фазового состава и магнитных свойств сплавов системы Nd–Fe в различных структурных состояниях позволяют более глубоко понять природу коэрцитивной силы, способствуют формированию банка данных интерметаллических соединений и построению общих моделей, описывающих свойства редкоземельных сплавов. Сплавы Nd–Fe можно рассматривать как модельные системы, их изучение дает возможность глубже понять механизмы формирования структуры и высококоэрцитивного состояния в материалах, для которых они являются базовыми, например, в постоянных магнитах Nd–Fe–B. Кроме того, применение специальных методов, например, быстрой закалки, дает возможность реализовать в сплавах Nd–Fe высокие значения коэр-

цитивной силы, что позволяет рассматривать их как перспективные функциональные материалы [1–6].

В последние годы фракталам находят широкое применение для анализа изображений морфологии и доменной структуры магнитных материалов [6–12]. В связи с этим целью настоящей работы являлось исследование фрактальных свойств поверхности сплавов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  в широком интервале концентраций ( $x = 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 25, 20$ ) в рамках модели фрактальной термодинамики [10–18]. Для этого нами проведен анализ изображений, полученных методом растровой электронной микроскопии, поверхностей серий поликристаллических сплавов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$ , синтезированных методом индукционной плавки.

Фрактальная термодинамика — это направление изучения фрактальных систем, являющееся примером более общей концепции применения методов тропической математики к проблемам термодинамики различных динамических систем, предложенной и развиваемой В.П. Масловым [19].

*Элементарные сведения из теории фракталов  
и определение фрактальной размерности  
поверхностей сплавов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$*

Для выработки критерия отклонения исследуемой поверхности от фракталов сформулируем конструктивное определение фрактальных множеств (фракталов), которое базируется на основных свойствах фракталов. Фракталы — это множества, которые, будучи вложенными в  $n$ -мерное евклидово пространство, могут быть покрыты элементарными фигурами этого пространства со степенной зависимостью их числа  $N$  от размеров сторон  $h$  этих фигур.

Отсюда следуют два соотношения:

$$N(h) = \Gamma h^{-D}. \quad (1a)$$

или

$$\log N(h) = \log \Gamma - D \log h. \quad (1b)$$

где  $D$  — фрактальная размерность фрактального множества;  $\Gamma$  — его  $D$ -мерный (фрактальный) объем. Это следует из соотношения (1a), которое можно представить в виде:

$$\Gamma = N(h)h^D. \quad (2)$$

Исследуемое множество считается фракталом, если выполнено условие  $D < n$ , то есть фрактальная размерность строго меньше топологической.

Соотношения (1a) и (1b) применены нами в программе Gwyddion для расчета фрактальных параметров  $D$ ,  $\Gamma$  поверхности серии сплавов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$ . Сплавы  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  были получены методом индукционной плавки в Научно-исследовательской лаборатории магнитных материалов Центра коллективного пользования научной аппаратурой и оборудованием Тверского государственного университета [2]. В образцах данной группы морфологию можно было наблюдать на полированных шлифах. Это связано с тем, что сами структурные составляющие образцов имеют характерный цвет, кроме того, в процессе полировки алмазными пастами и при промывке в этиловом спирте происходит процесс травления. В необходимых случаях для получения более контрастной картины морфологии применяли метод химического или электролитического травления.

Поскольку поверхности сплавов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  обладают трехмерными свойствами (свидетельством чего является существенное превышение фрактальной размерности значения 2), то в этой программе метод подсчета числа фигур  $N$  напрямую следует из определения фрактальной размерности (1a) и (1b), основанной на подсчете числа кубиков, покрывающих исследуемую поверхность. В основе алгоритма программы лежат следующие

шаги: кубическая решетка с постоянной решетки  $h$  накладывается на поверхность. Изначально  $h$  задается равной  $L/2$  (где  $L$  — длина края поверхности), в результате получается решетка из  $2 \times 2 \times 2 = 8$  кубов. Тогда  $N(h)$  это число всех кубов, содержащих хотя бы один пиксель изображения. Постоянная решетки  $h$  на каждом шаге уменьшается в два раза, и процесс повторяется до тех пор, пока  $h$  не станет равной расстоянию между двумя соседними пикселями. Наклон графика зависимости  $\log(N(h))$  от  $\log(h)$  напрямую дает фрактальную размерность  $D$ .

На рис. 1–3 представлены изображения морфологии поверхности серии сплавов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  до и после кислотного травления.

Определение фрактальной размерности производили при помощи программы Gwyddion — модульной программы анализа данных, изначально предназначенной для обработки данных сканирующей зондовой микроскопии [20]. В первую очередь она предназначена для анализа высоты рельефа, полученной различными техниками сканирующей зондовой микроскопии, но в общем случае ее можно использовать для анализа любых высот или изображений. Gwyddion является свободным программным обеспечением с открытым исходным кодом, выпущенным под лицензией GNU General Public License (GNU GPL).

Соотношения (1a) и (1b) позволяют составить следующий алгоритм вычисления фрактальной размерности исследуемых множеств.

