

Номер 4

ISSN 1028-0960
Апрель 2024



ПОВЕРХНОСТЬ

*Рентгеновские, синхротронные
и нейтронные исследования*



НАУКА
— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 4, 2024

Структура, транспортные и магнитные свойства ультратонких и тонких пленок FeSi на Si(111) <i>Н. Г. Галкин, И. М. Чернев, Е. Ю. Субботин, О. А. Горошко, С. А. Доценко, А. М. Маслов, К. Н. Галкин, О. В. Кропачев, Д. Л. Горошко, А. Ю. Самардак, А. В. Герасименко, Е. В. Аргунов</i>	3
Температурная зависимость кинетики преобразования доменной структуры в гетерофазных пленках Co/Pt/Co <i>В. С. Горнаков, И. В. Шашков, Ю. П. Кабанов</i>	17
Структурные особенности пленок нанокмполитов поли- <i>n</i> -ксилилен–сульфид кадмия <i>О. П. Иванова, А. В. Кривандин, А. А. Пирязев, С. А. Завьялов</i>	25
Компактное представление информации о локальной структуре вещества в методах машинного обучения для задач обработки данных XANES-спектроскопии <i>И. А. Викленко, В. В. Срабионян, В. А. Дурыманов, Я. Н. Гладченко-Джевелекис, В. Н. Раздоров, Л. А. Авакян, Л. А. Бугаев</i>	36
Молекулярно-пучковая эпитаксия InGaN нитевидных нанокристаллов: влияние соотношения потоков элементов III и V групп на структуру и оптические свойства <i>В. О. Гридчин, С. Д. Комаров, И. П. Сошников, И. В. Штром, Р. Р. Резник, Н. В. Крыжановская, Г. Э. Цырлин</i>	45
Изменение оптических свойств покрытий на основе полых частиц ZnO/SiO ₂ при облучении электронами <i>А. Н. Дудин, В. Ю. Юрина, В. В. Нешименко, М. М. Михайлов, С. А. Юрьев, А. Н. Лапин</i>	51
Электрон-плазмонное взаимодействие в кристаллах Bi ₂ Te ₃ –Sb ₂ Te ₃ <i>Н. П. Степанов</i>	57
Исследование пленок SiO ₂ , имплантированных ионами ⁶⁴ Zn ⁺ и окисленных при повышенных температурах <i>В. В. Привезенцев, А. П. Сергеев, А. А. Фирсов, В. С. Куликаускас, В. В. Затекин, Е. П. Кириленко, А. В. Горячев, В. А. Ковальский</i>	62
Моделирование облучения кремния ионами C ₆₀ и роль потенциала взаимодействия <i>К. П. Карасев, Д. А. Стрижкин, А. И. Титов, П. А. Карасев</i>	68
Анализ состояния поверхностного слоя композиционного сплава САП-2 после облучения мощным ионным пучком <i>Т. В. Панова, В. С. Ковивчак</i>	75
Слоистый композиционный материал ниобий–металлокерамика <i>О. К. Камынина, С. Г. Вадченко, И. Д. Ковалев, Д. В. Прохоров, Д. Е. Андреев, А. Н. Некрасов</i>	81
Прогнозирование толщины бороалитированного слоя с использованием искусственной нейронной сети <i>У. Л. Мишигдоржийн, Б. А. Дышенов, А. П. Семенов, Н. С. Улаханов, Б. Е. Мархадаев</i>	90
Спектрометрия по времени замедления нейтронов в свинце I: данные сечений ²⁴¹ Am(<i>n, f</i>), ^{242m} Am(<i>n, f</i>), ²⁴³ Am(<i>n, f</i>) при энергии до 100 кэВ <i>Э. А. Коптелов</i>	98

Contents

No. 4, 2024

Structure, Transport and Magnetic Properties of Ultrathin and Thin FeSi Films on Si(111) <i>N. G. Galkin, I. M. Chernev, E. Yu. Subbotin, O. A. Goroshko, S. A. Dotsenko, A. M. Maslov, K. N. Galkin, O. V. Kropachev, D. L. Goroshko, A. Yu. Samardak, A. V. Gerasimenko, E. V. Argunov</i>	3
Dependence of the Domain Structure Transformation Kinetics on a Temperature in Heterophase Co/Pt/Co Films <i>V. S. Gornakov, I. V. Shashkov, Y. P. Kabanov</i>	17
Structural Features of Poly(<i>p</i> -Xylylene)–Cadmium Sulphide Nanocomposite Films <i>O. P. Ivanova, A. V. Krivandin, A. A. Piryazev, S. A. Zav'yalov</i>	25
Compact Representation of the Local Atomic Structure of Matter for Machine Learning in XANES Spectroscopy Data Processing <i>I. A. Viklenko, V. V. Srabionyan, V. A. Durymanov, Ya. N. Gladchenko-Dzhevelekis, V. N. Razdorov, L. A. Avakyan, L. A. Bugaev</i>	36
On the Growth of InGaN Nanowires by Molecular-Beam Epitaxy: Influence of the III/V Flux Ratio on the Structural and Optical Properties <i>V. O. Gridchin, S. D. Komarov, I. P. Soshnikov, I. V. Shtrom, R. R. Reznik, N. V. Kryzhanovskaya, G. E. Cirlin</i>	45
Changes in the Optical Properties of Coatings Based on Hollow ZnO/SiO ₂ Particles under Electron Irradiation <i>A. N. Dudin, V. Yu. Yurina, V. V. Neshchimenko, M. M. Mikhailov, S. A. Yuriev, A. N. Lapin</i>	51
Electron–Plasmon Interaction in Bi ₂ Te ₃ –Sb ₂ Te ₃ <i>N. P. Stepanov</i>	57
Study of SiO ₂ Films Implanted with ⁶⁴ Zn ⁺ Ions and Oxidized at Elevated Temperatures <i>V. V. Privezentsev, A. P. Sergeev, A. A. Firsov, V. S. Kulikauskas, V. V. Zatekin, E. P. Kirilenko, A. V. Goryachev, V. A. Kovalskiy</i>	62
Modeling of Silicon Irradiation with C ₆₀ Ions and the Role of the Interaction Potential <i>K. P. Karasev, D. A. Strizhkin, A. I. Titov, P. A. Karaseov</i>	68
Analysis of the State of the Surface Layer of the SAP-2 Composite Alloy after Irradiation with a High Power Ion Beam <i>T. V. Panova, V. S. Kovivchak</i>	75
Layered Composite Material of Niobium–Ceramic <i>O. K. Kamynina, S. G. Vadchenko, I. D. Kovalev, D. V. Prokhorov, D. E. Andreev, A. N. Nekrasov</i>	81
Prediction of the Boroaluminized Layer Thickness Using an Artificial Neural Network <i>U. L. Mishigdorzhii, B. A. Dyshenov, A. P. Semenov, N. S. Ulakhanov, B. E. Markhadayev</i>	90
Lead Slowing-Down Neutron Spectrometry 1: Cross-Section Data for ²⁴¹ Am(<i>n, f</i>), ^{242m} Am(<i>n, f</i>), ²⁴³ Am(<i>n, f</i>) at Energies up to 100 keV <i>E. A. Koptelov</i>	98

УДК 539.23:537.31:537.62

СТРУКТУРА, ТРАНСПОРТНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАТОНКИХ И ТОНКИХ ПЛЕНОК FeSi НА Si(111)

© 2024 г. Н. Г. Галкин^{а, *}, И. М. Чернев^а, Е. Ю. Субботин^{а, **}, О. А. Горошко^а,
С. А. Доценко^а, А. М. Маслов^а, К. Н. Галкин^а, О. В. Кропачев^а, Д. Л. Горошко^а,
А. Ю. Самардак^б, А. В. Герасименко^с, Е. В. Аргунов^д

^аИнститут автоматизации и процессов управления ДВО РАН, Владивосток, 690041 Россия

^бДальневосточный федеральный университет, Институт наукоемких технологий и передовых материалов,
Владивосток, о. Русский, 690922 Россия

^сИнститут химии ДВО РАН, Владивосток, 690022 Россия

^дНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, 119049 Россия

*e-mail.ru: galkin@iacp.dvo.ru

**e-mail.ru: jons712@mail.ru

Поступила в редакцию 27.09.2023 г.

После доработки 24.11.2023 г.

Принята к публикации 24.11.2023 г.

Методами твердофазной и молекулярно-лучевой эпитаксии при 350°C выращены поликристаллические и эпитаксиальные пленки моносилицида железа (FeSi) толщиной 3.2–20.35 нм на подложке Si(111), что подтверждено данными рентгеновской дифракции. Исследования морфологии показали, что пленки сплошные и гладкие со среднеквадратичной шероховатостью от 0.4 до 1.1 нм при росте методом твердофазной эпитаксии, а в случае молекулярно-лучевой эпитаксии имеют повышенную шероховатость и состоят из коалесцировавших зерен с размерами до 1 мкм и плотностью проколов до $1 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$. При твердофазной эпитаксии увеличение толщины приводит к неполному образованию силицида и появлению слоя неупорядоченного моносилицида железа толщиной от 10 до 20 нм с возможным избытком железа. Это подтверждено изменением характера температурной зависимости удельного сопротивления ρ от полупроводникового до полуметаллического и уменьшением удельного сопротивления в полтора–два раза. Установлен немонотонный характер температурной зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ ультратонкой пленки FeSi толщиной 3.2 нм, на котором выделены максимум при 230–240 К, участок роста от 160 до 65 К с $E_g = 14.8 \text{ мэВ}$ и дальнейший рост без насыщения до температуры 1.5 К. При увеличении толщины пленок FeSi, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, минимум и максимум не наблюдаются, но сохраняется тенденция немонотонного роста $\rho(T)$ с уменьшением температуры и открытием запрещенной зоны $E_g = 23 \text{ мэВ}$. Рассмотрены вероятные причины возникновения эффектов на зависимостях $\rho(T)$. В ультратонкой и тонкой пленках FeSi, выращенных методами твердофазной и молекулярно-лучевой эпитаксии соответственно, обнаружен аномальный эффект Холла, который подтвержден слабыми ферромагнитными свойствами пленок. Полученные результаты доказали возможность роста и управления свойствами ультратонких и тонких пленок FeSi на кремнии, полученных методами твердофазной и молекулярно-лучевой эпитаксии, что обеспечило их уникальные транспортные и магнитные свойства, отсутствующие у монокристаллов.

Ключевые слова: моносилицид железа, ультратонкие пленки, кристаллическая структура, проводимость, аномальный эффект Холла, магнитные свойства, твердофазная эпитаксия, молекулярно-лучевая эпитаксия.

DOI: 10.31857/S1028096024040014, EDN: GKRPEZ

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные исследования моносилцида железа (FeSi) в виде монокристаллов и объемных поликристаллов с кубической решеткой типа $B20$ с пространственной группой $P2_13$, часто называемого ε -FeSi, ведутся уже более шести десятилетий [1, 2], что связано с разнообразием его оптических [3–5], туннельно-спектроскопических [6, 7], электрических [1, 2, 8], фотоэмиссионных [9], парамагнитных [1, 10] и спиновых [11] свойств. Необычность свойств FeSi заключается в том, что при низких температурах ($T \sim 100$ K) в нем существует непрямая запрещенная зона 30–60 мэВ, которая исчезает при нагреве выше 200 K. То есть FeSi ведет себя как материал, сочетающий в себе как полупроводниковые, так и металлические свойства в зависимости от температуры и приложенных электромагнитного и магнитного полей. Для объяснения обнаруженных в FeSi явлений в 90-е годы XX в. было предложено несколько теоретических подходов с расчетами методом приближения локальной плотности (LDA – local density approximation), которые согласуются друг с другом шириной запрещенной зоны (50–110 мэВ), но расходятся в причинах ее исчезновения при температурах выше 200 K [2, 3, 12–19]. В этих подходах дополнительно использовали теорию магнетизма блуждающих электронов в ферромагнитном полупроводнике со спиновыми флуктуациями [12–14], описание решетки Кондо с высокотемпературным магнетизмом, возникающим из-за локализованных магнитных моментов Fe [2, 15], концепцию промежуточной валентности [16] с основным (нулевой спин) и возбужденным (спин 3/2) состояниями, гибридизированными с состояниями кремния, двухзонную модель Хаббарда с локальным кулоновским взаимодействием (U) для учета магнитной восприимчивости [17, 18]. Известно, что расчеты LDA обычно занижают ширину запрещенной зоны, но эта проблема, похоже, не возникает в случае FeSi, что может быть связано с разрывом, возникающим в середине полосы Fe3d в FeSi, а не между двумя разными полосами [19].

Экспериментальные данные [1–12] показали, что электрические, оптические (спектры отражения и фононная структура), магнитные и спиновые свойства монокристаллов моносилцида железа и поликристаллических объемных образцов сильно зависят как от примесных атомов и точечных дефектов в решетке FeSi, так и от границ раздела зерен. Поэтому основной задачей стало улучшение качества монокристаллов FeSi, уменьшение концентрации примесных атомов и

расширение комплекса взаимодополняющих методов исследования для получения информации о транспортных, термоэлектрических, магнитных и теплопроводящих свойствах FeSi в широком диапазоне температур, магнитных полей и частот электромагнитного поля. Достигнутые успехи в росте высококачественных монокристаллов FeSi стимулировал новый этап исследований с 2002 по 2023 г., который сконцентрировался на теоретическом уточнении особенностей их энергетической структуры около уровня Ферми [20–28] и транспортных свойств [23, 24, 29] не только в области от комнатной температуры до 15–30 K, но и в ранее слабо исследованных областях “гелиевых” (4.2–14 K) и “субгелиевых” (1.5–4.0 K) температур.

Согласно теории, переход металл–изолятор в FeSi как в сильно коррелированном 3d-полупроводнике при температурах 20–100 K связан с родственными по природе или взаимоисключающими процессами. К ним можно отнести перенормировку внутрищелевой плотности электронных состояний за счет сценария Мотта–Хаббарда с локальным кулоновским взаимодействием [20–24], расчеты с помощью модели многих тел [27] и сильную корреляцию с перенормированной полосой вблизи уровня Ферми [28], ответственной за уменьшение пика плотности состояний около максимума валентной зоны и когерентной энергетической щели при нагревании выше 100 K [23, 24] (в рамках двухзонной модели Хаббарда [17, 18] и как аналога изолятора Кондо [2, 15]). К другому процессу относится возникновение уровней собственной энергии в зонном полупроводнике FeSi за счет эффектов электронной корреляции, приводящих к сильной перенормировке энергетических зон вблизи уровня Ферми при низких температурах, но при увеличении температуры до 200 K и выше значения собственной энергии начинают сильно зависеть от волнового числа, поэтому переход полупроводник–металл происходит только в определенных местах зоны Бриллюэна [25, 26], что свидетельствует об отсутствии в FeSi локального взаимодействия, подобного эффекту Кондо [2, 15]. Анализ теоретических моделей показывает сохраняющиеся противоречия, которые необходимо будет решить в будущем.

В исследованиях последних лет в области сверхнизких температур 0.1–19 K в монокристаллах FeSi обнаружен обратный переход от полупроводника к металлу, при котором наблюдается смена знаков коэффициентов Холла и магнетосопротивления или возникает аномальный эффект Холла. Ранее эти эффекты не были замечены. Так,

в [23, 24] рост амплитуды аномальной компоненты холловского сопротивления (ρ_H) при температуре 15 К авторы объяснили сменой режима флуктуаций электронной плотности (спин-поляронный меняется на когерентный) вблизи примесных центров железа в матрице FeSi и формированием вокруг них наноразмерных (0.1 нм) ферромагнитных областей, так называемых ферронов, которые при дальнейшем снижении температуры (ниже 7 К) образуют за счет взаимодействия друг с другом магнитные нанокластеры. Одновременная смена знаков коэффициента Холла и термоэдс при температуре 19 К и ниже в стержнях FeSi также в [29] была связана с переходом от полупроводникового поведения к металлическому, которое оказалось очень устойчивым к внешним магнитным полям.

Отдельное внимание в работах последних лет начали уделять формированию стержней и пленок FeSi на кремнии различной толщины и исследованию особенностей транспорта в них, возможностей формирования топологических состояний и росту тонких эпитаксиальных пленок FeSi на кремниевой подложке с защитой в виде оксидов и фторидов с последующим исследованием их магнитных свойств. В [29] впервые установлено, что металлическая проводимость в более тонких стержнях FeSi при температурах ниже 19 К возрастает, и поэтому она поверхностная, что позволило авторам поднять вопрос о том, является ли FeSi трехмерным топологическим изолятором. Эта тема получила свое развитие в [30] при сопоставлении данных APRES, удельного сопротивления и расчетов из первых принципов низкоэнергетической структуры монокристаллов FeSi. Теоретически и экспериментально обнаружено расщепление спин-орбитальной полосы, но топологические дуги Ферми в FeSi экспериментально не могли быть обнаружены в спектрах ARPES, поскольку по данным расчетов из первых принципов они лежат на 0.55 эВ выше уровня Ферми. Исследования возможности отнесения монокристалла FeSi к топологическим изоляторам Кондо, но на основе $3d$ -электронов, начатое в [29], продолжено авторами [31] на тех же образцах, но с привлечением комплекса методов исследований с применением магнитных полей до 60 Тл, давления до 7.6 ГПа и микроволн. Показано, что в магнитных полях и при давлениях получено поведение FeSi, аналогичное поведению предполагаемого топологического кондо-изолятора SmB_6 [32]. Но измерения микроволновой спектроскопии, модулированной магнитным полем, выявили особенность в области перехода в проводящее поверхностное состояние (ниже 19 К), которую авторы [31] связали с возможно-

стью ферромагнитного упорядочения. То есть топологический характер зонной структуры объемных монокристаллов, стержней и пленок FeSi не подтвержден, так же как в [30].

В [33] эпитаксиальные пленки FeSi, покрытые слоем MgO толщиной 10 нм, на подложке Si(111) толщиной от 5 до 60 нм впервые исследованы экспериментально, а также с помощью расчетов из первых принципов электронной и спиновой структур. Подтверждены характерное поверхностное ферромагнитно-металлическое состояние тонких пленок FeSi и свойства сильной спин-орбитальной связи посредством множественных характеристик двумерной проводимости, намагниченности и спинтронной функциональности. На поверхности пленки обнаружены терминированные и перпендикулярные поверхности орбитали, что приводит к градиенту потенциала в том же направлении, большому расщеплению поверхностных полос (~ 35 мэВ) типа Рашбы [34] и генерации неравновесной плотности спина, вызывающей переключение намагниченности.

Двойные гетероструктуры со сверхтонкими слоями FeSi (3–10 нм), закрытые сверху сверхтонкими слоями MgO, CaF_2 или BaF_2 , выращены в [35]. В результате магнитотранспортных измерений и расчетов из первых принципов обнаружены устойчивые, индуцированные спин-орбитальной связью свойства ферромагнитного топологического поверхностного состояния FeSi и их управляемость посредством “гибридизации” FeSi с диэлектрическими материалами. Экспериментально установлено, что температура ферромагнитного перехода значительно выше комнатной температуры, а эффективная сила спин-орбитальной связи почти удваивается на поверхности вблизи широкозонного фторидного изолятора, что перспективно для спин-орбитальной электроники, работающей при комнатной температуре. В последние годы преимущественно исследовали защищенную оксидами или фторидами поверхность пленок FeSi, однако остался вопрос о формировании и свойствах незащищенных пленок FeSi.

В настоящей работе была поставлена задача формирования морфологически плотных ультратонких (3–5 нм) и тонких (10–20 нм) пленок кубического FeSi на кремниевой подложке Si(111) с контролем состава, кристаллической структуры, транспортных, магнитных свойств и устойчивости на воздухе без их покрытия защитным слоем. Для формирования пленок FeSi использовали два метода сверхвысоковакуумного роста: твердофазную эпитаксию (ТФЭ) и молекулярно-лучевую

эпитаксию (МЛЭ), которые позволяют влиять на морфологию и кристаллическую структуру. Для исследования свойств пленок проводили температурные измерения удельного сопротивления и эффекта Холла, а также магнитные измерения при комнатной температуре.

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперименты по росту пленок моносилцида железа (FeSi) проводили в двух сверхвысоковакуумных камерах установок “Чайка-А” и VARIAN с базовым вакуумом 2×10^{-10} Торр. Первая камера была оснащена анализатором дифракции медленных электронов, держателем на четыре образца с системой прямоугольного нагрева, кварцевым датчиком толщины, источниками железа и кремния для осаждения Fe на монокристаллический кремний в режиме ТФЭ. Вторая камера была оснащена держателем на три образца, кварцевым датчиком толщины и блоком молекулярно-лучевых источников кремния и железа для осаждения Fe и Si на монокристаллический кремний методом МЛЭ. Эпитаксиальные пленки FeSi на кремнии (табл. 1, образцы *A, B, C, D, E, F*) разной толщины выращивали двумя методами: ТФЭ из источника железа с температурой отжига 350°C (образцы *A, B, C* и *D*) и МЛЭ из двух источников Si и Fe при температуре подложки 350°C и соотношении скоростей Fe и Si, равном 1.2–1.5 (образцы *E* и *F*). В качестве подложек и сублимационного источника кремния использовали пластины кремния *n*-типа проводимости: Si(111) (FZ, 1000 Ом·см) с размерами 5×17 мм. Источник железа в обеих сверхвысоковакуумных камерах представлял собой вольфрамовую спираль из проволоки диаметром 0.3 мм с помещенной в нее навеской Fe с чистотой 99.999% в виде брусочка с размерами $1.5 \times 1.5 \times 6$ мм. Для каждого образца первоначаль-

но проводили обезгаживание в течение 8–10 ч при температуре 650°C — для дегазации примесей в держателе образца, танталовых губках и самих образцах. Атомарно чистую поверхность образцов получали с помощью серии высокотемпературных и кратковременных отжигов при 1150°C. Температуру образцов в обеих камерах контролировали с помощью инфракрасного пирометра PhotriX ML-AAPX. Скорости осаждения железа и кремния калибровали по кварцевым датчикам толщины, в экспериментах они изменялись в следующих диапазонах: Fe 0.32–0.39 и Si 0.38–0.48 нм/мин при МЛЭ и Fe 1.55 нм/мин при ТФЭ. Дополнительную калибровку покрытия железа (кремния) осуществляли путем осаждения при выбранном токе источника толстой пленки железа (кремния) (около 50–70 нм) через контактную маску с последующим определением толщины осажденной пленки методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сравнением аналогичной порции металла, осажденного на кварцевый датчик толщины. Такой экспериментальный метод позволял скорректировать коэффициент пропорциональности для более точного определения скорости осаждения металла (кремния).

После роста образцы выгружали из сверхвысоковакуумных камер и в течение 1–2 ч исследовали их морфологию методом АСМ в сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 в полуконтактном режиме, что обеспечивало их минимальное окисление. Повторно АСМ-изображения выращенных пленок получали через два месяца после всех этапов исследований для контроля устойчивости к окислению. Структуру пленок моносилцида железа изучали в Институте химии ДВО РАН на дифрактометре RIGAKU SmartLab (вращающийся анод, мощность 9 кВт, CuK_α -излучение, параллельный пучок, режим $2\theta/\omega$, диаметр падающего пучка 0.1 мм) с использованием кремниевого держателя образца с

Таблица 1. Условия формирования пленок FeSi на кремнии

Образец	Метод роста	d_{Fe} , нм	d_{Si} , нм	$T_{\text{подл}}/T_{\text{отж}}$, °C	$t_{\text{отж}}$, мин	d_{FeSi} , нм	Эпитаксиальные отношения	σ_{rms} , нм
<i>A</i>	ТФЭ	2.0	—	20/350	1.0	3.2	Поликристалл	1.05
<i>B</i>	ТФЭ	5.0	—	20/350	2.5	7.8	Поликристалл	0.70
<i>C</i>	ТФЭ	10.0	—	20/350	5.0	19.0	Поликристалл	0.40
<i>D</i>	ТФЭ	20.0	—	20/350	10.0	38.0	Поликристалл	1.10
<i>E</i>	МЛЭ	6.7	8.6	350/—	—	12.7	FeSi(111) Si(111)	4.20
<i>F</i>	МЛЭ	10.8	13.3	350/—	—	20.4	FeSi(111) Si(111)	10.3

Примечание. d — толщина, T — температура, $t_{\text{отж}}$ — время отжига (осаждения), d_{FeSi} — толщина пленки, σ_{rms} — среднеквадратичная шероховатость.

нулевым фоном и детектора NuPiX-3000 (режим измерения 1D). Дифрактограммы всех образцов измеряли в диапазоне углов 2θ от 5° до 80° с шагом 0.01° через две недели после выгрузки образцов. Электрофизические измерения проводимости и эффекта Холла на выращенных пленках проводили методом Вау-дер-Пау [36] (без осаждения контактных площадок и их вжигания) на установке Teslatron TP в диапазоне температур 1.5–300 К и магнитных полей с индукцией от 0.25 до 8.0 Тл и вакууме 2×10^{-3} Торр через три–четыре недели после выгрузки из ростовой камеры. Предварительно определяли диапазон рабочих токов через образец в диапазоне от 1 мкА до 1 мА путем повторения температурных измерений проводимости и выбора тока с минимальными шумами и повторяемостью во всем диапазоне от 1.5 до 300 К при нулевом магнитном поле. Линейную зависимость холловского напряжения от магнитного поля проверяли в диапазоне 0.25–1.0 Тл при комнатной температуре. Через две недели измерения удельного сопротивления $\rho(T)$ проводили в НИТУ “МИСиС” (Москва) на отдельных образцах четырехзондовым методом без контактных площадок с использованием низкотемпературной (110–450 К) системы (ООО “Криотел”) для измерения удельного сопротивления пленок с точностью 5% в парах азота с целью сопоставления с результатами низкотемпературных измерений. Магнитные свойства образцов с пленками исследовали в Дальневосточном федеральном университете через полтора месяца после выгрузки образцов на воздух на вибрационном магнитометре LakeShore VSM 7410 при комнатной температуре

в диапазоне магнитных полей от -5.0 до $+5.0$ Тл. В качестве эталона использовали кремниевую подложку для последующего вычета ее парамагнитного вклада из сигнала намагничивания пленки FeSi на кремниевой подложке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После выгрузки образцов из сверхвысоковакуумных камер исследовали морфологию их поверхности методом АСМ. Пленки, выращенные методом ТФЭ со слоем железа 2 нм (образец *A*) и 5 нм (образец *B*), относительно однородны по толщине. Они характеризуются малыми (10–15 нм) наночастицами (образец *A*) на поверхности, некоторыми провалами глубиной 1–2 нм с размерами 100–200 нм в обоих образцах и шероховатостью (табл. 1), возрастающей с увеличением количества наночастиц на поверхности. Наночастицы возникают вследствие осаждения железа на сформированные в процессе высокотемпературного отжига эшелоны кремниевых ступеней и малой длительности отжига при 350°C , обусловившего, предположительно, коагуляцию непрореагировавшего железа (или смеси железо–кремний) в наночастицы на поверхности пленки силицида сверхмалой толщины. Увеличение толщины слоя железа до 5 нм и отжиг при 350°C привели к укрупнению и увеличению плотности наночастиц, но уменьшению их высоты на поверхности с эшелонами кремниевых ступеней, в результате уменьшилась среднеквадратичная шероховатость (табл. 1). В случае образцов со слоями железа толщиной 10 нм (обра-

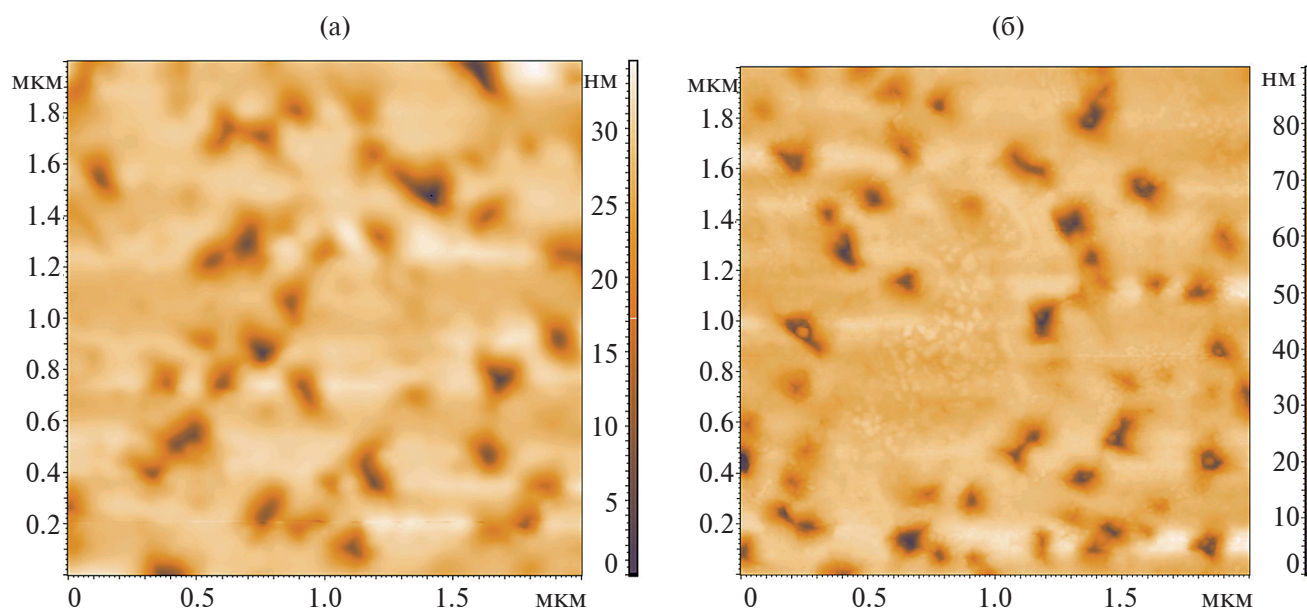


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности образцов *E* (а) и *F* (б).

зец *C*) и 20 нм (образец *D*) на АСМ-изображении размеры (50–100 нм) и глубины (1–2 нм) проколов уменьшаются за счет покрытия эшелонированных ступеней более толстой пленкой силицида, что обеспечивает снижение шероховатости по сравнению с образцами *A* и *B* (табл. 1). Пленки состоят из сросшихся нанозерен размером 100–200 нм, подтверждающих образование силицида. Повторная регистрация АСМ-изображений поверхности образца *A* через два месяца после выгрузки образцов, прохождения различных этапов измерений, показала сохранение морфологии ультратонких и тонких пленок, что доказывает их достаточную устойчивость к окислению.

На рис. 1 представлена морфология пленок, выращенных методом МЛЭ (образцы *E* и *F*). При росте пленок методом МЛЭ и толщине, сравнимой с толщиной на образце *C* (табл. 1), пленка на образце *E* характеризуется развитием проколов глубиной 10–15 нм (на всю толщину) и плотностью до $1 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$ (рис. 1а), между которыми части пленки с размерами 0.5–1.0 мкм выглядят гладкими, что соответствует сросшимся зернам силицида с плоской поверхностью. Это свидетельствует о трехмерном механизме роста с последующей коалесценцией и кристаллизацией при силицидообразовании в процесс МЛЭ-роста. Образец *F* обладает еще большей шероховатостью и большими размерами и глубиной проколов (рис. 1б) за счет увеличения времени осаждения и толщины пленки силицида, что увеличивает ее шероховатость (табл. 1). Пленка также характеризуется плоскими участками между проколами, что подтверждает коалесценцию и кристаллизацию при трехмерном механизме роста.

Структура выращенных пленок была исследована методом рентгеновской дифракции (рис. 2). Дифрактограммы образцов *A–D* (рис. 2а) схожи, с близкими интенсивностями отражений. Они сдвинуты по оси ординат для удобства восприятия и анализа. На дифрактограммах этих образцов помимо вкладов подложки Si(111) присутствует только пик при $44.34^\circ\text{--}44.36^\circ$. Он соответствует отражению от плоскости (210) FeSi, которое имеет максимальную интенсивность 100% для FeSi [37]. Это значит, что в пленке FeSi есть нанокристаллы, для которых выполняется соотношение FeSi(210)||Si(111). Согласно [38] методом реактивной эпитаксии пленка железа толщиной 0.5 нм также при температуре 350°C была выращена на подложке Si(111) при эпитаксиальных соотношениях FeSi(111)||Si(111) и FeSi[112]||Si[110]. Попытка увеличить толщину слоя привела к срыву эпитаксиальной ориентации, что доказывает ограниченность диффузии атомов железа по поверхности и кремния из подложки. Поскольку для пленки FeSi на образцах *A, B, C* и *D* выполняется другое эпитаксиальное соотношение, можно предположить, что на этих образцах сформировалась тонкая поликристаллическая пленка (поскольку виден только самый интенсивный пик). Положение пиков 210 FeSi (рис. 2а) для образцов *A–D* отличается от 45.36° для объемного релаксированного FeSi [37]. Это вызвано растяжением кристаллической решетки пленки FeSi, выращенной на поверхности Si(111), примерно на 2.2%. Поэтому возможной причиной обнаруженного сопряжения другого типа (FeSi(210)//Si(111)) является упругая деформация гладких и ультратонких (от 2 до 5 нм по толщине слоя железа) пленок FeSi

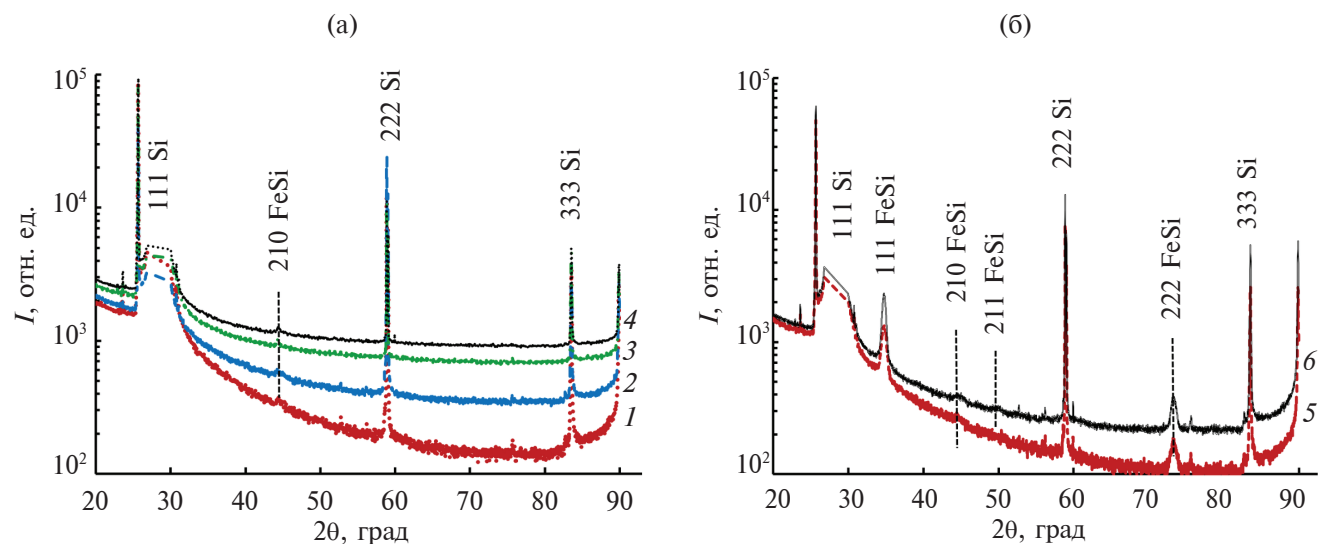


Рис. 2. Дифрактограммы образцов *A* (1), *B* (2), *C* (3), *D* (4) (а) и *E* (5), *F* (6) (б). Для удобства восприятия кривые сдвинуты по шкале интенсивности.

при твердофазном росте на поверхности кремния. Интенсивность пика 210 FeSi максимальная для образца *A* с самой тонкой пленкой FeSi (рис. 2а). По мере увеличения толщины от образца *B* к образцам *C* и *D* интенсивность пика уменьшается. Это свидетельствует об уменьшении объема кристаллической фазы в пленках с увеличением толщины слоя осажденного железа после отжига при 350°C, несмотря на возрастающее время их отжига. Анализ морфологии пленок на образцах *C* и *D* (рис. 1в, г) показывает неограниченные зерна силицида на поверхности, что свидетельствует о возрастающем вкладе неупорядоченного моно-силицида железа с возможным избытком железа.

На рис. 2б представлены дифрактограммы образцов *E* и *F*, выращенных методом МЛЭ. Помимо вкладов подложки Si(111) (пики 111 и 222) видны пики силицида FeSi с кубической решеткой (пр. гр. $P2_13$) при углах 2θ 34.7°–34.76°, 45.01°, 49.94° и 73.13°–73.3°. На всех дифрактограммах основные пики FeSi 111 и 222. Это значит, что на обоих образцах пленка FeSi выросла эпитаксиально и для нее выполняется соотношение: FeSi(111)||Si(111). Появление очень слабых пиков 210, как в случае образцов *A*, *B*, *C* и *D* (табл. 1, рис. 2а), и 211 указывает на наличие разориентированных нанокристаллов FeSi в пленках, выращенных методом МЛЭ. Наибольшая интенсивность пиков 111 и 222 наблюдается в случае образца *F*. Для этого образца толщины осажденных пленок Si и Fe, соответственно, 13.3 и 10.8 нм (табл. 1). Отношение толщин Si/Fe = 1.24, что меньше, чем требуется для формирования FeSi (Si/Fe = 1.7). Однако это не помешало росту эпитаксиальной пленки FeSi(111), так как недостающие атомы Si поступали в растущую пленку из подложки Si(111) вследствие диффузии при температуре подложки 350°C [38], что способствовало увеличению шероховатости пленки (табл. 1) и границы раздела, поскольку глубины проколов в пленке больше, чем ее толщина (рис. 1е). Толщина выращенной пленки FeSi, вычисленная по толщине осажденной пленки Fe, равна 20.4 нм (табл. 1) (отношение толщин FeSi/Fe = 1.892). В случае образца *E* интенсивность пиков FeSi 111 и 222 оказалась меньше. Толщины осажденных пленок Si и Fe 8.55 и 6.73 нм (табл. 1) меньше, чем в образце *F*, а значит, толщина выращенной пленки FeSi (12.7 нм) тоже меньше. Поэтому меньшая интенсивность пиков на дифрактограмме образца *E* (рис. 2б) связана с меньшей толщиной пленки FeSi, а не ухудшением ее кристаллического качества. Стоит отметить, что для этого образца отношение толщин, равное Si/Fe = 1.27, меньше, чем требуется для FeSi, следовательно, недостающие

атомы Si также поступали из подложки за счет диффузии [38]. Пики, относящиеся к оксидам железа (FeO и Fe₃O₄) [39, 40], на дифрактограммах всех образцов не обнаружены (рис. 2а, б), что подтверждает возможность только незначительного окисления пленок FeSi, которое не влияет, как подтверждено далее, на транспортные свойства и удельное сопротивление.

Транспортные свойства сверхтонких и тонких пленок FeSi, выращенных методом ТФЭ на подложке Si(111), были исследованы на двух установках (Teslatron TP и “Криотел”) для сопряжения данных о проводимости в более широком диапазоне температур от 1.5 до 450 К. Отдельно для образцов, выращенных методом МЛЭ, были проведены температурные измерения проводимости только на первой установке в диапазоне температур 1.5–300 К. Обработанные данные приведены на рис. 3 для сравнения. Расширенные в диапазоне температур исследования были проведены для образцов *A*, *B*, *C* и *D*, которые на рис. 3а обозначены, соответственно, как *A + T* и *B + T*. Видно, что с небольшими сдвигами значений удельного сопротивления указанные образцы в области перекрытия двух диапазонов (110–300 К) повторяют ход температурных зависимостей. Различие в абсолютных величинах при одинаковых заданных толщинах пленок FeSi связано с различиями в контактных сопротивлениях и коэффициентах формы, которые используют для расчетов методом Ван-дер-Пау [36] малых образцов с размерами 2 × 2 мм (ультразвуковая компрессия контактов) и по четырехточечной схеме с линейным расположением прижимных контактов на образце с размерами 5 × 15 мм. Для сверхтонкой пленки FeSi толщиной 3.2 нм (рис. 3а, образец *A*) обнаружена немонотонная зависимость удельного сопротивления от температуры с минимумом при 120 К и двумя максимумами при 230 и 50 К. Аналогичные минимум и широкий максимум наблюдаются при измерениях на установке “Криотел”, но с достаточно большим сдвигом по температуре. Это связано с различным способом измерения температуры на двух установках и меньшей точностью измерения термпарой хромель-алюмель в газовой среде в массивном держателе по сравнению с измерением температуры в вакууме на установке Teslatron TP с помощью платинового термометра сопротивления. Наблюдающийся максимум удельного сопротивления при 250 К с дальнейшим его уменьшением при снижении температуры может быть объяснен формированием в сверхтонкой и упорядоченной пленке FeSi волны зарядовой плотности, что является квантовым эффектом [41],

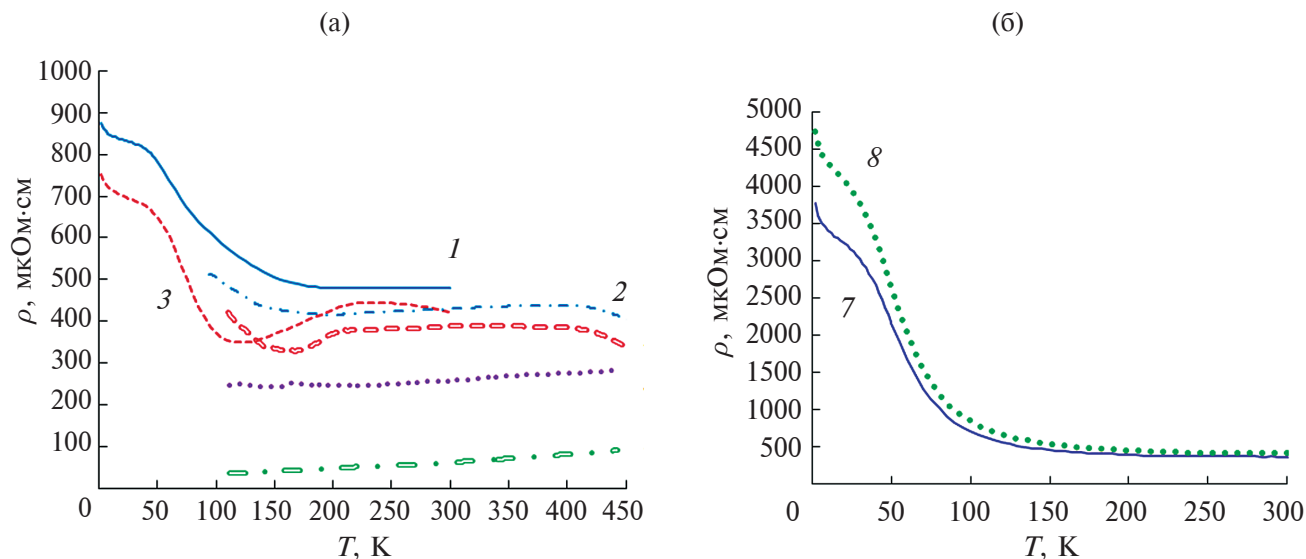


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов A (1), $A + T$ (2), B (3), $B + T$ (4), C (5), D (6) (a) и E (7), F (8) (б) с пленками FeSi. Кривые 1, 3, 7 и 8 измерены на установке Teslatron TP ($T = 1.5\text{--}300$ K), а кривые 2, 4, 5 и 6 – на установке “Криотел” ($T = 110\text{--}450$ K).