Возьмем последовательность значений  $h_k$ ,  $k = (1...K)$  и построим множество элементарных кубиков со сторонами  $h_k$ , покрывающими исследуемое множество. Значения  $h_k$  представим в единицах разрешения рисунка. В программе Gwyddion нами использована последовательность  $h_k = 10^{0.693147k}$  ( $k = 0...9$ ). Число полученных кубиков обозначим как  $N_k$ . Аппроксимируя зависимость  $N_k$  от  $h_k$  степенной функцией (1a)  $N(h)$  найдем значения фрактальных параметров  $D$ ,  $\Gamma$ . В дважды логарифмических координатах  $\log N(h)$  и  $\log h$  для близких к фрактальным объектам степенная функция будет линейной.

Степень относительного отклонения  $\delta$  поверхности серии сплавов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  от фрактала может быть оценена по формуле:

$$\delta = \frac{1}{10} \sum_{k=1}^{10} \frac{|\log N_k - \log \Gamma + D \log h_k|}{\log N_k}. \quad (3)$$

Подробные оценки и графические иллюстрации величины  $\delta$  поверхности образца  $\text{Nd}_{70}\text{Fe}_{30}$  после травления приведены на рис. 4.



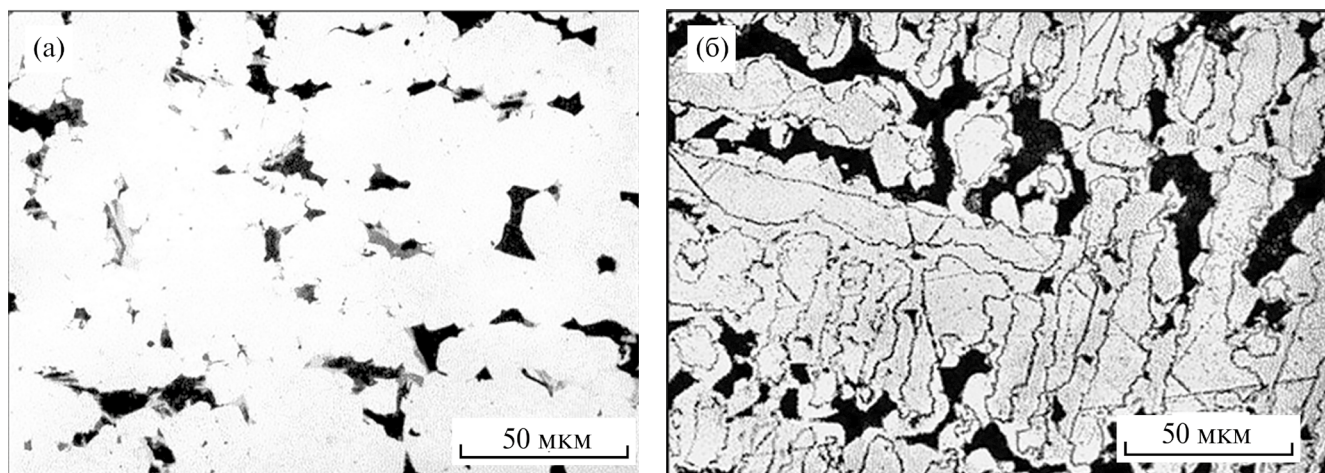


Рис. 1. Образец  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{90}$  до (а) и после (б) травления.

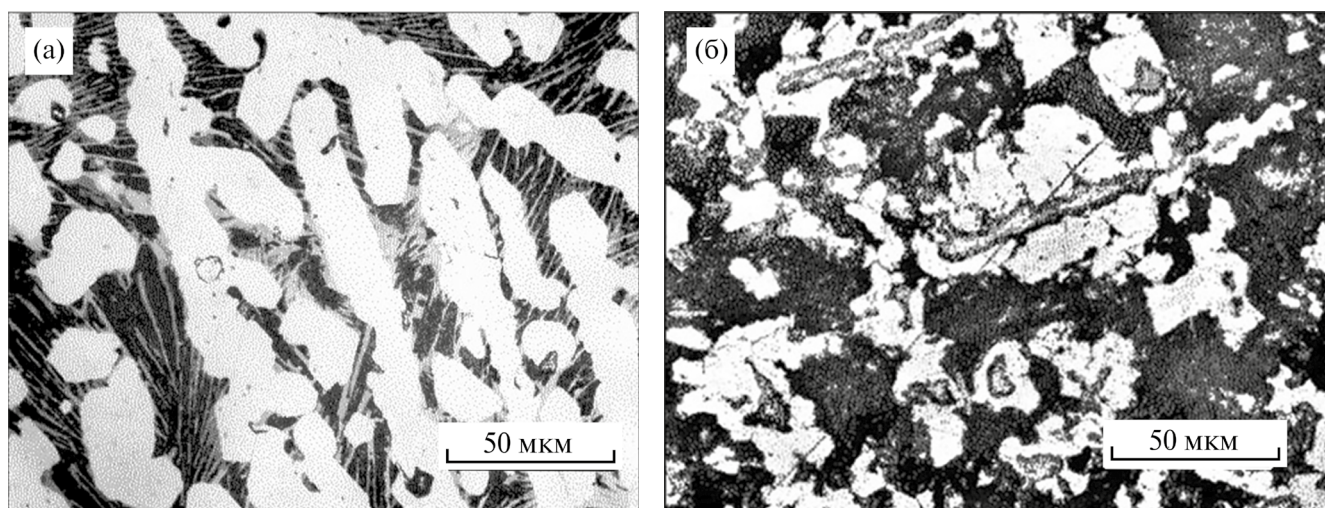


Рис. 2. Образец  $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70}$  до (а) и после (б) травления.

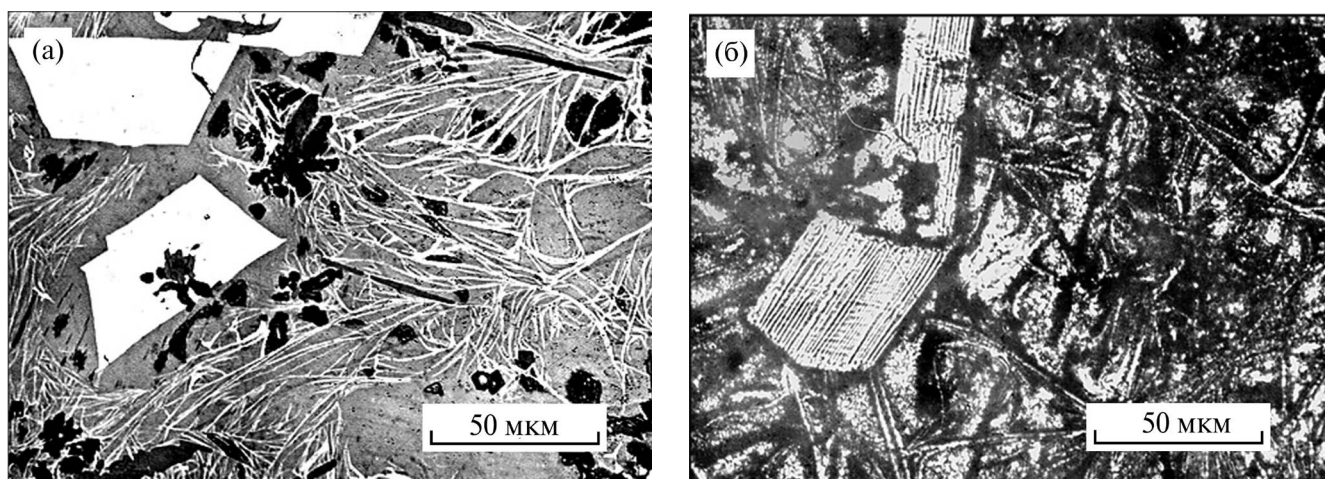


Рис. 3. Образец  $\text{Nd}_{70}\text{Fe}_{30}$  до (а) и после (б) травления.



На рис. 5 приведен график зависимости степени относительного отклонения поверхности  $\delta$  серии сплавов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  от фрактала. Из графика на рис. 6 следует, что все значения  $\delta$  исследуемых образцов заключены в интервале 0.017–0.029. Из этой оценки следует высокая степень близости структуры поверхности образцов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$ , как до травления, так и после, к фракталам.

В дальнейшем мы вместо фрактального объема  $\Gamma$  мы будем использовать по аналогии со статистической физикой фрактальную энтропию  $S_f = \ln \Gamma$  [15, 16, 18]. Для вычисления фрактальных параметров  $D$  и  $S_f$  поверхности образцов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  в среде компьютерной алгебры Maple [21] нами были разработаны и реализованы программы. Результаты вычислений представлены в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что фрактальная размерность  $D$  поверхности кристаллов образцов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$ , до травления, составила  $2.3616 \leq D \leq 2.64371$ , и после травления  $2.5418 \leq D \leq 2.6653$ .

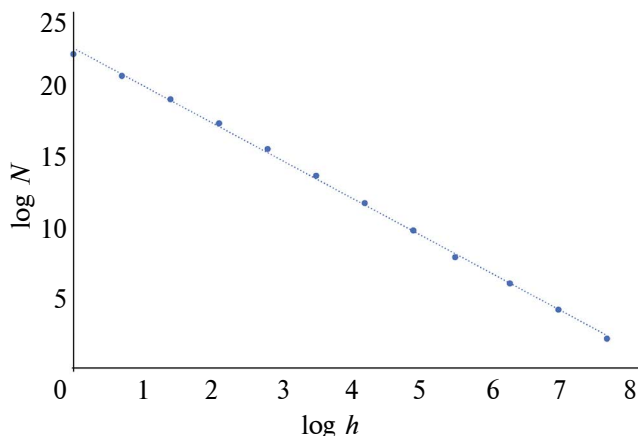


Рис. 4. Функция  $N(h)$  в дважды логарифмических координатах для снимка образца  $\text{Nd}_{70}\text{Fe}_{30}$  после травления.