который ранее для FeSi в виде монокристаллов и объемных поликристаллов не наблюдался [1–12]. Увеличение удельного сопротивления ρ с понижением температуры от 120 до 50 K, по-видимому, связано с переходом металл–диэлектрик (эффект Кондо [2, 15]), который в монокристалле FeSi более выражен и составляет до шести порядков [25]. А участок повышения $\rho(T)$ в диапазоне температур ниже 30 K не укладывается в модель Мотта [42] для описания переноса носителей в неупорядоченном полупроводнике с помощью прыжков с переменной длиной в расширенном температурном диапазоне ($\rho = \rho_0(T_0/T)^{1/4}$) и в модель Эфроса–Шкловского [43], учитывающую электронно-электронное взаимодействие через кулоновскую щель ($\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/2}$). В рассмотренном случае показатель степени очень мал (0.03–0.04) и не удовлетворяет обеим моделям [42, 43], поэтому другим эффектом, объясняющим данный участок, может быть эффект слабой локализации [44]. Температурная зависимость удельного сопротивления образца B с большей толщиной пленки 7.8 нм (табл. 1) носит аналогичный характер (рис. 3а, кривая A), но на ней отсутствует широкий пик в диапазоне температур 150–300 K, который также не просматривается при измерениях на установке “Криотел” (рис. 3а, кривая $A + T$). Образец C не продемонстрировал заметной зависимости в области температур 110–300 K, что может свидетельствовать о наличии на поверхности ультратонкого слоя аморфного нестехиометрического силицида с избытком железа поверх слоя стехиометрического FeSi (рис. 2а). Температурная зависимость удель-

ного сопротивления образца D , выращенного методом ТФЭ с максимальной толщиной слоя железа (20 нм), носит полуметаллический характер [45]. Оно падает с уменьшением температуры и не выходит на насыщение при 110 K (рис. 3а). Измерения на установке “Криотел” хорошо согласуются по характеру зависимости в области температур 110–300 K. Учитывая уменьшение шероховатости пленок на образцах C и D (табл. 1) и резко изменившийся характер температурной зависимости удельного сопротивления в расширенном диапазоне температур (кривые C и D) (рис. 3а), можно предположить, что компенсирующий вклад неупорядоченного слоя моносилицида железа с избытком атомов железа, превышающий вклад стехиометрического слоя FeSi, сильно уменьшает удельное сопротивление с ростом толщины пленок при всех температурах. Это подчеркивает незначительность окисления. В случае пленок FeO и Fe_3O_4 [39, 40], сформированных магнетронным распылением железа и кислорода при комнатной температуре и лазерной абляцией железа при 450°C, удельное сопротивление изменяется от сотен $\text{мкОм}\cdot\text{см}$ до десятков $\text{мОм}\cdot\text{см}$ при комнатной температуре, что в несколько сотен раз выше удельного сопротивления выращенных пленок FeSi (рис. 3), измеренного после месяца их хранения на воздухе.

Построение для образцов A и B зависимостей $\ln \rho = f(1/T)$ (рис. 4а) в области температур от 300 до 34 K позволило выделить прямые активационные участки, которые отвечают за полупроводниковый характер проводимости [46], и определить

ширины запрещенной или примесной зон для выращенных пленок FeSi. В случае пленки на образце *A* линейный участок наблюдался в диапазоне температур 70.2–100 К (рис. 4а), что соответствовало ширине запрещенной зоны $E_{gA} = 14.8$ мэВ. В случае образца *B* этот участок наблюдался в интервале температур 100–150 К (рис. 4а) и характеризовался величиной $E_{gB} = 8.8$ мэВ. Полученные значения заметно меньше, чем для монокристалла FeSi [30]. Но аналогичные температурные зависимости удельного сопротивления не были ранее получены для тонких пленок FeSi (5–60 нм), закрытых слоями MgO [33]. Поэтому наблюдаемое снижение ширины запрещенной зоны может быть связано с эффектом толщины, напряжений в выращиваемых сверхтонких пленках или формированием примесной зоны в районе уровня Ферми за счет вклада дополнительных атомов железа, растворенного в неупорядоченном слое нестехиометрического FeSi, находящегося поверх слоя кристаллического FeSi. В последнем случае при снижении температуры и движении уровня Ферми в сторону от примесной зоны вклад примесной проводимости уменьшается.

Образцы *E* и *F*, выращенные методом МЛЭ, также показали слабое увеличение удельного сопротивления с уменьшением температуры от 300 до 100 К (рис. 3б). При дальнейшем уменьшении температуры ($50 < T < 100$ К) наблюдается шести–семикратный рост удельного сопротивления с последующим уменьшением наклона и без достижения насыщения в случае обоих образцов, что коррелирует с кондо-взаимодействием [15, 16] при наличии магнитных примесей в виде

растворенного железа. Образцы *A* и *B*, выращенные методом ТФЭ, имеют меньшее удельное сопротивление при температурах 1.5–50 К по сравнению с образцами *E* и *F*, выращенных методом МЛЭ. Слабое увеличение $\rho(T)$ при $T < 50$ К также нельзя объяснить моделями Мотта [42] и Эфроса–Шкловского [43] (показатель степени составляет 0.067–0.07), оно может быть связано с эффектом слабой локализации [44], как в образцах *A* и *B*.

Аналогичные расчеты в области ширины запрещенной зоны были проведены в температурном диапазоне 65–160 К (рис. 4б) для более толстых пленок FeSi, выращенных методом МЛЭ при 350°C. Для этих пленок участок зависимостей $\ln \rho = f(1/T)$ [46] имел примерно одинаковый наклон, средняя ширина запрещенной зоны составила $E_g = 23$ мэВ, что уже сравнимо с данными для монокристалла FeSi ($E_g = 35$ мэВ) [30]. Сравнение удельных сопротивлений пленок FeSi в образцах *A*, *B*, *E* и *F* (рис. 3) при температурах 1.5–2.0 К с аналогичными данными для пленок FeSi, закрытых слоями MgO и имеющих контактные площадки для измерений удельного сопротивления [33], показало достаточно близкое совпадение толщин от 5 до 40 нм. Это дополнительно подтверждает корректность измерений незакрытых пленок FeSi различной толщины и подтверждает их достаточную устойчивость к окислению на воздухе, поскольку низкотемпературные измерения удельного сопротивления были завершены примерно через месяц после их выгрузки из ростовой камеры.

Измерения эффекта Холла в широком диапазоне температур (10–300 К) и магнитных полей

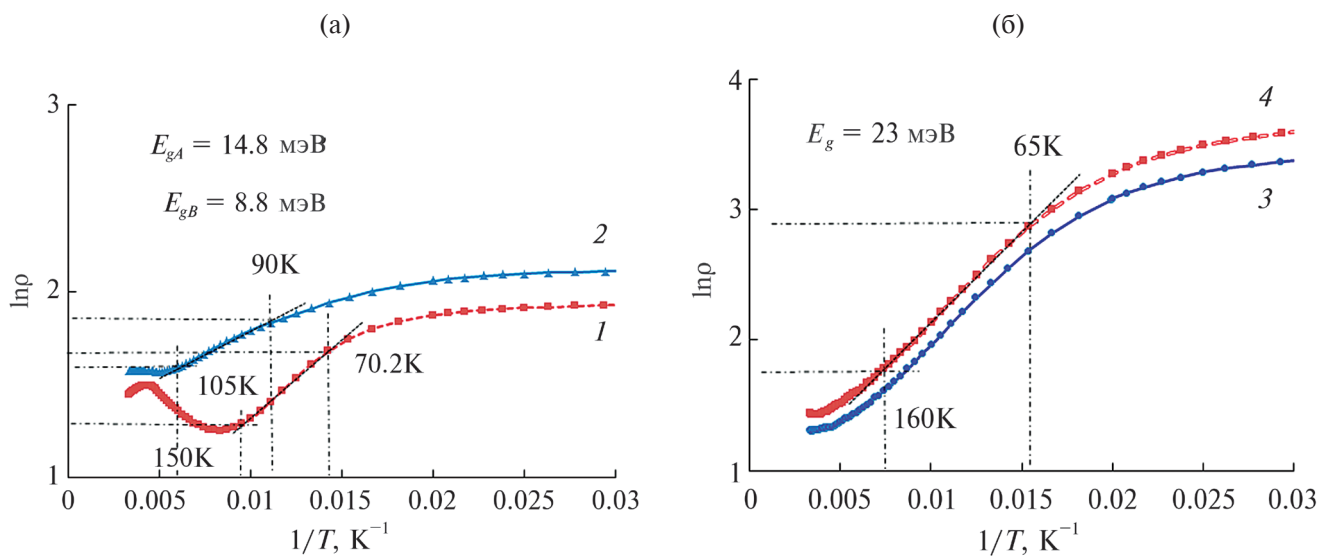


Рис. 4. Зависимости $\ln \rho$ от обратной температуры для образцов *A* (1), *B* (2) (а) и *E* (3), *F* (4) (б) для определения ширины запрещенной зоны выращенных пленок на выделенных прямолинейных участках.

(0.25–8.0 Тл) на двух образцах FeSi с пленками, выращенными разными методами — ультратонком (образец *A*) и тонком (образец *F*), показали, что коэффициент Холла сохраняется положительным во всем диапазоне температур и полей и соответствует дыркам как основным носителям. Полевые зависимости холловского удельного сопротивления $\rho_{xy}(B)$ обоих образцов отклоняются от линейной зависимости при температурах ниже 240 К (рис. 5) с последующим выходом на насыщение при 120–160 К, отрицательным наклоном в магнитном поле выше 4 Тл и выходом на независимую от поля величину ρ_{xy} при температурах 10–30 К. Насыщение зависимости $\rho_{xy}(B)$ и выход на отрицательный наклон отвечает аномальному эффекту Холла [36], а независимость ρ_{xy} от магнитного поля может соответствовать слабой локализации носителей [44].

Магнитные измерения двух образцов *A* и *F*, выращенных методами ТФЭ и МЛЭ соответственно, были также проведены при комнатной температуре в магнитном поле от 100 до 500 мТл. Использование фильтра Савицкого–Голея [47] позволило усреднить измеренные данные. Для двух направлений магнитного поля в образцах ввиду ограниченного количества точек (80–100) получены не очень гладкие кривые с указанием усов погрешностей при использовании сглаживающего полинома пятой степени и интервале, состоящем из 25 точек (рис. 6). В случае образца *A* формируется петля гистерезиса с выходом на насыщение с очень малым (на пределе чувствительности) магнитным моментом при двух

направлениях магнитного поля (рис. 6а), что не наблюдалось ранее при комнатной температуре в случае незащищенных тонких образцов FeSi [29], а магнитные и ферромагнитные свойства монокристаллов связывали с формированием на основе примесных атомов железа наночастиц — ферронов и их упорядоченной решетки при температурах ниже 7 К [23, 24]. В магнитном поле (± 1.2 мТл), перпендикулярном плоскости пленки, магнитный момент резко возрастает до $\pm(1.6–1.7)$ мкА/м, затем уменьшается его наклон, а потом начиная с ± 40 мТл наступает насыщение $\pm(3.6–3.7)$ мкА/м, коэрцитивная сила близка к нулю. В магнитном поле, ориентированном в плоскости пленки (образец *F*), магнитный момент примерно в 1.7 раз меньше (рис. 6б), практически линейно (как у парамагнетика) зависит от магнитной индукции в интервале от -50 до $+50$ мТл, но с большими шумами (на пределе чувствительности установки) и далее выходит на насыщение после ± 50 мТл. Полученная величина магнитного момента насыщения выращенных пленок примерно на три порядка меньше магнитного момента поликристаллических пленок Fe_3O_4 (FeO) на покровном стекле [39] и монокристаллическом GaAs [40] при меньших в 20–30 раз толщинах. Это сравнение показывает, что оксид железа, который мог сформироваться на поверхности пленки FeSi за счет длительного окисления при комнатной температуре, не может вносить заметный вклад в измеряемый магнитный момент, который определяется магнитными свойствами самих кристаллитов FeSi или встроенных атомов железа на границах между ними. Ультратонкая пленка FeSi

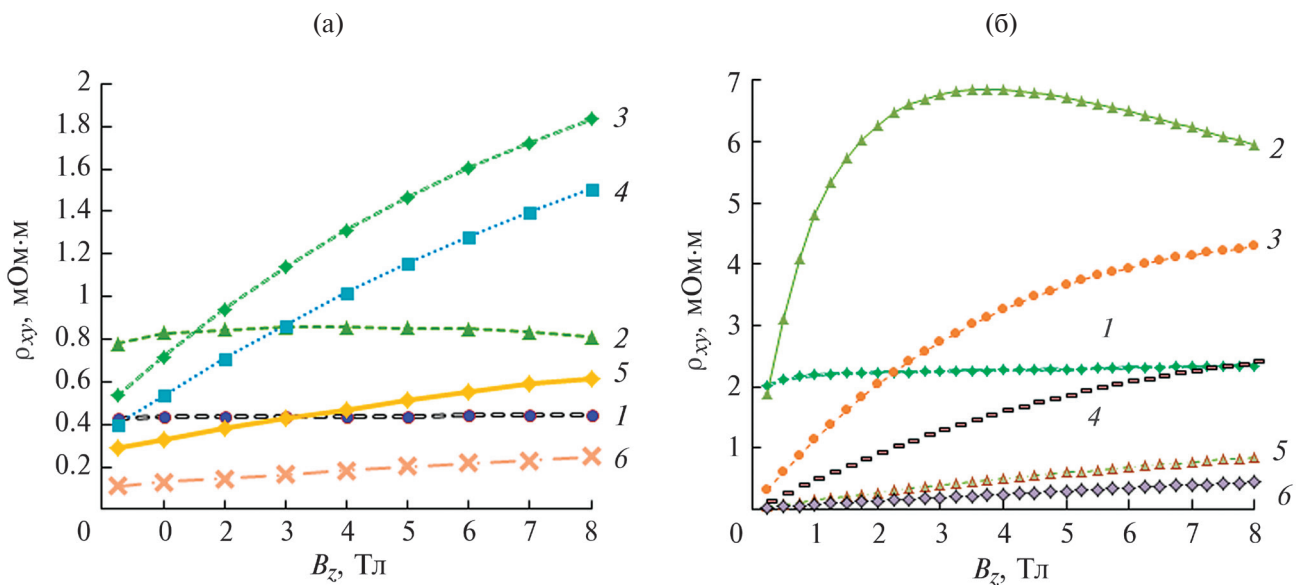


Рис. 5. Зависимости холловского сопротивления ρ_{xy} образцов *A* (а) и *F* (б) с пленками FeSi толщиной 3.2 и 20.4 нм от индукции магнитного поля (B_z) при температурах: 10 (1); 60 (2); 120 (3); 160 (4); 240 (5); 300 К (6).

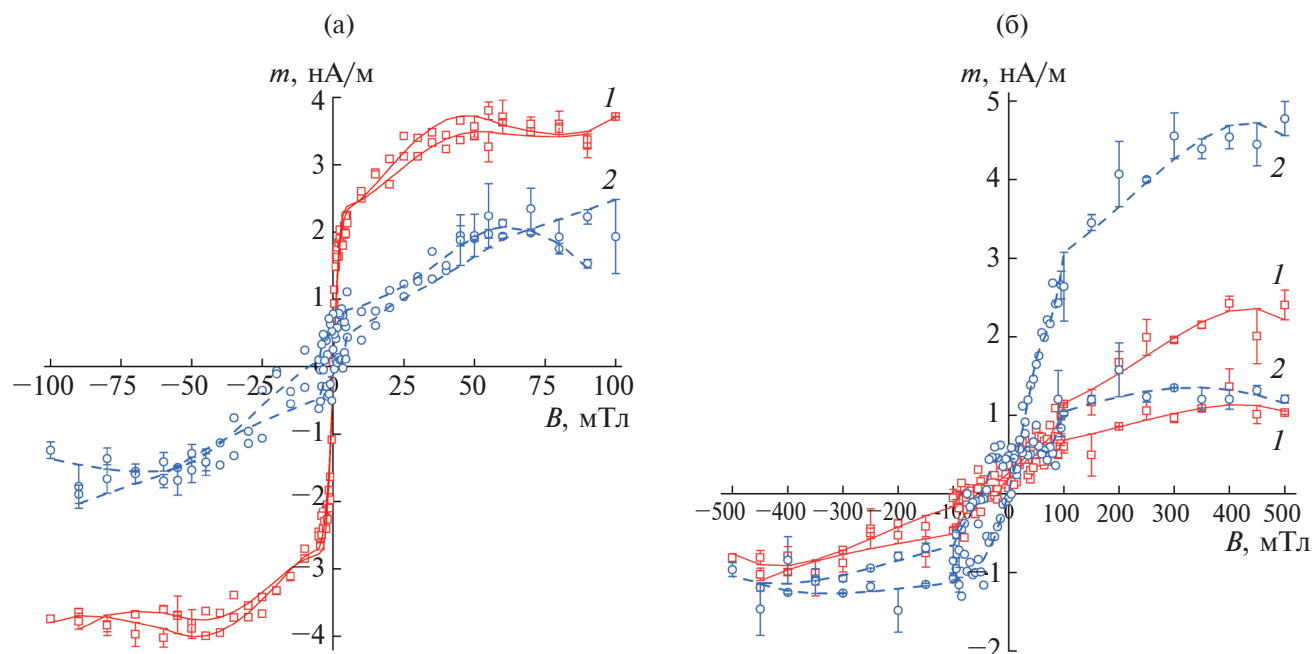


Рис. 6. Зависимости магнитного момента m от магнитной индукции B (точки) в плоскости пленки (1) и перпендикулярно ей (2) для образцов *A* (а) и *F* (б) с пленками FeSi толщиной 3.2 и 20.4 нм при комнатной температуре. Сглаживание ветвей магнитных петель (кривые) проведено в рамках фильтра Савицкого–Голея [47].

на образце *A* имеет ось легкого намагничивания, перпендикулярную плоскости пленки (рис. 6а), что свидетельствует о ее мягком ферромагнитном состоянии и быстрой ориентации доменов перпендикулярно подложке. В качестве доменов могут выступать отдельные кристаллиты FeSi, обогащенные атомами железа, поскольку стехиометрический FeSi не обладает ферромагнитными свойствами при комнатной температуре [1, 10, 29]. Намагничивание в поле вдоль пленки носит другой характер. В малых полях оно близко к парамагнитному типу намагничивания, а в больших полях наблюдается насыщение магнитного момента, характерное для ферромагнетиков, что можно объяснить наличием встроенных атомов железа на межзеренных границах в поликристаллической пленке.

Анализ при комнатной температуре зависимостей магнитного момента образца *F* с пленкой FeSi толщиной 20.4 нм от индукции магнитного поля в интервале от -500 до $+500$ мТл в плоскости пленки и перпендикулярно ей показал сравнимые величины намагниченности (рис. 6б). Наблюдается нелинейность характеристик и их несимметричность относительно начала координат. В качестве более легкой оси намагничивания пленки прослеживается направление вдоль пленки, что связано с формированием крупных кристаллитов FeSi до единиц микрон (рис. 1е, д). Однако величина магнитного момента насыщения практически не

изменилась (рис. 6б) по сравнению с ультратонкой пленкой FeSi (рис. 6а), что свидетельствует о схожем механизме ферромагнетизма, связанном с непрореагировавшими атомами железа на границах сросшихся зерен или входящими в состав моносилцида, незначительно обогащенного железом. То есть измеренные магнитопольные зависимости однозначно подтверждают магнитные свойства выращенной методом МЛЭ пленки толщиной 20.4 нм, что нехарактерно для монокристаллов и пленок FeSi, закрытых тонким слоем аморфного кремния [29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазной эпитаксии на кремнии с ориентацией (111) при температуре отжига 350°C выращены ультратонкие поликристаллические пленки FeSi с минимальной толщиной 3.2 нм, обладающие малой среднеквадратичной шероховатостью (1.05 нм), что подтверждает их сплошность. Данные рентгеновской дифракции показали, что увеличение толщины слоя железа и длительности отжига при температуре 350°C приводит к формированию поликристаллической пленки FeSi с постепенным снижением шероховатости за счет увеличения слоя неупорядоченного моносилцида железа с возможным избытком железа. Это подтверждено резким снижением удельного сопротивления ρ и проявлением по-

луметаллического характера проводимости при толщинах осажденного железа 10 и 20 нм.

Установлен немонотонный характер температурной зависимости удельного сопротивления ρ ультратонкой пленки FeSi (образец *A*), на котором выделены максимум при 230–240 К, участки падения до 160 К (металлический характер) и роста ρ от 160 до 65 К с шириной запрещенной зоны 14.8 мэВ, минимум при 120 К, излом при 50 К и участок дальнейшего плавного роста $\rho(T)$ без насыщения при уменьшении температуры до 1.5 К. Такое поведение предполагает сочетание нескольких эффектов, наблюдающихся в пленке по мере увеличения температуры от 1.5 до 300 К: слабой локализации (1.5–30 К); кондо-взаимодействия при уменьшении температуры (50–160 К) за счет присутствия магнитных примесей (проявление ферромагнетизма с очень малой коэрцитивной силой в пленке при комнатной температуре и аномального эффекта Холла при температурах 60–160 К); волны зарядовой плотности при 200–300 К в виде максимума на кривой $\rho(T)$ за счет напряжений в пленке. Этот максимум пропадает уже в пленке FeSi толщиной около 7.8 нм (образец *B*), что подтверждают также высокотемпературные измерения удельного сопротивления до 450 К, но возможность кондо-взаимодействия с открытием минимальной ширины запрещенной (примесной) зоны ($E_g = 8.8$ мэВ) и слабой локализации в пленке остаются.

В пленках FeSi, выращенных методом МЛЭ при 350°C (образцы *E* и *F*), реализуется эпитаксиальная ориентация FeSi(111)||Si(111) для коалесцировавших крупных зерен (0.5–1.0 мкм). На температурных зависимостях удельного сопротивления наблюдаются только два участка с ростом температуры, что можно предварительно объяснить слабой локализацией при 1.5–30 К и открытием запрещенной зоны $E_g = 23$ мэВ при кондо-взаимодействии (40–160 К) за счет примесных атомов железа или оборванных связей железа при сопряжении FeSi с решеткой кремния. Последнее подтверждают аномальный эффект Холла, возникающий при температурах 60–160 К, и слабо выраженные магнитные свойства эпитаксиальной пленки FeSi толщиной 20.4 нм при комнатной температуре, что не характерно для монокристаллов и пленок FeSi, закрытых тонким слоем аморфного кремния.

Полученные результаты доказали возможность роста и управления свойствами ультратонких пленок FeSi на кремнии, полученных методом ТФЭ, за счет сохранения в них напряжений, связанных с частичным рассогласованием решеток FeSi(210)

и Si(111), или за счет релаксации кристаллической структуры пленки FeSi(111) при росте на Si(111) методом МЛЭ, что обеспечило появление уникальных транспортных и магнитных свойств, отсутствующих у монокристаллов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 22-12-00036). Авторы благодарят администрации ИХ ДВО РАН, ИНТПМ ДВФУ и НИТУ МИСиС за возможность проведения, соответственно, исследований методом рентгеновской дифракции, магнитных измерений и высокотемпературных измерений удельного сопротивления образцов с пленками FeSi.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jaccarino V., Wertheim G.K., Wernick J.H., Walker L.R., Aaraj S. // Phys. Rev. 1967. V. 160. P. 476. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRev.160.476>
2. Aeppli G., Fisk Z., Thompson J.D., Mandrus D., Hundley M.F., Miglioni A., Bucher B., Schlesinger Z., Aeppli G., Bucher E., DiTusa J.F., Oglesby C.S., Ott H.-R., Canfield P.C., Brown S.E. // Comments Condens. Matter Phys. 1992. V. 16. P. 155. [https://www.doi.org/10.1016/0921-4526\(94\)00588-M](https://www.doi.org/10.1016/0921-4526(94)00588-M)
3. Schlesinger Z., Fisk Z., Zhang H.-T., Maple M.B., DiTusa J.F., Aeppli G. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. P. 1748. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.1748>
4. Degiorgi L., Hunt M.B., Ott H.R., Dressel M., Feenstra B.J., Gruner G., Fisk Z., Canfield P. // Europhys. Lett. 1994. V. 28. P. 341. <https://www.doi.org/10.1209/0295-5075/28/5/008>
5. Damascelli A., Schulte K., Van der Marel D., Menovsky A.A. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. R4863. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.55.R4863>
6. Fäth M., Aarts J., Menovsky A.A., Nieuwenhuys G.J., Mydosh J.A. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 15483. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.58.15483>
7. Samuely P., Szabó P., Mihalik M., Hudáková N., Menovsky A.A. // Physica B. 1996. V. 218. P. 185. [https://www.doi.org/10.1016/0921-4526\(95\)00589-7](https://www.doi.org/10.1016/0921-4526(95)00589-7)
8. Lacerda A., Zhang H., Canfield P.C., Hundley M.F., Fisk Z., Thompson J.D., Seaman C.L., Maple M.B., Aeppli G. // Physica B. 1993. V. 186–188. P. 1043. [https://www.doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90780-A](https://www.doi.org/10.1016/0921-4526(93)90780-A)
9. Breuer K., Messerli S., Purdie D., Garnier M., Hengsberger M., Baer Y., Mihalik M. // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. R7061. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.56.R7061>
10. Tajima K., Endoh Y., Fischer J.E., Shirane G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 6954. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.38.6954>
11. Beille J., Voiron J., Roth M. // Solid State Commun. 1983. V. 47. P. 399. [https://www.doi.org/10.1016/0038-1098\(83\)90928-6](https://www.doi.org/10.1016/0038-1098(83)90928-6)

12. Takahashi Y., Moriya T. // J. Phys. Soc. Jpn. 1979. V. 46. P. 1451.
<https://www.doi.org/10.1143/JPSJ.46.1451>
13. Takahashi Y., Tano M., Moriya T. // J. Magn. Magn. Mater. 1983. V. 31. P. 329.
[https://www.doi.org/10.1016/0304-8853\(83\)90266-4](https://www.doi.org/10.1016/0304-8853(83)90266-4)
14. Evangelou S.N., Edwards D.M. // J. Phys. C. 1983. V. 16. P. 2121.
<https://www.doi.org/10.1088/0022-3719/16/11/015>
15. Fisk Z., Sarrao J.L., Thompson J.D., Mandrus D., Hundley M.F., Migliori A., Bucher B., Schlesinger Z., Aeppli G., Bucher E., DiTusa J.F., Oglesby C.S., Ott H.R., Canfield P.C., Brown S.E. // Physica B. 1995. V. 206–207. P. 798.
[https://www.doi.org/10.1016/0921-4526\(94\)00588-M](https://www.doi.org/10.1016/0921-4526(94)00588-M)
16. Varma C.M. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 9952.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.9952>
17. Fu C., Doniach S. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 17439.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.51.17439>
18. Anisimov V.I., Ezhov S.Y., Elfimov I.S., Solovyev I.V., Rice T.M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 1735.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.1735>
19. Jarlborg T. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3693.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3693>
20. Klein M., Zur D., Menzel D., Schoenes J., Doll K., Röder J., Reinert F. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 046406.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.046406>
21. Khmelevskiy S., Kresse G., Mohn P. // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 125205.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.98.125205>
22. Neef M., Doll K., Zwirgmaier G. // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. P. 7437.
<https://www.doi.org/10.1088/0953-8984/18/31/035>
23. Glushkov V.V., Demishev S.V., Kondrin M.V., Pronin A.A., Voskoboinikov I.B., Sluchanko N.E., Moshchalkov V.V., Menovsky A.A. // Physica B. 2002. V. 312–313. P. 509.
[https://www.doi.org/10.1016/S0921-4526\(01\)01329-1](https://www.doi.org/10.1016/S0921-4526(01)01329-1)
24. Glushkov V.V., Voskoboinikov I.B., Demishev S.V., Krivitskii I.V., Menovsky A., Moshchalkov V.V., Samarin N.A., Sluchanko N.E. // J. Experim. Theor. Phys. 2004. V. 99. P. 394.
<https://www.doi.org/10.1134/1.1800197>
25. Arita M., Shimada K., Takeda Y., Nakatake M., Namatame H., Taniguchi M., Negishi H., Oguchi T., Saitoh T., Fujimori A.M., Kanomata T. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 205117.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.205117>
26. Eo Y.S., Avers K., Horn J.A., Yoon H., Saha S., Suarez A., Fuhrer M.S., Paglione J. arXiv:2302.09996v1 [cond-mat.str-el]
<https://www.doi.org/10.48550/arXiv.2302.09996>
27. Klein M., Zur D., Menzel D., Schoenes J., Doll K., Röder J., Reinert F. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 046406.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.046406>
28. Tomczak J.M., Haule K., Kotliar G. // PNAS. 2012. V. 109. P. № 9. P. 3243.
<https://www.doi.org/10.1073/pnas.1118371109>
29. Fang Y., Ran S. // PNAS. 2018. V. 115. № 34. P. 8558.
<https://www.doi.org/10.1073/pnas.1806910115>
30. Changdar S., Aswartham S., Bose A., Kushnirenko Y., Shipunov G., Plumb N. C., Shi M., Narayan A., Büchner B., Thirupathaiah S. // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. P. 235105.
<https://www.doi.org/10.1103/physrevb.101.235105>
31. Breindel A.J., Deng Y., Moir C.M., Maple M.B. // PNAS. 2023. V. 120. № 8. P. e2216367120.
<https://www.doi.org/10.1073/pnas.2216367120>
32. Rakoski A., Eo Y.S., Kurdak C., Kang B., Song M., Cho B. // J. Supercond. Novel Magn. 2019. V. 33. № 1. P. 265.
<https://www.doi.org/10.1007/s10948-019-05281-8>
33. Ohtsuka Y., Kanazawa N., Hirayama M., Matsui A., Nomoto T., Arita R., Nakajima T., Hanashima T., Ukleev V., Aoki H., Mogi M., Fujiwara K., Tsukazaki A., Ichikawa M., Kawasaki M., Tokura Y. // Sci. Adv. 2021. V. 7. P. eabj0498.
<https://www.doi.org/10.1126/sciadv.abj0498>
34. Rashba E.I. // Sov. Phys. Solid State. 1960. V. 2. P. 1109.
35. Hori T., Kanazawa N., Hirayama M., Fujiwara K., Tsukazaki A., Ichikawa M., Kawasaki M., Tokura Y. // Adv. Mater. 2023. V. 35. P. 2206801.
<https://www.doi.org/10.1002/adma.202206801>
36. Кучук Е.В. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования. М.: Радио и связь, 1990. 264 с.
37. Crystallography Open Database (COD).
<https://www.crystallography.net/cod/result.php>
38. Vinh L.T., Chevrier J., Derrien J. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 15946.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.46.15946>
39. Mi W.B., Liu H., Li Z.Q., Wu P., Jiang E.Y., Bai H.L. // J. Phys. D. 2006. V. 39. P. 5109.
<https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/39/24/002>
40. Prakash R., Choudhary R.J., Sharath Chandra L.S., Lakshmi N., Phase D.M. // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 486212.
<https://www.doi.org/10.1088/0953-8984/19/48/486212>
41. Thorne R.E. // Phys. Today. 1996. V. 49. № 5. P. 42.
<https://www.doi.org/10.1063/1.881498>
42. Mott N.F. // Philosoph. Magazine: J. Theor. Experim. Appl. Phys. 1969. V. 19. № 160. P. 835.
<https://www.doi.org/10.1080/14786436908216338>
43. Efros A.L. // J. Phys. C. 1975. V. 8. № 4. P. L49.
<https://www.doi.org/10.1088/0022-3719/8/4/003>
44. Altshuler B.L., Khmel'nitzkii D., Larkin A.I., Lee P.A. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. P. 5142.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.22.5142>
45. Shevlyagin A.V., Galkin N.G., Galkin K.N., Subbotin E.Y., Il'yaschenko V.M., Gerasimenko A.V., Tkachenko I.A. // J. Alloys Compd. 2022. V. 910. P. 164893.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164893>
46. Смут П. Полупроводники. М.: Мир, 1982. 560 с.
47. Savitzky A., Golay M.J. // Anal. Chem. 1964. V. 36. P. 1627.
<https://www.doi.org/10.1021/ac60214a047>

Structure, Transport and Magnetic Properties of Ultrathin and Thin FeSi Films on Si(111)

N. G. Galkin^{1,*}, I. M. Chernev¹, E. Yu. Subbotin^{1,**}, O. A. Goroshko¹, S. A. Dotsenko¹,
A. M. Maslov¹, K. N. Galkin¹, O. V. Kropachev¹, D. L. Goroshko¹, A. Yu. Samardak²,
A. V. Gerasimenko³, E. V. Argunov⁴

¹*Institute of Automation and Control Processes, FEB RAS, Vladivostok, 690041 Russia*

²*Far Eastern Federal University, Institute of High Technologies and Advanced Materials,
Vladivostok, Russian Isl., 690922 Russia*

³*Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, 690022 Russia*

⁴*National Research Technological University "MISIS", Moscow, 119049 Russia*

*e-mail.ru: galkin@iacp.dvo.ru

**e-mail.ru: jons712@mail.ru

Using solid-phase and molecular-beam epitaxy methods at 350°C, polycrystalline and epitaxial films of iron monosilicide (FeSi) with a thickness of 3.2 to 20.35 nm were grown on a Si(111) substrate, which was confirmed by X-ray diffraction data. Morphological studies have shown that the films are continuous and smooth with a root-mean-square roughness of 0.4–1.1 nm when grown by solid-phase epitaxy, and in the case of molecular beam epitaxy, they have an increased roughness and consist of coalesced grains with sizes up to 1 μm and a puncture density up to $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$. In solid-phase epitaxy, an increase in thickness leads to incomplete silicide formation and the appearance of a layer of disordered iron monosilicide with a thickness of 10 to 20 nm. This is confirmed by a change in the temperature dependence of resistivity ρ from semiconductor to semi-metallic and a decrease in resistivity by one and a half to two times. The nonmonotonic nature of the temperature dependence of the resistivity ρ ultrathin FeSi film with a thickness of 3.2 nm has been established, in which a maximum at 230–240 K, a region of growth from 160 to 65 K with $E_g = 14.8 \text{ meV}$ and further growth without saturation to a temperature of 1.5 K are observed. With increasing thickness of FeSi films grown by molecular-beam epitaxy, the minimum and maximum are not observed, but the tendency of nonmonotonic growth of $\rho(T)$ with decreasing temperature and the opening of the band gap $E_g = 23 \text{ meV}$ remains. The probable reasons for the occurrence of effects in the dependences $\rho(T)$ are considered. In ultrathin and thin FeSi films grown by solid-phase and molecular-beam epitaxy, respectively, an anomalous Hall effect was found, which was confirmed by the weak ferromagnetic properties of the films. The results obtained proved the possibility of growing and controlling the properties of ultrathin and thin FeSi films on silicon obtained by solid-phase and molecular-beam epitaxy, which ensured the appearance of their unique transport and magnetic properties that are absent in single crystals.

Keywords: iron monosilicide, ultrathin films, crystal structure, conductivity, anomalous Hall effect, magnetic properties, solid-phase epitaxy, molecular-beam epitaxy.

УДК 537.622

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИКИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В ГЕТЕРОФАЗНЫХ ПЛЕНКАХ Co/Pt/Co

© 2024 г. В. С. Горнаков^{a, *}, И. В. Шашков^a, Ю. П. Кабанов^a

^aИнститут физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 26.08.2023 г.

После доработки 25.10.2023 г.

Принята к публикации 25.10.2023 г.

С использованием Керр-микроскопии экспериментально изучено влияние температуры на смещение доменных границ в ультратонких обменно-связанных ферромагнитных слоях в гетерофазных пленках Pt/Co/Pt/Co/Pt с перпендикулярной магнитной анизотропией и немагнитной прослойкой в виде клина. Исследовано обменное взаимодействие между слоями Co при толщине прослойки от 5 до 6 нм в диапазоне температур от 200 до 300 К. Независимое смещение доменных границ в слоях Co под действием перпендикулярного внешнего магнитного поля происходит в диапазоне толщин $d_0 < d < d_{CR}$. Во всем температурном диапазоне при смещении границ доменов вдоль клина Pt достигается их стабилизация в равновесном положении, которое зависит от величины поля, толщины немагнитной прослойки и температуры и определяется балансом сил, обусловленных действующими на границу внешним полем, эффективным полем обменной связи между слоями Co и полем коэрцитивности. После снятия внешнего поля под действием обменного поля происходит релаксация доменных границ к исходному состоянию с $d = d_0$, характеристики которой зависят от температуры. Рассмотрен механизм стабилизации доменных границ вблизи d_{CR} . Показано, что критическая толщина немагнитной прослойки d_{CR} и поле коэрцитивности имеют противоположно направленные зависимости от температуры.

Ключевые слова: магнитные домены, гетерофазные пленки, эффект Керра, перпендикулярная магнитная анизотропия, межслоевая обменная связь, коэрцитивность.

DOI: 10.31857/S1028096024040027, EDN: GKPWCZ

ВВЕДЕНИЕ

Ультратонкие магнитные пленки и гетерофазные пленки с перпендикулярной магнитной анизотропией являются привлекательными объектами для исследования как с фундаментальной [1–9], так и с прикладной [10–12] точек зрения. Переключение намагниченности в этих материалах в основном определяется процессами зарождения доменов с обратной намагниченностью и движения их доменных границ [1, 2, 6]. Эти процессы преобразования доменной структуры уже достаточно подробно исследованы в ультратонких пленках Co с перпендикулярной магнитной анизотропией [1, 2, 6, 13]. Процессы преобразования доменной структуры в тонкопленочных структурах с перпендикулярной магнитной анизотропией, в которых два ферромагнитных (ФМ) слоя разделены немагнитной (НМ)

прослойкой, отличаются от перемагничивания в сверхтонких монофазных ФМ пленках [14–16]. Существенное влияние на кинетику преобразования, динамические параметры и релаксацию доменной структуры в таких ультратонких ФМ/НМ/ФМ гетерофазных пленках оказывает межслоевое взаимодействие J обменной РККИ (Рудермана–Киттеля–Касуя–Иосиды) [1–6], спин-орбитальной [17] и (или) магнитостатической [18] природы. В таких трехслойных системах оказалось возможным детально изучить влияние типа и величины межслоевой обменной связи на характеристики перемагничивания как отдельных, так и обменно-связанных ФМ слоев. Отличительной особенностью обменной связи между ФМ слоями в таких гетероструктурах является зависимость энергии обменного взаимодействия от толщины НМ прослойки. Теоретически

[19, 20] и экспериментально [21, 22] было показано, что эта зависимость при межслоевом взаимодействии РККИ носит осциллирующий характер. В работе [22] исследовали трехслойную систему Co/Au(111)/Co, в которой прослойка из золота имела форму клина. Измеряя магнитосопротивление и величину эффекта Керра при различных толщинах прослойки, авторы [22] показали, что взаимная ориентация магнитных моментов в ФМ слоях попеременно менялась от параллельной к антипараллельной в зависимости от толщины слоя Au, т.е. межслоевое обменное взаимодействие между ФМ слоями изменялось от ферромагнитного к антиферромагнитному и наоборот. Следует отметить, что сам механизм перемагничивания слоев не рассматривали. Особенности неоднородных процессов зарождения доменов и смещения доменных границ в таких трехслойных системах с обменной и магнито-статической межслоевой связью были изучены в пленках Co/Pt/Co [1–6] и CoPt/NiO/CoPt [18] соответственно. В работах [3–6] экспериментально и теоретически исследована зависимость скорости смещения доменных границ от величины магнитного поля в различающихся по толщине изолированных или обменно-связанных слоях кобальта. Продemonстрировано динамическое связывание доменных границ, которые в каждом отдельном слое имеют разные подвижности, а в случае ферромагнитной межслоевой обменной связи между слоями движутся во внешнем поле вместе с одинаковой скоростью. В трехслойных Co/Pt/Co пленках с прослойкой в форме клина [1, 2, 6, 23] была получена зависимость J от толщины прослойки d из измерений частных петель гистерезиса или смещения доменных границ с использованием эффекта Керра. Было обнаружено, что в гетерофазных пленках с ферромагнитным межслоевым обменным взаимодействием, в которых толщина НМ прослойки превышала некоторую критическую толщину d_{CR} , зарождение доменов в ФМ слоях было некоррелированным, а смещение границ в них было независимым, тогда как при толщине Pt меньше критической, зарождение доменов происходило в обоих слоях Co коррелированным образом и последующее движение доменных стенок происходило синхронно. В работе [23] было установлено, что характерное движение и стабилизация доменных стенок в области с $d > d_{CR}$, а также само значение d_{CR} , обусловлены как спецификой перемагничивания самих ФМ слоев и обменной связью между ними, так и значениями полей коэрцитивности в этих слоях. Поскольку коэрцитивность связана, как правило, с дефектностью материала ФМ слоев и определяет режим ползучести доменных границ

в них, следует ожидать, что перемагничивание таких синтезированных пленок должно определяться кинетикой преобразования их доменной структуры и зависеть как от толщины немагнитной прослойки, так и от температуры. До сих пор этот вопрос детально изучен не был. В настоящей работе было выполнено исследование кинетических свойств доменных границ в зависимости от толщины прослойки при различных температурах в сверхтонких гетерофазных пленках Co/Pt/Co с прослойкой Pt в форме клина.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Слои Pt(10 нм)/Co(0.6 нм)/Pt(d)/Co(0.6 нм)/Pt(3 нм) были нанесены магнетронным распылением на окисленную кремниевую подложку площадью 5×6 мм при комнатной температуре. Толщина прослойки платины d равномерно изменялась вдоль стороны клина от 5 до 6 нм (рис. 1а). Формирование и эволюция доменов были изучены с использованием полярного эффекта Керра в поляризационном микроскопе в диапазоне температур от 200 до 300 К. Магнитооптические изображения доменной структуры регистрировали CCD-камерой, а затем обрабатывали и анализировали. Для увеличения магнитооптического контраста получаемых изображений, из

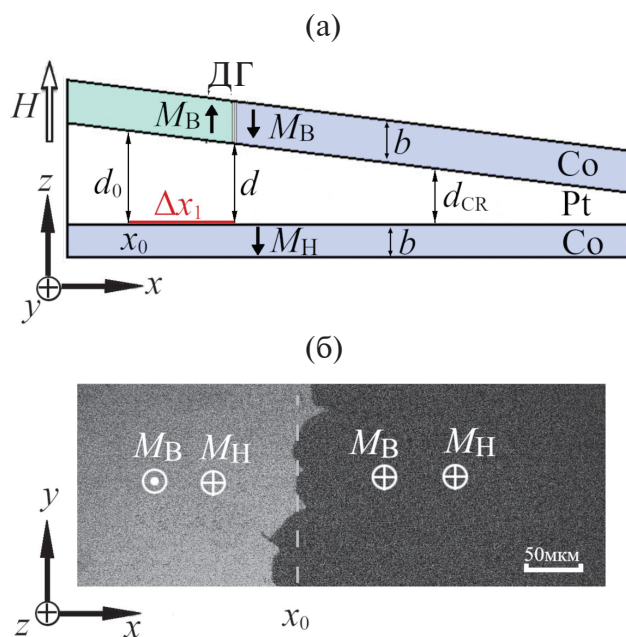


Рис. 1. Схематическое (а) и магнитооптическое (б) изображения доменной структуры в образце Co/Pt/Co. M_B и M_N — намагниченность верхнего и нижнего слоев Co соответственно; ДГ — положение доменной границы.

каждого из них вычитали базовое изображение, полученное в результате сложения и деления на 2 двух изображений образца, намагниченного до насыщения в полях противоположной полярности. Чтобы исключить при измерениях смещения доменной границы в одном из ФМ слоев влияние на ее кинетику доменной границы в другом ФМ слое использовали импульсное магнитное поле [23]. С одной стороны, длительность импульса поля выбирали такой, чтобы в течение его действия граница в более коэрцитивном слое, если таковая уже возникала, не успевала сместиться к наблюдаемой границе, движущейся в менее коэрцитивном слое. С другой стороны, времена между импульсами выбирали такими, чтобы доменная граница, смещающаяся в градиентном поле, не успевала сместиться назад на сколько-нибудь значимое расстояние. Значения полей коэрцитивности H_{C1} и H_{C2} были получены из измерений полей старта (соответствующих началу движения доменных границ) для границ в каждом из слоев кобальта. Наличие различий коэрцитивной силы в нижнем и верхнем слоях позволяет наблюдать при перемагничивании некогерентное зарождение доменов и несогласованное движение их границ в этих слоях при магнитооптической визуализации доменной структуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После приложения магнитного поля $H = +800$ Э, перпендикулярного к поверхности образца, оба ФМ слоя намагничивались до насыщения. Уменьшение поля до нуля и последующее приложение к образцу серии импульсов магнитного поля амплитудой ± 100 Э и длительностью 4 мс приводило к образованию в нем сложной доменной структуры с доменами, в которых взаимная ориентация магнитных моментов в ФМ слоях, как можно было судить по интенсивности эффекта Керра в них, могли принимать четыре различные комбинации. Из анализа интенсивности магнитооптического сигнала в доменах по методу, изложенному в работе [23], были определены области с параллельной и антипараллельной ориентацией намагниченности в ФМ слоях. Последующее слабое колебание доменных границ с помощью переменного поля с частотой 10 Гц и амплитудой, близкой к коэрцитивному полю, позволило вначале снизить число доменов за счет смещения их границ, а затем сформировать в точке x_0 клина (рис. 1а) границу между областями с антиферромагнитным и ферромагнитным межслоевым обменным взаимодействием (рис. 1б). При регистрации ин-

тенсивности эффекта Керра в участках образца, расположенных вдоль клина, было установлено, что при $x > x_0$ при всех толщинах Pt прослойки $d < d_0$ основному состоянию отвечает параллельная ориентация магнитных моментов в ФМ слоях, т.е. межслоевое обменное взаимодействие является ферромагнитным, тогда как в участках при $x < x_0$ основному состоянию отвечает антипараллельная ориентация магнитных моментов в слоях, т.е. межслоевое обменное взаимодействие является антиферромагнитным.

В области гетерофазной пленки с ФМ межслоевым обменным взаимодействием смещение доменных границ в верхнем и нижнем ФМ слоях при перемагничивании происходило практически независимо друг от друга. В этой области сначала смещалась доменная граница в одном ФМ слое и лишь затем, с увеличением поля, происходило перемагничивание второго слоя Со. Так как толщины обоих ФМ слоев равны, то определить какой из слоев перемагничивался первым можно было лишь из анализа интенсивности магнитооптического сигнала, принимая во внимание тот очевидный факт, что эта интенсивность должна быть меньше для нижнего слоя. Для определения порядка перемагничивания в слоях были осуществлены измерение и анализ интенсивности эффекта Керра, как это было показано в работе [23]. Было установлено, что смещение доменной границы на начальном этапе перемагничивания происходило в верхнем ФМ слое (рис. 1а). В этих условиях, когда намагниченность нижнего ФМ слоя оставалась неизменной, кинетика перемагничивания верхнего слоя Со при $d < d_0$ существенно зависела от толщины прослойки Pt. На рис. 2 представлено перемещение доменной границы вдоль клина Pt в результате действия последовательности импульсов магнитного поля с амплитудой 88 Э и длительностью $\tau = 4$ мс. Амплитуду импульса выбирали равной постоянному полю, при котором некоррелированное смещение доменных границ прекращалось, достигая максимального значения $x_{\max}$ [1, 23]. Дальнейшее смещение доменных границ оказалось возможным лишь при приложении более сильного поля, при котором в нижнем слое возникали домены, границы которых были связаны с границами в верхнем слое и смещались вместе с ней.

На рис. 2а представлена квазистатическая зависимость перемещения доменных границ от времени $x(t)$, полученная при комнатной температуре. После приложения каждого следующего импульса камерой фиксировалось новое среднее положение доменных границ, как это показано на магнитооптических изображениях, приведенных

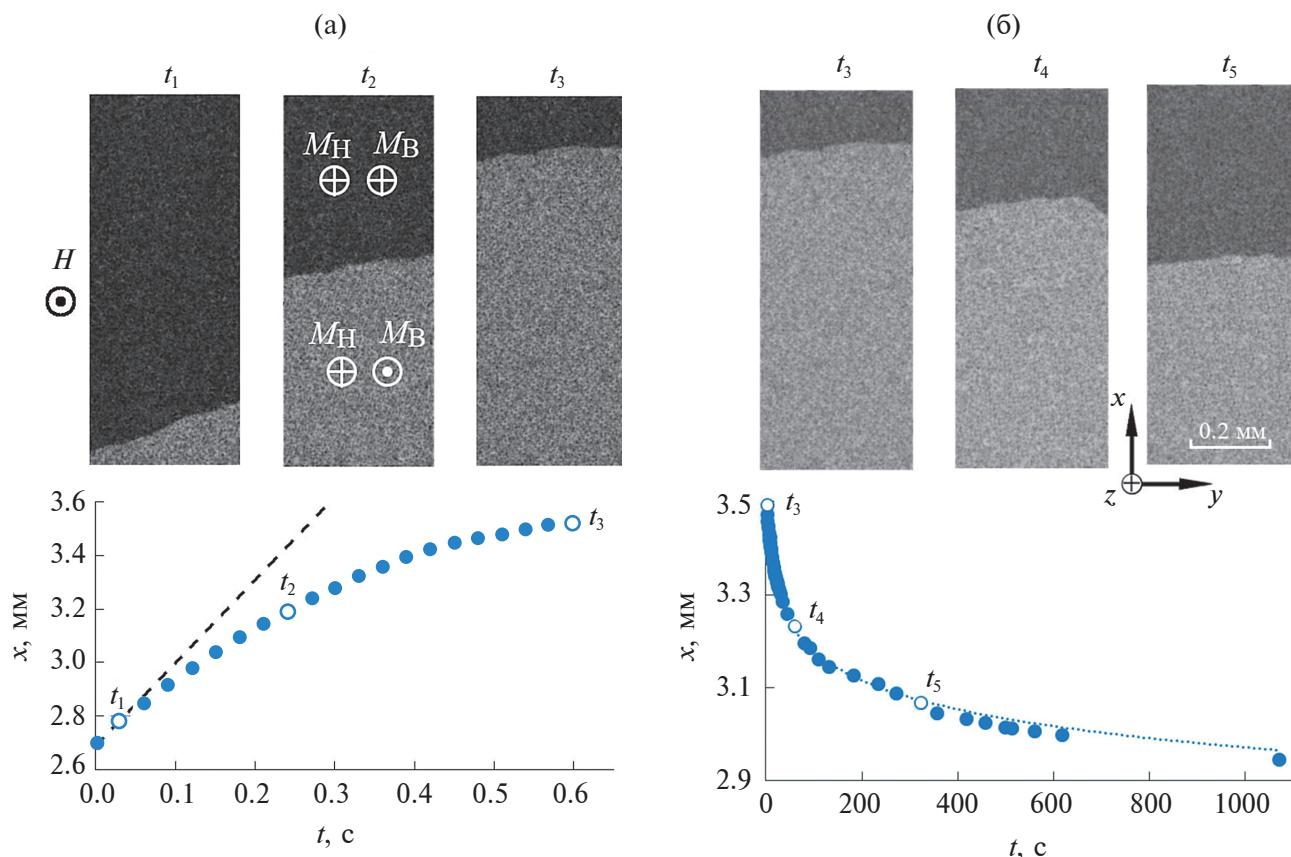


Рис. 2. Магнитооптические изображения и зависимость перемещения доменных границ от времени вдоль клина Pt: а – в результате действия последовательности импульсов магнитного поля с амплитудой 88 Э и длительностью $\tau = 4$ мс; б – в процессе релаксации доменных границ после прекращения действия поля.

в верхней части этого рисунка для трех моментов времени. Из приведенного графика видно, что смещение доменных границ вдоль клина прослойки в сторону ее утонения значительно отклоняется от линейной зависимости (пунктирная линия на графике), которая наблюдалась бы в случае перемещения доменных границ по такому же слою Co , но не связанному обменным взаимодействием с другим слоем. Это отклонение свидетельствует о том, что при перемещении доменной границы на нее, кроме внешнего магнитного поля H , действует эффективное поле $H_j(x)$ межслоевого обменного взаимодействия, направленное против H и возрастающее по мере движения доменных границ. Доменная граница практически останавливается при достижении положения $x = x_{\max}$, что соответствует равенству полей внешнего и обменного, т.е. $H = H_j(x_{\max})$. После прекращения действия внешнего поля на доменную границу остается лишь поле $H_j(x)$, под действием которого она смещается в обратную сторону к первоначальному состоянию. На рис. 2б приведена релаксационная зависимость смещения доменных границ. Положения

доменных границ при движении также фиксировали камерой (магнитооптические изображения приведены в верхней части этого рисунка для трех моментов времени). Аналогичные зависимости, полученные при температурах 270 и 260 К, приведены на рис. 3. Видно, что с понижением температуры уменьшается положение равновесия $x_{\max}$ доменных границ (~ 2.56 мм при $T = 270, 260$ К, против ~ 3.5 мм при $T = 293$ К). Также времена релаксации доменных границ существенно увеличиваются с понижением температуры. С одной стороны, процесс дрейфа доменных границ в потенциальном рельефе, создаваемом дефектами в ФМ слое, является термоактивационным, что определяет увеличение времени релаксации доменных границ с понижением температуры. С другой стороны, влияние температуры на энергию обменного взаимодействия может оказывать влияние на кинетику преобразования доменной структуры в трехслойной гетерофазной пленке.

С целью выявления влияния температуры на величину межслоевой обменной связи и ее зависимости от толщины прослойки Pt в системе

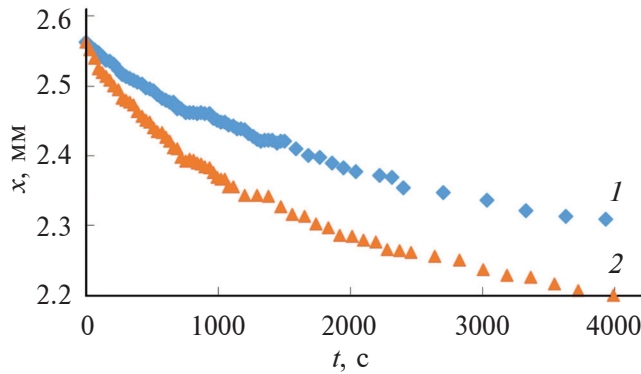


Рис. 3. Зависимость релаксации доменных границ после прекращения действия поля при температуре 270 (1) и 260 К (2).

Со/Pt/Со были изучены характеристики процесса перемагничивания при смещении доменных границ в ней. Как и в [23], была использована методика постепенного увеличения амплитуды намагничивающих импульсов.

На рис. 4 приведена зависимость установившегося равновесного положения доменной границы x при ее смещении вдоль клина (рис. 1а) после приложения при комнатной температуре отдельных серий импульсов (от 5 до 9 импульсов в серии) магнитного поля с фиксированной амплитудой в каждой серии. Зависимость $x(H)$ оказалась существенно нелинейной, стремящейся к насыщению в положении $x = x_{\max}$ (рис. 4) при увеличении амплитуды поля. Поскольку при приложении магнитного поля H , превышающего поле коэрцитивности нижнего слоя H_{C2} , в нижнем слое зарождались домены обратной намагниченности, то длительность импульса $\tau = 4$ мс подбирали таким образом, чтобы граница в верхнем слое опережала границу в нижнем слое. Дистанция между положениями границ в ФМ слоях была много больше ширины границ, что позволяло считать их движения независимыми друг от друга. И лишь вблизи положения $x = x_{\max}$ смещения границ в обоих ФМ слоях сравнивались. После достижения границей в верхнем слое области с $x \geq x_{\max}$ ее дальнейшее независимое продвижение при увеличении амплитуды импульсов магнитного поля прекращалось, и она оставалась в этом положении до тех пор, пока с увеличением амплитуды поля не начиналось согласованное связанное перемещение пары доменных границ в обоих слоях.

Наблюдаемое последовательное уменьшение величины смещения доменной границы с каждой следующей i -й серией импульсов магнитного поля фиксированной амплитуды (рис. 4) при пе-

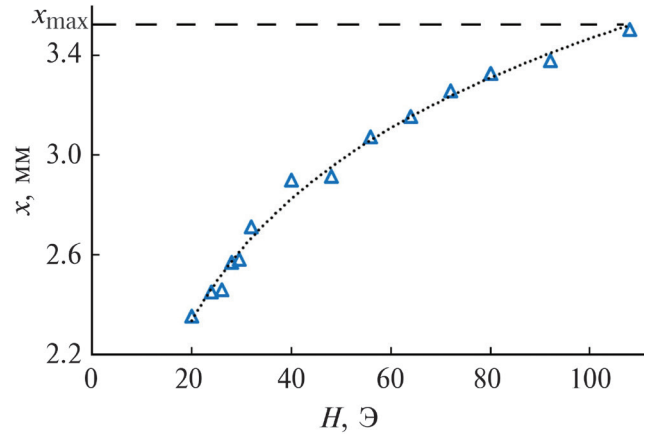


Рис. 4. Зависимость установившегося равновесного положения доменных границ при ее смещении вдоль клина Pt после приложения отдельных серий импульсов магнитного поля с фиксированной амплитудой в каждой серии.

ремещении этой границы от края образца с толстой прослойкой Pt в направлении утонения этой прослойки также, как и в эксперименте на рис. 2, свидетельствует о том, что на доменную границу кроме внешнего поля действует еще некоторое эффективное поле $H_j(x_i)$, которое направлено против импульсного поля и которое возрастает с уменьшением d . Изменение свободной энергии, затрачиваемой на перемещение стенки вдоль оси x , можно представить в виде

$$\Delta W(x) = 2(H(x) - H_{C1} - H_j(x))MYbx, \quad (1)$$

где b — толщина ФМ слоя; Y — длина доменной границы вдоль оси y ; H и H_{C1} — амплитуда импульсов магнитного поля и величина поля коэрцитивности верхнего слоя соответственно. При полной остановке доменных границ после перемещения в положение с координатой x_i величина $\Delta W(x_i) = 0$. Следовательно

$$2(H(x_i) - H_{C1} - H_j(x_i))MYbx_i = 0 \quad (2)$$

или

$$H_j(x_i) = (H(x_i) - H_{C1}). \quad (3)$$

Из приведенных результатов следует, что выявленная стабилизация доменной границы в верхнем слое при достижении ею положения $x_{\max}$ с толщиной прослойки d_{CR} зависит как от величины эффективного поля H_j , так и от величины коэрцитивного поля H_{C1} .

В соответствии с условием (3), движение доменных границ происходит, когда $H(x) - H_j(x) > H_{C1}$. В случае $H(x) - H_j(x) \leq H_{C1}$ граница в верхнем

слое практически останавливается, что фактически мы и наблюдали. В то же время граница в нижнем слое постепенно догоняет границу в верхнем слое. В конечном счете, изолированное движение границы на расстояние, превышающее $x_{\max}$, оказывается сильно заторможенным. При дальнейшем увеличении H смещение доменных границ в верхнем ФМ слое происходит совместно с доменными границами в нижнем ФМ слое, как это и наблюдали в [1, 6].

С целью выяснения влияния температуры на поле H_j и выявления корреляции между H_{C1} и d_{CR} , при различных температурах были выполнены измерения зависимостей равновесного положения доменных границ от величины приложенного поля. На рис. 5 приведены зависимости равновесных положений доменной границы от величины приложенных импульсов магнитного поля при различных значениях температуры. Минимальные значения каждого из приведенных на рис. 5 графиков отвечают полю старта доменных границ, т.е. полю коэрцитивности H_{C1} . В то же время, максимальные значения зависимостей $x(H)$ соответствуют положениям стабилизации (остановки) доменных границ $x_{\max}$. На рис. 6 представлены зависимости $x_{\max}(T)$ и $H_{C1}(T)$, полученные из данных семейства кривых $x(H)$ на рис. 5. Показано, что положение $x_{\max}$ практически линейно увеличивается с ростом температуры, тогда как коэрцитивное поле H_{C1} с ростом температуры убывает. Эта зависимость $H_{C1}(T)$ хорошо коррелирует с $x_{\max}(T)$. Они находятся почти в обратной пропорциональной зависимости, т.е. с ростом температуры изменение положения доменных границ dx/dT практически равно изменению коэрцитивности, но с обратным знаком $-dH_{C1}/dT$.

Учитывая зависимость толщины платины d от координаты x , можно получить значения H_j в зависимости от толщины прослойки d при различных температурах. Поскольку толщина прослойки линейно убывает вдоль координаты x с коэффициентом $C = \Delta d/\Delta x = 1 \text{ нм}/5 \text{ мм} = 2 \times 10^{-7}$, где Δd – максимальное изменение толщины прослойки, равное 1 нм, на длине образца $\Delta x = 5 \text{ мм}$, то координату x в зависимости $H_j(x)$ можно заменить на толщину d по формуле $d = d_{\max} - Cx$, где $d_{\max}$ – максимальная толщина прослойки, равная 6 нм. Таким образом, после замены x на d получаем детальную зависимость $H_j(d)$ в области гетерофазной пленки ФМ/НМ/ФМ с ферромагнитным обменным взаимодействием в диапазоне $H_j(d_{CR}) > H_j(d) > 0$, где d_{CR} соответствует положению $x_{\max}$. Нелинейные зависимо-

сти $H_j(d)$ при разных температурах приведены на рис. 7. Видно, что эффективное поле $H_j(d)$ растет с уменьшением d или, соответственно, с увеличением x . Приведенные результаты свидетель-

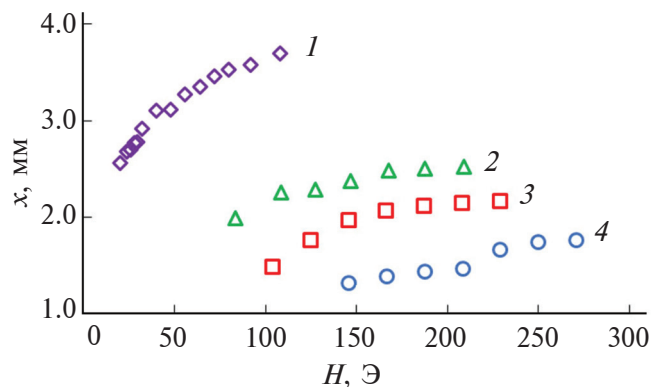


Рис. 5. Зависимости смещения доменной границы от величины магнитного поля при температуре 293 (1); 260 (2); 240 (3) и 220 К (4).

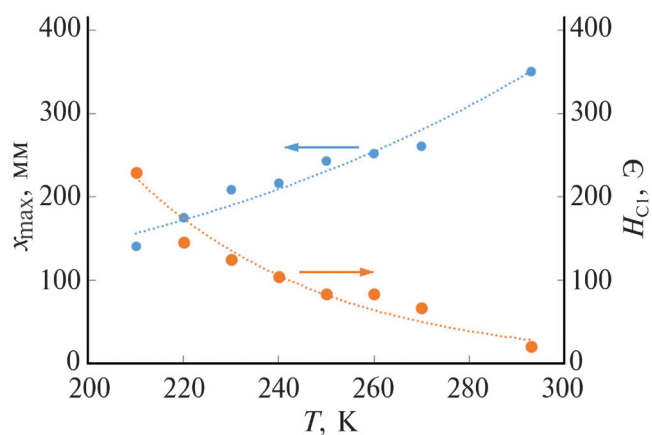


Рис. 6. Зависимости величины максимального смещения и коэрцитивности верхнего слоя от температуры, полученные из данных семейства кривых $x(H)$, представленных на рис. 5.

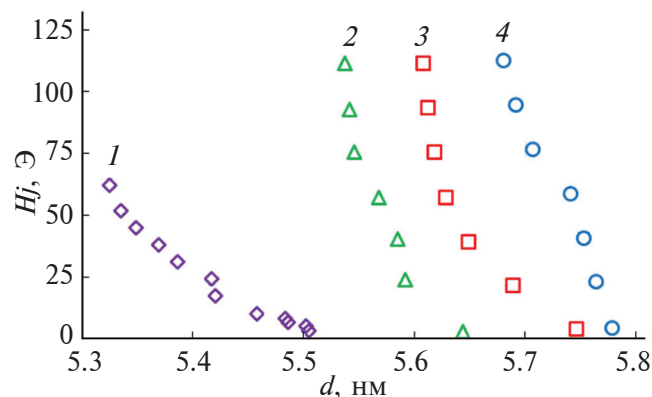


Рис. 7. Зависимости эффективного поля межслоевого обменного взаимодействия от толщины прослойки платины при температуре 293 (1); 260 (2); 240 (3) и 220 К (4).

ствуют о том, что при изменении температуры от 200 до 300 К величина H_j находится в одних и тех же пределах значений от 0 до 125 Э в зависимости от локализации границы вдоль клина в положении x . Стоит отметить, что с изменением температуры наблюдается лишь слабое изменение зависимости $H_j(d)$, а именно, некоторое увеличение значения $\Delta H_j/\Delta d$ при увеличении температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведено прямое экспериментальное изучение зависимости эффективного поля межслоевого обменного взаимодействия $H_j(d)$ в трехслойной ФМ/НМ/ФМ гетерофазной пленке от температуры. Был использован метод регистрации смещения доменной границы во внешнем магнитном поле с использованием эффекта Керра. Этот метод позволил выявить зависимость H_j от толщины d платиновой немагнитной прослойки в гетерофазной пленке Co/Pt/Co. В результате была впервые получена детальная зависимость энергии межслоевого обменного взаимодействия от толщины прослойки в трехслойной ФМ/НМ/ФМ системе с ферромагнитной обменной связью между ФМ слоями в диапазоне температур от 200 до 300 К. Показано, что обнаруженная ранее [1, 2, 6] граница раздела между областями с различным механизмом переманичивания областей гетерофазной пленки ФМ/НМ/ФМ при $d > d_{CR}$ и $d < d_{CR}$ увеличивается с ростом температуры, тогда как коэрцитивность, наоборот уменьшается. Установлено, что температурные зависимости участка клина Pt, где происходит смещение доменных границ, и поля коэрцитивности верхнего слоя в значительной мере определяют значения $x_{max}(T)$ и $d_{CR}(T)$, но, практически, не влияют на диапазон значений обменного поля H_j . Показано, что зависимость $H_j(d)$ также слабо зависит от температуры.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Статья выполнена авторами в рамках государственного задания в ИФТТ РАН.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shull R.D., Iunin Y.L., Kabanov Y.P., Nikitenko V.I., Skryabina O.V., Chien C.L. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 17C101. <https://www.doi.org/10.1063/1.4793703>
2. Шашков И.В., Кабанов Ю.П., Горнаков В.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 11. С. 80. <https://www.doi.org/10.31857/S1028096021110182>
3. Metaxas P.J., Stamps R.L., Jamet J.-P., Ferre J., Baltz V., Rodmacq B., Politi P. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. P. 237206. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.237206>
4. Politi P., Metaxas P.J., Jamet J.-P., Stamps R.L., Ferre J. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 054431. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.054431>
5. Metaxas P.J., Stamps R.L., Jamet J.-P., Ferre J., Baltz V., Rodmacq B. // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. P. 024212. <https://www.doi.org/10.1088/0953-8984/24/2/024212>
6. Matczak M., Schäfer R., Urbaniak M., Kuświk P., Szymański B., Schmidt M. Aleksiejew J., Stobiecki F. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 422. P. 465. <https://www.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.09.042>
7. Metaxas P.J., Jamet J.P., Ferre J., Rodmacq B., Dieny B., Stamps R.L. // J. Magn. Magn. Mater. 2008. V. 320. P. 2571. <https://www.doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.03.041>
8. Zhang F., Liu Z., Wen F., Liu Q., Li X., Ming X. // J. Supercond. Nov. Magn. 2017. V. 30. P. 533. <https://www.doi.org/10.1007/s10948-016-3820-8>
9. Liu Q., Jiang S., Teng J. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 433. P. 556. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.098>
10. Moritz J., Rodmacq B., Auffret S., Dieny B. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 135001. <https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/41/13/135001>
11. Dieny B., Chshiev M. // Rev. Modern. Phys. 2017. V. 89. P. 025008. <https://www.doi.org/10.1103/RevModPhys.89.025008>
12. Wilson R.B., Yang Y., Gorchon J., Lambert C.-H., Salahuddin S., Bokor J. // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. P. 045105. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.96.045105>
13. Krusin-Elbaum L., Shibauchi T., Argyle B., Gignac L., Weller D. // Nature. 2001. V. 410. P. 444. <https://www.doi.org/10.1038/35068515>
14. Hellwig O., Berger A., Fullerton E.E. // J. Magn. Magn. Mater. 2005. V. 290–291. P. 1. <https://www.doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.151>
15. Hellwig O., Berger A., Kortright J.B., Fullerton E.E. // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 319. P. 13. <https://www.doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.04.035>
16. Kiselev N.S., Bran C., Wolff U., Schultz L., Bogdanov A.N., Hellwig O., Neu V., Rößler U.K. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 054409. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.054409>
17. Lim W.L., Ebrahim-Zadeh N., Owens J.C., Hentschel H.G.E., Urazhdin S. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 162404. <https://www.doi.org/10.1063/1.4802954>
18. Baruth A., Yuan L., Burton J.D., Janicka K., Tsymbal E.Y., Liou S.H., Adenwalla S. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 202505. <https://www.doi.org/10.1063/1.2388892>

19. Bruno P., Chappert C. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. № 1. P. 261.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.46.261>
20. Stiles M.D. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. № 10. P. 7238.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.48.7238>
21. Parkin S.S.P. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. № 25. P. 3598.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.3598>
22. Grolier V., Renard D., Bartenlian B., Beauvillain P., Chappert C., Dupas C., Ferre J., Galtier M., Kolb E., Mulloy M., Renard J.P., Veillet P. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. № 18. P. 3023.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.3023>
23. Shashkov I.V., Kabanov Yu.P., Tikhomirov O.A., Gornakov V.S. // Magnetism. 2022. V. 2. P. 186.
<https://www.doi.org/10.3390/magnetism2020014>

Dependence of the Domain Structure Transformation Kinetics on a Temperature in Heterophase Co/Pt/Co Films

V. S. Gornakov^{1,*}, I. V. Shashkov¹, Y. P. Kabanov¹

¹*Institute of Solid State Physics Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

^{*}*e-mail: gornakov@issp.ac.ru*

Using Kerr microscopy, the effect of temperature on the displacement of domain walls in ultrathin exchange-coupled ferromagnetic layers in Pt/Co/Pt/Co/Pt heterostructures with perpendicular magnetic anisotropy and a nonmagnetic wedge-shaped spacer is experimentally studied. The exchange interaction between Co layers was studied for spacer thicknesses from 5 to 6 nm in the temperature range from 200 to 300 K. Independent displacement of domain walls in Co layers under a perpendicular magnetic field occurs in the thickness range $d_0 < d < d_{CR}$. In the temperature range, when the domain walls are moved along the Pt wedge, they are stabilized in the equilibrium positions. These positions depend on the field strength, the thickness of the nonmagnetic interlayer, and temperature and is determined by the balance of forces caused by the external field acting on the boundary, the effective field of the exchange coupling between the layers Co and the coercivity field. After the external field is removed, under the influence of the exchange field, the domain walls relax to the initial state with $d = d_0$. The characteristics of the relaxation process depend on temperature. The mechanism of domain wall stabilization near d_{CR} is considered. It is shown that the critical thickness of the nonmagnetic spacer d_{CR} and the coercivity field have opposite temperature dependences.

Keywords: magnetic domains, heterostructures, Kerr effect, perpendicular magnetic anisotropy, interlayer exchange coupling, coercivity.

УДК 541.64:539.26:548.75

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛЕНОК НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕН – СУЛЬФИД КАДМИЯ

© 2024 г. О. П. Иванова^{а,*}, А. В. Кривандин^а, А. А. Пирязев^б, С. А. Завьялов^с

^аИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, 119334 Россия

^бИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, 142334 Россия

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

*e-mail: olga@deom.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 26.09.2023 г.

После доработки 25.11.2023 г.

Принята к публикации 25.11.2023 г.

Методами рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии исследована структура и химический состав нанокompозитных пленок на основе поли-*n*-ксилилена, содержащих в качестве наполнителя сульфид кадмия (CdS). Пленки были синтезированы методом полимеризации из газовой фазы на поверхности при совместном осаждении паров мономера *n*-ксилилена и CdS, имели толщину ~0.2 и ~1.5 мкм и содержали от 5 до 90 об. % CdS. Показано, что структура полимерной матрицы и наполнителя в таких пленках может существенно изменяться в зависимости от их толщины и содержания наполнителя. Выявлены различия в химических составах пленок толщиной ~0.2 и ~1.5 мкм, вызванные их частичным окислением при контакте с воздухом после синтеза. Обсуждается возможное влияние гидроксильных групп на формирование кристаллических структур CdS в пленках. Для пленок толщиной ~0.2 мкм установлена корреляция структурных превращений при изменении содержания CdS с полученными ранее зависимостями темновой проводимости и фотопроводимости.

Ключевые слова: нанокompозиты, поли-*n*-ксилилен, сульфид кадмия, рентгеновская дифракция, ИК-спектроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096024040039, EDN: GKHGYU

ВВЕДЕНИЕ

Исследованиям физико-химических свойств, синтезу и применению композиционных материалов в настоящее время уделяют особое внимание из-за возможности сочетания различных функциональных свойств в одном материале. Большой интерес представляют композиционные материалы с полупроводниковыми частицами, иммобилизованными в различных полимерных матрицах. Если в таких системах характерные размеры частиц наполнителя уменьшаются до нанометровых, то ключевую роль начинают играть квантово-размерные эффекты, которые изменяют свойства компонентов и взаимодействие между ними [1, 2].

Одним из перспективных классов полимеров для использования в качестве матрицы, стабилизирующей наночастицы в пленочных нанокompозитах, являются поли-*n*-ксилилен (ППК) и его производные (коммерческое название парилены) [2–4].

ППК обладает низкой проводимостью и малой диэлектрической проницаемостью, а также высокой термостойкостью и химической стабильностью. Он применяется в радиотехнике и микроэлектронике в качестве защитных покрытий для печатных плат и интегральных микросхем, а также для покрытий медицинских имплантов и оптических устройств [4].

Сульфид кадмия (CdS) используют в качестве наполнителя благодаря его высокой чувствительности к воздействию света видимого диапазона, а также возможности получать нанокompозиты с разными свойствами. Переход CdS в наносостояние изменяет его свойства (оптические, электрические и другие), что вызвано не только размерными эффектами [5–7], но и структурными изменениями [8–14]. Судя по данным [8–11],

частицы CdS при размерах $\sim 1\text{--}3$ нм рентгено-аморфные, при размерах от ~ 3 до ~ 9 нм имеют структуру со случайной плотнейшей упаковкой кристаллических слоев атомов кадмия и серы (СПУ-структуру), а при размерах больше 9 нм — кристаллическую структуру типа вюрцита, свойственную крупнокристаллическому CdS.

Свойства нанокомпозитов во многом определяются их структурой, которая, в свою очередь, зависит от природы частиц, их концентрации, размера, формы, ориентации, распределения по размерам и расстояния между ними, от физико-химического состояния матрицы и от способа синтеза [1–4]. Эта зависимость обусловлена особенностями формирования нанокомпозитов, полученных методом газофазной полимеризации на поверхности, при котором происходят одновременные взаимовлияющие процессы полимеризации матрицы и агрегации наночастиц неорганической фазы. Синтез нанокомпозитов ППК–CdS происходит в вакууме. При последующем контакте с воздухом они могут окислиться, что приводит к появлению в составе пленок различных кислородсодержащих групп из-за окисления полимерных цепей ППК и частиц CdS [15]. Этот процесс влияет на образование конечной структуры и может значительно изменить электрофизические, оптические и химические свойств пленок ППК–CdS, как это наблюдали в пленках ППК–*Me* (*Me* = Pd, Sn, Cu, Al, Ti) [16, 17].

Структура и свойства пленок ППК–CdS зависят от их толщины и содержания наполнителя [12, 14]. В пленках ППК–CdS, различающихся толщиной и содержанием наполнителя, были обнаружены как рентгеноаморфные наночастицы CdS, так и наночастицы CdS, имеющие кристаллическую структуру типа вюрцита или СПУ-структуру [13, 14]. Результаты [13, 14] дают основания предполагать появление преимущественной ориентации полимерной матрицы и наночастиц сульфида кадмия в некоторых пленках ППК–CdS, и что такая ориентация может влиять на свойства подобных пленок.

Для пленок ППК–CdS толщиной ~ 0.2 мкм в интервале температур 15–300 К был выявлен немонотонный характер зависимостей темновой проводимости и фотопроводимости от содержания наполнителя [18, 19]. Полученные результаты обсуждали в рамках гетерогенной модели проводимости [18], которая показала несоответствие параметров модели Мотта структурным параметрам вещества. В результате анализа модели Мотта был сделан вывод о необходимости новой теории, учитывающей микроструктуру среды, и проведения структурных исследований пленок.

Целью настоящей работы было выявление возможных факторов, влияющих на формирование структуры частиц CdS в пленках ППК–CdS, а также сравнение данных о структуре пленок с особенностями их темновой проводимости и фотопроводимости, выявленными ранее при изменении содержания наполнителя. В качестве объектов исследования были взяты пленки толщиной ~ 0.2 мкм, особенности которых были выражены наиболее ярко, а также более толстые пленки (~ 1.5 мкм) для анализа влияния толщины пленок на их химические и структурные характеристики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки нанокомпозитов ППК–CdS с разным содержанием наполнителя были получены, как в [13, 14], совместным осаждением в вакууме паров мономера *n*-ксилилена и CdS на охлаждаемые до температуры жидкого азота полированные подложки из монокристаллического кремния (пленки толщиной ~ 1.5 мкм) или кварца (пленки толщиной ~ 0.2 мкм) с их последующим нагреванием до комнатной температуры, при которой происходили полимеризация мономера и формирование структуры наночастиц CdS. Выбор в качестве материала подложки монокристаллического кремния или кварца не оказывал существенного влияния на структуру пленок [13]. С целью анализа дифрактограмм пленок ППК–CdS аналогично были получены однокомпонентные пленки ППК и CdS. Подробное описание метода синтеза пленок, определения их толщины и содержания наполнителя приведено в [2, 14]. Ниже для пленок указаны объемные проценты содержания CdS.

Исследование структуры пленок методом рентгеновской дифракции выполняли на лабораторных дифрактометрах (ИБХФ РАН) и на синхротронном дифрактометре (линия BM26 ESRF, Гренобль, Франция). Одномерные дифрактограммы пленок были получены на дифрактометре [20] с оптической фокусировкой рентгеновского пучка и линейным координатным детектором, как в [13, 14], на отражение при падении рентгеновского пучка на образцы под углом $\sim 5^\circ$ (рентгеновская трубка с медным анодом, Ni-фильтр, $S \sim 0.5\text{--}6$ нм⁻¹, где $S = 2\sin\theta/\lambda$, θ — половина дифракционного угла, λ — длина волны рентгеновского излучения). Из экспериментальных интенсивностей рентгеновского рассеяния пленками вычитали интенсивность фонового рентгеновского рассеяния, измеренную с подложками без пленок. Средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) L_{hkl} рассчитывали,

как в [13, 14], по формуле Селякова–Шеррера, используя профили отражений, измеренных в геометрии Брэгга–Брентано на дифрактометре HZG4 (Freiburger Präzisionsmechanik, Германия) с графитовым монохроматором дифрагировавшего излучения (CuK_α). Анализ ориентации структурных составляющих пленок толщиной ~ 1.5 мкм проводили по дифрактограммам, полученным на синхротронном дифрактометре (детектор Pilatus 1M, скользящее падение рентгеновского пучка на образец под углом 0.2° , расстояние образец–детектор 133 мм, $\lambda = 0.099$ нм, калибровка расстояния образец–детектор по дифракционным пикам корунда), а пленок толщиной ~ 0.2 мкм — по дифрактограммам, полученным в рентгеновской камере с точечной коллимацией рентгеновского пучка (рентгеновская трубка с медным анодом, угол падения рентгеновского пучка на образец $\sim 10^\circ$, регистрация на рентгеновскую пленку РТ-1, расстояние образец–пленка ~ 25 мм).

Химический состав пленок исследовали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры в области сканирования $600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} записывали при комнатной температуре методом нарушенного полного внутреннего отражения на ИК-фурье-спектрометре Thermo Scientific Nicolet IS10 (США) с приставкой Thermo Fischer Smart ITR и кристаллом ZnSe (500-кратное накопление). Обработку полученных данных проводили с использованием пакета программ Omnic.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновская дифракция

Однокомпонентные пленки ППК и CdS.

На рис. 1, 2 приведены дифрактограммы однокомпонентных пленок CdS и ППК. Судя по полученным дифрактограммам (рис. 1), CdS в таких пленках может иметь кристаллическую структуру типа вюрцита со средним размером ОКР $L_{002} \approx 60$ нм, дефектную кристаллическую СПУ-структуру со средним размером ОКР ~ 9 нм, рассчитанным по ширине дифракционного пика при $S \approx 3\text{ нм}^{-1}$ (рис. 1, кривая 3) после отделения прилежащих к нему слева и справа двух более слабых пиков, или может быть рентгеноаморфной (рис. 1, кривая 2) и состоять в этом случае, по мнению авторов [10], из аморфных частиц, размер которых не превышает ~ 3 нм. Отметим, что дифрактограммы рентгеноаморфных веществ, подобные представленной на рис. 1 (кривая 2), возможны как для низкоупорядоченных частиц большого размера, так и для кристаллических частиц очень малого размера (~ 1 нм) [21]. Поэтому определение размеров

частиц CdS по таким дифрактограммам неоднозначно.

Дифрактограммы пленок ППК (рис. 2), а также данные других авторов [22–24], показывают, что эти пленки могут быть как аморфно-кристаллическими, так и рентгеноаморфными. Так, пленка ППК (рис. 2, кривая 1) имеет аморфно-кристаллическую структуру. Ее кристаллическая часть в основном состоит из β -формы ППК (гексагональная элементарная ячейка, $a = 2.052$ нм, $c = 0.658$ нм) [13]. В то же время пленка ППК, на дифрактограмме которой наблюдаются диффузные пики (рис. 2, кривая 2), рентгеноаморфная [13]. Пики при $S \approx 2.2$ и 4.7 нм^{-1} характерны для рентгеноаморфного ППК, а пики при $S \approx 1.5$ и 3.0 нм^{-1} могут быть вызваны образованием в пленке низкомолекулярных соединений (циклических олигомеров) [22, 25].