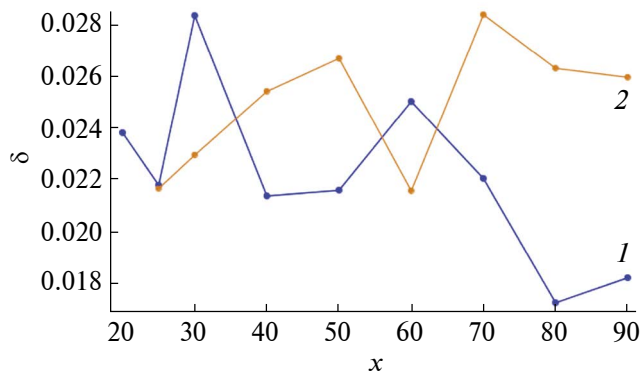


Рис. 5. График зависимости  $\delta(x)$  образцов до (1) и после (2) травления.

Эти значения значительно отличаются от фрактальной размерности гладкой поверхности равной 2, что указывает на появление заметно выраженных трехмерных свойств у поверхностей образцов, как до травления, так и после.

Значения фрактальной энтропии образцов  $S_f$  заключены в пределах  $36.6525 \leq S_f \leq 39.8597$  до травления и  $38.7139 \leq S_f \leq 39.9085$  после травления.

Из приведенных оценок можно сделать вывод, что процесс травления приводит к увеличению как нижнего, так и верхнего пределов фрактальной размерности и фрактальной энтропии образцов.

### ФРАКТАЛЬНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА СОСТОЯНИЙ ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$

Анализ динамики фрактальной структуры поверхности образцов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  ( $x = 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 25, 20$ ) проведен на основе модели фрактальной термодинамики.

Кратко изложим ее основные методы и подходы.

Наряду с фрактальной энтропией  $S_f$  введем в рассмотрение фрактальную температуру  $T_f$  [17], являющуюся функцией фрактальной размерности  $D$ :

$$T_f = a \left( \frac{1}{n-D} - \frac{1}{n} \right), \quad (4)$$

где  $a$  — показатель масштаба фрактальной температуры.

Из (4) следует, что при  $D = 0$  значение  $T_f = 0$ . Соответствие между параметрами  $T_f$  и  $D$  пред-

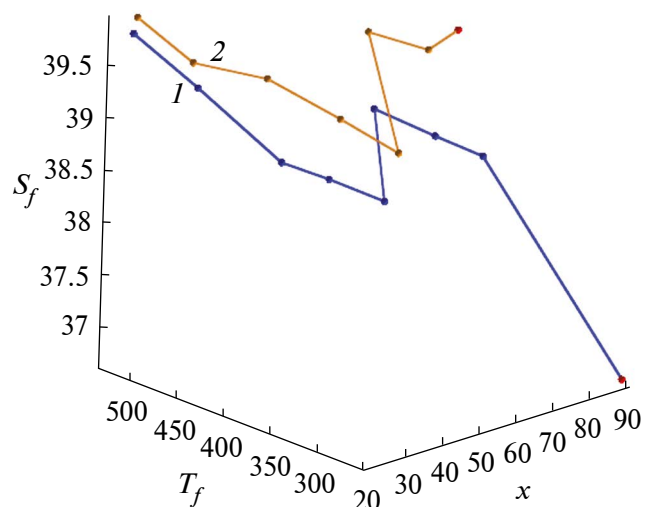


Рис. 6. Трехмерная диаграмма состояния  $S_f, T_f, x$  образцов до (1) и после (2) травления.

**Таблица 1.** Результат вычисления фрактальных параметров для образцов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  до и после травления

| $x$ | До травления |          |         | После травления |          |         |
|-----|--------------|----------|---------|-----------------|----------|---------|
|     | $D$          | $T_f$    | $S_f$   | $D$             | $T_f$    | $S_f$   |
| 90  | 2.3616       | 255.2320 | 36.6525 | 2.5928          | 439.3049 | 39.3806 |
| 80  | 2.5294       | 370.8395 | 38.5095 | 2.5866          | 431.7835 | 39.3224 |
| 70  | 2.5424       | 383.3608 | 38.7687 | 2.6064          | 456.9652 | 39.5171 |
| 60  | 2.5676       | 409.7354 | 39.0474 | 2.5418          | 382.8000 | 38.7139 |
| 50  | 2.5150       | 357.7809 | 38.4473 | 2.5647          | 406.5059 | 39.0681 |
| 40  | 2.5370       | 378.0639 | 38.6980 | 2.5982          | 446.2008 | 39.4282 |
| 30  | 2.5492       | 390.2306 | 38.9256 | 2.6274          | 486.5354 | 39.5560 |
| 25  | 2.6098       | 461.4703 | 39.4546 | 2.6530          | 527.5177 | 39.9085 |
| 20  | 2.6437       | 511.9386 | 39.8597 | —               | —        | —       |

ставлены в табл. 1. Параметры  $S_f$  и  $T_f$  представляют собой фрактальные параметры состояния поверхности образцов. Поскольку фрактальные параметры  $\Gamma$  и  $D$  связаны соотношением (1), то между фрактальной энтропией  $S_f$  и фрактальной температурой  $T_f$  должна быть функциональная зависимость, отражающая структуру динамической системы, описываемой данным фракталом. Характер этой зависимости и определяет фрактальное уравнение состояния (ФУС) поверхности образцов. В связи с тем, что  $S_f = 0$  при  $T_f = 0$ , то конкретный вид ФУС выберем в виде степенной функции:

$$S_f = AT_f^\gamma. \quad (5)$$

Показатель степени  $\gamma$  будем называть индексом ФУС.