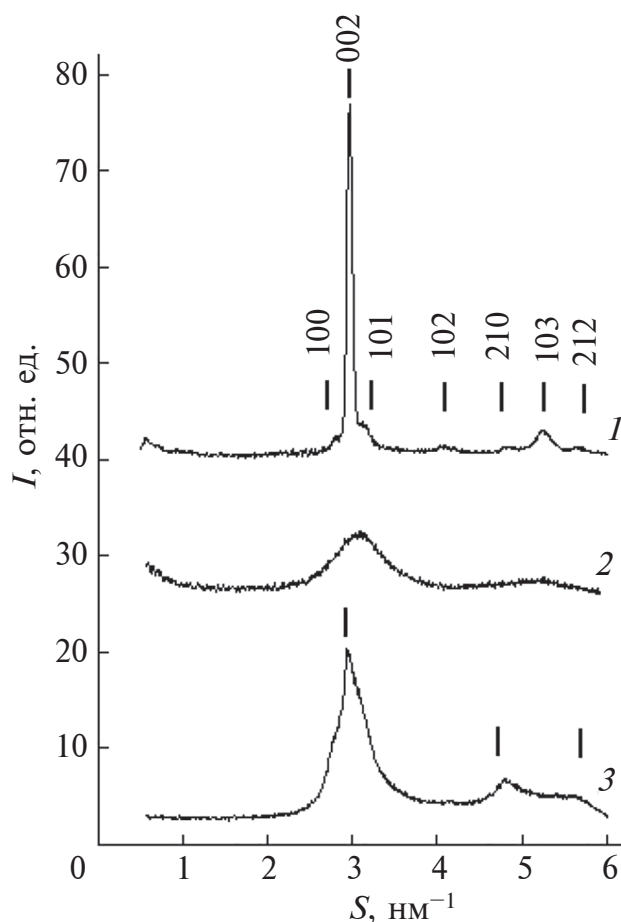


Рис. 1. Дифрактограммы пленок CdS: со структурой типа вюрцита (1); рентгеноаморфной (2); с СПУ-структурой (3). Экспериментальная интенсивность 2 увеличена в три раза. Дифрактограммы 1, 2 смещены вверх по оси ординат.

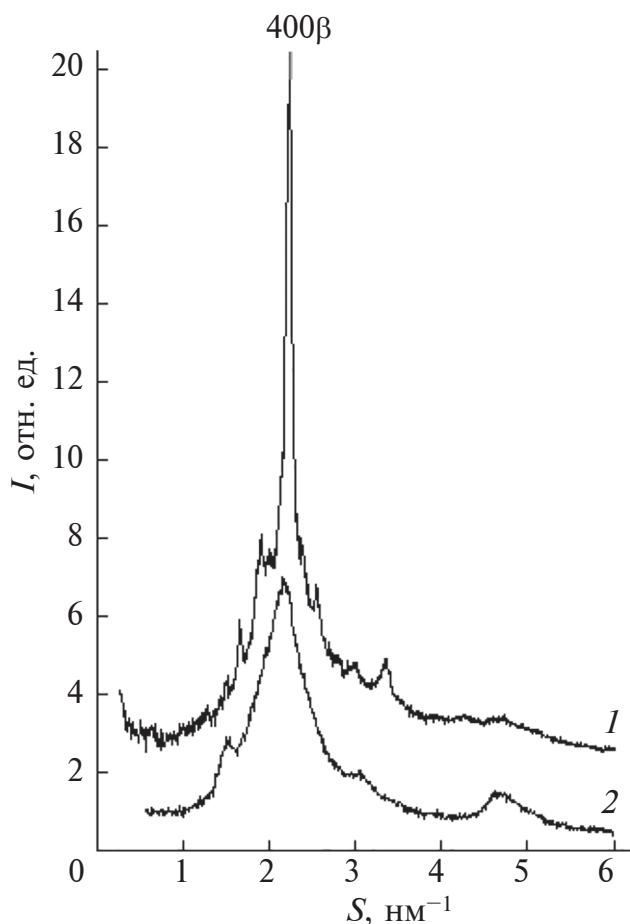


Рис. 2. Дифрактограммы пленок ППК: аморфно-кристаллической (1); рентгеноаморфной (2). Дифрактограмма 1 смещена вверх по оси ординат.

Нанокompозитные пленки ППК–CdS. Были исследованы нанокompозитные пленки ППК–CdS толщиной ~ 1.5 мкм, содержащие 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 и 90% CdS. Структура ППК и CdS в этих пленках зависела от их состава. При содержании 5% CdS полимерная матрица была аморфно-кристаллической (рис. 3а) с кристаллической частью, в основном состоящей из β -формы ППК, при 10 и 20% CdS – рентгеноаморфной (рис. 3б, в), а при 30–70% CdS – рентгеноаморфной с преимущественной ориентацией атомных плоскостей параллельно плоскости подложки (рис. 3в–з). В случае пленки, содержащей 70% CdS, дифракционный пик ППК при $S \approx 2.2$ nm^{-1} имел низкую интенсивность (рис. 3з), а в случае пленок, содержащих 80 и 90% CdS, не был замечен вовсе, возможно, по причине низкого содержания ППК в этих пленках.

Отражения CdS в пленках толщиной ~ 1.5 мкм не были выявлены на дифрактограммах вплоть до 50% CdS (рис. 3а–е). При содержании CdS 60,

70 и 80% наблюдались характерные для рентгеноаморфных частиц CdS диффузные пики при $S \approx 3$ и 5 nm^{-1} , интенсивность которых возрастала с увеличением содержания CdS (рис. 3ж–и). Исходя из этого можно заключить, что даже при высоких концентрациях CdS (до 50% включительно) в исследованных пленках не образовывались упорядоченные частицы CdS (кристаллические или аморфные), рентгеновское рассеяние на которых привело бы к появлению дифракционных максимумов. Можно предположить, что CdS находился в этих пленках в молекулярно-дисперсном виде или в виде очень мелких кластеров. Для пленки, содержащей 90% CdS, были получены дифрактограммы (рис. 3к), показавшие, что в ней сформировались ориентированные частицы CdS, имеющие дефектную кристаллическую СПУ-структуру со средним размером ОКР ~ 9 нм (в случае однодоменного строения частиц это примерно соответствует их размеру). Следует отметить, что помимо рассмотренных основных пиков на дифрактограммах некоторых пленок ППК–CdS (рис. 3г, д, з, и) присутствовали дополнительные слабые пики, происхождение которых в настоящее время до конца не ясно.

Иной характер изменения структуры ППК и CdS при увеличении содержания CdS наблюдался в случае пленок ППК–CdS толщиной ~ 0.2 мкм. На дифрактограммах этих пленок, содержащих 5, 8 и 10% CdS, были зарегистрированы только диффузные пики, указывающие на то, что эти пленки состоят из рентгеноаморфных фаз ППК и CdS. Для примера на рис. 4а приведена дифрактограмма пленки, содержащей 8% CdS.

При более высоком содержании CdS (10.5, 11, 13.5% CdS) на дифрактограммах (рис. 4б–г) при $S > 2.5$ см^{-1} присутствуют относительно узкие пики, положение которых соответствует пикам кристаллической фазы CdS типа вюрцита. Соотношения интенсивностей этих пиков в случае пленок, содержащих 10.5, 11, 13.5% CdS, различаются, что может быть вызвано различиями в степени ориентации или в форме кристаллических наночастиц CdS. На дифрактограмме пленки, содержащей 10.5% CdS, наблюдается также характерный для рентгеноаморфного ППК диффузный пик при $S \approx 2.2$ см^{-1} . Наибольшую относительную интенсивность на дифрактограммах пленок (значительно большую, чем на порошковых дифрактограммах CdS со структурой вюрцита) имеет пик CdS 002 при $S \approx 2.96$ см^{-1} , что можно объяснить преимущественной ориентацией кристаллографических плоскостей (001) параллельно плоскости подложки. Наличие такой ориентации в этих пленках было подтверждено двумерными диф-

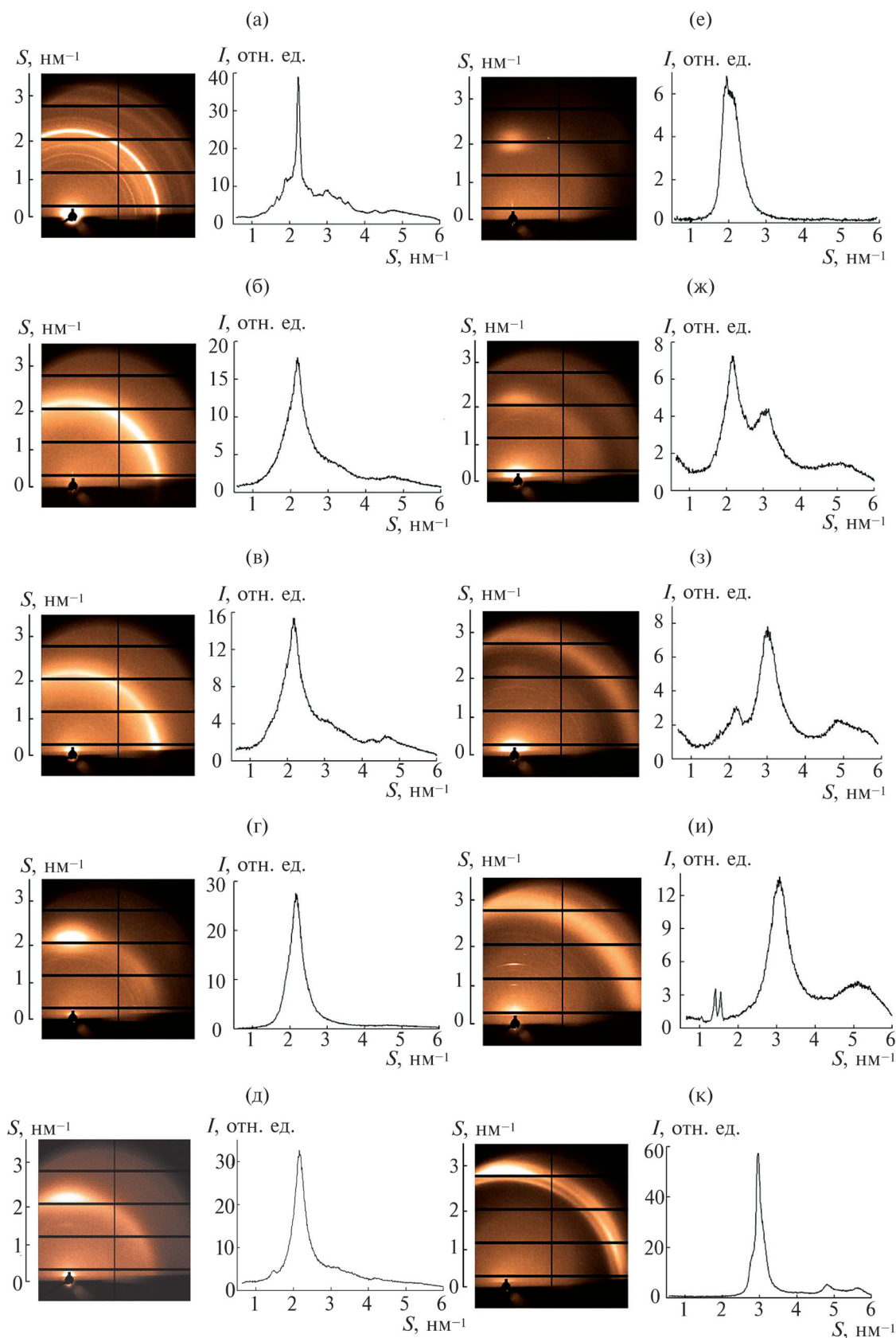


Рис. 3. Дифрактограммы пленок нанокмпозитов ППК–CdS толщиной ~ 1.5 мкм, полученные на синхротронном дифрактометре (слева) и на лабораторном дифрактометре с координатным детектором (справа), содержание наполнителя CdS: а – 5; б – 10; в – 20; г – 30; д – 40; е – 50; ж – 60; з – 70; и – 80; к – 90 об. %.

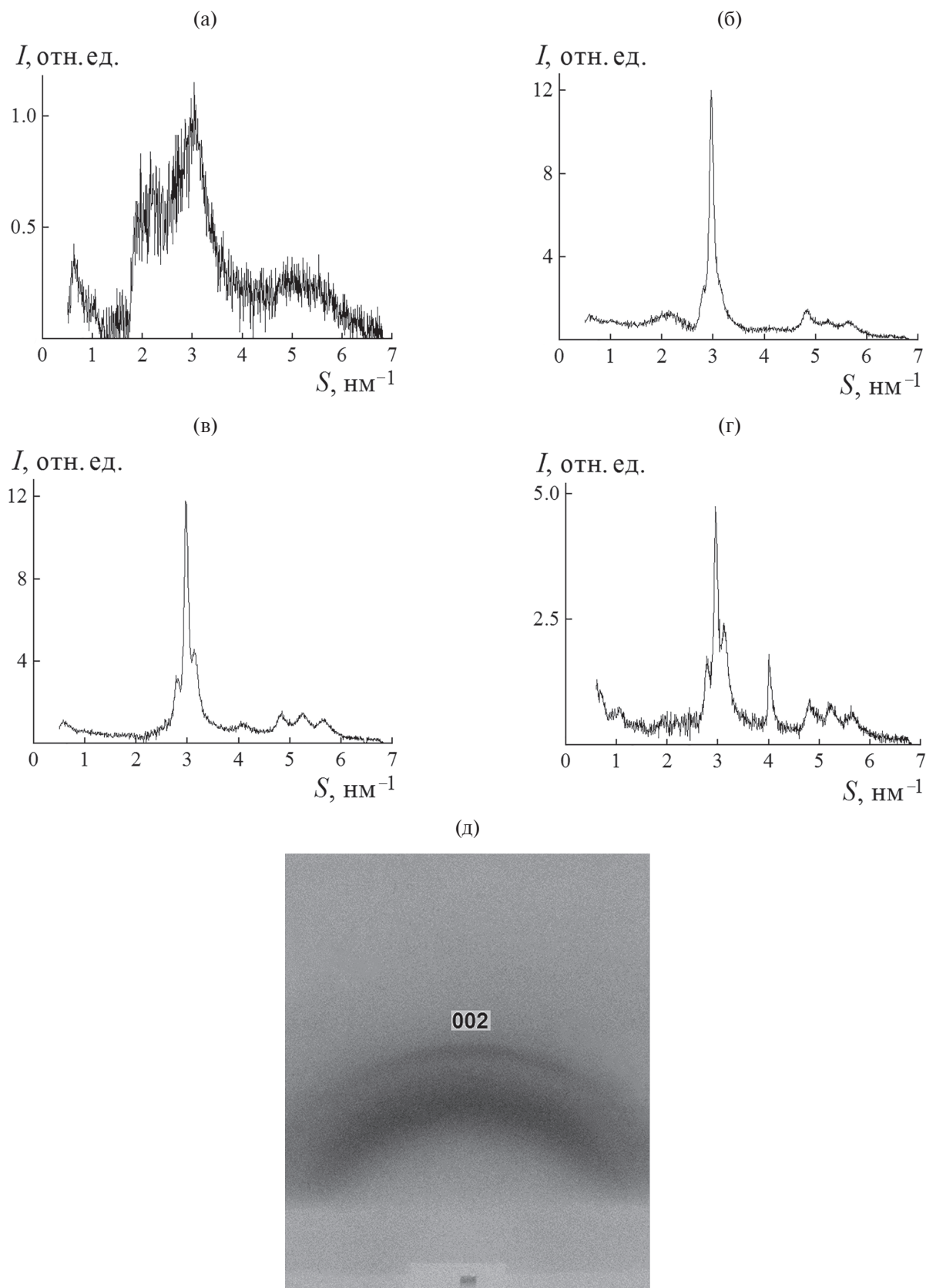


Рис. 4. Дифрактограммы пленок нанокomпозитов ППК–CdS толщиной ~ 0.2 мкм, полученные на лабораторном дифрактометре с координатным детектором (а–г) и фотометодом с помощью рентгеновской камеры с точечной коллимацией рентгеновского пучка (д), содержание наполнителя CdS: а – 8; б – 10.5; в – 11; г – 13.5; д – 10.5 об. %.

рактограммами. Одна из таких дифрактограмм приведена на рис. 4д (интенсивный диффузный пик на этой дифрактограмме — рассеяние на кварцевой подложке). При расчете среднего размера ОКР по ширине дифракционного пика 002 пленок ППК—CdS, содержащих 11 и 13.5% CdS, были получены значения ~30 и ~25 нм соответственно.

Появление ориентации у частиц CdS в пленках ППК—CdS может быть связано с особенностями их формы. В [26] было показано, что при добавлении наночастиц CdS в матрицу стекла изменялась их форма от сферической до эллипсоидной, что привело к появлению ориентации наночастиц. Такое изменение формы авторы [26] объяснили механизмом ориентированного присоединения [27–29], который реализуется в наномасштабных системах, когда наночастицы с общей кристаллографической ориентацией соединяются вместе, образуя наночастицу с анизотропной формой. В [30] отмечали влияние формы частиц на электрические свойства. С изменением формы частиц изменялась концентрация, при которой начинается рост проводимости. Так, концентрация частиц вытянутой формы была ниже, чем частиц сферической формы.

Сравнение рентгенодифракционных данных для пленок ППК—CdS толщиной ~0.2 мкм с данными о темновой проводимости и фотопроводимости [18, 19] показало, что основные изменения проводимости пленок наблюдались в том же диапазоне концентраций, в котором происходили изменения структуры ППК и CdS. При содержании наполнителя CdS менее 10% проводимость была незначительной и отличалась примерно на два порядка от проводимости при ~11% CdS. На дифрактограммах этих пленок наблюдались диффузные пики низкой интенсивности (рис. 4а), свидетельствующие о рентгеноаморфности этих пленок. Заметный рост проводимости пленок начинался при ~10.5% CdS, когда на дифрактограмме пленки значительно уменьшается интенсивность диффузного пика ППК при $S \approx 2.2 \text{ см}^{-1}$ и появляются пики, характерные для кристаллической структуры CdS типа вюрцита (рис. 4б–г) с размером частиц ~25–30 нм и с интенсивным пиком 002, свидетельствующим о преимущественной ориентацией кристаллографических плоскостей (001) параллельно плоскости подложки. Максимальный рост проводимости наблюдается при ~11% CdS, когда на дифрактограмме полностью исчезает диффузный пик ППК, а максимальная интенсивность пика 002 сохраняется. Хотя интенсивности пиков 002 практически одинаковы при ~10.5 и ~11% CdS, значения проводимости отличались примерно на

порядок. Возможно, более низкая проводимость пленки, содержащей ~10.5% CdS, связана с сохранением в этой пленке аморфной структуры полимерной матрицы, о которой свидетельствует незначительный по интенсивности диффузный пик ППК при $S \approx 2.2 \text{ нм}^{-1}$, и менее совершенной кристаллической структурой CdS, судя по худшему разделению дифракционных пиков. Уменьшение проводимости пленок (примерно на порядок) совпадает со значительным спадом интенсивности пика 002 CdS и ростом интенсивности других пиков на дифрактограмме пленки при ~13.5% CdS, что может быть обусловлено уменьшением степени ориентации частиц CdS. Таким образом, полученные результаты показывают, что в пленках ППК—CdS толщиной ~0.2 мкм структура и проводимость изменяются в одном и том же диапазоне концентраций и существует корреляция между изменениями структуры и проводимости. Максимальная проводимость наблюдается при более совершенной кристаллической структуре CdS с преимущественной ориентацией плоскостей параллельно подложке, когда структура ППК становится полностью неупорядоченной (пропадает даже свойственный аморфной структуре ближний порядок в расположении атомов). Можно предположить, что структурированная полимерная матрица препятствует образованию кристаллической структуры CdS.

ИК-спектроскопия

На рис. 5 и 6 в областях 650–4000 см^{-1} представлены некоторые наиболее характерные ИК-спектры поглощения пленок ППК—CdS толщиной ~1.5 и ~0.2 мкм, а также пленок ППК, не содержащих CdS.

В ИК-спектре пленки ППК (рис. 5, 6, кривая 1) присутствует ряд характеристических полос поглощения, соответствующих внеплоскостным и плоскостным деформационным колебаниям связей C–H в ароматическом кольце (826.8, 1018.5, 1090, 1137.5, 1205 см^{-1} соответственно), деформационным колебаниям связей C–H в группе CH_2 (1139.2, 1439, 1453.7 см^{-1}), валентным колебаниям связей C–C в ароматическом кольце (1415.5, 1512.9, 1568.7, 1604 см^{-1}), валентным колебаниям связей C–H в группе CH_2 (2854.3, 2919 см^{-1}) и валентным колебаниям связей C–H в ароматическом кольце (3005.5, 3046.6 см^{-1}) [25]. Такие же характеристические полосы поглощения ППК присутствуют в ИК-спектрах пленок ППК—CdS толщиной ~1.5 мкм, содержащих от 5 до 60% CdS (рис. 5), и пленок ППК—CdS толщиной ~0.2 мкм, содержащих от 5 до 10% CdS (рис. 6). Наблюдаются небольшие, в пределах 5–6 см^{-1} ,

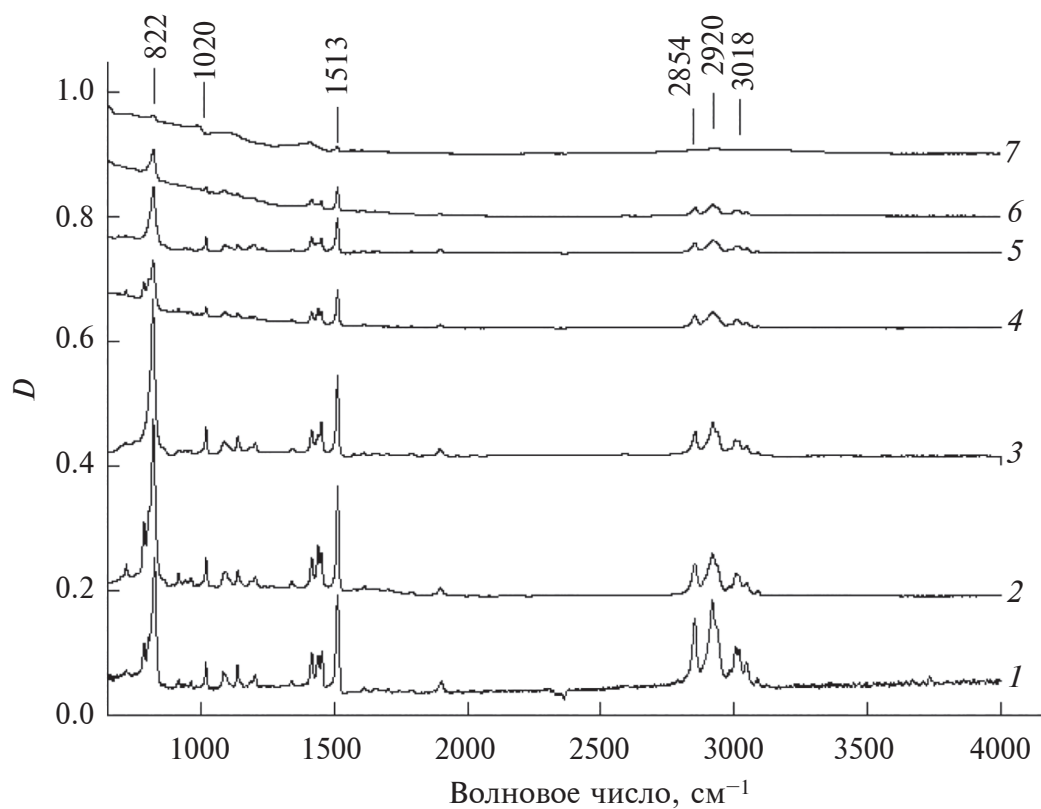


Рис. 5. ИК-спектры пленок нанокомпозитов ППК–CdS толщиной ~ 1.5 мкм с концентрацией наполнителя CdS: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 30; 5 – 50; 6 – 60; 7 – 70 об. %.

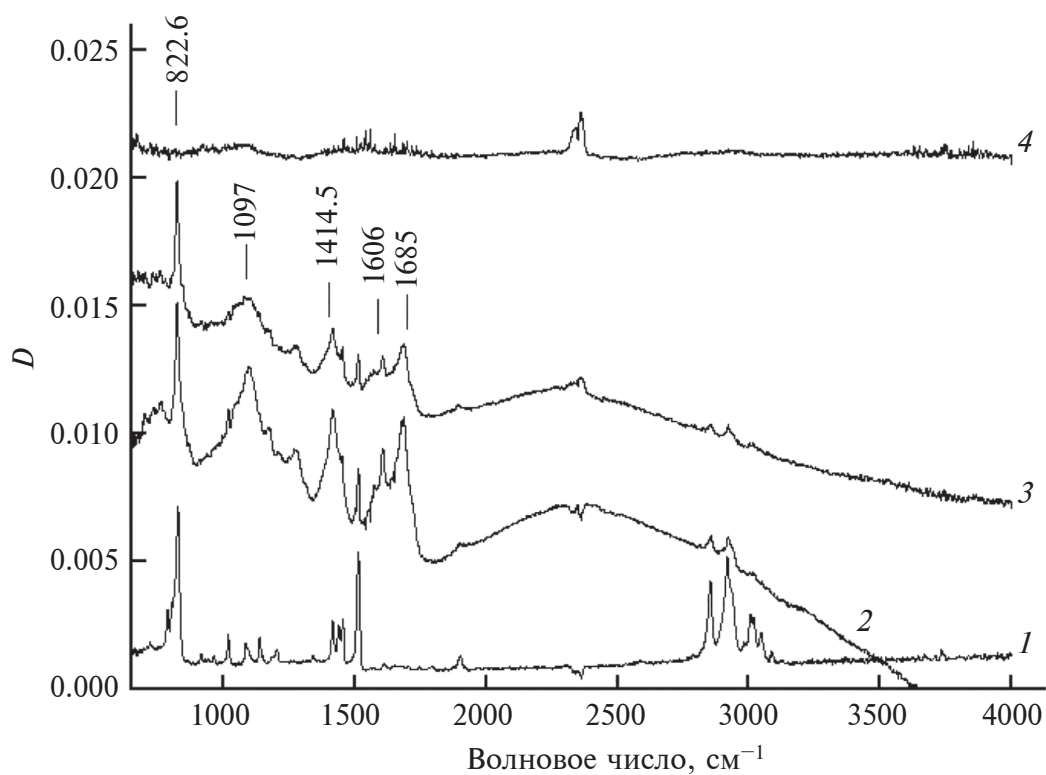


Рис. 6. ИК-спектры пленок нанокомпозитов ППК–CdS толщиной ~ 0.2 мкм с концентрацией наполнителя CdS: 1 – 0; 2 – 8; 3 – 10; 4 – 10.5%.

изменения положения некоторых характеристических полос по сравнению с пленкой ППК. С ростом содержания CdS в пленках интенсивности характеристических полос ППК уменьшаются, и они полностью исчезают при содержании CdS > 10.5% в пленках толщиной ~0.2 мкм (рис. 6) и ~70% в пленках толщиной ~1.5 мкм (рис. 5).

ИК-спектры пленок ППК–CdS толщиной ~0.2 мкм отличаются от спектров пленок ППК и пленок ППК–CdS толщиной ~1.5 мкм дополнительными широкими полосами в областях 900–1200 и 1330–1490 см^{-1} , а также широкой полосой в области 1550–1750 см^{-1} с максимумами при 1575, 1606 и 1685 см^{-1} (рис. 6). Появление этих полос, по-видимому, связано с изменениями, произошедшими в матрице ППК и в частицах CdS при контакте пленок с воздухом после синтеза. Известно, что, с одной стороны, пленки ППК на свету подвергаются фотоокислению и в них могут появляться кислородсодержащие группы C–O, C–O–H и COO– с максимумами в области 1100–1400 см^{-1} [29, 30]. С другой стороны, эта область одновременно является областью колебаний связей атомов серы и кислорода S–O и S=O, входящих в состав различных ионов (например, сульфат-ионов SO_4^{2-} , метабисульфит-ионов $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ и других ионов) [15]. В исследуемых пленках ППК–CdS сложная форма ИК-спектров и наложение полос с близкими значениями частот затрудняют однозначную интерпретацию. Можно предположить, что полосы 900–1200 и 1330–1490 см^{-1} являются суперпозицией соответствующих полос ППК и полос, обусловленных появлением связей типа C–O или COO– из-за окисления полимерных цепей ППК и связей S–O и S=O в результате образования наряду с CdS сложных оксидных фаз Cd–S–O (например, сульфата кадмия CdSO_4). Также возможно присутствие адсорбированного углерода и групп C–O. Полосы при ~1575 и 1606 см^{-1} (рис. 6) согласно [29] указывают на модификацию структуры замещенного бензольного кольца матрицы ППК из-за потери им симметрии при добавлении CdS в ППК. Полоса при ~1685 см^{-1} (рис. 6) обусловлена валентными колебаниями C=O-связи карбонильной группы в ароматических кислотах [30].

В ИК-спектрах исследованных пленок не обнаружены полосы валентных колебаний гидроксильной группы в области 3100–3700 см^{-1} (рис. 5, 6), что подтверждает отсутствие в них сложных соединений типа C–O–H и Cd–S–O–H. По данным ИК-спектроскопии присутствие гидроксильных групп наблюдалось раньше в пленках CdS и ППК–CdS толщиной ~0.5 мкм,

содержащих до 50% CdS [15]. Во всех этих пленках CdS и ППК оставались рентгеноаморфными даже при высоких концентрациях CdS [13, 14].

Известно [31], что для получения изолированных наночастиц CdS определенного размера в растворах используют различные стабилизаторы, на поверхности которых дополнительно наносят амино- (NH_2)– или карбоксильные (COOH)– группы для существенного подавления процесса агломерации частиц. Принимая во внимание эти данные и результаты [13, 14], показавшие возможность образования в пленках ППК–CdS разной толщины частиц CdS определенного размера и соответствующей структуры, можно предположить, что химический состав пленок оказывает влияние на формирование частиц определенного размера и структуры. Как следует из данных ИК-спектроскопии, в составе пленок ППК–CdS толщиной ~0.2 и 1.5 мкм отсутствуют гидроксильные группы, ограничивающие рост частиц. В результате этого по данным рентгенодифракционных исследований наблюдается увеличение размеров частиц CdS от ~3 до ~30 нм в пленках толщиной ~0.2 мкм и от ~3 до ~9 нм в пленках толщиной ~1.5 мкм. Такое значительное изменение размеров частиц в пленках толщиной ~0.2 мкм приводит к формированию в них кристаллической структуры вюрцита с преимущественной ориентацией атомных плоскостей параллельно подложке при 10.5% CdS и более, а более медленный рост частиц в пленках толщиной ~1.5 мкм – к образованию СПУ-структуры с преимущественной ориентацией атомных плоскостей параллельно подложке при ~90% CdS. В пленках толщиной ~0.5 и ~1 мкм, в ИК-спектрах которых были обнаружены гидроксильные группы, частицы CdS оставались рентгеноаморфными при всех концентрациях наполнителя [13–15]. Таким образом, проведенные исследования показали важную роль химического состава и толщины пленок в формировании структуры CdS в пленках ППК–CdS. Кристаллические структуры CdS, по-видимому, образуются только в отсутствие гидроксильных групп в пленках.

К такому же выводу приводят результаты [24], когда по данным ИК-спектроскопии до отжига в пленках ППК–Ag толщиной ~0.3 мкм присутствовали гидроксильные группы, частицы Ag были рентгеноаморфными. В [32] при получении диоксида титана также показано существенное влияние pH исходного раствора на структуру образующихся соединений: в кислой среде наблюдалось образование кристаллической структуры анатаза, а в нейтральных и щелочных средах – аморфного диоксида титана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных рентгенодифракционных исследований нанокompозитных пленок ППК–CdS показали, что структура полимерной матрицы и наполнителя в таких пленках может существенно изменяться в зависимости от содержания наполнителя и толщины пленок. В пленках ППК–CdS толщиной ~0.2 мкм при содержании CdS менее 10.5% матрица ППК и наночастицы CdS были рентгеноаморфными, а при содержании CdS ~10.5–13.5% наночастицы CdS имели кристаллическую структуру типа вюрцита со средним размером ОКР ~30 нм и были преимущественно ориентированы плоскостями (001) параллельно плоскости подложки. Отражения CdS в пленках ППК–CdS толщиной ~1.5 мкм отсутствовали на дифрактограммах вплоть до 50% CdS, при содержании CdS 60–80% частицы CdS были рентгеноаморфными, а при ~90% CdS имели дефектную кристаллическую СПУ-структуру с преимущественной ориентацией плоскостей параллельно подложке с размером ОКР ~9 нм. Полимерная матрица во всех этих пленках, за исключением пленки, содержащей 5% CdS, была рентгеноаморфной и при содержании CdS от 30 до 60% – ориентированной.

По данным ИК-спектроскопии в исследованных пленках отсутствуют гидроксильные группы, которые, по-видимому, препятствуют формированию наночастиц CdS с кристаллической структурой.

Для пленок толщиной ~0.2 мкм установлена корреляция наблюдаемых структурных превращений при изменении содержания CdS с полученными ранее зависимостями темновой проводимости и фотопроводимости. Эти данные подтверждают влияние структуры на электрические свойства (темновую проводимость и фотопроводимость) пленок ППК–CdS.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственных заданий ИБХФ РАН (№ 01201253304) и Министерства науки и высшего образования РФ ФЦП ПХФ и МХ РАН (AAAA-A19-119101590029-0).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 264.
2. Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Чвалун С.Н. // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 58.
3. Гусев А.В., Маилян К.А., Пибалк А.В., Рыжиков И.А., Чвалун С.Н. // Радиотехника и электроника. 2009. Т. 54. № 7. С. 875.
4. Синтез, строение и свойства металл/полупроводник содержащих наноструктурированных композитов // Ред. Трахтенберг Л.И., Мельников М.Я. М.: Техносфера, 2016. С. 175.
5. Wang Y., Herron N. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. № 11. P. 7253.
6. Wang Y., Herron N. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 525.
7. Ремпель А.А. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2013. Т. 4. С. 857.
8. Ворох А.С., Ремпель А.А. // ДАН. 2007. Т. 413. № 6. С. 743.
9. Ворох А.С., Кожевникова Н.С., Ремпель А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 10. С. 1472.
10. Кожевникова Н.С., Ворох А.С., Урицкая А.А. // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 3. С. 225.
11. Junkermeier C.E., Lewis J.P., Bryant G.W. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. № 12. P. 125323.
12. Иванова О.П., Криничная Е.П., Завьялов С.А., Журавлева Т.С. // Российские нанотехнологии. 2017. Т. 12. № 11–12. С. 46.
13. Иванова О.П., Кривандин А.В., Криничная Е.П., Пирязев А.А., Завьялов С.А., Журавлева Т.С. // Российские нанотехнологии 2020. Т. 15. № 6. С. 787.
14. Иванова О.П., Кривандин А.В., Завьялов С.А., Журавлева Т.С. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2021. № 9. С. 1699.
15. Иванова О.П., Криничная Е.П., Морозов П.В., Завьялов С.А., Журавлева Т.С. // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 1–2. С. 10.
16. Завьялов С.А., Григорьев Е.И., Пивкина А.Н. // Журн. физической химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 560.
17. Завьялов С.А., Схоунман Й., Пивкина А.Н., Гайнутдинов Р.В. // Химическая физика. 2007. Т. 26. № 4. С. 81.
18. Мисуркин И.А., Титов С.В., Журавлева Т.С. и др. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 3. С. 534.
19. Журавлева Т.С., Иванова О.П., Криничная Е.П. и др. // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 8. С. 75.
20. Krivandin A.V., Solov'eva A.B., Glagolev N.N., Shatalova O.V., Kotova S.L. // Polymer. 2003. V. 44. P. 5789.
21. Holder C.F., Schaak R.E. // ACS Nano. 2019. V. 13. P. 7359.
22. Gazicki M., Surendran G., James W., Yasuda H. // J. Polym. Sci. A. 1986. V. 24. P. 215.
23. Streltsov D.R., Mailyan K.A., Gusev A.V. et al. // Appl. Phys. A. 2013. V. 110. P. 413.
24. Streltsov D.R., Mailyan K.A., Gusev A.V. et al. // Polymer. 2015. V. 71. P. 60.
25. Князева А.А., Озерин С.А., Григорьев Е.И., Чвалун С.Н., Завьялов С.А., Кардаш И.Е. // Высокомолек. соединения. Сер. Б. 2005. Т. 47. № 7. С. 1225.
26. Kuznetsova Yu.V., Rempel A.A., Meyer M., Pipich V., Gerth S., Magerl A. // J. Cryst. Growth. 2016. V. 447. P. 13.

27. Penn R.L., Banfield J.F. // Science. 1998. V. 281. № 5379. P. 969.
28. Lee E.J.H., Ribeiro C., Longo E., Leite E. R. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 44. P. 20842.
29. Zhang. J., Huang F., Lin Z. // Nanoscale. 2010. V. 2. № 1. P. 18.
30. Чмутин И.А., Лебягин С.В., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. // Высокомолек. соединения. 1994. Т. 36. № 4. С. 699.
31. Кожевникова Н.С., Демин А.М., Краснов В.П., Ремпель А.А. // ДАН. 2013. Т. 452. № 1. С. 47.
32. Ремпель А.А., Валеева А.А. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2019. № 12. С. 2163.

Structural Features of Poly(*p*-Xylylene)—Cadmium Sulphide Nanocomposite Films

O. P. Ivanova^{1,*}, A. V. Krivandin¹, A. A. Piryazev², S. A. Zav'yalov³

¹*Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Moscow, 119334 Russia*

²*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia*

³*National Research Center Kurchatov Institute, Moscow, 123182 Russia*

*e-mail: olga@deom.chph.ras.ru

The structure and chemical composition of nanocomposite films based on poly(*p*-xylylene) with cadmium sulphide (CdS) as a filler were studied by X-ray diffraction and IR-spectroscopy. The films were synthesized by co-deposition of *p*-xylylene monomer and CdS vapors on quartz and silicon substrates, had a thickness of ~0.2 and ~1.5 μm and contained 5–90 vol. % of CdS. The effect of filler content and film thickness on polymer matrix and filler structure was demonstrated. Differences in the chemical compositions of films with thicknesses of ~0.2 and ~1.5 μm were revealed, caused by their partial oxidation upon contact with air after synthesis. The possible influence of hydroxyl groups on the formation of CdS crystalline structures in films was discussed. A correlation was established between structural transformations upon changes in the CdS content with the previously obtained dependences of dark conductivity and photoconductivity for films with a thickness of ~0.2 μm.

Keywords: polymer nanocomposites, poly(*p*-xylylene), cadmium sulphide, X-ray diffraction, IR-spectroscopy.

УДК 538.91, 004.032.26

КОМПАКТНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ИНФОРМАЦИИ О ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЕ ВЕЩЕСТВА В МЕТОДАХ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ЗАДАЧ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ XANES-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2024 г. И. А. Викленко^{а,*}, В. В. Срабионян^а, В. А. Дурыманов^а,
Я. Н. Гладченко-Джевелекис^а, В. Н. Раздоров^а, Л. А. Авакян^а, Л. А. Бугаев^а

^аЮжный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: viklenko@sfedu.ru

Поступила в редакцию 25.09.2023 г.

После доработки 22.11.2023 г.

Принята к публикации 22.11.2023 г.

В работе предложен метод представления данных о локальной атомной структуре в виде гистограмм парных радиальных функций распределения с разрешением по типам атомов. Метод используют для построения дескриптора структуры, необходимого для определения структуры вещества методами машинного обучения и искусственного интеллекта. Особенностью метода является использование одновременно двух наборов парных радиальных функций распределения: для пар всех типов атомов и для пар с выделенным поглощающим атомом. Разработанный подход апробирован на примере задачи определения ближнего окружения атомов серебра в центрах окраски в натриево-силикатных стеклах по данным спектров рентгеновской абсорбционной спектроскопии вблизи K -края поглощения Ag. Информативность предложенного дескриптора структуры продемонстрирована путем возможности воссоздания трехмерной модели структуры центра окраски серебра из соответствующих гистограмм парных расстояний. При использовании нескольких методов машинного обучения было показано, что предложенный дескриптор позволяет добиться качественного воспроизведения спектров XANES для центров окраски в стекле в рамках метода конечных разностей, что позволяет сократить время расчета спектров XANES на четыре порядка. Построенная модель машинного обучения позволяет установить фундаментальную связь между атомным строением центров окраски в стеклах и XANES-спектром серебра, необходимую для определения строения стекол.

Ключевые слова: XANES, машинное обучение, локальная атомная структура, центры окраски, градиентный бустинг, алгоритмы случайного леса, метод линейной регрессии.

DOI: 10.31857/S1028096024040045, **EDN:** GKASFX

ВВЕДЕНИЕ

Методам машинного обучения находят все большее применение в современной науке в целом и материаловедении в частности [1–5]. Одним из широко используемых и развивающихся методов получения информации об атомной структуре вещества является спектроскопия поглощения рентгеновского излучения в энергетическом интервале до ~ 50 эВ относительно края поглощения (XANES). Этот метод обладает высокой чувствительностью к локальному строению вещества вблизи поглощающего атома и позволяет

исследовать структуру даже в отсутствие дальнего порядка. Однако получение информации о трехмерной атомной структуре вещества по данным XANES является достаточно сложной и ресурсоемкой задачей, не всегда приводящей к успеху. Для решения этой задачи могут быть применены методы машинного обучения [6]. В основе этих методов лежит использование математических моделей, параметры которых предварительно подлагают настройке в процессе обучения. В области материаловедения наиболее распространенным способом такой настройки является обучение с учителем, требующее достаточный объем данных

о физических характеристиках и свойствах вещества. В настоящее время существуют достаточно крупные базы данных, содержащие информацию о структуре и свойствах различных материалов, такие как AFLOW [7], Materials Project [8], OMDb [9], OQMD [10], QM9 [11, 12], которые можно использовать в процессе настройки модели машинного обучения. Набор данных, предназначенный для обучения, должен быть как можно большего размера и максимально разнообразным для достижения требуемой обобщающей способности модели машинного обучения. К сожалению, при решении узкоспециализированных задач необходимый для обучения модели набор данных может отсутствовать в открытом доступе. В таком случае для улучшения обобщающей способности моделей машинного обучения прибегают к различным техникам для улучшения качества “обучающего” набора данных. Например, в работе [14, 15] применена выборка набора данных по методу латинского гиперкуба, для предположительного уменьшения общего размера набора данных без потери качества обучения на нем. Также, как правило, исследователи ограничиваются рассмотрением нерелаксированных групп атомов вместо более реалистичных, получаемых после выполнения атомной релаксации, а также используют информацию о зависимости входных данных и целевых значений для существенного увеличения объема синтетического набора данных, как это, например, было проведено в работе [6] при генерации теоретических спектров XANES путем смешивания сигналов, полученных от атомов, находящихся в различных неэквивалентных позициях (без учета реалистичности весовых множителей).

В результате использования методов машинного обучения для изучения структуры и свойств материалов возникает потребность в создании удобного представления входных данных о структуре вещества. В частности, в задачах спектроскопии рентгеновского поглощения используют информацию о локальном окружении атомов вблизи поглощающего атома. Для улучшения качества работы методов машинного обучения, а также для учета физики процесса, функция представления данных о структуре вещества должна быть инвариантной по отношению к преобразованиям системы координат с помощью поворота, отражения и сдвига структуры как единого целого, а также такое представление должно быть инвариантно к изменению нумерации атомов в системе. Таким образом, функция представления, называемая “дескриптор”, должна быть однозначно определена для любой рассматриваемой структуры материала и одновременно отражать

небольшие изменения в ней, а вычисление этой функции должно быть значительно быстрее прямого вычисления интересующего целевого значения (физического свойства) [15].

В настоящей работе предложен метод представления данных о локальной атомной структуре (дескрипторов) в виде гистограмм парных радиальных функций распределения атомов (ПРФРА), построенных с учетом различия типов атомов. Метод применен для решения задачи определения структуры ближнего окружения атомов серебра в центрах окраски в натриево-силикатных стеклах по данным спектров рентгеновской абсорбционной спектроскопии вблизи K -края поглощения серебра. Известно, что спектры XANES являются крайне чувствительными к локальному окружению атомов вблизи поглощающего атома [16–18]. Поэтому используемые дескрипторы должны однозначным образом кодировать информацию о структуре, а также иметь возможность указания выделенного поглощающего атома.

МЕТОД ГИСТОГРАММ

Описание метода

В настоящей работе применен метод представления данных о локальной атомной структуре вещества в виде гистограмм парных радиальных функций распределений атомов с учетом типов атомов. Были использованы наборы ПРФРА двух видов. Первый вид соответствует общепринятому выбору ПРФРА, при котором усреднены все парные расстояния между выбранными типами атомов. Так, для случая системы из атомов двух сортов A и B будут сформированы четыре ПРФРА: $A-A$, $A-B$, $B-A$ и $B-B$ (рис. 1а). Дополнительно мы рассматривали ПРФРА, построенные для одного выделенного центрального атома A^* , интерпретируемого как атом, поглощающий рентгеновский фотон. В случае присутствия в системе атомов двух сортов это приводит к добавлению еще двух ПРФРА: A^*-A и A^*-B (рис. 1б, 1в). Для этого выбранного центрального атома A^* в дальнейшем строили вклад от него в XANES спектр, поэтому усреднение по всем возможным позициям A не проводили.

Гистограммы радиального распределения строили в диапазоне возможных радиусов от $R_{\min}$, обусловленного минимально возможным расстоянием между парой атомов, до $R_{\max}$, характеризующего размеры области, существенной для формирования спектра поглощения, протяженность которой ограничивается конечностью длины свободного пробега электрона, выбитого рентгеновским фотоном. Гистограммы парных

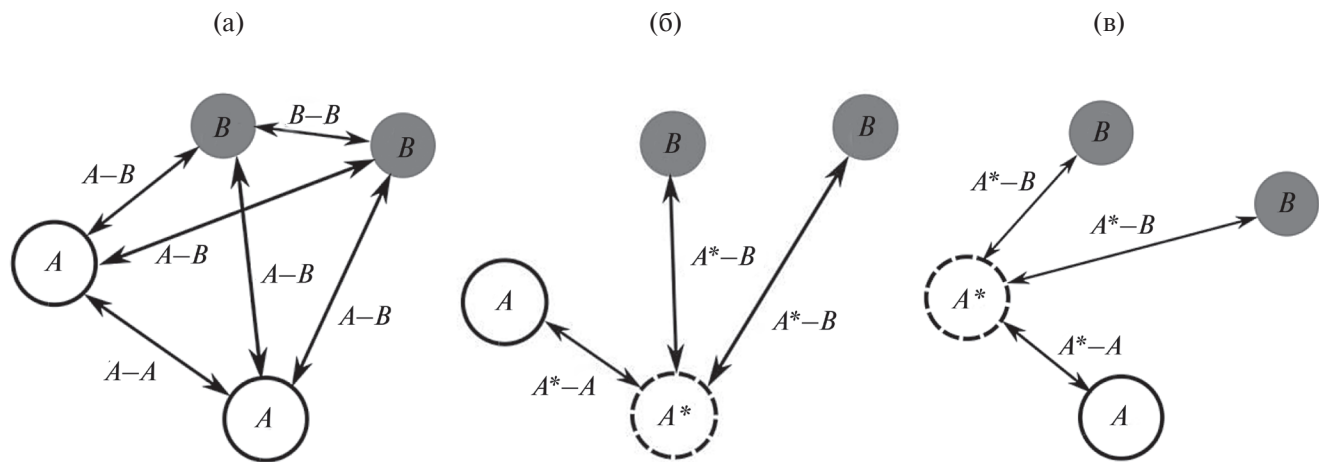


Рис. 1. Иллюстрация пар атомов типов *A* и *B*, учитываемых при построении ПРФА, при отсутствии (а) и наличии (б, в) выделенного поглощающего рентгеновский фотон атома *A**.

расстояний для каждой возможной пары атомов строили в диапазоне от $R_{\min}$ до $2R_{\max}$ (максимальное допустимое межатомное расстояние внутри рассматриваемого объема) с заранее выбранным шагом ΔR . Общее количество гистограмм N_{hist} зависит только от количества уникальных атомных типов в структуре:

$$N_{\text{hist}} = 2N_{\text{atomtype}} + C^2_{\text{Natomtype}},$$

где N_{atomtype} — число типов атомов в системе; $C^2_{\text{Natomtype}}$, число сочетаний из N_{atomtype} по 2. Полученные гистограммы являются инвариантными к изменению нумерации атомов в системе, однако для унификации используемого метода представлений данных необходимо дополнительно определить порядок конкатенации гистограмм для формирования входного набора данных. В настоящей работе использовали представление данных в виде вектора, а соответствующие гистограммы конкатенировали в порядке увеличения атомных номеров в рассматриваемых подсистемах.

Выбор представления данных в виде гистограмм обусловлен помимо всего прочего удобством их интерпретации. То есть, из гистограммы можем получить исчерпывающую информацию о типах атомов, их взаимном расположении. В настоящей работе использовали шаг $\Delta R = 0.1 \text{ \AA}$ для парных гистограмм, и $0.05 \text{ \AA}$ — для радиальных, что обусловлено, с одной стороны, чувствительностью спектров XANES к изменению координат атомов в ближайшем окружении относительно поглощающего атома, а с другой стороны — простотой настройки и обучения моделей машинного обучения.

В случае центра окраски в силикатном стекле имеются атомы трех типов — Ag, Si и O, — и один из атомов Ag является поглощающим. В качестве

примера рассмотрим центр окраски компонентного состава AgSi_2O_4 , структура которого приведена на вставке на рис. 2, а соответствующие координаты — в табл. 1. Панели на рис. 2 показывают построенные гистограммы ПРФА. Видно, что гистограммы парных расстояний с атомами серебра пусты, ввиду того, что поглощающий атом — Ag, удален из структуры центра окраски в процессе построения гистограмм. Очевидно, что в случае присутствия в структуре поглощающего атома Ag содержащаяся в них информация дублировала бы информацию из функций радиального распределения. Тем не менее наличие этих гистограмм, заполненных нулевыми значениями интенсивности, необходимо для обеспечения возможности рассмотрения систем, имеющих более одного атома того же типа, что и поглощающий (решение задачи без потери общности).

*Информативность используемого представления.
Обратная задача*

Для проверки информативности предложенного дескриптора была предпринята попытка

Таблица 1. Координаты атомов центра окраски с компонентным составом AgSi_2O_4

Тип атома	<i>X</i> , Å	<i>Y</i> , Å	<i>Z</i> , Å
Ag	0.00	0.00	0.00
O	0.94	1.27	0.87
O	0.26	1.49	−1.06
O	−0.85	−0.09	2.16
O	−1.46	−1.81	1.82
Si	−0.85	1.44	2.57
Si	0.94	1.27	0.87

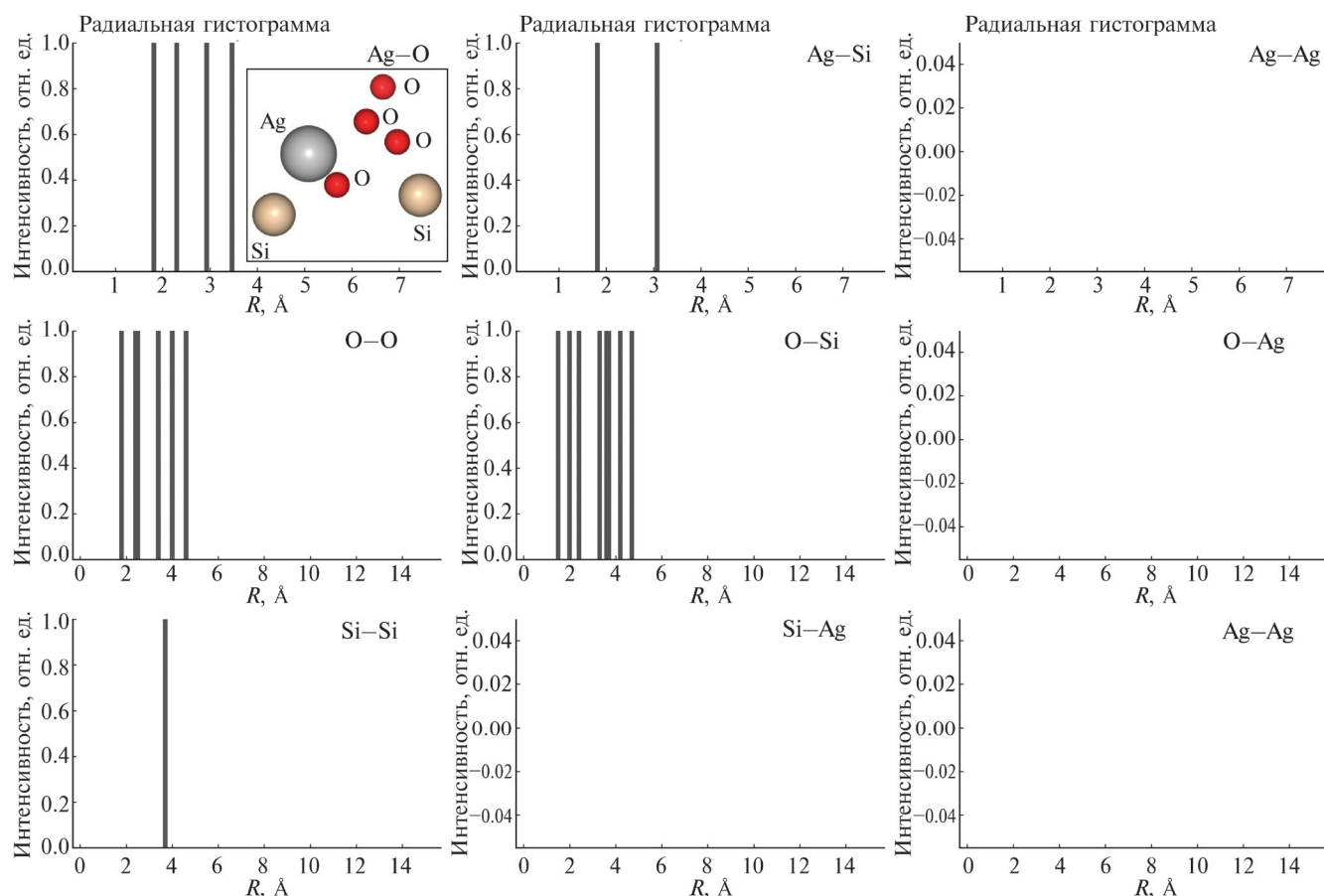


Рис. 2. Представление информации о локальном атомном окружении центра окраски с применением гистограмм радиального распределения относительно поглощающего атома (верхний ряд) и гистограмм всевозможных парных расстояний. На вставке приведена соответствующая структура центра окраски.

воспроизвести с его помощью трехмерную структуру центра окраски. Для упрощения поставленной задачи можно разделить всю систему на набор подсистем, состоящих из атомов только одного типа. Рассмотрим одну из получившихся подсистем, содержащую атомы типа A . Из гистограммы радиального распределения мы можем легко получить число атомов в данной подсистеме, которое является суммой всех значений в гистограмме. Также очевидно, что число атомов в подсистеме можно получить из соответствующей гистограммы парных расстояний по формуле:

$$N_{\text{atoms}} = \frac{1 + \sqrt{1 + 8N_{\text{bonds}}}}{2},$$

где N_{bonds} — число межатомных связей в рассматриваемой подсистеме, которое определяется как сумма всех значений в соответствующей гистограмме парных расстояний.

Исходя из полученной информации, мы разместили необходимое количество атомов заданного

типа на расстояниях, определенных из соответствующей гистограммы радиального распределения. После этого приступили к решению задачи оптимизации гистограммы парных расстояний при сохранении условия нахождения атомов на правильных расстояниях от начала системы координат, соответствующую задачу можно просто решить в сферической системе координат путем варьирования углов Θ и ϕ (рис. 3). Очевидно, что восстановленная структура определена с точностью до произвольного поворота/отражения всей системы как единого целого.

Аналогичным образом восстанавливают структуру остальных подсистем, после чего проводят их “стыковку”. Все подсистемы имеют общий центр (поглощающий атом в нуле координат), поэтому мы можем осуществлять их попарное объединение, для этого фиксируем одну из подсистем, например, A , а вторую подсистему вращаем как единое целое относительно начала системы координат (рис. 4), решая задачу оптимизации функции невязки для гистограммы парных расстояний

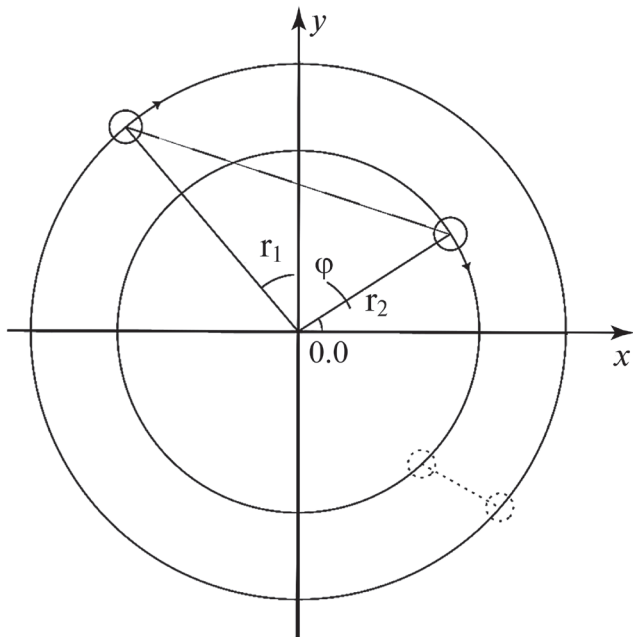


Рис. 3. Схематичное представление процедуры оптимизации структуры подсистемы А—А. Точечным пунктиром показано правильное расположение атомов типа А, сплошным черным цветом — исходные параметры системы.

атомов типов А—В. Данную процедуру повторяем для всех оставшихся подсистем.

Очевидно, что ввиду дискретного характера гистограмм, структура подсистем может быть воспроизведена только с ограниченной точностью, зависящей от выбранного шага ΔR . С учетом обозначенных особенностей используемого дескриптора задача оптимизации непосредственно множества гистограмм сводится к задаче минимизации расстояния между двумя точками в многомерном пространстве значений гистограмм, представляемых разреженными векторами (в которых данные представлены фрагментарно), не чувствительными к малому изменению координат в системе (чувствительность определяется шагом гистограммы), что усложняет процесс оптимизации. Для реконструкции трехмерной структуры системы целесообразно перейти к оптимизации векторов парных расстояний, компоненты которых формируются положениями столбцов в гистограммах, а общее количество компонент определяется суммой всех значений соответствующей гистограммы. На рис. 5 показано качество описания исходной гистограммы, построенной для центра окраски (рис. 1), восстановленного с помощью обсуждаемого дескриптора. Соответствующая восстановленная структура центра окраски также приведена на рис. 5, а ее координаты — в табл. 2.

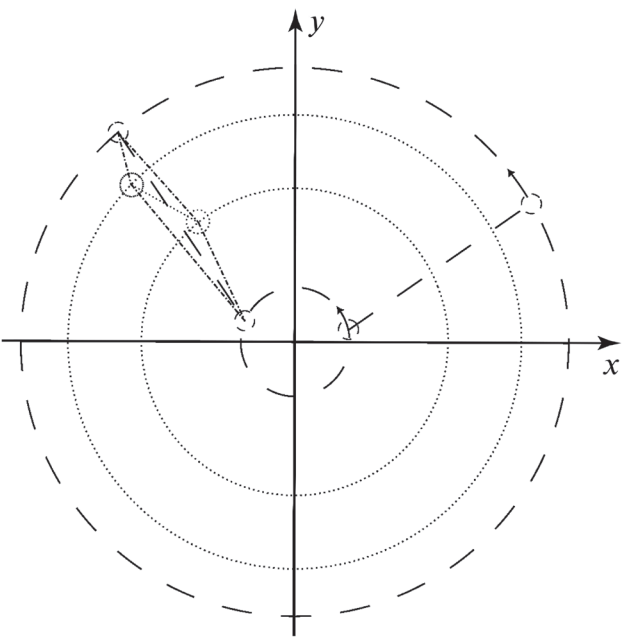


Рис. 4. Схематичное представление процедуры оптимизации относительного положения подсистем А и В. Точечным пунктиром показано положение подсистемы А, пунктиром положение подсистемы В, штрих-пунктиром — ожидаемое положения подсистемы В относительно подсистемы А.

Таким образом, было показано, что представление информации о локальной атомной структуре вещества в виде набора гистограмм парных расстояний и радиального распределения является информативным, и позволяет восстановить исходную структуру системы по соответствующему дескриптору.

ПРИМЕРЫ ОПИСАНИЯ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Для проверки применимости описанного дескриптора к решению задачи прямого расчета

Таблица 2. Координаты атомов восстановленного центра окраски с компонентным составом AgSi_2O_4

Тип атома	$X, \text{\AA}$	$Y, \text{\AA}$	$Z, \text{\AA}$
Ag	0.00	0.00	0.00
O	−1.01	2.84	1.66
O	0.43	1.64	1.61
O	1.43	−0.41	0.92
O	−0.24	−1.74	2.31
Si	1.93	1.30	1.93
Si	0.97	−0.18	−1.47

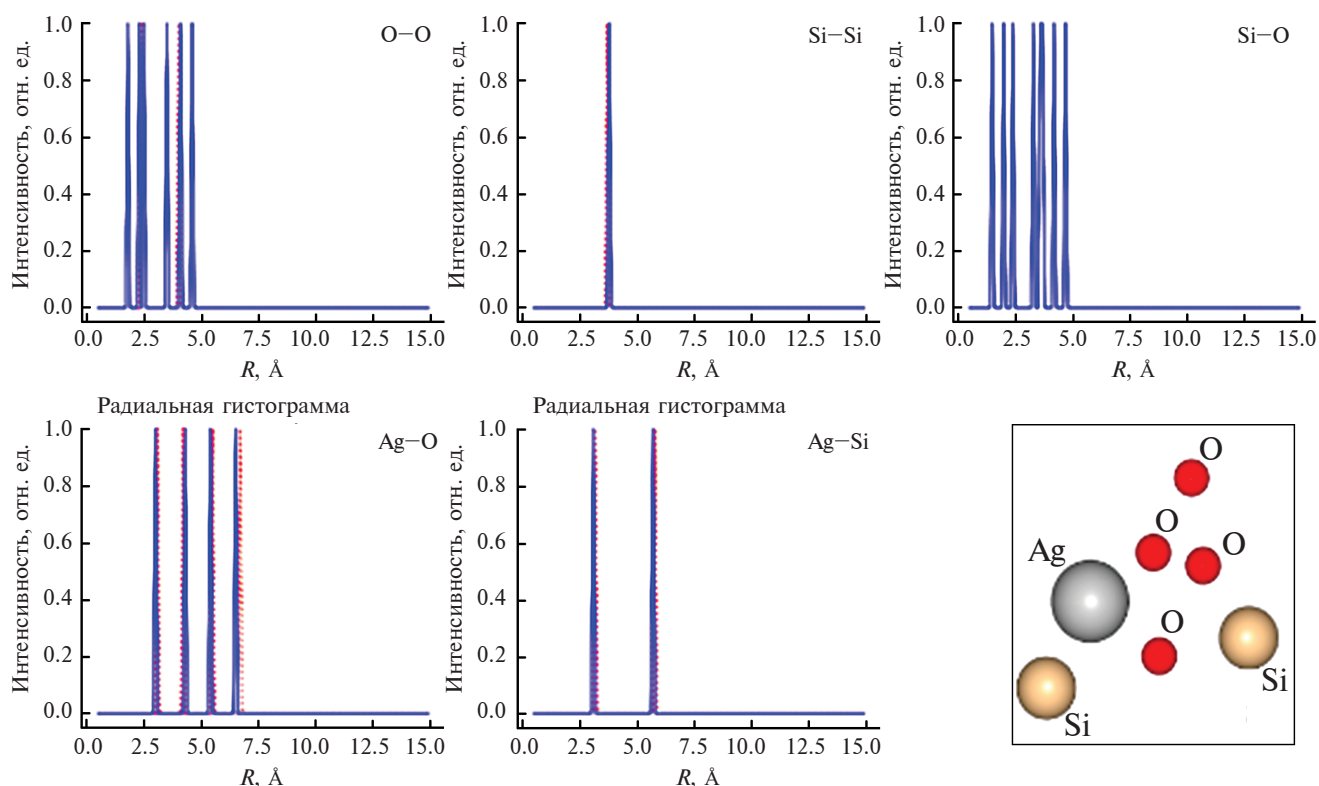


Рис. 5. Сопоставление гистограмм парных расстояний (верхний ряд) и гистограмм радиального распределения относительно поглощающего атома в центре окраски: исходных (пунктиром) и восстановленных (сплошными линиями); на вставке изображена трехмерная восстановленная структура центра окраски.

спектров XANES по данным о трехмерной атомной структуре вещества нами было проведено обучение некоторых наиболее распространенных моделей машинного обучения, поддерживающих по умолчанию решение задачи многоцелевой регрессии. В частности, нами были рассмотрены методы на основе алгоритмов случайного леса (RandomForest), дополнительных деревьев (ExtraTrees), методов линейной регрессии с $L1$ и $L2$ регуляризацией, реализованных в библиотеке Sklearn [19], а также метод градиентного бустинга над решающими деревьями, реализованный в библиотеке CatBoost [20].

При построении набора данных для обучения рассматривали системы, компонентный состав которых гарантированно содержал атомы серебра, а также включал атомы кислорода и/или кремния. “Обучающий” набор данных включал в себя, как информацию о структуре, полученную из открытых баз данных Materials Project, AFLOW, так и синтетические структуры, полученные случайной генерацией или в процессе байесовской оптимизации. Результирующий набор содержал 1800 систем и соответствующих спектров XANES, посчитанных в программе FDMNES [21] в рамках метода конечных разностей. Весь набор данных

был поделен на тренировочную и проверочную части, проверочная часть составила 10% от всего объема данных. Оптимизация гиперпараметров моделей осуществлена методом поиска на сетке (GridSearchCV) с перекрестной проверкой на пяти подмножествах, оценка точности обученных моделей приведена на рис. 6.

Стоит отметить, что применение метода градиентного бустинга для задачи многоцелевой регрессии, реализованного в CatBoost, не только демонстрирует наилучшее описание данных по сравнению с другими методами машинного обучения, рассмотренными в рамках настоящей работы, но также позволяет добиться хорошей обобщающей способности модели машинного обучения, даже без существенной настройки гиперпараметров. Сопоставление некоторых случайно выбранных из многих спектров XANES, рассчитанных в программе FDMNES и полученных с применением модели машинного обучения на основе градиентного бустинга на деревьях решений, представлено на рис. 7. Из представленного сопоставления можно заключить, что качество работы модели машинного обучения практически не меняется при переходе от тренировочного набора данных, на которых проведена настройка

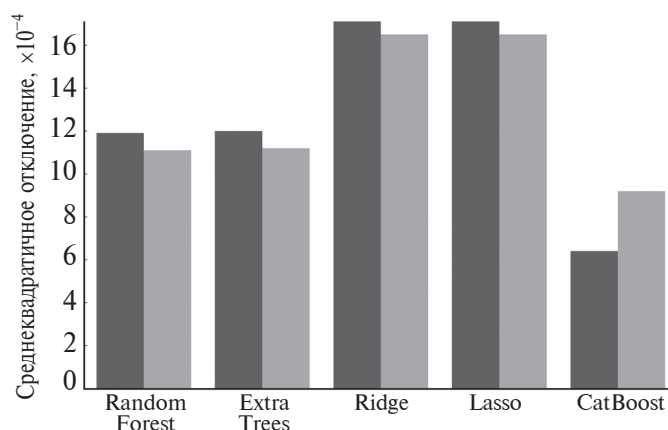


Рис. 6. Величина среднеквадратичной ошибки предсказания спектров XANES используемых моделей машинного обучения на тренировочном (темно-серым) и проверочном (светло-серым) подмножествах данных.

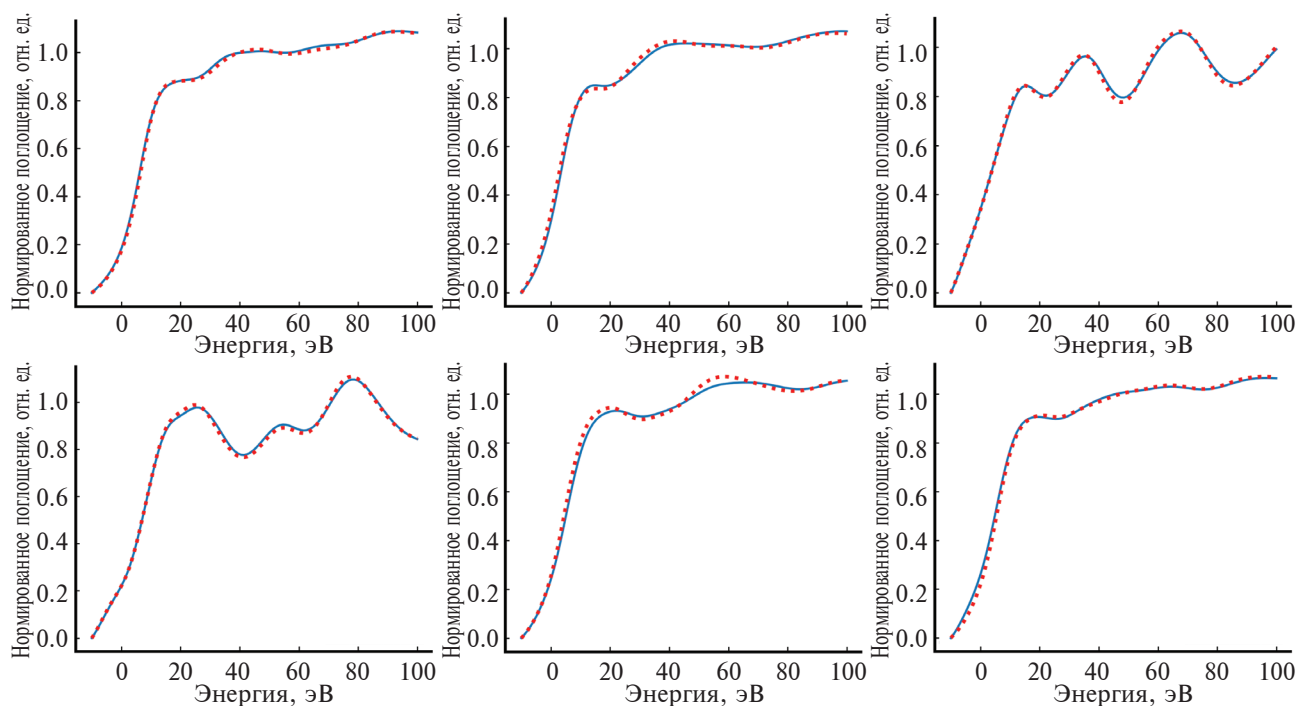


Рис. 7. Сопоставление спектров поглощения рентгеновского излучения вблизи K -края Ag, полученных с применением модели градиентного бустинга (сплошная линия), и спектров, рассчитанных в программе FDMNES (пунктирная линия), для тренировочного (сверху) и проверочного (снизу) подмножества данных.

параметров модели, к тестовой части данных, что указывает на отсутствие явного переобучения модели. Также стоит отметить, что рассматриваемая модель машинного обучения достаточно точно воспроизводит положения максимумов и их относительные интенсивности на спектрах XANES за краем поглощения (особенности в этой области очень чувствительны к изменениям в атомной структуре образца), а средняя невязка между рассчитанными спектрами составляет порядка $\sim 10^{-3}$.

Для дополнительной проверки обобщающей способности обученной модели был рассчитан спектр центра окраски в натриево-силикатном стекле, структура которого была определена в работе [22], не входящий в обучающих набор данных. Обученная модель на основе методов градиентного бустинга на деревьях решений воспроизводит все основные особенности спектра структуры центра окраски из работы [22], соответствующее качество описания спектра приведено на рис. 8.

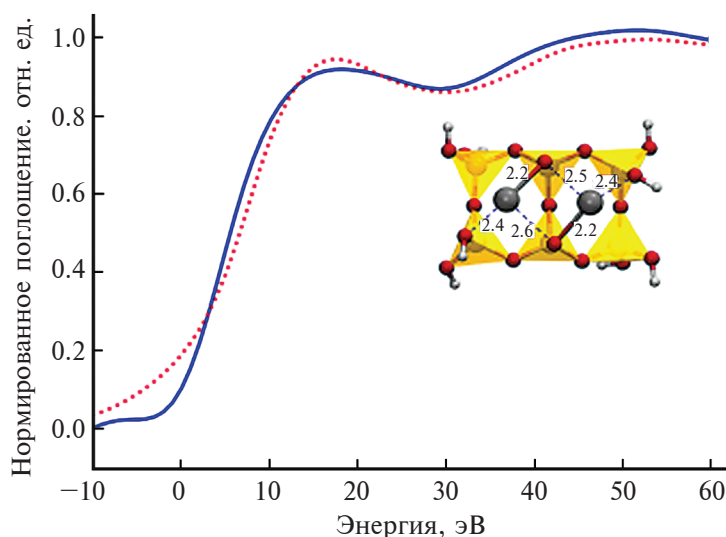


Рис. 8. Сопоставление спектров поглощения рентгеновского излучения вблизи K -края Ag, полученных с применением модели градиентного бустинга (сплошная линия), и спектра, рассчитанного в программе FMNES (пунктирная линия), центра окраски в натриево-силикатной стекляннной матрице со структурой, полученной в работе [22] (показана на вставке).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей работы был предложен дескриптор для описания локальной атомной структуры вещества с выделенным атомом на основе представления данных в виде гистограмм всевозможных парных расстояний и гистограмм радиального распределения относительно выделенного (поглощающего) атома. Продемонстрирована информативность такого представления данных о структуре вещества, а также возможность интерпретации дескриптора для восстановления исходной трехмерной локальной атомной структуры вещества с точностью до шага гистограммы. Предложенный дескриптор позволяет добиться качественного описания (расхождение составляет $\sim 10^{-3}$) спектров XANES для центров окраски в стекле рассчитанных с помощью программы FDMNES, среднее время расчета одного спектра с применением FDMNES составляло ~ 30 мин, а время расчета одного спектра методами машинного обучения в среднем составило ~ 7 мс. Также применение предложенного дескриптора и моделей машинного обучения на основе градиентного бустинга на деревьях решений позволило качественно воспроизвести спектр структуры, описывающей экспериментальные данные центра окраски в натриево-силикатной стекляннной матрице, установленной в работе [22].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-21-00526).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seko A., Toyoura K., Muto S., Mizoguchi T., Broderick S. // MRS Bull. 2018. V. 43. № 9. P. 6905.
2. Хаметова Э.Ф., Бакиева О.Р. // Ученые записки Физического факультета МГУ. 2022. Т. 4. С. 2240703.
3. Гуда С.А., Алгасов А.С. Технологии машинного обучения для анализа геометрии молекул // Вестник Ростовского Государственного университета путей сообщения. 2019. Т. 2. Вып. 74. С. 84.
4. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Сибяев И.Г., Луценко А.Н., Шершак П.В. // Авиационные материалы и технологии. 2022. Т. 4. Вып. 69. P. 132.
5. Bratchenko I.A., Artemyev D.N., Khristoforova Y.A., Bratchenko L.A. // Biomed. Opt. Express. 2019. V. 10. № 9. P. 4489.
6. Timoshenko J., Lu D., Lin Y., Frenkel A.I. // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. № 20. P. 5091.
7. Curtarolo S., Setyawan W., Wang S., Xue J., Yang K., Taylor R.H., Nelson L.J., Hart G.L.W., Sanvito S., Buongiorno-Nardelli M., Mingo N., Levy O. // Comput. Mater. Sci. 2012. V. 58. P. 227.
8. Jain A., Ong S.P., Hautier G., Chen W., Richards W.D., Dacek S., Cholia S., Gunter D., Skinner D., Ceder G., Persson K.A. // APL Mater. 2013. V. 1. № 1. P. 011002.
9. Borysov S.S., Geilhufe R.M., Balatsky A.V. // PLoS One. 2017. V. 12. № 2. P. 0171501. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0171501>
10. Saal J.E., Kirklin S., Aykol M., Meredig B., Wolverton C. // JOM. 2013. V. 65. № 11. P. 1501.
11. Ruddigkeit L., van Deursen R., Blum L.C., Raymond J.-L. // J. Chem. Inf. Model. 2012. V. 52. № 11. P. 2864.

12. Ramakrishnan R., Dral P.O., Rupp M., von Lilienfeld O.A. // *Sci. Data*. 2014. V. 1. № 1. P. 140022.
13. Shields M.D., Zhang J. // *Reliability Engineering System Safety*. 2016. V. 148. P. 96.
<https://doi.org/10.1016/j.ress.2015.12.002>
14. Guda A.A., Guda S.A., Martini A., Bugaev A.L., Soldatov M.A., Soldatov A.V., Lamberti C. // *Radiat. Phys. Chem.* 2020. V. 175. P. 108430.
15. Himanen L., Jäger M.O.J., Morooka E. V., Federici Canova F., Ranawat Y.S., Gao D.Z., Rinke P., Foster A.S. // *Comput. Phys. Commun.* 2020. V. 247. P. 106949.
16. Vedrinskii R.V., Kraizman V.L. // *Uspekhi Fiz. Nauk*. 1988. V. 154. № 1. P. 172.
17. Koningsberger D.C., Prins R. *X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. N.Y.: John Wiley and Sons Inc., 1987.
18. van Bokhoven J.A., Lamberti C. *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy // X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications / Ed. Van Bokhoven J.A., Lamberti C.* Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2016. P. 1.
19. Pedregosa F., Varoquaux G., Gramfort A., Michel V., Thirion B., Grisel O., Blondel M., Prettenhofer P., Weiss R., Dubourg V., Vanderplas J., Passos A., Cournapeau D., Brucher M., Perrot M., Duchesnay E. // *J. Mach. Learn. Res.* 2011. V. 12. P. 2825.
20. Prokhorenkova L., Gusev G., Vorobev A., Dorogush A.V., Gulin A. *CatBoost: unbiased boosting with categorical features*. 2017. arXiv:1706.09516
<https://doi.org/10.48550/arXiv.1706.09516>
21. Joly Y. // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 63. № 12. P. 125120.
22. Srabionyan V.V., Avakyan L.A., Durymanov V.A., Rubanik D.S., Viklenko I.A., Skunova A.V., Bugaev L.A. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2023. V. 179. P. 111412.

Compact Representation of the Local Atomic Structure of Matter for Machine Learning in XANES Spectroscopy Data Processing

I. A. Viklenko^{1,*}, V. V. Srabionyan¹, V. A. Durymanov¹, Ya. N. Gladchenko-Dzhevelekis¹,
V. N. Razdorov¹, L. A. Avakyan¹, L. A. Bugaev¹

¹*Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

^{*}*e-mail: viklenko@sfedu.ru*

A method for representing data on the local structure of atoms in the form of histograms of paired radial distribution functions is proposed. This method is used to construct a structure descriptor needed to determine the structure of materials using machine learning and artificial intelligence techniques. A special feature of the method is the use of two sets of paired radial distribution functions simultaneously: for pairs of all types of atoms and for pairs with a selected absorbing atom. The developed approach was tested on the problem of determining the local atomic structure of the environment of the silver color center in sodium silicate glasses using data from X-ray absorption near-edge structure for the Ag *K*-edge. The information content of the proposed structure descriptor is demonstrated by the ability to reconstruct the three-dimensional structure of a silver color center model from the corresponding pairwise distance histograms. Using several machine learning methods, it was shown that the proposed descriptor allows to achieve high-quality reproduction (mean square error $\sim 10^{-3}$) of X-ray absorption near-edge structure spectra for silver color centers in glass, which makes it possible to reduce the time for calculating X-ray absorption near-edge structure spectra by 4 orders of magnitude. The resulting machine learning model allows us to establish a fundamental connection between the atomic structure of silver color centers in glasses and the Ag X-ray absorption near-edge structure spectrum, which is necessary for determining the structure of glasses.

Keywords: X-ray absorption near-edge structure, machine learning, local atomic structure, color centers, gradient boosting, random forest algorithms, linear regression method.

УДК 06.5:08

МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВАЯ ЭПИТАКСИЯ InGaN НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ: ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ПОТОКОВ ЭЛЕМЕНТОВ III И V ГРУПП НА СТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. В. О. Гридчин^{a, b, c, d, *}, С. Д. Комаров^e, И. П. Сошников^{a, c, d}, И. В. Штром^{a, b, c},
Р. Р. Резник^a, Н. В. Крыжановская^e, Г. Э. Цырлин^{a, b, c, d}

^aСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^bСанкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН,
Санкт-Петербург, 194021 Россия

^cИнститут аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, 190103 Россия

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

^eНациональный исследовательский университет "Высшая школа экономики", Санкт-Петербург, 190008 Россия

*e-mail: gridchinfo@gmail.com

Поступила в редакцию 26.09.2023 г.

После доработки 29.11.2023 г.

Принята к публикации 29.11.2023 г.

В настоящей работе впервые исследовано влияние соотношения потоков элементов III и V групп на структурные и оптические характеристики нитевидных нанокристаллов InGaN, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота. Обнаружено, что формирование нитевидных нанокристаллов InGaN со структурой “ядро–оболочка” происходит в том случае, если соотношение потоков элементов III и V групп с учетом коэффициента встраивания In составляет ~0.9–1.2. При этом повышение соотношения потоков элементов III и V групп от промежуточных условий роста к металл-обогащенным приводит к уменьшению содержания In от ~45 до ~35% в нитевидных нанокристаллах. Образцы такого типа демонстрируют фотолюминесценцию при комнатной температуре с максимумом в диапазоне 600–650 нм. Дальнейшее повышение соотношения потоков элементов III и V групп до ~1.3 либо его понижение до ~0.4 приводят к формированию сросшихся наноклончатых слоев с низким содержанием In. Полученные результаты могут представлять интерес для изучения процессов роста нитевидных нанокристаллов InGaN и создания RGB светоизлучающих устройств на их основе.

Ключевые слова: InGaN, нитевидные нанокристаллы, молекулярно-пучковая эпитаксия, фотолюминесценция, кремний, коэффициент встраивания In.

DOI: 10.31857/S1028096024040052, **EDN:** GJLMRR

ВВЕДЕНИЕ

Тройные соединения на основе InGaN представляют значительный интерес для создания светоизлучающих устройств, работающих в спектральном диапазоне излучения от ближнего ультрафиолетового (УФ) до ближнего инфракрасного (ИК), что обусловлено их прямозонной электронной структурой с шириной запрещенной зоны, варьируемой от ~0.7 до 3.4 эВ [1]. Однако их

активное использование затруднено сложностью получения высококачественных кристаллов данных материалов, поскольку для пары InN–GaN рассогласование по постоянным вюрцитной решетки a и c составляют ~11 и 10% соответственно [2, 3]. В конечном итоге это проявляется в резком снижении эффективности излучения коммерческих светодиодов на основе InGaN при увеличении доли In в соединении более 30% [4, 5].

Одним из перспективных способов повышения качества выращиваемых структур и получения высокоэффективных светодиодов на основе тройных соединений InGaN может являться синтез нитевидных нанокристаллов (ННК) и гетерофазных материалов на их основе. Благодаря развитой морфологии механические напряжения, возникающие в эпитаксially растущем материале, эффективно релаксируют на свободных поверхностях. Это, во-первых, позволяет эпитаксially выращивать практически бездефектные гетерофазные материалы в сильно рассогласованных системах, например GaN/InGaN с высоким содержанием In [6–8] и GaN на кремнии [9]. Во-вторых, может позволить контролировать выращивать тройные соединения InGaN с содержанием In, соответствующим области фазового распада на фазовой диаграмме [10–12]. Ранее было показано, что при определенных ростовых параметрах и применением метода молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (МПЭ ПА) нитевидные нанокристаллы InGaN спонтанно формируются со структурой “ядро–оболочка” [12, 13]. Такая структура обеспечивает естественную пассивацию материалов с наибольшим содержанием In в твердом растворе InGaN, что может приводить к увеличению эффективности их излучения. Однако до сих пор остается не известным влияние соотношения потоков элементов III и V групп на формирование и физические свойства подобных нитевидных нанокристаллов InGaN.