Наряду с  $S_f$  и  $T_f$  представляет интерес ввести фрактальный параметр состояния  $E_f$  — фрактальную энергию, которая характеризует фрактальные свойства изучаемой системы на основе соотношения:

$$dE_f = T_f^{-1} dS_f. \quad (6)$$

Подставляя (5) в (6) и интегрируя полученное выражение, имеем:

$$E_f = \frac{\gamma}{1+\gamma} T_f S_f = \frac{\gamma}{1+\gamma} AT_f^{1+\gamma}. \quad (7)$$

Коэффициент  $a$  в формуле расчета фрактальной температуры  $T_f$  (4) нами взят равным 207 из соображений приведения в соответствие фрактальной и абсолютной шкал температур. Используя данные табл. 1 и формулу (4), получаем зависимость фрактальных термодинамических параметров  $T_f$  и  $S_f$  для всех снимков, приведенных на рис. 6. Результаты представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что индексы ФУС  $\gamma$  после травления образцов уменьшаются

в 1.38 раза. Предстепенные коэффициенты  $A$  для всех образцов отличаются от их среднего значения  $\bar{A} = 18.8484$  до травления не более чем на 0.079, а после травления 0.039. Проведенные нами оценки параметров ФУС  $A$  и  $\gamma$  показали, что степенной характер зависимости фрактальных параметров состояния поверхности образцов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$   $S_f$  и  $T_f$  выполняется с высокой степенью точности, порядка  $10^{-3}$ .

Все это дает основание для успешного применения фрактальной термодинамики при анализе структуры поверхностей образцов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$ .

### ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ЗАВИСИМОСТЕЙ ФРАКТАЛЬНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ $S_f$ И $T_f$

Наглядно фрактальные свойства поверхности образцов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  ( $x = 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 25, 20$ ) наглядно представлены в виде диаграмм состояния, приведенной на рис. 7–9. Трехмерная диаграмма состояния ( $S_f, T_f, X$ ) поверхности образцов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  в зависимости от состава до и после травления представлена на рис. 7. Проекция этой трехмерной диаграммы состояния  $S_f, T_f$  дают двумерные диаграммы состояния. Трехмерная диаграмма состояния  $E_f, T_f, x$  представлена на рис. 8. Проекция этой трехмерной диаграммы состояния  $E_f, T_f, x$  дают двумерные диаграммы состояния  $E_f, T_f$  (рис. 9).

Морфология, фазовый состав и магнитные свойства литых и быстрозакаленных сплавов  $\text{Nd-Fe}$ , использованных в данной работе, ранее были подробно изучены в работе [2].

Представляет несомненный интерес сравнить полученные нами результаты по исследованию фрактальных свойств поверхностей сплавов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  с результатами по изучению коэфици-

Таблица 2. Индексы ФУС  $\gamma$  и коэффициенты  $A$  для образцов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  до и после травления

| $x$ | До травления |          | После травления |          |
|-----|--------------|----------|-----------------|----------|
|     | $A$          | $\gamma$ | $A$             | $\gamma$ |
| 90  | 18.7608      | 0.1208   | 23.1010         | 0.08766  |
| 80  | 18.8412      |          | 23.1018         |          |
| 70  | 18.8921      |          | 23.1011         |          |
| 60  | 18.8755      |          | 22.9856         |          |
| 50  | 18.8924      |          | 23.0741         |          |
| 40  | 18.8893      |          | 23.0974         |          |
| 30  | 18.9278      |          | 22.9971         |          |
| 25  | 18.8002      |          | 23.0381         |          |
| 20  | 18.7566      |          | —               | —        |