Настоящая работа посвящена исследованию воздействия соотношения потоков элементов III и V групп на формирование и свойства InGaN нитевидных нанокристаллов. В исследовании потоки азота оставались постоянными в процессе роста, а потоки металлов Ga и In варьировали.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нитевидные нанокристаллы InGaN выращивали на легированных бором подложках кремния с кристаллографической ориентацией (111) на установке Riber Compact 12. Перед загрузкой в ростовую камеру подложки обрабатывали в растворе плавиковой кислоты и деионизированной воды в соотношении 1 : 3 для удаления оксида кремния с поверхности. Затем подложки загружали в ростовую камеру, нагревали до 950°C и отжигали в течение 20 мин. После этого температуру снижали до 650°C. После стабилизации температуры подложки инициировали запуск источника азотной плазмы при мощности 450 Вт и потоке азота N_2 , соответствующем давлению 1.4×10^{-5} Торр. Затем

одновременно открывали заслонки источников In и Ga, и рост InGaN продолжался 21 ч 25 мин. Была проведена серия экспериментов, в которой потоки F_{In} и F_{Ga} были равны между собой, поток азота был постоянным, но изменяли суммарную величину $F_{III} = F_{In} + F_{Ga}$. Измерения потоков проводили с помощью датчика Байярда–Альперта непосредственно у ростовой поверхности подложки.

Контроль над состоянием поверхности и процессом формирования нитевидных нанокристаллов осуществляли с помощью метода дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭ). Полученные картины дифракции после отжига подложек перед ростом кристаллов свидетельствовали о чистой поверхности Si(111) с поверхностной реконструкцией (7×7).

Морфологические свойства образцов были исследованы методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Supra 25 Zeiss. Работы по исследованию фотолюминесценции выполнены на уникальной научной установке “Комплексный оптоэлектронный стенд НИУ ВШЭ–Санкт-Петербург” методом спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ) при комнатной температуре с использованием He–Cd лазера (с длиной волны излучения 325 нм) и мощностью накачки 6.5 мВт. Сигнал детектировали с использованием монохроматора Sol instruments MS5204i и кремниевого фотодетектора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования влияния соотношения потоков элементов III и V групп необходимо учесть следующее. При выращивании нитридов металлов III группы методом молекулярно-лучевой эпитаксии с плазменной активацией азота лишь часть газообразного азота встраивается в структуру выращиваемого образца (активный азот F_N). При температуре подложки порядка 600–670°C имеет место активная десорбция In с ростовой поверхности, а десорбцией галлия отсутствует. Для оценки количества активного азота F_N предварительно проводили эксперименты по росту GaN на подложке 4H-SiC/Si(111), полученной методом согласованного замещения атомов [14]. Использование 4H-SiC/Si(111) позволило исключить влияние рассогласования параметров решеток на рост GaN. Температура подложки во время роста составляла 680°C, что позволило не учитывать десорбцию Ga с ростовой поверхности. Потоки F_{Ga} в эквивалентных давлении единицах составляли от 0.5 до 2.5×10^{-7} Торр. Время

роста образцов составляло 1 ч. По истечении времени роста при потоке 0.5×10^{-7} Торр фиксировали картины ДБЭ, затем поток повышали, и процедуру повторяли. При достижении потока $F_{\text{Ga}} = 2 \times 10^{-7}$ Торр наблюдали картину ДБЭ, состоящую из трехмерной точечной и двумерной линейчатой ДБЭ, что позволило оценить соотношение $F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}}$ как близкое к 1.

В нашем случае образцы InGaN выращивали в условиях значительной десорбции In ($T_s = 650^\circ\text{C}$). Тогда для оценки стехиометрических условий роста InGaN необходимо использовать в качестве характеристического соотношения $F_{\text{III}}^*/F_{\text{N}}$, где $F_{\text{III}}^* = F_{\text{Ga}} + \alpha_{\text{In}} F_{\text{In}}$, где α_{In} — коэффициент встраивания In в InGaN. Содержание In в InGaN при сохранении азот-обогащенных условий роста можно определить выражением $x_{\text{In}} = \frac{\alpha_{\text{In}} F_{\text{In}}}{F_{\text{Ga}} + \alpha_{\text{In}} F_{\text{In}}}$ [14]. В случае металл-обогащенных условий при температурах роста выше 600°C встраивание In будет минимально [15].

Результаты экспериментов, проведенных с суммарными потоками металлов F_{III} в эквивалентных давлению единицах $(1.5\text{--}5.0) \times 10^{-7}$ Торр, представлены в верхней части рис. 1. В нижней части рис. 1 представлены типичные РЭМ-изображения, отображающие существенные изменения в структуре образца, и соответствующие им картины ДБЭ, полученные по окончании роста образцов.

При относительно низких суммарных потоках F_{III} (рис. 1а) на поверхности Si(111) формируются нанокристаллы InGaN, высота которых составляет 1.2 мкм. Более того, диаметр нанокристаллов у вершин резко сужается до 10–50 нм. В материалах со структурой такого типа резкое сужение диаметра нитевидных нанокристаллов свидетельствует

о формировании нескольких кристаллических фаз InGaN с различным содержанием In [16]. При повышении F_{III} до 2×10^{-7} Торр формируются пространственно-раздельные нитевидных нанокристаллов InGaN высотой ~2 мкм и диаметром ~100 нм (рис. 1б). Данный режим роста был детально исследован в работах [12, 17]. Нитевидные нанокристаллы такого типа имеют спонтанно-сформированную структуру “ядро–оболочка” и содержат In в “ядрах” в количестве ~40–45%. При суммарных потоках FIII, равных 2.5 и 3×10^{-7} Торр, формируются аналогичные нитевидные нанокристаллы, но большей высоты и диаметра, чем кристаллы на рис. 1б. Дальнейшее повышение потоков металлов FIII вплоть до 5×10^{-7} Торр (рис. 1в) приводит к формированию сросшегося наноколончатого слоя высотой 2.7 мкм. Диаметр наноколонн достигает 600 нм.

Полученные после окончания ростовых экспериментов изображения ДБЭ свидетельствуют о формировании кристаллов со структурой вюрцита. При выращивании образцов в суммарных потоках металлов $(3\text{--}5) \times 10^{-7}$ Торр изображения ДБЭ содержали как точечные, так и линейчатые рефлексы, что соответствовало переходу от азот-обогащенных к промежуточным и металл-обогащенным условиям роста. Стоит отметить, что во всей экспериментальной серии на поверхности выращенных образцов капель In не наблюдали.

На рис. 2 представлены нормированные спектры ФЛ от выращенных образцов, полученные при комнатной температуре. Установлено, что при уменьшении суммарной величины потоков FIII от 5 до 2×10^{-7} Торр положение максимумов ФЛ смещается в область увеличения длины волны (с 366 к 670 нм), однако при дальнейшем снижении F_{III} наблюдается обратная ситуация (кривая б на рис. 2). Кроме того, данный образец

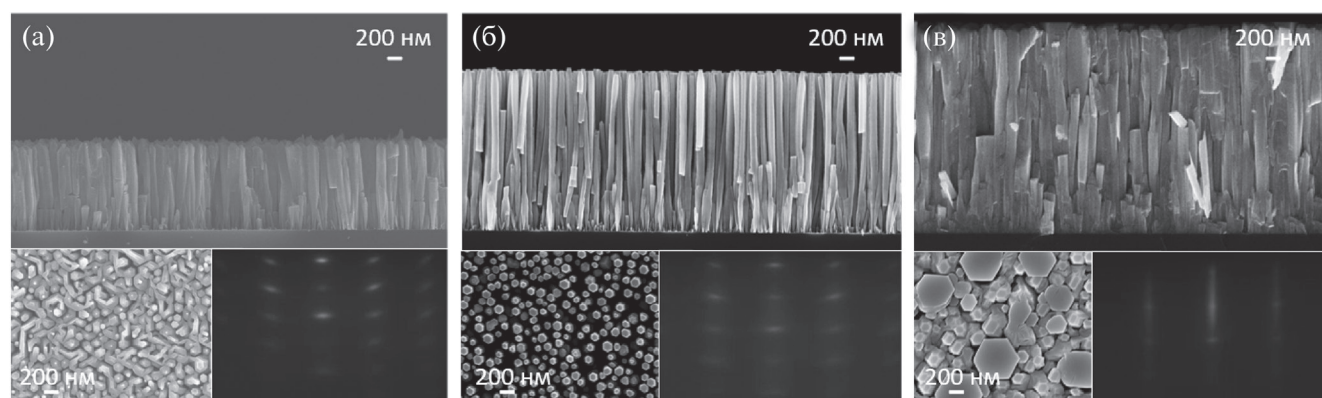


Рис. 1. Типичные РЭМ-изображения образцов, выращенных при суммарных падающих потоках F_{III} , соответствующих 1.5 (а); 2.0 (б); 5.0×10^{-7} Торр (в) и полученные картины ДБЭ после окончания роста.

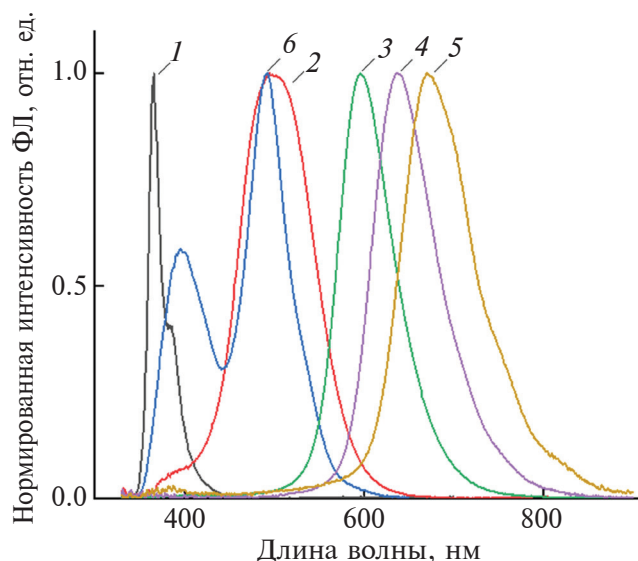


Рис. 2. Нормированные спектры ФЛ, измеренные при комнатной температуре от образцов, выращенных при потоке $F_{\text{III}} = 5.0$ (1); 4.0 (2); 3.0 (3); 2.5 (4); 2.0 (5) и 1.5×10^{-7} Торр (6).

демонстрирует два пика ФЛ, что дополнительно подтверждает образование твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с различным составом по x [17].

Как было показано ранее, содержание In в InGaN в диапазоне от 0 до 50% можно оценить с помощью спектров ФЛ [10, 12, 13, 19, 20] по модифицированному правилу Вегарда, учитывающему параметр изгиба $b = 1.43$ эВ: $E_g = xE_{g\text{InN}} + (1-x)E_{g\text{GaN}} - bx(1-x)$, где $E_{g\text{InN}}$ и $E_{g\text{GaN}}$ — ширины запрещенных зон InN и GaN (0.7 и 3.4 эВ соответственно), x — содержание In в InGaN. На рис. 3а представлена зависимость максимумов ФЛ от содержания In в InGaN, построенная по модифицированному правилу Вегарда. Для образцов, у которых наблюдали несколько максимумов ФЛ, оценивали среднее содержание индия между данными максимумами. Результаты показывают, что в выращенной серии образцов среднее содержание In составляет от 7 до 45%. С учетом химического состава в твердом растворе InGaN был рассчитан коэффициент встраивания In α_{In} и F_{III^*} по формулам выше. Затем построена зависимость содержания In от соотношения потоков элементов $F_{\text{III}^*}/F_{\text{N}}$ с учетом десорбции In с ростовой поверхности (рис. 3б). На рис. 3б пунктирной кривой обозначена граница $F_{\text{III}^*}/F_{\text{N}} = 1$. При $F_{\text{III}^*}/F_{\text{N}} > 1$ наблюдали снижение содержания In, что связано с переходом в промежуточные и затем металл-обогащенные условия роста. В свою очередь, при относительно небольших значениях $F_{\text{III}^*}/F_{\text{N}}$, близких к 0.9, содержание In составило

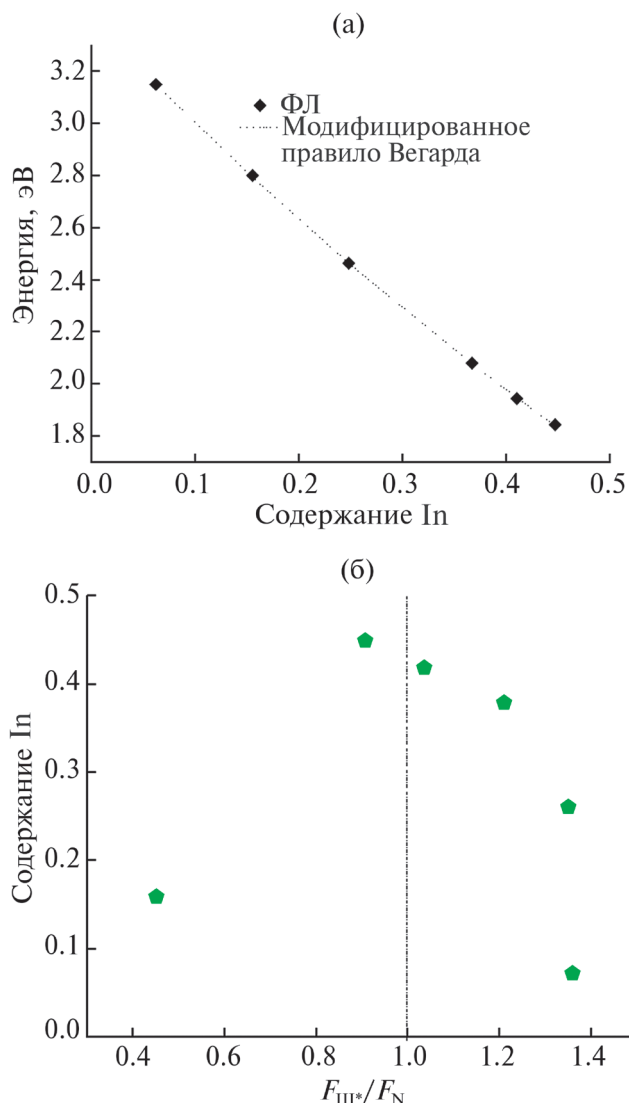


Рис. 3. Зависимость энергии излучения от содержания In в InGaN (а) и зависимость содержания In в InGaN от соотношения потоков $F_{\text{III}^*}/F_{\text{N}}$ (б).

~45%. Дальнейшее уменьшение $F_{\text{III}^*}/F_{\text{N}}$ привело к снижению содержания In в нанокристаллах InGaN.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано воздействие одновременного повышения потока F_{Ga} и F_{In} при постоянном потоке азота на структурные характеристики и оптические свойства нитевидных нанокристаллов InGaN. Впервые обнаружено, что для формирования нитевидных нанокристаллов InGaN со структурой “ядро–оболочка” необходимо поддерживать соотношение потоков элементов III и V групп около 0.9–1.2 с учетом коэффициента встраивания In. Повышение соотношения

потоков элементов III и V групп до ~1.3 либо его понижение до ~0.4 приводят к формированию сросшихся наноклончатых слоев с низким содержанием In. Таким образом, для формирования нитевидных нанокристаллов InGaN со спонтанной структурой “ядро–оболочка” необходимо поддерживать ни слишком высокое, ни слишком низкое соотношение потоков элементов III и V групп. Полученные результаты могут представлять интерес для изучения процессов роста нанокристаллов InGaN в методе молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота и создания светоизлучающих систем на основе одной группы материалов по технологии RGB.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез экспериментальных образцов InGaN и исследования их оптических свойств были выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-79-00012). Морфологические свойства экспериментальных образцов были исследованы при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета в рамках исследовательского гранта № 94031047.

Авторы выражают признательность С.А. Кукушкину за обсуждение ряда результатов данной работы и предоставление образца карбида кремния на кремнии.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Morkoç H.* // Handbook of nitride semiconductors and devices, Materials Properties, Physics and Growth. John Wiley & Sons, 2009. P. 1331.
2. *Karpov S. Y.* // MRS Internet J. Nitride Semiconductor Res. 1998. V. 3. № 1. P. 1. <https://www.doi.org/10.1557/S1092578300000880>
3. *Ho I., Stringfellow G.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. № 18. P. 2701. <https://www.doi.org/10.1063/1.117683>
4. *Grandjean N.* Are III-nitride semiconductors also suitable for red emission? // Proc. SPIE OPTO. 2023, San Francisco, California, United States. <https://www.doi.org/10.1117/12.2661687>
5. *Usman M., Munsif M., Mushtaq U., Anwar A.-R., Muhammad N.* // Critical Rev. Solid State Mater. Sci. 2021. V. 46. № 5. P. 450. <https://www.doi.org/10.1080/10408436.2020.1819199>
6. *Morassi M., Largeau L., Oehler F., Song H.-G., Travers L., Julien F.H., Harmand J.Ch., Cho Y.-H., Glas F., Tchernycheva M., Gogneau N.* // Crystal Growth Design. 2018. V. 18. № 4. P. 2545. <https://www.doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00150>
7. *Pan X., Song J., Hong H., Luo M., Nötzel R.* // Opt. Exp. 2023. V. 31. № 10. P. 15772. <https://www.doi.org/10.1364/OE.486519>
8. *Liu X., Sun Yi., Malhotra Y., Pandey A., Wang P., Wu Yu., Sun K., Mi Z.* // Photonics Res. 2022. V. 10. № 2. P. 587. <https://www.doi.org/10.1364/PRJ.443165>
9. *Dubrovskii V.G., Cirlin G.E., Ustinov V.M.* // Semiconductors. 2009. V. 43. № 12. P. 1539. <https://www.doi.org/10.1134/S106378260912001X>
10. *Roche E., André Y., Avit G., Bougerol C., Castelluci D., Réveret F., Gil E., Médard F., Leymarie J., Jean T., Dubrovskii V.G., Trassoudaine A.* // Nanotechnology. 2018. V. 29. № 46. P. 465602. <https://www.doi.org/10.1088/1361-6528/aadcl>
11. *Kuykendall T., Ulrich P., Yang P.* // Nature Materials. 2007. V. 6. № 12. P. 951. <https://www.doi.org/10.1038/nmat2037>
12. *Gridchin V.O., Kotlyar K.P., Reznik R.R., Dragunova A.S., Kryzhanovskaya N.V., Lendyashova V.V., Kirilenko D.A., Shevchuk D.S., Cirlin G.E.* // Nanotechnology. 2021. V. 32. № 33. P. 335604. <https://www.doi.org/10.1088/1361-6528/ac0027>
13. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // Inorg. Mater. 2021. V. 57. № 13. P. 1319. <https://www.doi.org/10.1134/S0020168521130021>
14. *Ivanov S.V., Jmerik V.N., Shubina T.V., Listoshin S.B., Mizerov A.M., Sitnikova A.A., Kim M.-H., Koike M., Kim B.-J., Kop'ev P.S.* // J. Crystal Growth. 2007. V. 301. P. 465. <https://www.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.09.008>
15. *Adelmann C., Langer R., Feuillet G., Daudin A.* // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. № 22. P. 3518. <https://www.doi.org/10.1063/1.125374>
16. *Shugabaev T., Gridchin V.O., Komarov S.D., Kirilenko D.A., Kryzhanovskaya N.V., Kotlyar K.P., Reznik R.R., Girshova Y.I., Nikolaev V.V., Kaliteevski M.A., Cirlin G.E.* // Nanomaterials. 2023. V. 13. № 6. P. 1069. <https://www.doi.org/10.3390/nano13061069>
17. *Gridchin V.O., Reznik R.R., Koltyar K.P., Dragunova A.S., Kryzhanovskaya N.V., Serov A. Yu., Kukushkin S.A., Cirlin G.E.* // Tech. Phys. Lett. 2021. V. 47. № 21. P. 32. <https://www.doi.org/10.21883/TPL.2022.14.52105.18894>
18. *oshnikov I.P., Koltyar K.P., Reznik R.R., Gridchin V.O., Lendyashova V.V., Vershinin A.V., Lysak V.V., Kirilenko D.A., Bert N.A., Cirlin G.E.* // Semiconductors. 2021. V. 55. № 10. P. 795. <https://www.doi.org/10.1134/S1063782621090207>
19. *Orsal G., Gmili E.L., Fressengeas N., Streque J., Djerboub R., Moudakir T., Sundaram S., Ougazzaden A., Salvestrini J.P.* // Opt. Mater. Exp. 2014. Vol. 4. № 5. P. 1030. <https://www.doi.org/10.1364/OME.4.001030>
20. *Tourbot G., Bougerol C., Grenier A., Den Hertog M., Sam-Giao D., Cooper D., Gilet P., Gayral B., Daudin B.* // Nanotechnology. 2011. V. 22. № 7. P. 075601. <https://www.doi.org/10.1088/0957-4484/22/7/075601>

On the Growth of InGaN Nanowires by Molecular-Beam Epitaxy: Influence of the III/V Flux Ratio on the Structural and Optical Properties

V. O. Gridchin^{1, 2, 3, 4, *}, S. D. Komarov⁵, I. P. Soshnikov^{1, 3, 4}, I. V. Shtrom^{1, 2, 3}, R. R. Reznik¹,
N. V. Kryzhanovskaya⁵, G. E. Cirlin^{1, 2, 3, 4}

¹*Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, 199034 Russia*

²*Alferov University, Saint-Petersburg, 194021 Russia*

³*IAI RAS, Saint-Petersburg, 190103 Russia*

⁴*Ioffe Institute, Saint-Petersburg, 194021 Russia*

⁵*HSE University, Saint-Petersburg, 190008 Russia*

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

In this work, we studied the influence of the III/V flux ratio on the structural and optical properties of InGaN nanowires grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. It was found that the formation of InGaN nanowires with a core-shell structure occurs if the III/V flux ratio is about 0.9–1.2 taking into account the In incorporation coefficient. At the same time, an increase in the III/V flux ratio from the intermediate growth regime to metal-rich one leads to a decrease in the In content in nanowires from ~45% to ~35%. This nanowires exhibit photoluminescence at room temperature with a maximum in the range of 600–650 nm. A further increase in the III/V flux ratio to ~1.3, or its decrease to ~0.4 leads to the formation of coalesced nanocolumnar layers with a low In content. The results obtained may be of interest for studying the growth processes of InGaN nanowires and creating RGB light-emitting devices on them.

Keywords: InGaN, nanowires, molecular beam epitaxy, photoluminescence, silicon, In incorporation coefficient.

УДК 535.34

ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛЫХ ЧАСТИЦ ZnO/SiO_2 ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОНАМИ

© 2024 г. А. Н. Дудин^а, В. Ю. Юрина^{а,*}, В. В. Нещименко^а, М. М. Михайлов^{а, б},
С. А. Юрьев^{а, б}, А. Н. Лапин^б

^аАмурский государственный университет, Благовещенск, 675027 Россия

^бТомский государственный университет управления и радиоэлектроники, Томск, 634050 Россия

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

Поступила в редакцию 31.07.2023

После доработки 27.09.2023 г.

Принята к публикации 27.09.2023 г.

Проведен сравнительный анализ спектров диффузного отражения и их изменений после облучения электронами с энергией 30 кэВ покрытий на основе полиметилфенилсилоксановой смолы и порошков-пигментов двухслойных полых частиц ZnO/SiO_2 . Анализ проведен *in situ* в области 250–2500 нм. Облучение образцов осуществляли в установке-имитаторе условий космического пространства “Спектр”. Радиационную стойкость исследуемых покрытий на основе двухслойных полых частиц ZnO/SiO_2 оценивали относительно покрытий на основе поликристаллов ZnO , анализируя разностные спектры диффузного отражения, полученные вычитанием спектров после облучения из спектров необлученных образцов. Установлено, что интенсивность полос наведенного поглощения в покрытиях на основе полых частицах ZnO/SiO_2 меньше, чем в покрытиях на основе микрочастиц ZnO , а радиационная стойкость при оценке изменения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения ($\Delta\alpha_s$) в два раза больше. Увеличение радиационной стойкости, вероятно, определяется различной природой накопления дефектов: в случае объемных микрочастиц радиационные дефекты могут накапливаться внутри зерна, у полых частиц накопление дефектов может происходить только в пределах тонкой оболочки сферы.

Ключевые слова: оксид цинка, диоксид кремния, покрытия, полиметилфенилсилоксановая смола, полые частицы, спектры диффузного отражения, радиационная стойкость, облучение, электроны, флуенс.

DOI: 10.31857/S1028096024040068, **EDN:** GJKVHD

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач космического материаловедения является создание материалов, которые могут выдерживать экстремальные условия космоса, включая радиацию, экстремальную температуру и воздействие микрометеоритов. Двухслойные полые частицы [1, 2] на основе ZnO и SiO_2 могут быть оптимальным выбором для разработки терморегулирующих покрытий класса солнечных отражателей, поскольку порошки-пигменты ZnO и SiO_2 и покрытия на их основе характеризуются высокой радиационной

стойкостью к воздействию протонов и электронов [3–6]. Двухслойные полые частицы, вероятно, могут обладать преимуществами обоих материалов и найти широкое применение в космическом материаловедении.

Важнейшие факторы, влияющие на свойства наноструктурированных материалов, — концентрация, тип и локализация точечных дефектов. В полых частицах из-за наличия внутренней поверхности сферы проявляются отличные от объемных микрокристаллитов свойства. Обширные исследования показали, что дефекты на поверхности наночастиц могут вызвать ряд

нежелательных эффектов, таких как уменьшение фотокаталитической активности и дисторсию кристаллической решетки [7–12]. Однако в полых наноструктурированных частицах точечные дефекты локализуются на внутренних стенках, что приводит к снижению регистрируемых в спектрах отражения полос поглощения. В ряде работ показано, что радиационная стойкость полых частиц выше по сравнению со сплошными из-за высокой вероятности релаксации первичных радиационных дефектов в тонком слое сферы, а также отсутствия радиационных дефектов в объеме сферических частиц и большого пробега ионизирующего излучения [13–16].

Применение двухслойных полых частиц ZnO/SiO_2 актуально для создания космических материалов с оптимальными свойствами. Они смогут увеличить стойкость материалов в условиях космоса и сделать их более надежными при эксплуатации.

Целью настоящего исследования был сравнительный анализ спектров наведенного поглощения и изменения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения после облучения электронами покрытий на основе объемных микрочастиц ZnO и полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения покрытий были использованы коммерческие порошки-пигменты ZnO квалификации ОСЧ 14-2 со средним размером от 1 до 3 мкм и синтезированные полые двухслойные частицы ZnO/SiO_2 со средним размером от 800 до 1200 нм, методика получения которых представлена в [17].

Покрытия были приготовлены при смешивании 65% объема порошка-пигмента и 35% объема кремнийорганического лака (полиметилфенилсилоксановая смола КО-921), которые были нанесены на алюминиевые подложки АМг6, предварительно покрытые грунтовкой из поливинилбутирала. Толщина слоя покрытия составляла примерно 200–250 нм.

Спектры диффузного отражения образцов в области 0.2–2.2 мкм измеряли в вакууме на месте облучения (*in situ*) в установке-имитаторе условий космического пространства “Спектр” [18]. Расчет интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения (α_s) осуществляли по методике Джонсона [19] в соответствии с международными стандартами ASTM (E490-00a и E903-96) [20, 21]. Образцы облучали электронами с энергией 30 кэВ, флуенсом от 5×10^{15} до $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при плотности потока $4 \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Моделирование радиационного воздействия на композит из полиметилфенилсилоксановой смолы с включениями полых двухслойных частиц проводили с использованием программного пакета GEANT4 [22]. Смоделированные двухслойные полые частицы были сферической формы диаметром 900 нм, толщины наружного SiO_2 и внутреннего ZnO слоев составляли 50 нм. Построенные частицы собирались в ансамбль, произвольно располагаясь в пределах $5 \times 10 \times 10 \text{ мкм}$. Этот ансамбль помещали посредством булевого вычитания в матрицу из полиметилфенилсилоксановой смолы. Сплошные микрочастицы ZnO представляли собой куб размером 1000 нм, собранный произвольным образом в ансамбль. Аналогичным образом его помещали в матрицу из полиметилфенилсилоксановой смолы. Электроны с энергией 30 кэВ генерировал общий источник частиц. Профиль интенсивности пучка был описан гауссовым распределением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из спектров диффузного отражения (рис. 1) следует, что отражательная способность покрытий на основе кремнийорганического лака и полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 достигает 95% в видимом диапазоне спектра и уменьшается в области длин волн от 1000 до 2500 нм, где достигает 65%. В случае покрытий на основе объемных микрочастиц ZnO снижение более выражено, изменение отражательной способности составляет от 94% при 470 нм и 35% при 2500 нм. Для покрытий всех типов зарегистрированы характерные пики поглощения при 1182, 1452, 1715,

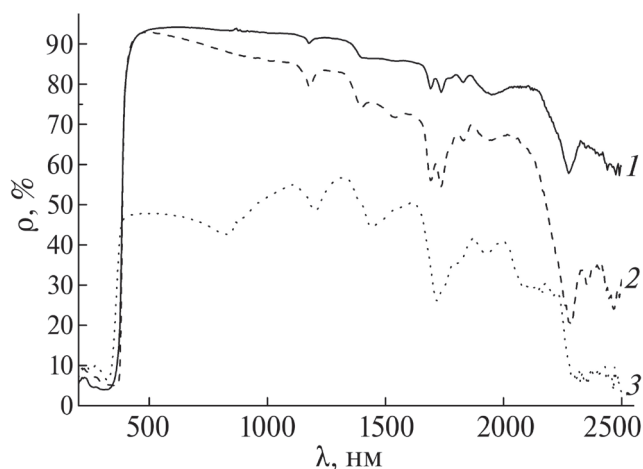


Рис. 1. Спектры диффузного отражения покрытий на основе кремнийорганического лака и полых двухслойных частиц ZnO/SiO_2 (1), объемных микрочастиц ZnO (2), без пигментов (3).

1934, 2294 нм, которые типичны для исходного кремнийорганического лака без добавления порошков-пигментов. Отражательная способность (ρ) образцов с лаком существенно меньше по сравнению с покрытиями, значение ρ достигает 55% при длине волны 1280 нм. В видимой области отражательная способность едва достигает 50%. Расчет интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения показал, что в случае покрытий с полыми двухслойными частицами $\alpha_s = 0.146$, тогда как в случае покрытий со сплошными микрочастицами $\alpha_s = 0.174$.

На рис. 2 показаны разностные спектры диффузного отражения, полученные вычитанием спектров кремнийорганического лака из спектров полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ и объемных микрочастиц ZnO. По спектру можно определить вклад, который вносят пигменты в отражательную способность покрытий. Из спектров видно, что радикалы, характерные для полиметилфенил-силоксановой смолы и поглощающие в ближней ИК-области, эффективно сшиваются развитой поверхностью полых частиц, в случае объемных микрочастиц ZnO это происходит менее интенсивно.

Из спектров наведенного поглощения после облучения электронами ($\Delta\rho_\lambda = \rho_{\lambda 0} - \rho_{\lambda \Phi}$, где $\rho_{\lambda 0}$ и $\rho_{\lambda \Phi}$ соответствуют спектрам диффузного отражения до и после облучения) с энергией 30 кэВ и флуенсом от 5×10^{15} до 7×10^{16} см⁻² (рис. 3) покрытий на основе объемных микрочастиц ZnO следует, что воздействие ионизирующего излучения создает радиационные дефекты, полосы которых образуют сплошной спектр поглощения в УФ- и видимой областях. Максимум интенсивности поглощения соответствует 446 нм, регистрируются другие пики поглощения вблизи 850, 1000, 1363 нм. Также выделяется широкая полоса поглощения, затянута в ближнюю ИК-область, с максимумом вблизи 1680 нм. Значения $\Delta\rho_\lambda$ в видимом диапазоне в зависимости от флуенса изменяются в ряду: 2.4% → 3.33% → 4.47% → 5.11% → 5.68% → 6.04%, в ближней ИК-области изменения менее заметные, такой ряд при длине волны 1000 нм будет иметь вид: 0.28% → 0.51% → 0.67% → 0.8% → 0.88% → 0.92%. Если обратиться к изменениям в покрытиях на основе двухслойных полых частиц (рис. 4), то нетрудно заметить, что общий вид спектров наведенного поглощения для этих двух типов покрытий один и тот же: существенное поглощение в видимой области спектра и малая интенсивность в ближней ИК-области. В видимом диапазоне спектра максимум поглощения приходится на длину волны 410 нм. В зависимости от флуенса для покрытий на основе полых частиц

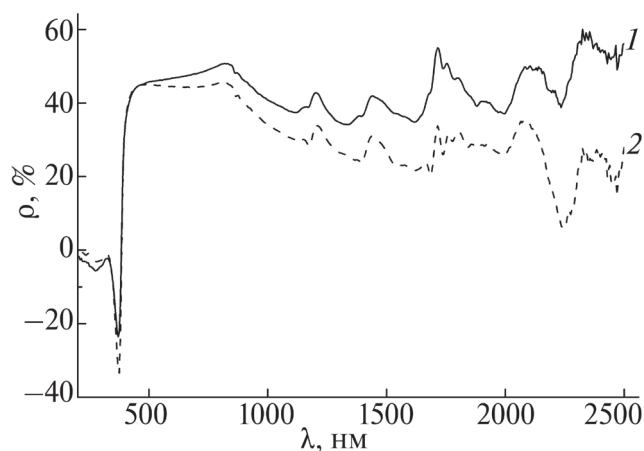


Рис. 2. Разностные спектры диффузного отражения, полученные вычитанием спектров кремнийорганического лака из спектров полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ (1) и объемных микрочастиц ZnO (2).

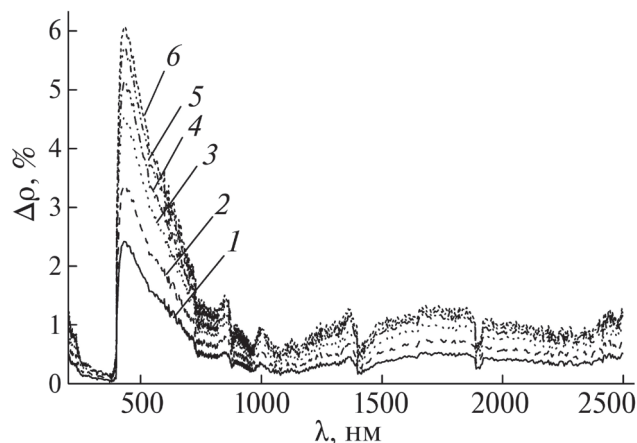


Рис. 3. Разностные спектры диффузного отражения покрытий на основе объемных микрочастиц ZnO после облучения ускоренными электронами с энергией 30 кэВ, флуенс: 5×10^{15} (1); 1×10^{16} (2); 2×10^{16} (3); 3×10^{16} (4); 5×10^{16} (5); 7×10^{16} см⁻² (6).

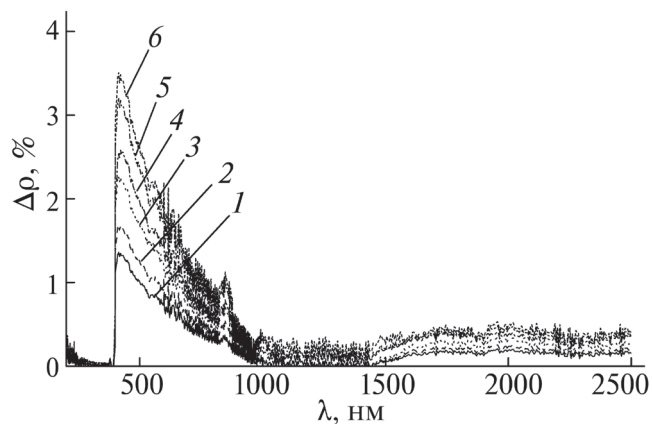


Рис. 4. Разностные спектры диффузного отражения покрытий на основе полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ после облучения ускоренными электронами с энергией 30 кэВ, флуенс: 5×10^{15} (1); 1×10^{16} (2); 2×10^{16} (3); 3×10^{16} (4); 5×10^{16} (5); 7×10^{16} см⁻² (6).

изменения следующие: 1.3% → 1.62% → 2.23% → 2.52% → 3.13% → 3.5%. Пик поглощения при 1000 нм исчезающе мал по сравнению с покрытиями на основе порошков с микрочастицами.

Из зависимости изменения интегрального коэффициента поглощения от флуенса электронов следует (рис. 5), что наибольшей радиационной стойкостью обладают покрытия на основе полых частиц: так, при наибольшем флуенсе $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ $\Delta\alpha_s$ составляет 0.012, в случае покрытий на основе порошков с микрочастицами $\Delta\alpha_s = 0.021$. Анализ зависимости $\Delta\alpha_s(\Phi)$ показывает, что в случае покрытий на основе порошков с микрочастицами наибольшие изменения $\Delta\alpha_s$ происходят до флуенса $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, после чего кривая выходит на насыщение. В случае покрытий на основе полых частиц кривая $\Delta\alpha_s(\Phi)$ выходит на насыщения при флуенсе $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Такой характер изменений, вероятно, определяется различной природой накопления дефектов: у объемных микрочастиц радиационные дефекты могут накапливаться внутри зерна, у полых частиц накопление дефектов может происходить только в пределах тонкой оболочки сферы.

На рис. 6 показаны модели покрытий на основе матрицы из полиметилфенилсилоксановой смолы с включениями объемных частиц ZnO (рис. 6а) и двухслойных полых частиц ZnO/SiO₂ (рис. 6б) в условиях воздействия распределенного пучка электронов с энергией 30 кэВ. В покрытиях из микрочастиц ZnO отмечаются малые ионизационные потери по сравнению с полыми частицами ZnO/SiO₂. Частицы теряют свою энергию в глубине слоя мишени и не проходят на вылет в отличие от полых частиц ZnO/SiO₂, для которых ионизационные потери большие. Результаты численных расчетов воздействия электронов с энергией

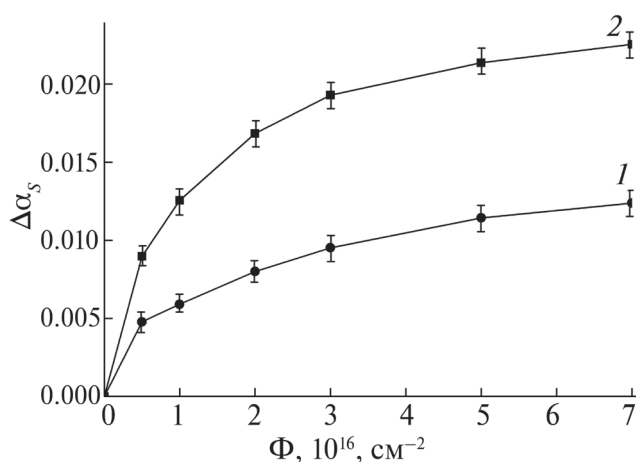


Рис. 5. Зависимость изменений коэффициента поглощения $\Delta\alpha_s$ после облучения электронами с энергией 30 кэВ (флуенс до $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) покрытий на основе кремнийорганического лака и полых двухслойных частиц ZnO/SiO₂ (1) и объемных микрочастиц ZnO (2).

30 кэВ на композит, состоящий из объемных частиц ZnO и полых частиц ZnO/SiO₂, дают пробег электронов 11 и 237 мкм соответственно. Расчет пар Френкеля дает концентрацию 2.7×10^{10} и $1.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ соответственно.

При взаимодействии потока электронов с покрытием вероятны столкновения электронов с молекулами смолы и оксидных поликристаллов, вследствие которых происходит ионизация, приводящая к образованию ионов и свободных радикалов. Электроны могут столкнуться с ионами или молекулами композита и отклониться от своей исходной траектории, также могут образоваться вторичные электроны. Они могут привести к ионизации или возбуждению частиц в среде. Образование радиационных дефектов в

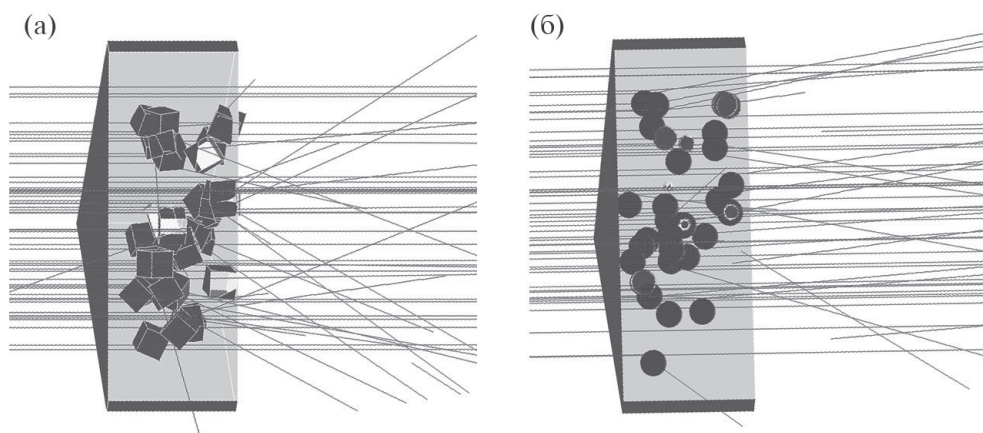


Рис. 6. Моделирование прохождения пучка электронов через композит на основе полиметилфенилсилоксановой смолы и объемных микрочастиц ZnO (а) и полых микрочастиц ZnO/SiO₂ (б).

объемных микрочастицах ZnO и полых микро-
 частицах ZnO/SiO₂ рассмотрено в [17]. Поскольку
 в исследуемых покрытиях в качестве связующего
 используется полиметилфенилсилоксановая смо-
 ла, следует описать процессы, происходящие в ней.
 Во-первых, электроны могут взаимодействовать с
 молекулой смолы ($R[M_2SiO]_nSiO[M\Phi SiO]_mSiR$, где
 $R = (CH_3)_3$ или $CH_3(C_6H_5)_2$, $M = CH_3$, $\Phi = C_6H_5$),
 выбивая электроны из внешних оболочек атомов.
 Это может привести к образованию ионов и сво-
 бодных радикалов в смоле или к образованию
 меньших фрагментов молекул, которые могут
 сшиваться с другими молекулами смолы или с по-
 верхностью оксидных порошков в процессе или
 после облучения. Возможные радикалы, которые
 могут образоваться при таком взаимодействии,
 включают в себя метил-, фенил- и силоксановые
 группы.