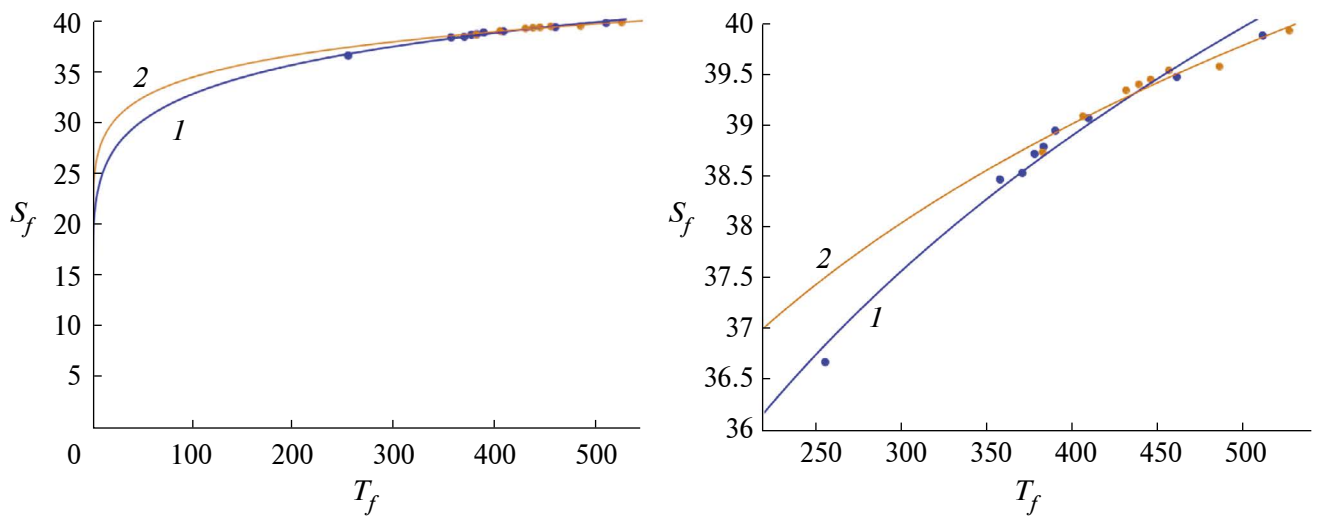


Рис. 7. Диаграммы состояния  $S_f$ ,  $T_f$  образцов до (1) и после (2) травления в разных масштабах.

тивной силы  $H_c$  этих сплавов, приведенными в [2]. Они представлены на рис. 10.

Рисунки 8–10 показывают, что максимальные значения коэрцитивной силы  $H_c = 4.8$  кЭ, фрактальной энтропии  $S_f = 39.86$ , фрактальной температуры  $T_f = 529$ , фрактальной размерности  $D = 2.6530$  сплавов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  достигаются при значении  $x = 20$ . Что говорит о тесной связи содержания неодима в сплаве, сложности поверхности образца и его коэрцитивной силы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное нами исследование изображений поверхностей сплавов с различным составом до и после кислотного травления позволяет сформулировать следующие основные результаты.

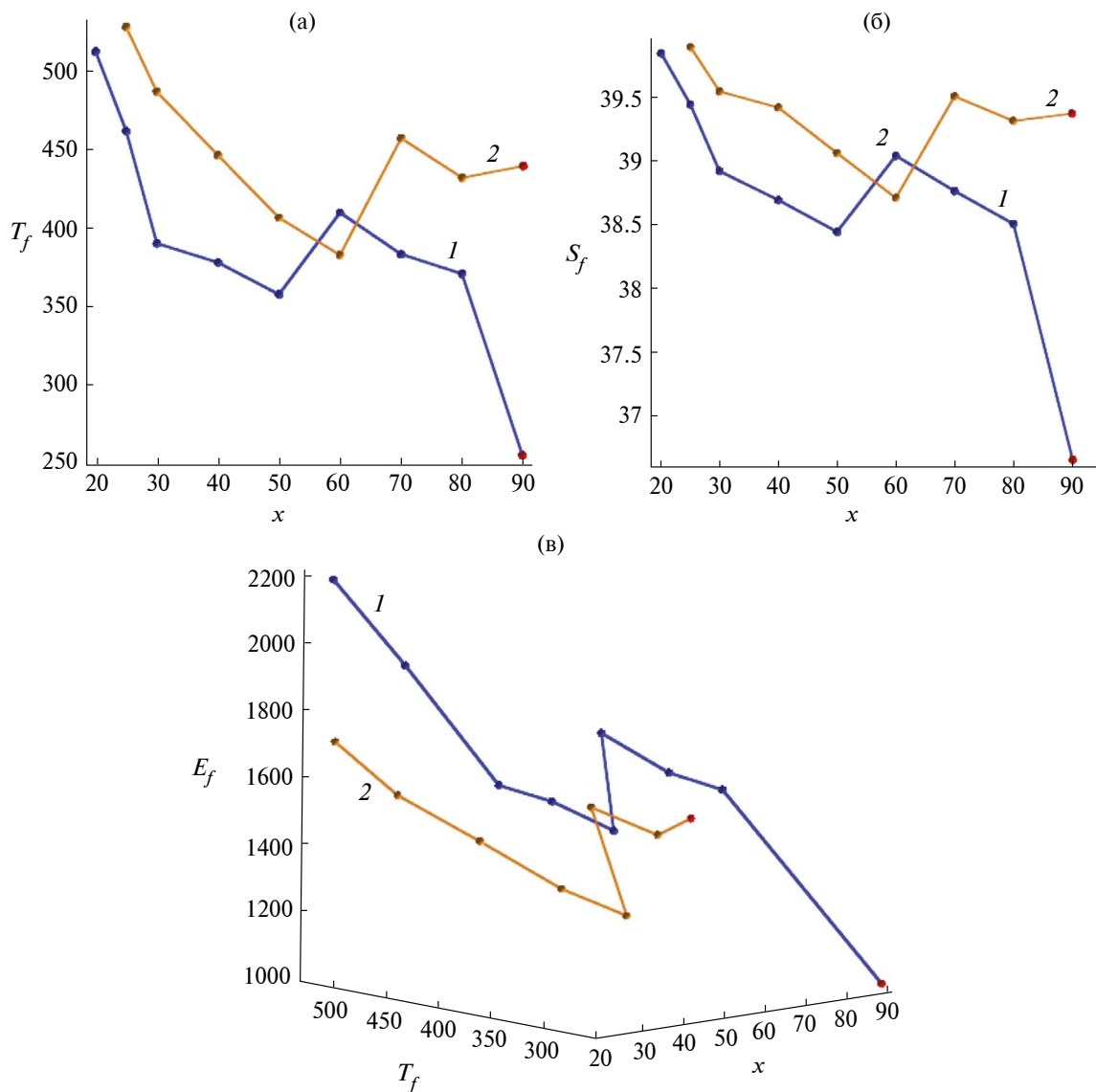
Показана высокая степень близости структуры поверхности всех исследованных образцов как до травления, так и после, к фракталам. Значения