В целом, взаимодействие потока электронов с
 энергией 30 кэВ с композитом из полиметилфе-
 нилсилоксановой смолы с включениями полых
 двухслойных частиц прежде всего будет опреде-
 ляться радиационными дефектами и центрами
 окраски в порошках-пигментах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований пока-
 зали, что отражательная способность покрытий
 на основе двухслойных полых частиц ZnO/SiO₂
 выше, чем покрытий на основе поликристаллов
 ZnO. Установлено, что деградация оптических
 свойств покрытий на основе двухслойных полых
 частиц ZnO/SiO₂ преимущественно происходит в
 видимой части спектра. При флуенсе электронов
 $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ наибольшей радиационной стойко-
 стью обладают покрытия на основе полых частиц,
 для которых $\Delta\alpha_s$ составляет 0.012, тогда как для
 покрытий на основе микропорошков $\Delta\alpha_s = 0.021$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке
 Министерства науки и высшего образования Рос-
 сийской Федерации (Госзадание № FZMU-2022-0007
 (122082600014-6)).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Sunkara B., Zhan J., He J., Miao L.,
 McPherson G.L., John V.T., Spinu L. // *Langmuir*.
 2012. V. 28. P. 13783.
<https://www.doi.org/10.1021/la302841c>
2. Yan Y., Li A., Lu C., Zhai T., Lu S., Li W., Zhou W. //
Chem. Engin. J. 2020. V. 396. P. 125316.
<https://www.doi.org/10.1016/j.cej.2020.125316>
3. Li C., Liang Z., Xiao H., Wu Y., Liu Y. // *Mater. Lett.*
 2010. V. 64. № 18. P. 1972.
<https://www.doi.org/10.1016/j.matlet.2010.06.027>
4. Rasmidi R., Duinong M., Chee F.P. // *Radiat. Phys.*
Chem. 2021. V. 184. P. 109455.
<https://www.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109455>
5. Li C., Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V. // *Nucl.*
Instrum. Methods Phys. Res. B. 2014. V. 319. P. 123.
<https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2013.11.007>
6. Belov A., Mikhaylov A., Korolev D., Guseinov D.,
 Gryaznov E., Okulich E., Sergeev V., Antonov I.,
 Kasatkin A., Gorshkov O., Tetelbaum D., Kozlovski V. //
Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2016. V. 379. P. 13.
<https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2016.02.054>
7. Bhatia S., Verma N. // *Mater. Res. Bull.* 2017. V. 95.
 P. 468.
<https://www.doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.019>
8. Singh V.P., Das D., Rath C. // *Mater. Res. Bull.* 2013.
 V. 48. № 2. P. 682.
<https://www.doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.11.026>
9. Wang Z.G., Zu X.T., Zhu S., Wang L.M. // *Physica E.*
 2006. V. 35. № 1. P. 199.
<https://www.doi.org/10.1016/j.physe.2006.07.022>
10. Spallino L., Spera M., Vaccaro L., Agnello S., Gelar-
 di F.M., Zatsepin A.F., Cannas M. // *Appl. Surf. Sci.*
 2017. V. 420. P. 94.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.082>
11. Amosov A.V., Dzyuba V.P., Kulchin Yu.N., Storozhen-
 ko D.V. // *Phys. Procedia*. 2017. V. 86. P. 61.
<https://www.doi.org/10.1016/j.phpro.2017.01.021>
12. Singh S.K., Kumar A., Singh S., Kumar A., Jain A. //
Silicon. 2021. V. 38. № 5. P. 2861.
<https://www.doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.137>
13. Chen J., Yu Y., Xiu H., Feng A., Mi L., Yu Y. // *Ceram.*
Int. 2022. V. 48. № 19. P. 28006.
<https://www.doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.155>
14. Neshchimenko V.V., Li C., Mikhailov M.M. // *Dyes and*
Pigments. 2017. V. 145. P. 354.
<https://www.doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.03.058>
15. Neshchimenko V.V., Li C., Mikhailov M.M., Lv J. //
Nanoscale. 2018. V. 10. № 47. P. 22335.
<https://www.doi.org/10.1039/C8NR04455D>
16. Mikhailov M.M., Yuryev S.A., Lapin A.N., Goronch-
 ko V.A. // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. № 12. P. 20817.
<https://www.doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.214>
17. Дудин А.Н., Нещименко В.В., Лу Ч. // *Поверхность.*
Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 4.
 С. 70.
<https://www.doi.org/10.31857/S1028096022040069>
18. Kositsyn L.G., Mikhailov M.M., Kuznetsov N.Y.,
 Dvoretiskii M.I. // *Instrum. Exp. Tech.* 1985. V. 28. P. 929.
19. Johnson F.S. // *J. Meteorological*. 1954. V. 11. № 6.
 P. 431.
20. ASTM E490-00a Standard Solar Constant and Zero
 Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables. 2019.
21. ASTM E903-96 Standard Test Method for Solar
 Absorptance, Reflectance, and Transmittance of
 Materials Using Integrating Spheres. 2005.

22. Agostinelli S., Allison J., Amako K., Apostolakis J., Araujo H., Arce P., Asai M., Axen D., Banerjee S., Barrand G., Behner F., Bellagamba L., Boudreau J., Broglia L., Brunengo A., Burkhardt H., Chauvie S., Chuma J., Chytrcek R., Cooperman G. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2003. V. 506. P. 250.
[https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002\(03\)01368-8](https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01368-8)

Changes in the Optical Properties of Coatings Based on Hollow ZnO/SiO₂ Particles under Electron Irradiation

A. N. Dudin¹, V. Yu. Yurina^{1, *}, V. V. Neshchimenko¹, M. M. Mikhailov^{1, 2},
 S. A. Yuriev^{1, 2}, A. N. Lapin²

¹Amur State University, Blagoveshchensk, 675027 Russia

²Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, 675027 Russia

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

A comparative analysis of the diffuse reflectance spectra and their changes after irradiation with electrons with an energy of 30 keV of coatings based on polymethylphenylsiloxane resin and pigment powders of two-layer hollow ZnO/SiO₂ particles was carried out. The analysis was carried out in situ in the range 250–2500 nm. The samples were irradiated in a “Spectrum” space simulator. The radiation resistance of the studied coatings based on two-layer hollow ZnO/SiO₂ particles was estimated relative to coatings based on ZnO polycrystals by analyzing the difference diffuse reflectance spectra obtained by subtracting the spectra after irradiation from the spectra of unirradiated samples. It has been found that the intensity of the induced absorption bands in coatings based on hollow ZnO/SiO₂ particles is less than in coatings based on ZnO microparticles, and the radiation resistance when estimating changes in the integral absorption coefficient of solar radiation ($\Delta\alpha_s$) is twice as high. The increase in radiation resistance is probably determined by the different nature of defect accumulation: in the case of solid microparticles, defects can accumulate inside grains; in hollow particles, the accumulation of defects can occur only within the thin shell of the sphere.

Keywords: zinc oxide, silicon dioxide, coatings, polymethylphenylsiloxane resin, hollow particles, diffuse reflectance spectra, radiation resistance, irradiation, electrons, fluence.

УДК 537.226

ЭЛЕКТРОН-ПЛАЗМОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КРИСТАЛЛАХ Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3

© 2024 г. Н. П. Степанов*

Забайкальский государственный университет, Чита, 672038 Россия

*e-mail: np-stepanov@mail.ru

Поступила в редакцию 14.08.2023 г.

После доработки 07.11.2023 г.

Принята к публикации 07.11.2023 г.

В ходе исследования оптических свойств твердых растворов Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 p -типа проводимости в инфракрасном диапазоне было обнаружено, что в монокристалле $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ происходит деформация спектров коэффициента отражения в интервале частот наблюдения плазменного резонанса свободных носителей заряда. Деформация плазменного края усиливается при уменьшении температуры. При помощи дисперсионных соотношений Крамерса–Кронига из экспериментальных спектров отражения рассчитаны спектральные зависимости действительной ϵ_1 и мнимой частей ϵ_2 функции диэлектрической проницаемости, а также функции энергетических потерь характеризующей скорость диссипации энергии. Обнаружено расщепление пика функции энергетических потерь, свидетельствующее о воздействии на плазменный резонанс со стороны другого процесса, протекающего в электронной системе. Установлено, что таким процессом является переход электронов между неэквивалентными экстремумами валентной зоны. Сближение энергий коллективного и одночастичного возбуждений электронной системы приводит к усилению электрон-плазмонного взаимодействия, которое и является наиболее вероятной причиной наблюдающейся деформации плазменного края.

Ключевые слова: плазма свободных носителей заряда, электрон-плазмонное взаимодействие, оптические функции, электронные переходы.

DOI: 10.31857/S1028096024040071, **EDN:** GJBQGD

ВВЕДЕНИЕ

Влияние электрон-плазмонного взаимодействия на поведение электронной системы рассмотрено в работе [1]. При исследовании поведения плотного и вырожденного электронного газа обнаружена возможность значительного вклада электрон-плазмонного взаимодействия в массовый оператор, имеющий в этом случае сильную пороговую особенность. Она возникает при приближении энергии электрона к величине, достаточной для возбуждения плазмона с малым значением волнового вектора. В связи с этим в работе [1] рассмотрены условия возникновения плазмона: связанного состояния электронов и плазмонов. Указано, что суммирование всего ряда теории возмущений по параметру $g = e^2/\pi\hbar v_F$, где e – заряда электрона; v_F – фермиевская скорость движения носителя заряда, приводит к появлению полюсов

у массового оператора, входящего в выражение, определяющее спектр электронов через полюса их функции Грина, что можно рассматривать как возникновение связанных состояний электронов и плазмонов. Автор работы [1] отмечает, что куперовское спаривание электронов также приводит к появлению полюсов у массового оператора и нулей функции Грина. Было показано, что один нуль функции Грина отвечает связанному состоянию электрона и плазмона, а другой – дырки и плазмона. Энергия связи этих состояний экспоненциально мала и при минимальной энергии носителей заряда определяется выражением вида:

$$\Delta \approx \omega_p \exp(-8/g), \quad (1)$$

где ω_p – плазменная частота [1]. В связи с этим представляет интерес экспериментальное на-

блюдение связанных состояний электронов или дырок с плазмонами.

Известно, что возможность сближения энергий в электронном и плазмонном спектрах существует в ряде узкозонных полупроводников и полуметаллов, таких как, например, Bi, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, InSb, $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$, PbTe, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ [2–8]. Действительно, концентрация свободных носителей заряда, определяющая значение плазменной частоты, в этих материалах принимает значения, при которых энергия плазмона становится сопоставима с шириной запрещенной зоны. Такая ситуация существует и в кристаллах твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$. В работе [9] описаны особенности, обнаруженные в температурном поведении магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$. Установлено, что они наблюдаются при сближении энергий плазмона E_p и перехода носителей заряда между неэквивалентными экстремумами валентной зоны ΔE . В ходе анализа информации о физических свойствах кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ были выявлены закономерности изменения указанных энергий от состава твердого раствора и температуры (рис. 1).

Обнаружение взаимосвязи между физическими свойствами кристаллов, которые в настоящее время интенсивно исследуют, в том числе и как топологические изоляторы [10–19], и сближением энергий плазмона и электронных переходов послужило поводом для исследования оптических свойств кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$. Особое внимание было уделено кристаллу $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$, в

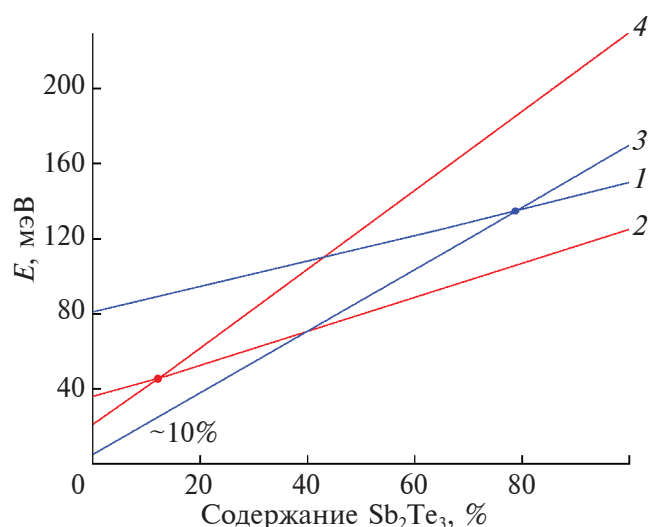


Рис. 1. Зависимости энергий плазмона E_p (1, 2) и перехода электронов между неэквивалентными экстремумами валентной зоны ΔE (3, 4), в кристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ при температурах 80 (1, 3) и 300 К (2, 4) [9].

котором, в соответствии с рис. 1, можно ожидать усиления электрон-плазмонного взаимодействия при низких температурах, близких к температуре кипения жидкого азота, что благоприятно для возникновения связанного состояния электрона и плазмона, поскольку энергия их связи, в соответствии с выражением (1), мала и при высоких температурах может оказаться существенно меньше энергии теплового хаотического движения.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованный в настоящей работе монокристалл был выращен методом Чохральского в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова. В качестве исходных материалов использовали Te, Sb, Bi, содержащие 99.9999 масс. % основного вещества. Детальное описание контроля качества кристаллов и методики эксперимента приведено в работе [20].

Спектры коэффициента отражения фиксировали на инфракрасном Фурье-спектрометре IFS-113V (Bruker) в диапазоне от 370 до 2500 см^{-1} , с разрешением 1 см^{-1} . Исследование проводили в неполяризованном излучении в геометрии $\mathbf{k} \parallel \mathbf{C}_3$, $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}_3$, где $\mathbf{k}$ — волновой вектор, $\mathbf{E}$ — вектор напряженности электрического поля электромагнитной волны, а $\mathbf{C}_3$ — ось симметрии третьего порядка кристалла. Угол падения излучения на границу раздела вакуум–вещество не превышал 8° от нормали, проведенной к зеркальной поверхности образца, перпендикулярной оси $\mathbf{C}_3$. Для определения коэффициента отражения образца проводили последовательное измерение спектров коэффициента отражения R образца и эталона и последующее их сравнение.

Температуру образца контролировали при помощи испарительного криостата, обеспечивавшего плавную регулировку температуры в диапазоне 78–300 К и ее стабилизацию с точностью не хуже 2 К.

ОПИСАНИЕ И АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры отражения кристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$, полученные при температурах 78, 101, 173, 220, 250 и 292 К, представлены на рис. 2. Они имеют ярко выраженный плазменный край, что обусловлено резонансным взаимодействием электромагнитной волны и свободных носителей заряда, колеблющихся относительно ионного остова с собственной, плазменной частотой ω_p , величина которой в случае многокомпонентной плазмы определяется выражением:

$$\omega_p^2 = \sum \frac{e^2 n}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m^*}, \quad (2)$$

здесь e – заряд электрона; n и m^* – концентрация и эффективная масса свободных носителей заряда соответственно; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная; ϵ_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость. Суммирование осуществляли по всем группам свободных носителей заряда, участвующим в формировании отклика на внешнее воздействие. Из рис. 2 видно, что при уменьшении температуры минимум коэффициента отражения смещается в коротковолновую область спектра, что свидетельствует об увеличении плазменной частоты и энергии плазмона. Также видно, что при температурах меньше 173 К плазменный край существенно деформируется. Наблюдаемое изменение спектров коэффициента отражения свидетельствует о том, что плазма свободных носителей заряда испытывает влияние со стороны другого, дополнительного процесса, усиливающегося при уменьшении температуры.

С целью более детального анализа полученных экспериментальных данных для всех спектров от-

ражения, представленных на рис. 2, рассчитывали действительную ϵ_1 и мнимую ϵ_2 части функции диэлектрической проницаемости при помощи интегральных соотношений Крамерса–Кронига, связывающих амплитуду R и фазу θ отраженной волны выражением вида:

$$\theta(\omega_0) = -\frac{2\omega_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln R^{0.5}(\omega) d\omega}{\omega^2 - \omega_0^2}. \quad (3)$$

Обычно экспериментально определяют $R(\omega)$, а $\theta(\omega)$ рассчитывают в соответствии с выражением (3). Зная $R(\omega)$ и $\theta(\omega)$, можно восстановить частотные зависимости ϵ_1 и ϵ_2 , поскольку для случая малого угла падения света на поверхность вещества можно применять следующие соотношения:

$$\epsilon_1 = \frac{(1-R) - 4R \sin^2 \theta}{(1+R - 2\sqrt{R} \cos \theta)^2}; \quad \epsilon_2 = \frac{4(1-R) \sqrt{R} \sin \theta}{(1+R - 2\sqrt{R} \cos \theta)^2}. \quad (4)$$

Рассчитанные по соотношениям (4) спектральные зависимости ϵ_1 и ϵ_2 использовали для восстановления спектральной зависимости функции энергетических потерь – $\text{Im} \epsilon^{-1}$, – харак-

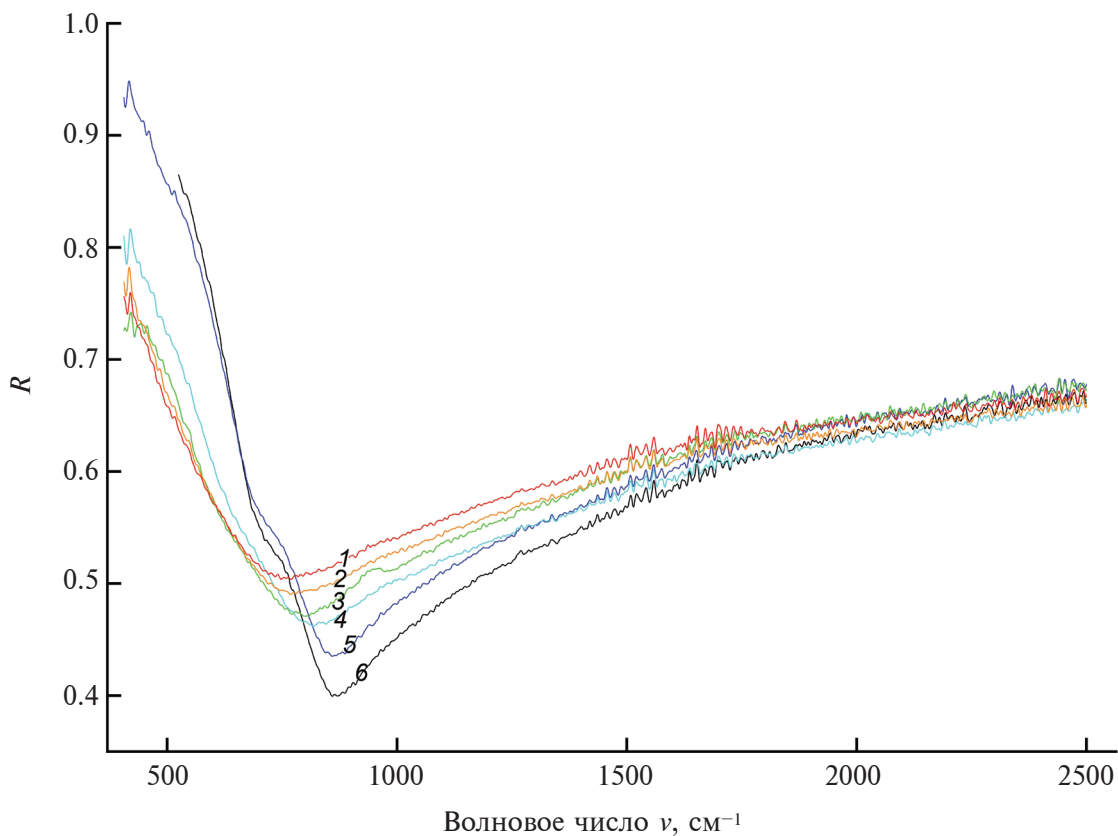


Рис. 2. Спектры коэффициента отражения R кристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$, полученные при температурах 292 (1); 250 (2); 220 (3); 173 (4); 101 (5); 78 К (6).

теризующей интенсивность диссипации энергии электромагнитной волны в кристалле, в соответствии с выражением:

$$-\text{Im}\epsilon^{-1} = \epsilon_2 (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{-1}. \quad (5)$$

Полученные таким образом спектральные зависимости функции энергетических потерь $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ — представлены на рис. 3, из которого видно, что влияние некоторого процесса, усиливающегося при уменьшении температуры, приводит к расщеплению пика функции энергетических потерь на два максимума. Природу указанного процесса анализировали в работе [9], в которой отмечено, что некоторый процесс также является причиной появления особенностей температурных зависимостей магнитной восприимчивости кристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$. В соответствии с данными, представленными на рис. 1, рассматриваемым процессом может быть электронный переход между неэквивалентными экстремумами валентной зоны с энергией ΔE , энергия которого уменьшается при снижении температуры, и, таким образом, смещается навстречу увеличивающейся, как это видно из рис. 2, энергии плазмона [9].

Как следует из теоретического анализа последствий сближения энергий плазмона и электронного перехода, выполненного в работах [21–25], в этом случае можно ожидать усиления плазменных колебаний за счет рекомбинации электронно-дырочных пар с испусканием плазмонов. Также

отметим, что в работе [24] теоретически показана возможность формирования двух устойчивых состояний электронной системы в условиях вынужденного плазменного резонанса в полупроводнике, находящемся в переменном электрическом поле, в том случае, если энергия плазмона будет достаточна для возникновения ударной ионизации. Тогда, в соответствии с выражением (2), рост концентрации свободных носителей заряда приведет к увеличению плазменной частоты, а следовательно, к выходу системы из резонанса и прекращению процесса ударной ионизации. С другой стороны, процесс рекомбинации неравновесных носителей заряда, уменьшающий плазменную частоту и энергию плазмона, будет способствовать сближению E_p и ΔE , и активации носителей заряда плазмонами. Аналогичный процесс может происходить и в исследованном кристалле $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$, с той только разницей, что электронный переход с уровня химического потенциала в подзону тяжелых дырок будет сопровождаться увеличением концентрации легких дырок и энергии плазмона.

Следовательно, стабилизация положения плазменного минимума, а соответственно, и пиков функции энергетических потерь, частота которых, как видно из рис. 3, не изменяется при уменьшении температуры от 101 до 78 К, может быть связана с процессом, теоретически описанном в работе [24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение отметим, что разница в энергетическом положении пиков функции энергетических потерь, представленных на рис. 3 кривыми 1 и 2, составляет 13 мэВ. Это примерно в восемь раз меньше энергии плазмона в кристалле $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ при температуре 101 К, что согласуется с выражением (1). В ходе предстоящих исследований планируется изучить возможность интерпретации наблюдаемого явления как проявление связанного состояния дырки и плазмона.

ФИНИНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-20055, при финансовой поддержке правительства Забайкальского края.

Конфликт интересов. Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дюгаев А.М. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55. № 5. С. 2171.

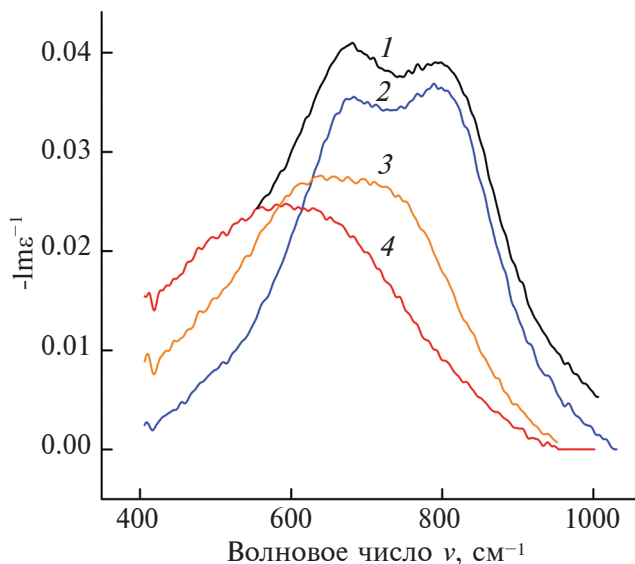


Рис. 3. Спектральные зависимости функции энергетических потерь $\text{Im}\epsilon^{-1}$, кристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ при температурах 78 (1); 101 (2); 173 (3); 292 К (4), рассчитанные при помощи соотношений Крамерса–Кронига из спектров коэффициента отражения R .

2. Gerlach E., Grosse P., Rautenberg M., Senske M. // *Physica Status Solidi B*. 1976. V. 75. Iss. 2. P. 553. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220750218>
3. Broerman J.G. // *Phys. Rev. B*. 1970. V. 2. P. 1818. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.1818>
4. Grynberg M., Le Toulles R., Balkanski M. // *Phys. Rev. B*. 1974. V. 9. P. 517. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.9.517>
5. Broerman J.G. // *Phys. Rev. B*. 1972. V. 5. P. 397. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.397>
6. Nanabe A., Noguchi D., Mitsuishi A. // *Physica Status Solidi B*. 1978. V. 90. P. 157.
7. Tussing P., Rosental W., Hang A. // *Physica Status Solidi B*. 1972. V. 52. P. 451.
8. Alstrom P., Nielsen H.J. // *J. Phys. C. Solid State Phys.* 1981. V. 14. P. 1153.
9. Степанов Н.П., Иванов М.С. // *Физика и техника полупроводников*. 2022. Т. 56. Вып. 12. С. 1103. <https://www.doi.org/10.21883/FTP.2022.12.54508.4243>
10. Jung S.-J., Kim S.K., Park H.-H., Hyun D.-B., Baek S.-H., Kim J.-S. // *J. Electronic Mater.* 2014. V. 43. P. 1726. <https://doi.org/10.1007/s11664-013-2851-1>
11. Meroz O., Elkabets N., Gelbstein Y. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2020. V. 3. P. 2090. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02133>
12. Liu W., Chi H., Walrath J. C., Chang A. // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 108. P. 043902. <https://doi.org/10.1063/1.4940923>
13. Bulat L.P., Drabkin I.A., Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu.N., Pshenay-Severin D.A., Sorokin A.I., Igonina A.A., Bublik V.T., Lavrentev M.G. // *J. Electronic Mater.* 2015. V. 44. P. 1846. <https://www.doi.org/10.1007/s11664-014-3570-y>
14. Лукьянова Л.Н., Бойков Ю.А., Усов О.А., Данилов В.А., Волков М.П. // *Физика и техника полупроводников*. 2017. Т. 51. № 7. С. 880. <https://www.doi.org/10.21883/FTP.2017.07.44632.18>
15. Xiaojian L., Chaogang L., Xin L., Yujie Z., Bo Y. // *Phys. Rev. Appl.* 2020. V. 13. P. 041002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.13.041002>
16. Zhang D., Shi M., Zhu T., Xing D., Zhang H., Wang J. // *Phys. Rev. Lett.* 2019. V. 122. P. 206401. <https://www.doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.206401>
17. Scipioni K.L., Wang Z., Maximenko Y., Katmis F., Steiner C., Madhavan V. // *Phys. Rev. B*. 2018. V. 97. P. 125150. <https://www.doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.125150>
18. Ou Y., Liu C., Jiang G., Feng Y., Zhao D., Wu W., Wang X.-X., Li W., Song C., Wang L.-L., Wang W., Wu W., Wang Y., He K., Ma X.-C., Xue Q.-K. // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. P. 1703062. <https://www.doi.org/10.7498/aps.72.20230690>
19. Gong Y., Guo J., Li J., Zhu K., Liao M., Liu X., Zhang Q., Gu L., Tang L., Feng X., Zhang D., Li W., Song C., Wang L., Yu P., Chen X., Wang Y., Yao H., Duan W., Xu Y., Zhang S.-C., Ma X., Xue Q.-K., He K. // *Chinese Phys. Lett.* 2019. V. 36. № 7. P. 076801. <https://www.doi.org/10.1088/0256-307x/36/7/076801>
20. Степанов Н.П., Калашников А.А., Урюпин О.Н. // *Физика и техника полупроводников*. 2021. Т. 55. № 7. С. 586. <https://www.doi.org/10.21883/FTP.2021.07.51023.9647>
21. Wolff P.A. // *Phys. Rev. Lett.* 1970. V. 24. P. 266. <https://www.doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.24.266>
22. Барышев Н.С. // *Физика и техника полупроводников*. 1975. Т.9. № 10. С. 2023.
23. Elci A. // *Phys. Rev. B*. 1977. V. 16. P. 5443. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.5443>
24. Шукторов П.Н. // *Физика и техника полупроводников*. 1986. Т. 20. № 6. С. 1089.
25. Jablan M. // *Phys. Rev. B*. 2020. V. 101. P. 224503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.224503>

Electron–Plasmon Interaction in Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3

N. P. Stepanov*

Zabaikalsky State University, Chita, 672038 Russia

*e-mail: np-stepanov@mail.ru

During the study of the optical properties of solid solutions of Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 p -type conductivity in the infrared range, it was found that in a single crystal $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$, deformation of the reflection coefficient spectra is observed in the frequency range of observation of the plasma resonance of free charge carriers. The deformation of the plasma edge increases with a decrease in temperature. Using the Kramers–Kronig dispersion relations from experimental reflection spectra, the spectral dependences of the real ϵ_1 and imaginary parts ϵ_2 of the permittivity function, as well as the energy loss function characterizing the rate of energy dissipation, are calculated. Splitting of the peak of the energy loss function was found, indicating the effect on the plasma resonance from another process occurring in the electronic system. It is established that such a process is the transition of electrons between nonequivalent extremes of the valence band. Convergence of collective and single-particle energies.

Keywords: plasma of free charge carriers, electron-plasmon interaction, optical functions, electronic transitions.

УДК 548.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК SiO_2 , ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ $^{64}\text{Zn}^+$ И ОКИСЛЕННЫХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2024 г. В. В. Привезенцев^{а, *}, А. П. Сергеев^а, А. А. Фирсов^а, В. С. Куликаускас^б,
В. В. Затекин^б, Е. П. Кириленко^с, А. В. Горячев^с, В. А. Ковальский^д

^аФНЦ “НИИ системных исследований РАН”, Москва, 117218 Россия

^бМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, НИИЯФ им. Д.В. Скобелыцына, Москва, 119991 Россия

^сИнститут нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва, 119991 Россия

^дИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 31.07.2023 г.

После доработки 25.09.2023 г.

Принята к публикации 25.09.2023 г.

Представлены результаты исследования пленок SiO_2 , имплантированных ионами $^{64}\text{Zn}^+$ дозой $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при энергии 20 и 120 кэВ и изохронно окисленных в течение 1 ч при температурах от 400 до 800°C с шагом 100°C. Профили Zn и его оксида исследованы с помощью резерфордовского обратного рассеяния, а также методом времяпролетной вторичной ионной масс-спектрометрии. Химическое состояние цинка и фазовый состав пленки определяли методами оже-электронной спектроскопии и комбинационного рассеяния света. Установлено, что после имплантации распределение цинка имеет два максимума на глубинах 20 и 85 нм, а после отжига при 700°C имеется уширенный максимум на глубине 45 нм. После имплантации в образце формируется смесь фаз Zn и ZnO. После отжига при 700°C в образце формируется исключительно фаза ZnO, профиль распределения которой имеет уширенный пик при 45 нм.

Ключевые слова: пленка SiO_2 , имплантация Zn, термическое окисление, резерфордовское обратное рассеяние, времяпролетная вторичная ионная масс-спектрометрия, электронная оже-спектроскопия, комбинационное рассеяние света.

DOI: 10.31857/S1028096024040082, **EDN:** GIWFUR

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно исследуется энергонезависимая оперативная резистивная память с произвольным доступом (ReRAM) на основе многих материалов [1–3]. Наибольшее распространение получили устройства ReRAM, иначе мемристоры, на основе металлооксидных материалов. Такие устройства наряду с простой геометрией и широким выбором материалов (NiO , TiO_2 , HfO_2) обладают низкой стоимостью, простой структурой и характеризуются высоким быстродействием, низким рабочим током порядка наноампера, неразрушающим считыванием, масштабируемостью в нанометровом диапазоне и потенциальной памятью в несколько бит [4–6].

Среди множества резистивных переключающих материалов тонкие пленки SiO_2 наиболее привлекательны благодаря совместимости их технологии со стандартной технологией кремниевых интегральных микросхем и относительной стабильности по сравнению с оксидами металлов [7, 8]. Для улучшения свойств пленок оксида кремния при применении их в качестве активного слоя мемристоров было предложено легировать их ионами переходных металлов [8–10]. В частности, было показано, что тонкие пленки из аморфного SiO_x , легированного Zn (SZO-пленки), являются перспективными материалами для устройств ReRAM благодаря совместимости их технологии с технологией комплементарной логики на транзисторах металл–оксид–полупроводник [11]. Оказа-

лось, что эти пленки могут иметь подходящие для мемристоров вольт-амперные характеристики в зависимости от концентрации нанокластеров Zn или ZnO_x . Такое поведение было объяснено наличием в оксиде кремния нанокластеров Zn или ZnO_x , т.е. скоплений Zn-содержащих дефектов [12]. В [13] исследовали слоистую структуру, состоящую из одного напыленного магнетронным способом слоя цинка между двумя слоями оксида кремния. Позже в [14] те же авторы исследовали многослойную структуру, состоящую из чередующихся слоев Zn и SiO_2 .

В настоящей работе исследованы состав, структура и свойства пленок SiO_2 , полученных методом электронно-лучевого испарения, имплантированных Zn и окисленных при повышенных температурах. Такие пленки могут быть использованы в качестве активной среды мемристоров. Для более равномерного распределения имплантированного цинка по толщине слоя оксида кремния применяли легирование при двух значениях энергии внедрения.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

На кварцевые подложки методом электронно-лучевого испарения был нанесен слой золота толщиной 64 нм (нижний электрод), а затем пленки SiO_2 толщиной 130 нм. Пленки были имплантированы ионами ^{64}Zn дозой $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при энергии 20 и 120 кэВ с использованием ускорителя High Voltage Engineering Europe (HVEE-350). Затем образцы изохронно в течение 1 ч последовательно окисляли при температурах от 400 до 800°C с шагом 100°C. В конце технологического процесса на пленку SiO_2 через маску напыляли верхние электроды в виде кругов диаметром 1.5 мм из пленки алюминия толщиной 200 нм.

Профили имплантированного Zn исследовали с помощью резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия He^{2+} с энергией 700 кэВ. Для этих же целей дополнительно использовали времяпролетный вторичный ионный масс-спектрометр (ВИМС) IONTOF.SIMS5 (IonTOF GmbH). Наличие имплантированной примеси и полученных фаз в процессе отжига определяли методом оже-электронной спектроскопии с помощью спектрометра JAMP-9510F (JEOL), в котором применяли электронную пушку с термополюсовым эмиссионным катодом (катод Шоттки). Она имела следующие параметры: ускоряющее напряжение 10 кВ; при регистрации спектров первичный ток был равен 37 нА, при получении изображений в режиме детектирования вторичных электронов

и оже-электронов ток был равен 2 нА. При профильном оже-анализе угол наклона образца относительно нормали к первичному электронному пучку составлял 30°. Для уменьшения плотности первичного тока без потери вторичного сигнала при регистрации спектров (для уменьшения влияния артефактов воздействия электронного пучка на образец) при профильном анализе электронный пучок расфокусировали, диаметр области анализа составлял примерно 170 мкм. Первичный ток и степень расфокусирования первичного пучка выбирали из следующих соображений: за время воздействия электронного пучка на образец, в пять раз превышающее время регистрации спектра, спектр не изменяется. Параметры полусферического анализатора электронов: режим работы анализатора с постоянным задерживающим потенциалом и с относительным энергетическим разрешением 0.3%. Параметры ионного источника: при профильном анализе энергия ионов аргона 2000 эВ, угол травления 41° относительно плоскости образца. Толщину проанализированного слоя определяли по средней скорости распыления пленки SiO_2 известной толщины при аналогичных параметрах ионного пучка. Скорость составляет ~12.3 нм/мин.

Образовавшиеся после имплантации и в процессе отжига фазы в образцах идентифицировали также с помощью комбинационного рассеяния света (КРС). Эти спектры были получены с использованием системы SENTERRA, которая включает в себя модуль спектрометра КРС с тройным лазером и модуль конфокального микроскопа. Измерения проводили при облучении структур зеленым лазером с длиной волны 532 нм и варьруемой мощностью от 0.2 до 20 мВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

РОР-исследования

На рис. 1 представлены экспериментальные спектры РОР после имплантации цинка (кривая 1) и после отжига при температуре 700°C (кривая 2). Хорошо видно, что форма спектра несимметрична, так как наблюдаются пики, относящиеся к имплантированному Zn, а также хорошо различимы “ступеньки”, относящиеся к элементам матрицы оксида кремния – кремния и кислорода. Из рис. 1 также следует, что спектр РОР после имплантации можно разложить на две составляющие при разных номерах канала: один при максимуме на канале 405, а другой – с максимумом на канале 430. Этим каналам, согласно программе SRIM [15], соответствуют разные глубины расположения R_p

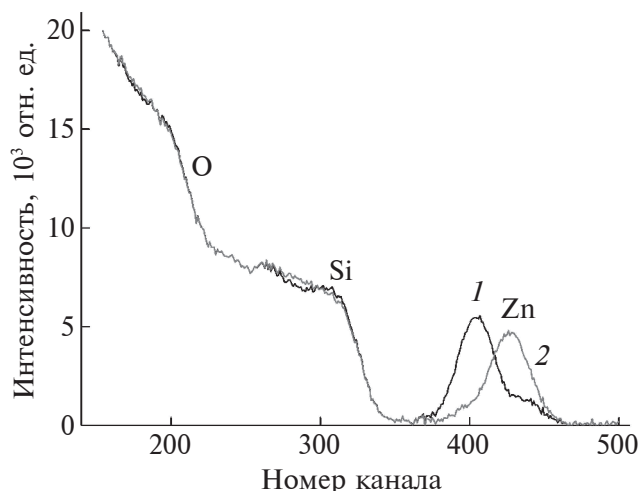


Рис. 1. Экспериментальные спектры ROP после имплантации Zn (1) и после отжига при 700°C (2).

максимумов концентраций имплантированных ионов, а именно: 20 нм для энергии внедрения 20 кэВ и 85 нм для энергии внедрения 120 кэВ. На рис. 1 хорошо видно, что после отжига профили импланта сдвигаются в сторону больших номеров канала, т.е. в действительности к внешней поверхности пленки SiO_2 . Как известно, примесь Zn быстро диффундирует в SiO_2 при высоких температурах. При этих температурах атомы Zn движутся к поверхности образца, которая является для них неограниченным стоком. Отсюда становится ясным изменение положения цинка в спектрах ROP: оно в основном смещается в область больших номеров канала (к поверхности пленки SiO_2).

Исследования на времяпролетном вторичном ионном масс-спектрометре

На рис. 2а представлены профили элементов Zn^+ и ZnO^- после имплантации, полученные с помощью времяпролетного ВИМС. Из рисунка следует, что один максимум концентрации имплантированного цинка находится на глубине 20 нм, а другой (большой) — на глубине 85 нм. Имеется также небольшой пик Zn, связанный с сегрегацией на внутренней границе пленки SiO_2 на глубине 135 нм. Следует отметить, что все профили носят качественный характер (по оси ординат отложены относительные единицы). На рис. 2б представлены профили ионов Zn^+ и ZnO^- после отжига имплантированных образцов при 700°C. Из этого рисунка следует, что профиль Zn^+ существенно изменился — он значительно передвинулся к поверхности образца. Большой максимум находится на глубине 45 нм, а побочный в виде прилива — на глубине 20 нм. Имеется также небольшой пик Zn на глубине 105 нм. Пик, связанный с сегрегацией на внутренней границе пленки SiO_2 на глубине 135 нм, практически исчез. В распределении ионов ZnO^- наблюдается уширенный пик при 45 нм.

Исследования на оже-спектрометре

При оже-исследованиях пересчет интенсивностей оже-пиков в концентрации проводили по модели гомогенного распределения элементов в анализируемом слое с учетом относительных коэффициентов обратной элементной чувствительности [16, 17]. В этом методе для каждого элемента можно ввести определенный коэффициент

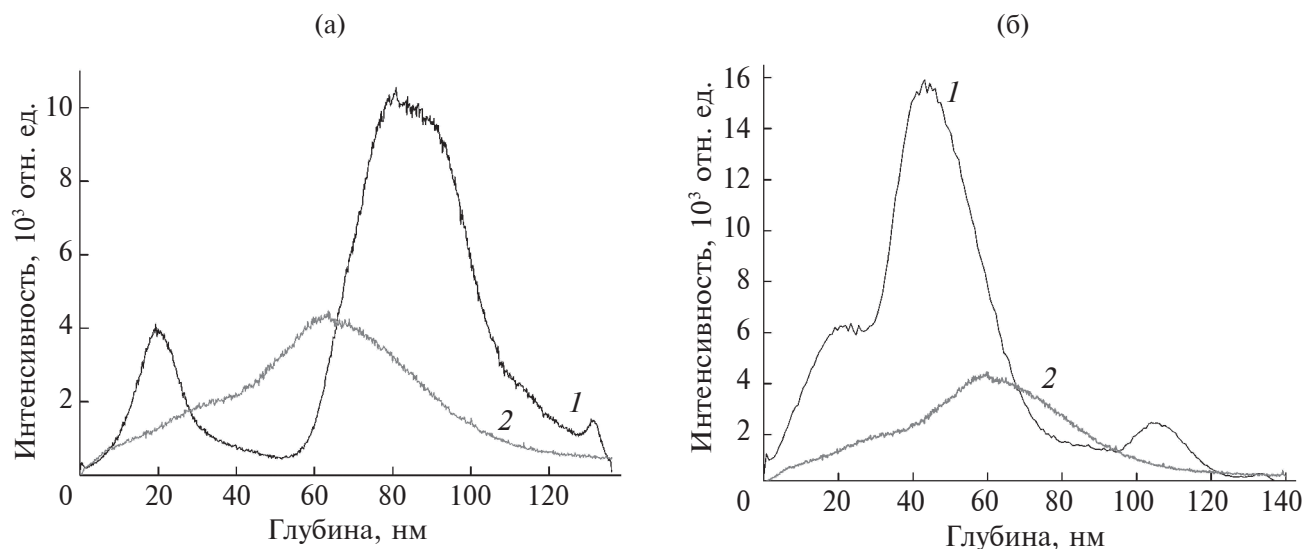


Рис. 2. Распределения ионов Zn^+ (1) и ZnO^- (2) по глубине после имплантации (а) и после отжига при 700°C (б), полученные с помощью времяпролетного ВИМС.