параметра  $\delta$ , характеризующего относительное отклонение исследуемых образцов от фрактала заключены в интервале 0.017–0.029.

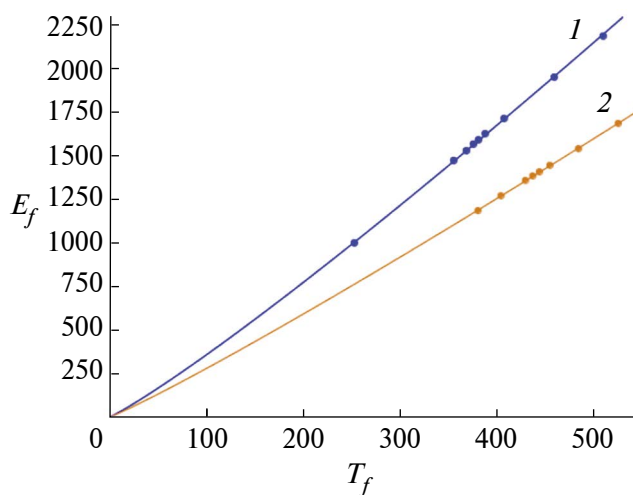
Было установлено, что отклонение поверхностей сплавов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  от фракталов составляет величину не более  $3 \times 10^{-2}$ . Разработанное одними из авторов настоящей статьи новое направление в исследовании свойств фракталов – “фрактальная термодинамика” [14] – позволяет выявлять принципиально новые закономерности структуры поверхностей серии сплавов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$ .

В рамках концепции фрактальной термодинамики построены трехмерные и двумерные диаграммы, отображающие характер состояния поверхностей образцов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  до травления и после травления.

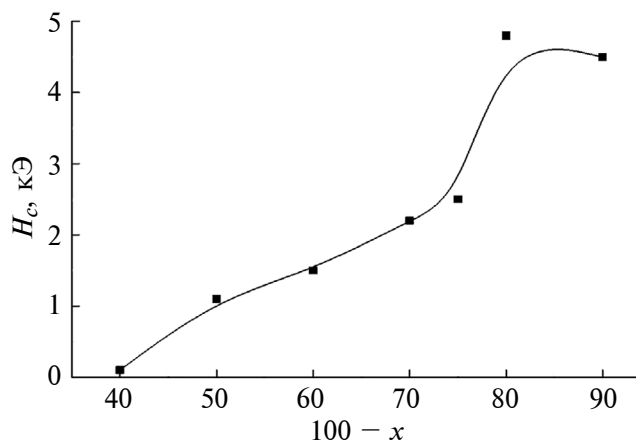
Установлена корреляция максимального значения коэрцитивной силы  $H_c = 4.8$  кЭ со значениями фрактальной энтропии  $S_f = 39.86$ , фрактальной



**Рис. 8.** Диаграммы состояния  $T_f$  (а)  $S_f$  (б), трехмерная диаграмма состояния  $E_f$ ,  $T_f$ ,  $x$  (в) образцов до (1) и после (2) травления.



**Рис. 9.** Диаграммы состояния  $E_f(T_f)$  образцов до (1) и после (2) травления.



**Рис. 10.** Концентрационная зависимость коэрцитивной силы быстрозакаленных сплавов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$ , полученных методом разлива расплава на медную плиту

температуры  $T_f = 529$  и фрактальной размерности  $D = 2.6530$  сплавов  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  при  $x = 20$ .

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы выражают глубокую благодарность В.П. Маслову за поддержку как разработки теоретических основ модели фрактальная термодинамика, так и ее применения для исследования фрактальных свойств конкретных физических систем. Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006) на оборудовании ЦКП ТвГУ.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Llamazares S., Calderon F., Bolzoni F., Leccabue F., Hua X.R., Nozieres J.P. // J. Magn. Magn. Mat. 1990. V. 86. P. 307.
2. Karpenkov A.Y., Skokov K.P., Dunaeva G.G., Semenova E.M., Lyakhova M.B., Pastushenkov Yu.G. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2022. V. 55. Iss. 45. P. 455002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac90d2>
3. Zhdanova O.V., Lyakhova M.B., Pastushenkov Yu.G. // Phys. Metals Metallography. 2011. V. 112. Iss. 3. P. 224. <https://doi.org/10.1134/S0031918X11030306>
4. Van Ende M.A., Jung I.H. // J. Alloys Compd. 2013. V. 548. P. 133. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08.127>
5. Menushenkov V.P., Andersen S.J., Hoeier R. Electron-microscopy investigations of microstructure in Fe-Nd alloys // Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys. Proceedings. P. 97.
6. Landgraf F.J.G., Schneider G.S., Villas-Boas V., Missell F.P. // J. Less Common Metals. 1990. V. 163. Iss. 1. P. 209. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90101-O](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90101-O)
7. Kim D.-H., Cho Y.-Ch., Choe S.-B., Shin S.-Ch. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. P. 3698.
8. Bathany C., Romancer M.L., Armstrong J.N., Chopra H.D. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 184411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.184411>
9. Catalan G., Béa H., Fusil S., Bibes M., Paruch P., Barthélémy A., Scott J.F. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 027602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.027602>
10. Карпузов В.В., Дмитришина Я.Ю. // Электронная обработка материалов. 2015. Т. 51. № 2. С. 31.
11. Bucher J.P. // European J. Phys. 1991. V. 12. № 3.
12. Lisovskii F.V., Lukashenko L.I., Mansvetova E.G. // JETP Lett. 2004. V. 79. P. 352. <https://doi.org/10.1134/1.1765181>
13. Семенова Е.М., Иванов Д.В., Ляхова М.Б. и др. // Известия РАН: Сер. Физ. 2021. Т. 85. № 9. С. 1245.
14. Mikheev S.A., Paramonova E.K., Tsvetkov V.P., Tsvetkov I.V. // Russ. J. Mathematical Phys. 2021. V. 28. P. 251.
15. Tsvetkov V.P., Mikheyev S.A., Tsvetkov I.V. // Chaos, Solitons & Fractals. 2018. V.108. P. 71.
16. Paramonova E., Kudinov A., Mikheev S., Tsvetkov V., Tsvetkov I. Fractal thermodynamics, big data and its 3D visualization // CEUR Workshop Proc. 2021. V. 3041. P. 38.
17. Tsvetkov V.P., Mikheev S.A., Tsvetkov I.V., Derbov V.L., Gusev A.A., Vinitsky S.I. // Chaos, Solitons & Fractals. 2022. V. 161. P. 112301.
18. Мейсуро́ва А.Ф., Цветков В.П., Цветков И.В., Нотов А.А. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Биология и экология. 2022. № 1. Вып. 65. С. 180.
19. Maslov V.P. // J. Math. Phys. 2016. V. 23. Iss. 2. P. 278.
20. Gwyddion – Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM) data analysis software (2021) Department of Nanometrology, Czech Metrology Institute. <http://gwyddion.net>
21. Maple: эффективный инструмент для решения математических задач (2023) Waterloo Maple Inc., Canada. <https://www.maplesoft.com/demo/streaming/Maple15Russian.aspx>

## Fractal Properties of the $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$ Alloys Surface in the Fractal Thermodynamics Model

S. A. Mikheev<sup>1</sup>, E. M. Semenova<sup>1</sup>, Yu. G. Pastushenkov<sup>1</sup>, V. P. Tsvetkov<sup>1</sup>, I. V. Tsvetkov<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Tver State University, Tver, 170100 Russia

\*e-mail: mancu@mail.ru

The study of the fractal properties of the surface of  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  alloys in a wide range of concentrations  $x$  ( $x = 20-90$ ) was carried out in the framework of the fractal thermodynamics model. To this end, we performed an analysis of images obtained by (scanning electron?) microscopy of the surfaces of a series of  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  alloys synthesized by induction melting. A high degree of proximity of the surface structure of all the studied samples, both before and after etching, to fractals is shown. The values of the parameter  $\delta$  characterizing the relative deviation of the studied samples from the fractal are in the range of 0.017–0.029. Three-dimensional diagrams of the fractal parameters  $S_f$ ,  $T_f$ ,  $E_f$ ,  $x$  and two-dimensional diagrams of the same parameters:  $S_f$ ,  $T_f$ ,  $E_f$ ,  $x$ , reflecting the nature of the state of the surfaces of  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  alloy samples before and after etching, are constructed. For all investigated samples of alloys, the values of the parameters of the fractal equations of state are recalculated. The correlation of the maximum value of the coercive force  $H_c = 4.8$  kE with the values of fractal entropy  $S_f = 39.86$ , fractal temperature  $T_f = 529$ , and fractal dimension  $D = 2.6530$  of the  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  alloys at  $x = 20$  has been established.

**Keywords:** magnetism, surface structure, fractal structure, fractal equation of state.