чувствительности, т.е. коэффициент пропорциональности между детектируемым током оже-электронов определенных атомов и их концентрацией в исследуемом образце.

На рис. 3а представлен экспериментальный дифференциальный оже-пик Zn на глубине 85 нм после имплантации и его обработка. Изменение формы и энергии оже-пика конкретного атома в зависимости от химического окружения из-за изменения энергии связи электронов на основном уровне и локальной плотности состояний в валентной зоне подробно рассмотрено в [16]. В настоящей работе возможные химические состояния элемента по оже-спектрам определены методом факторного анализа [18]. В качестве “факторов” были выбраны оже-спектры Zn и ZnO, имеющиеся в базе данных JEOL. Эталонные образцы анализировали в тех же условиях, что и исследуемые образцы. Коэффициенты обратной

элементной чувствительности для присутствующих в слоях элементов определяли по вышеуказанным эталонным образцам. Следует отметить, что, поскольку интенсивность оже-пика цинка довольно мала, а шум достаточно большой, деконволюция реального спектра эталонными не совсем идеальна, но по форме кривой видно, что пик окисленного цинка ближе к реальному, чем пик металлического цинка, что говорит о преобладании в образце фазы ZnO. Можно заключить, что после имплантации цинк на глубине ~85 нм находится как в окисленном (зарядовое состояние 1.5^+), так и неокисленном состояниях (имеет нулевой заряд), т.е. присутствует смесь фаз Zn и ZnO.

На рис. 3б показан оже-спектр образца на глубине 45 нм после отжига при 700°C . Из деконволюции следует, что после отжига на глубине 45 нм цинк находится в состоянии 2^+ в большей мере, чем в образце до отжига, и доля металлической фазы цинка в разы меньше.

Комбинационное рассеяние света

На рис. 4а представлены спектры КРС для длины волны 532 нм при различных температурах отжига. Эти спектры типичны для наноструктурированных пленок $\text{SiO}_2\text{--ZnO}$ с характерными пиками в диапазоне $440\text{--}580\text{ см}^{-1}$, обусловленными комбинацией акустических и оптических фононов. Разложение пиков показывает особенность около 440 см^{-1} для образца, отожженного при 800°C , что можно ожидать при наличии кристаллической фазы ZnO. Положение этого пика (около 442 см^{-1} после отжига при 800°C) немного выше ожидаемого значения 438.4 см^{-1} для объемного ZnO. Это может указывать на напряжение решетки из-за различия в коэффициентах термического расширения материалов [19–21]. Также были обнаружены незначительные особенности в районе 330 см^{-1} , что можно рассматривать как дополнительное подтверждение содержания нанокластерообразной кристаллической формы ZnO. Обе упомянутые выше области (330 и 440 см^{-1}) обычно связывают с пиками второго порядка на границе зоны ($3E_{2H}-E_{2L}$ и E_{2H} соответственно). Пик в районе 560 см^{-1} обычно связывают с модой $E_1(LO)$, а его заметная высота может указывать на недостаток кислорода [22]. На рис. 4б представлено разложение кривой 4 (рис. 4а) на составляющие. Детальное изучение спектра КРС и формулирование более точных выводов о кристаллической структуре материала затруднено вследствие довольно слабых и размытых полученных экспериментальных данных, что скорее всего связано либо с низкой концентрацией нанокластеров ZnO в исследован-

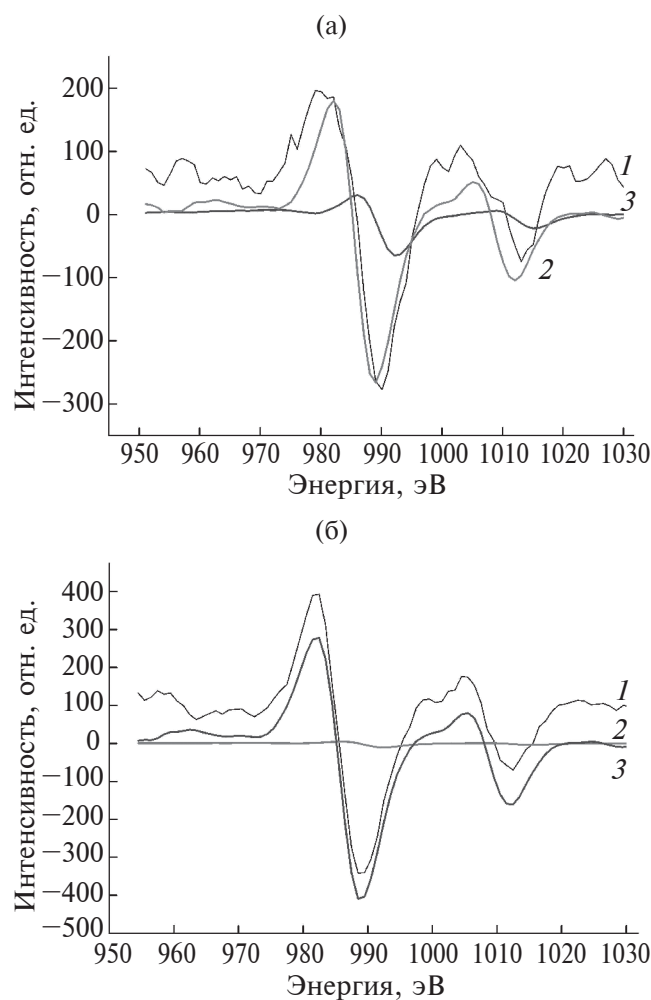


Рис. 3. Деконволюция экспериментального дифференциального оже-пика Zn (1) эталонными спектрами Zn (металлического) (2) и ZnO (3) для имплантированного образца (а) и после отжига при 700°C (б).

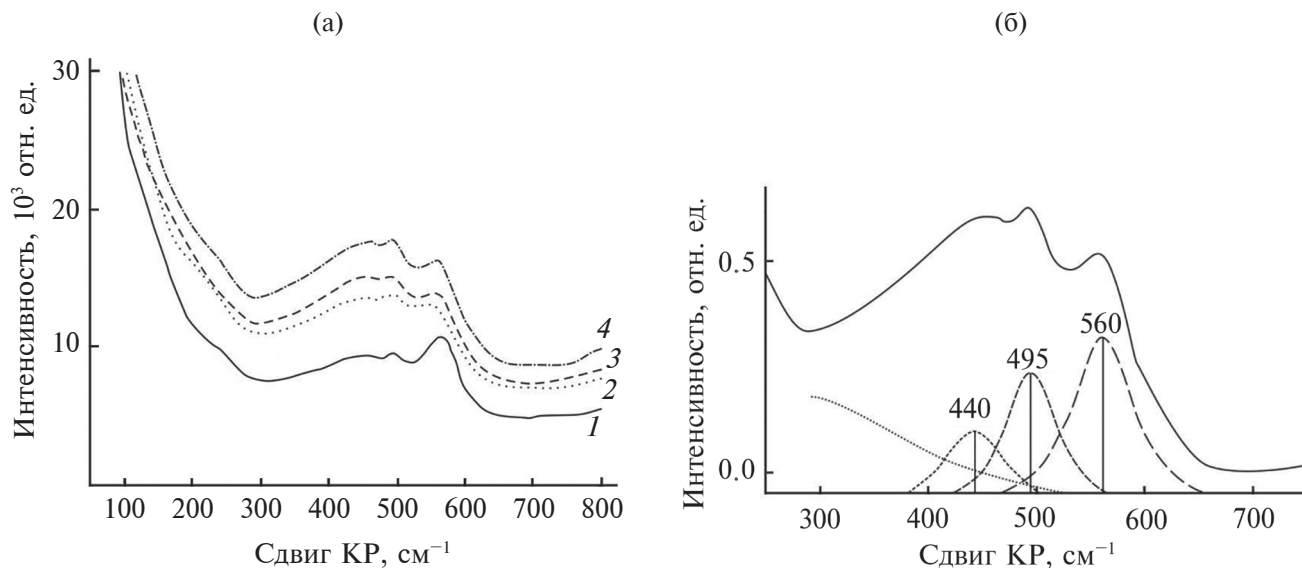


Рис. 4. Спектры КРС пленки оксида кремния, имплантированного Zn: а – после имплантации (1) и отжига при 400 (2), 600 (3) и 800 °С (4); б – разложение спектра 4 на составляющие.

ных пленках, либо с преобладанием аморфной фазы материала.

ВЫВОДЫ

Из анализа спектров РОР следует, что после имплантации профиль цинка имеет два максимума. После отжига при 700 °С профиль имплантированного цинка смещается в сторону поверхности пленки SiO_2 . Исследования времяпролетных ВИМС показали, что главный максимум концентрационного профиля Zn после имплантации находится на глубине 85 нм, а для пленок, отожженных при 700 °С, – на глубине 45 нм. Из исследования оже-спектров следует, что после имплантации цинк находится в химическом состоянии 1.5^+ , т.е. имеется смесь двух фаз Zn и ZnO, а после отжига при 700 °С заряд иона цинка 2^+ , что соответствует исключительно фазе ZnO. Из анализа спектров КРС следует, что разделение пиков при $R \approx 440 \text{ см}^{-1}$ указывает на наличие в имплантированном кварце кристаллической фазы ZnO. Большая высота пика на спектре КРС в районе $R \approx 560 \text{ см}^{-1}$ может свидетельствовать о недостатке кислорода в оксиде цинка.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН № FNEF-2022-0003 “Исследование нейроморфных систем обработки больших данных и технологии их изготовления” (1021060808723-2-1.2.1). Исследования В.А. Ковальского были выполнены в рамках госзадания ИПТМ РАН в 2023 г. (№ 075-01304-23-00).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang J.J., Strukov D.B., Stewart D.R. // *Nature Nanotechnol.* 2013. V. 8. P. 14. <https://www.doi.org/10.1038/nnano.2012.240>
2. Tripathi S.K., Kaur R., Rani M. // *Solid State Phenom.* 2015. V. 222. P. 67. <https://www.doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.222.67>
3. *Advances in Memristors, Memristive Devices and Systems. Series “Studies in Computational Intelligence”*. Vol. 701. / Ed. Vaidyanathan S., Volos C. Springer, 2017. 511 p. <https://www.doi.org/10.1007/978-3-319-51724-7>
4. Chang T.-C., Chang K.-C., Tsai T.-M., Chu T.-J., Sze S.M. // *Mater. Today.* 2016. V. 19. Iss. 5. P. 254. <https://www.doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.009>
5. Mehonic C.C., Shluger A.L., Gao D., Valov I., Miranda E., Ielmini D., Bricalli A., Ambrosi E., Li C., Yang J.J., Xia Q., Kenyon A.J. // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. Iss. 43. P. 1801187. <https://www.doi.org/10.1002/adma.201801187>
6. Ilyas N., Li C., Wang J., Jiang X., Fu H., Liu F., Gu D., Jiang Y., Li J. // *Phys. Chem. Lett.* 2022. V. 13. № 3. P. 884. <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c03912>
7. Litton C.W., Collins T.C., Reynolds D.S. *Zinc Oxide Material for Electronic and Optoelectronic Device Application*. Chichester: Wiley, 2011. 363 p. <https://www.doi.org/10.1002/9781119991038>
8. Chu S., Olmedo M., Yang Zh., Kong J., Liu J. // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. P. 181106. <https://www.doi.org/10.1063/1.3012579>

9. Jiang C.Y., Sun X.W., Lo G.Q., Kwong D.L., Wang J.X. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 263501.
<https://www.doi.org/10.1063/1.2751588>
10. Huang J.S., Yen W.C., Lin S.M., Lee C.Y., Wu J., Wang Z.M., Chin T.S., Chueh Y.L. // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. P. 4401.
<https://www.doi.org/10.1039/C3TC32166E>
11. Tsai T.M., Chang K.C., Chang T.C., Syu Y.E., Liao K.H., Tseng B.H., Sze S.M. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. Iss. 11. P. 112906.
<https://www.doi.org/10.1063/1.4750235>
12. Chang K.C., Tsai T.M., Chang T.C., Wu H.H., Chen J.H., Syu Y.E., Chang G., Chu T.J., Liu G.R., Su Y.T., Chen M.C., Pan J.H., Chen J.Y., Tung C.W., Huang H.C., Tai Y.H., Gan D.S., Sze S.M. // IEEE Electron. Dev. Lett. 2013. V. 34. № 3. P. 399.
<https://www.doi.org/10.1109/LED.2013.2241725>
13. Chang K.C., Tsai T.M., Chang T.C., Wu H.H., Chen K.H., Chen J.H., Young T.F., Chu T.J., Chen J.Y., Pan C.H., Chen J.Y., Tung C.W., Huang H.C., Tai Y.H., Gan D.S., Sze S.M. // IEEE Electron. Dev. Lett. 2013. V. 34. № 4. P. 511.
<https://www.doi.org/10.1109/LED.2013.2248075>
14. Zhang R., Tsai T.M., Chang T.C., Chang K.C., Chen K.H., Lou J.C., Young T.F., Chen J.H., Huang S.Y., Chen M.C., Shih C.C., Chen H.L., Pan J.H., Tung C.W., Syu Y.E., Sze S.M. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 234501.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4843695>
15. Ziegler J.F., Biersack J.P. SRIM 2008 (<http://www.srim.org>).
16. Hofmann S. Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Material Science. Berlin–Heidelberg: Springer–Verlag, 2013. 528 p.
<https://www.doi.org/10.1007/978-3-642-27381-0>
17. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Ред. Бриггс Д., Сих М.П. М.: Мир, 1987. 598 с.
18. Монахова Ю.Б., Муштакова С.П. // Журн. аналитической химии. 2012. Т. 67. № 12. С. 1044.
19. Huang Y., Liu M., Li Z., Zeng Y., Liu S. // Mater. Sci. Engin. B. 2003. V. 97. Iss. 2. P. 111.
[https://www.doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00396-3](https://www.doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00396-3)
20. Garcia-Sotelo A., Avila-Meza M., Melendez-Lira M.A., Fernandez-Muñoz J.L., Zelaya-Ange O. // Mater. Res. 2019. V. 22. Iss. 4. P. e201901059.
<https://www.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0105>
21. Torczynska T., El Filali B., Polupan G., Shcherbyna L. // MRS Adv. 2019. V. 2. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1557/adv.2017.344>
22. Chen S.J., Liu Y.C., Lu Y.M., Zhang J.Y., Shen D.Z., Fan X.W. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 289. P. 55.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.10.137>

Study of SiO₂ Films Implanted with ⁶⁴Zn⁺ Ions and Oxidized at Elevated Temperatures

V. V. Privezentsev^{1,*}, A. P. Sergeev¹, A. A. Firsov¹, V. S. Kulikauskas², V. V. Zatekin²,
E. P. Kirilenko³, A. V. Goryachev³, V. A. Kovalskiy⁴

¹FSC "Scientific Research Institute for System Analysis RAS", Moscow, 117218 Russia

²Lomonosov Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

³Institute of Nanotechnology Microelectronics RAS, Moscow, 119991 Russia

⁴Institute of Microelectronics Technology RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

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

The results of studying SiO₂ films implanted with ⁶⁴Zn ions with a dose of 5×10^{16} cm⁻² at energies of 20 and 120 keV and isochronously oxidized for 1 h at temperatures from 400 to 800°C with a step of 100°C are presented. The profiles of Zn and its oxide were studied using Rutherford backscattering and time-of-flight secondary ion mass spectrometry. The chemical state of zinc and the phase composition of the film were determined by Auger electron spectroscopy and Raman scattering. It was found that after implantation, the zinc distribution had two maxima at depths of 20 and 85 nm, and after annealing at 700°C there was a broadened maximum at a depth of 45 nm. After implantation, a mixture of Zn and ZnO phases was formed in the sample. After annealing at 700°C, only the ZnO phase was formed in the sample, the distribution profile of which had a broadened peak at 45 nm.

Keywords: SiO₂ film, Zn implantation, oxidation, Rutherford backscattering, time-of-flight secondary ion mass spectrometry, Auger electron spectroscopy, Raman scattering.

УДК 539.21:539.1

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЯ ИОНАМИ C_{60} И РОЛЬ ПОТЕНЦИАЛА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

© 2024 г. К. П. Карасев^{a, b, *}, Д. А. Стрижкин^b, А. И. Титов^b, П. А. Карасев^{b, **}

^aАкадемический университет им. Ж.И. Алферова, Санкт-Петербург, 195251 Россия

^bПолитехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251 Россия

*e-mail: kir.karasyov2017@yandex.ru

**e-mail: platon.karaseov@spbstu.ru

Поступила в редакцию 31.08.2023 г.

После доработки 25.10.2023 г.

Принята к публикации 25.10.2023 г.

Методом молекулярно-динамического моделирования проведено исследование процессов при падении молекулярных ионов C_{60} с энергией от 2 до 14 кэВ на поверхность Si(100) при температурах от 0 до 1000 К. Используются потенциалы взаимодействия Tersoff–ZBL и Airebo, а также учтены электронные потери энергии быстрых частиц. Показано, что при моделировании одиночных событий температура мишени не влияет на развитие каскада смещений, но оказывает влияние на ход процесса его термализации и формирование кратера на поверхности. С повышением энергии увеличивается глубина проникновения углерода в мишень, размеры формируемого кратера и бруствера вокруг него. Коэффициент распыления атомов кремния в этом случае линейно растет с энергией, а в случае атомов углерода выходит на установившееся значение при 10 кэВ. Использование потенциала Tersoff дает при одиночных падениях большее количество распыленных атомов углерода по сравнению с Airebo. При последовательном падении на начальном этапе наблюдается формирование лунки травления, а затем рост углеродной пленки. В отличие от одиночных событий использование потенциала Airebo в случае кумулятивного накопления ионов дает более высокий коэффициент распыления, чем потенциал Tersoff. Образование карбидных связей в кристалле и увеличение их концентрации с ростом флуенса ионов несколько уменьшает количество распыляемых частиц. Поэтому для корректного сравнения результатов моделирования с экспериментом недостаточно использовать результаты анализа одиночных падений, необходимо проведение моделирования кумулятивного накопления флуенса.

Ключевые слова: фуллерен, молекулярно-динамическое моделирование, ионная бомбардировка, C_{60} , поверхностные явления, кремний, кумулятивное падение, дозовые эффекты, потенциалы взаимодействия.

DOI: 10.31857/S1028096024040099, EDN: GITLCO

ВВЕДЕНИЕ

Различные методы модификации и исследования поверхностных свойств с использованием бомбардировки ускоренными ионами к настоящему времени заслужили широкое признание. В частности, ионная имплантация используется для селективного внедрения легирующих примесей в технологиях производства полупроводниковых приборов [1], ионно-плазменная обработка поверхности является важным этапом обработки

функциональных покрытий [2]. Помимо атомарных ионов зачастую удобно применять молекулярные и кластерные (состоящие из большого числа атомов) ионы. Известно, что при облучении мишени газовыми кластерами можно как создавать регулярный рельеф нанометрового масштаба, так и выполнять сверхгладкую полировку поверхности [3–5]. Также использование кластерных ионов для распыления анализируемого вещества в методе вторичной ионной масс-спектропии повышает эффективность десорбции больших

молекул и их удельный выход [6–8]. В частности, рассматривается возможность использования для этой цели молекул фуллерена C_{60} с энергией ~ 20 кэВ [8]. Кроме того, облучая поверхность ионами C_{60} , можно получать различные углеродные покрытия, обладающие, например, высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения [9], биологической активностью [10], высокой коррозионной стойкостью и низким сопротивлением [11]. И во всех случаях взаимодействие кластеров с поверхностью происходит по сценариям, существенно отличающимся от сценариев при атомарном облучении. Экспериментально установлено [12, 13], что при падении ионов фуллерена на поверхность кремния формируется тонкий слой карбида кремния, и температура мишени T_s играет существенную роль в протекании взаимодействия. Например, облучение ионами C_{60} с энергией 8 кэВ приводит к распылению подложки при $T_s \leq 200^\circ\text{C}$, а при более высоких температурах на ней появляется углеродная пленка. Причины, вызывающие данные эффекты, пока не установлены. Таким образом, помимо практического интереса в применении кластерной бомбардировки есть и фундаментальные вопросы, поскольку процессы, протекающие при взаимодействии ускоренного иона C_{60} с поверхностью мишени, до сих пор не вполне понятны.

В исследовании взаимодействия ускоренных частиц с веществом чрезвычайно полезными оказываются методы компьютерного моделирования, в частности, молекулярной динамики (МД). Для описания взаимодействия атомов в МД-моделировании широко применяют эмпирические потенциалы, которые подбирают и параметризуют для наилучшего воспроизведения свойств рассматриваемой системы. Выбор того или иного вида потенциала будет сказываться на получаемых результатах. Для взаимодействия атомов кремния и углерода можно использовать модифицированный потенциал Tersoff [14], однако он не позволяет корректно описывать формирование сложных углеродных структур. Для этой цели был разработан потенциал Airebo [15]. Два упомянутых потенциала применяли для моделирования падения ионов C_{60} на монокристалл кремния. Так, расчеты, проведенные в [16], показали, что при температуре 0 К количество атомов, распыленных с поверхности, растет с увеличением начальной энергии ионов фуллерена от 1 до 20 кэВ, а атомы углерода проникают в кристалл и распределяются внутри, практически не распыляясь. Между атомами С и Si образуются прочные ковалентные связи, в результате почти все атомы углерода остаются внедренными в поверхность после бом-

бардировки [17, 18]. В результате МД-симуляции последовательных падений нескольких молекул фуллерена на поверхность кремния установлен рост шероховатости мишени [18] и подтверждено формирование карбида кремния SiC [16]. Однако эти результаты получены при поддержании T_s кристалла около 0 К, а для падения одиночных ионов C_{60} — без анализа статистически значимого количества случаев. В [16–18] использован потенциал Tersoff. Также было выполнено МД-моделирование явлений при падении одиночных ионов фуллерена на открытую поверхность монокристалла кремния при температурах от 0 до 700 К и начальной энергии ионов фуллерена 2–8 кэВ [19]. Обнаружено, что температура мишени не влияет на развитие каскада смещений, возникающего при передаче энергии от атомов фуллерена атомам кремния, но оказывает влияние на ход процесса его термализации и формирование кратера на поверхности. Показано, что повышение температуры до 700 К приводит к более эффективному формированию кратера и увеличению размера бруствера по сравнению с 0 и 300 К. В [19] для описания взаимодействия между атомами углерода применяли Airebo, а для атомов кремния — Tersoff. В настоящей работе расширены температурный и энергетический диапазоны. Кроме того, проанализировано влияние выбранного потенциала на результат моделирования как при одиночных падениях, так и при кумулятивном накоплении флуенса ионов C_{60} .

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Исследование явлений, возникающих при облучении поверхности кремния ускоренными ионами C_{60} , проводили методом МД-моделирования с применением свободно распространяемого пакета Lammmps [20]. Для описания взаимодействия между атомами различных типов использованы известные эмпирические потенциалы: для пар С–Si и Si–Si потенциал Tersoff [14], совмещенный с ZBL [21], для описания взаимодействия частиц с высокой энергией. Для пары С–С были рассмотрены два вида потенциалов: вышеупомянутый Tersoff и Airebo [15], который хорошо описывает свойства углеродных структур, в том числе фуллеренов. Потери энергии на возбуждение и ионизацию электронной подсистемы учитывали в виде силы квазитрения для частиц с энергией выше 10 эВ. Исходная система состояла из монокристалла Si с открытой поверхностью (100) и молекулы фуллерена, размещенной на некоторой высоте над мишенью. В латеральных направле-

ниях расчетной ячейки задавали периодические граничные условия. Размер кристалла $24 \times 24 \times 31$ элементарных ячеек ($13 \times 13 \times 16.8$ нм, 144000 атомов) для одиночных падений и $39 \times 39 \times 31$ ($21.1 \times 21.1 \times 16.8$ нм, 403200 атомов) для кумулятивного облучения. Кристалл кремния был предварительно термализован до необходимых температур (0, 300, 700 и 1000 K) [22]. Для диссипации лишней энергии, возникающей при падении иона, вдоль боковых и нижней сторон кристалла применяли термостат Берендсена [23] толщиной в одну элементарную ячейку. Нижние три слоя атомов были зафиксированы.

В начальный момент времени для всех атомов фуллерена задавали одинаковую скорость в направлении поверхности мишени, так чтобы общая кинетическая энергия молекулы соответствовала задаваемому значению (от 2 до 14 кэВ). В конце симуляции проводили анализ распыленных частиц и сформировавшихся на поверхности кристалла структур, в частности, глубины и площади кратера, высоты и среднего радиуса бруствера, среднего разброса и распределения по глубине углерода. После этого в случае одиночных падений систему приводили в исходное состояние, молекулу фуллерена перемещали на малое случайное расстояние в пределах 2×2 элементарных ячеек вокруг центральной точки в плоскости, параллельной поверхности мишени, и рассчитывали новую траекторию. Для уменьшения статистического разброса было проведено 50 независимых исследований при каждой температуре мишени и энергии ионов фуллерена. В случае кумулятивного расчета моделировали последовательное падение ионов C_{60} . Для этого над поврежденной структурой добавляли новую молекулу фуллерена, сдвинутую на случайное расстояние в пределах области 5×5 нм в центре мишени, и начинался новый расчет. Также в конце расчета очередной траектории иона C_{60} проводили термостатирование кристалла по всему объему до начальной температуры. Это необходимо, чтобы приблизить результат моделирования к эксперименту. Действительно, достичь плотностей тока, при которых ионы будут падать на выбранную площадь через 5–10 пс, технически невозможно. При использованных, например, в [12, 13] плотностях тока за время между последовательными приходами молекул кристалл будет успевать остыть практически до начальной температуры за счет теплоотвода в объем мишени. Применение термостата на весь объем моделируемого кристалла позволяет избежать перегрева облучаемой области. Время одного события в обоих случаях

варьировалось от 5 до 15 пс и зависело от энергии падения иона C_{60} и температуры мишени. Чтобы избежать попадания ионов в термостат, облучение проводили только в средней области кристалла размером 10×10 элементарных ячеек (5.43×5.43 нм). При этом 100 упавших ионов эквиваленты одному монослою молекул фуллерена и флуенсу облучения $3.4 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как и в более ранних работах [8, 18, 19], при взаимодействии иона фуллерена с поверхностью мишени происходит локальное разрушение исходной кристаллической структуры мишени и упавшей молекулы. Часть атомов углерода проникает вглубь подложки и формирует связи с кремнием. Возникающие при этом смещения атомов вблизи поверхности приводят к формированию кратера. Часть атомов “выплескивается” над поверхностью мишени, формируя бруствер. Подробнее эти явления рассмотрены, например, в [19]. На рис. 1 показаны зависимости глубины формируемого кратера и высоты бруствера для всех рассмотренных случаев. Видно, что средняя глубина кратера увеличивается с ростом энергии падающего иона C_{60} , средняя высота бруствера также растет с увеличением начальной энергии ионов фуллерена, причем практически линейно. Проникая в кристалл, углерод распределяется по глубине. С увеличением энергии иона C_{60} распределение становится более равномерным, а глубина проникновения атомов углерода увеличивается. Их средний радиальный разброс после падения зависит от энергии сублинейно (рис. 2). Влияние потенциала взаимодействия на формируемые на поверхности структуры оказывается незначительным. Действительно, кривые, полученные при использовании в расчетах как потенциала Терсофа, так и Airebo, при одинаковых параметрах совпадают в пределах статистической ошибки (рис. 1, 2).

Если атомы получают достаточную кинетическую энергию, то они могут оторваться от поверхности и улететь в виде одиночных частиц или связанных групп — кластеров. Основную долю распыления составляют одиночные атомы кремния и углерода. В составе распыляемых частиц наблюдается большое количество двух- и трехатомных кластеров, например Si_2 , Si_3 , SiC , Si_2C и SiC_2 . Реже встречаются димеры C_2 , а также более крупные структуры. На рис. 3 показаны зависимости количества распыляемых атомов

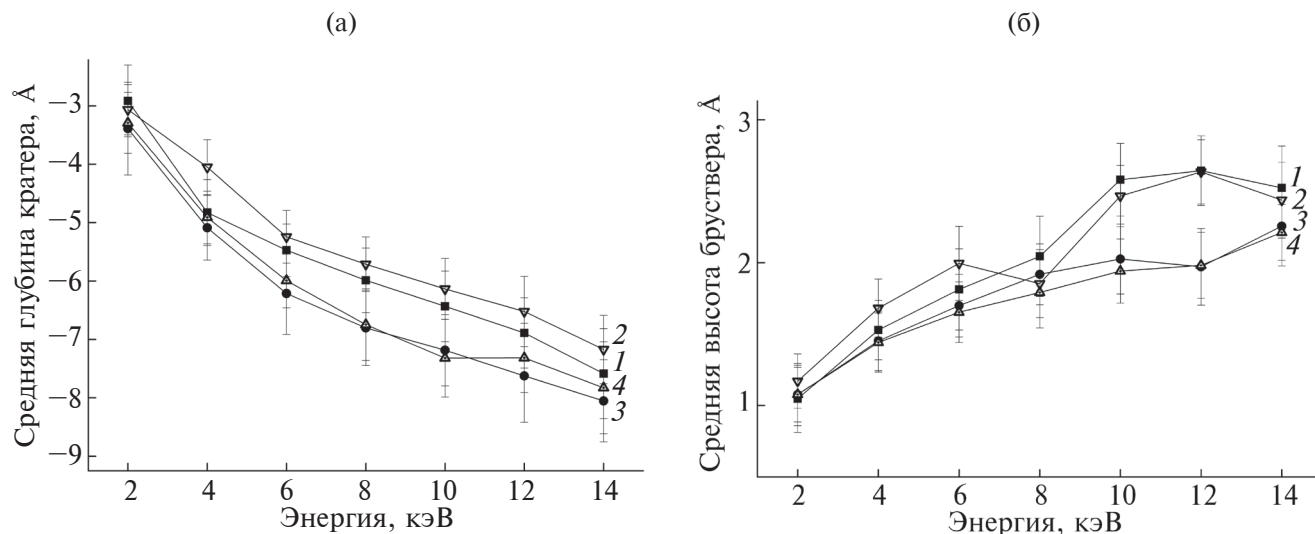


Рис. 1. Средняя глубина кратера (а) и высота брусвера (б) на поверхности кристалла кремния в зависимости от начальной энергии иона C_{60} при температурах 0 (1, 2) и 1000 К (3, 4). Сравнение для потенциалов взаимодействия Airebo (1, 3) и Tersoff (2, 4).

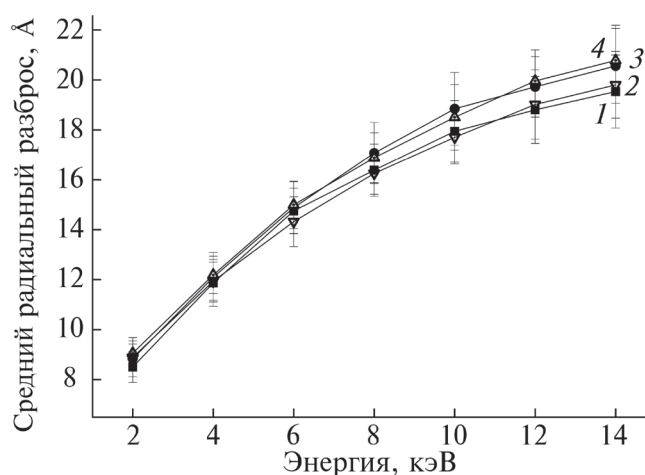


Рис. 2. Среднее значение радиальной координаты атомов углерода в зависимости от начальной энергии иона C_{60} при температурах 0 (1, 2) и 1000 К (3, 4) и потенциалов взаимодействия Airebo (1, 3) и Tersoff (2, 4).

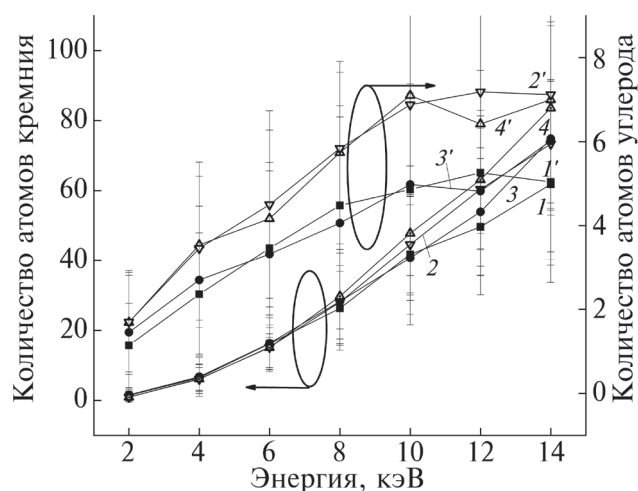


Рис. 3. Среднее количество распыленных атомов кремния (1–4) и углерода (1'–4') при температурах 0 (1, 1', 2, 2') и 1000 К (3, 3', 4, 4') и потенциалах взаимодействия Airebo (1, 1', 3, 3') и Tersoff (2, 2', 4, 4').

кремния и углерода от энергии ионов фуллерена при температуре подложки 0 и 1000 К. Из него видно, что количество атомов кремния, выбиваемых из кристалла, сублинейно растет с увеличением исходной энергии иона C_{60} . При энергии от 2 до 8 кэВ коэффициент распыления кремния практически не зависит от вида использованного потенциала. При более высоких энергиях использование потенциала Tersoff дает несколько больше вылетевших атомов кремния на один упавший ион. Их количество, например при $E_{C_{60}} = 10$ кэВ, близко к полученному ранее в [24], где также использован потенциал Tersoff. Отражение атомов углерода с ростом энергии также возрастает,

но при 10 кэВ выходит на установившееся значение. Кроме того, на рис. 3 видно, что при использовании для пары С–С потенциала Tersoff, количество распыляемых атомов углерода оказывается больше по сравнению со случаем Airebo. Во всех рассмотренных случаях температурные зависимости в пределах статистической ошибки не наблюдаются.

В ходе экспериментальных исследований распыления заметного поверхностного эффекта можно достичь при достаточно больших флуенсах. Состав поверхности при этом неизбежно насыщается атомами, составлявшими падающий

кластер, что приводит к изменению ее свойств и, в частности, может влиять на коэффициент распыления. Для того чтобы проанализировать роль этого эффекта, было проведено кумулятивное моделирование накопления флуенса ионов C_{60} .

При последовательном падении ионов C_{60} на начальном этапе на поверхности кристалла наблюдается формирование лунки. Большая часть атомов, смещенных из своих мест, удаляется в качестве распыленных, а остальные формируют бруствер. С увеличением количества упавших ионов приповерхностный слой постепенно насыщается углеродом с формированием карбидных связей. Сходный результат был получен авторами [24], которые проводили моделирование взаимодействия с кремнием молекул фуллерена и модельных кластеров “неона” с массой 12 а.е.м. Во втором случае, когда связи между атомами кластера и мишени не возникали, распыление оказывалось существенно выше. Дно лунки обладает существенной шероховатостью. На рис. 4 показаны изображения поперечных срезов мишени толщиной 2 нм после моделирования 30 последовательных падений молекул фуллерена с энергией 2, 8 и 14 кэВ с использованием потенциала Tersoff. Во всех случаях можно заметить образование переходного слоя. При малой энергии уже наблюдается формирование углеродной пленки на поверхности мишени. С ростом начальной энергии ионов фуллерена толщина переходного слоя увеличивается, отражая более глубокое проникновение атомов углерода вглубь кремния. Формирование лунки наблюдается до существенно большего суммарного количества упавших молекул. Например, при энергии 8 кэВ в глубине кристалла видны области с высокой концентрацией атомов углерода, однако их количество недостаточно для начала роста пленки. Атомная плотность карбида кремния ($9.641 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$) выше, чем атомная плотность кремния ($4.976 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$). Поэтому, несмотря на то, что коэффициент распыления во всех рассмотренных случаях оказывается менее 30 атомов на один ион C_{60} , при энергии 8 и 14 кэВ наблюдается формирование лунки.

Анализ распыления показал, что оно нели-

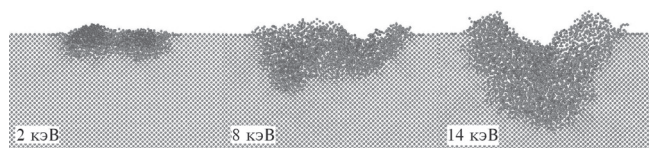


Рис. 4. Поперечный срез кристалла кремния толщиной 20 Å после последовательного падения на его поверхность 30 молекул C_{60} с энергией 2, 8 и 14 кэВ. Атомы Si светлые, атомы C темные.

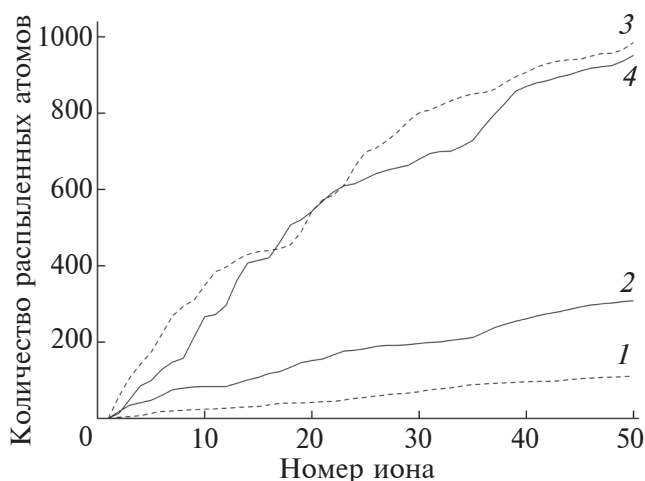


Рис. 5. Общее количество распыленных атомов при последовательном падении ионов C_{60} на поверхность кристалла кремния для энергии 8 (1, 2) и 14 кэВ (3, 4) и потенциалов Tersoff (1, 3) и Airebo (2, 4). Каждые 10 упавших ионов эквиваленты флуенсу $3.4 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$.

нейно зависит от начальной энергии иона. Интегральное количество распыленных частиц при 0 К в зависимости от номера упавшего иона для энергии 8 и 14 кэВ показано на рис. 5. На начальном этапе наблюдается значительное распыление облучаемой области. Однако по мере насыщения поверхности углеродом количество распыляемых после каждого падения частиц постепенно уменьшается. Этот эффект можно объяснить более низким значением коэффициента распыления карбида кремния по сравнению с кремнием [25]. В составе распыляемых структур при кумулятивном моделировании в основном наблюдаются одиночные атомы кремния и углерода, как это было и в случае одиночных падений. Также видно, что при кумулятивном облучении выбор потенциала взаимодействия влияет на коэффициент распыления. При энергии иона C_{60} , равной 8 кэВ, количество частиц, вылетевших к тридцатому случаю при использовании потенциала Airebo, значительно больше, чем при использовании Tersoff. При энергии 14 кэВ разница не так заметна, однако коэффициент распыления оказывается больше при использовании потенциала Tersoff.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было проведено МД-моделирование результатов облучения поверхности Si(100) ионами фуллерена при температурах от 0 до 1000 К и начальной энергии 2–14 кэВ. Были рассмотрены случаи одиночного падения ионов C_{60} и кумулятивного облучения для изучения влияния дозовых эффектов.

Анализ поверхностных явлений при одиночных событиях показал, что глубина кратера и высота бруствера возрастают с увеличением энергии ионов фуллера. Средний радиальный разброс атомов кремния растет сублинейно. Влияние выбора потенциала взаимодействия и температурных эффектов не наблюдается во всех рассмотренных случаях. Коэффициент распыления кремния также растет с увеличением энергии, а атомов углерода при 10 кэВ выходит на установившееся значение. В составе вылетающих частиц наблюдаются в основном одиночные атомы кремния и углерода. Использование потенциала Tersoff дает в результатах большее количество распыленных атомов углерода по сравнению с Airebo.

При последовательном падении на начальном этапе наблюдается формирование лунки травления, а затем рост углеродной пленки. В отличие от одиночных событий потенциал Airebo в случае кумулятивного накопления ионов дает более высокий коэффициент распыления. Также обнаружено постепенное уменьшение распыления с ростом флуенса ионов, вызванное формированием карбидных связей в кристалле. Таким образом, оценки распыления кремния и скорости роста пленки по результатам анализа одиночных событий недостаточны. Для корректного сравнения результатов моделирования с экспериментом необходимо моделирование кумулятивного накопления флуенса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа в СПбПУ выполнена в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований (код темы FSEG-2023-0016).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аброян И.А., Андронов А.Н., Титов А.И.* Физические основы электронной и ионной технологии. М.: Высшая школа, 1984. 135 с.
2. *Zhang L.D.J., Zhang X., Wang H., Li H., Li Y., Bu D.* // J. Phys. D. 2021. V. 54. P. 333001.
3. *Redinger A., Hansen H., Linke U., Rosandi Y., Urbassek H., Michely T.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 106103. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.106103>
4. *Ieshkin A., Kireev D., Ozerova K., Senatulin B.* // Mat. Lett. 2020. V. 272. P. 127829. <https://www.doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127829>
5. *Insepov Z., Hassanein A., Norem J., Swenson D.R.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2007. V. 261. P. 664. <https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2007.04.134>
6. *Kozole J., Winograd N.* // Surface Analysis and Techniques in Biology / Ed. Smentkowski V.S., Springer Switzerland, 2014. P. 71. https://www.doi.org/10.1007/978-3-319-01360-2_4
7. *Mahoney C.M.* Cluster Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications. John Wiley & Sons, 2013.
8. *Delcorte A., Garrison B.J.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 15312. <https://www.doi.org/10.1021/jp074536j>
9. *Khadem M., Pukha V.E., Penkov O.V., Khodos I.I., Belmesov A.A., Nechaev G.V., Kabachkov E.N., Karasev P.A., Kim D.-E.* // Surf. Coat. Technol. 2021. V. 424. P. 127670. <https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127670>
10. *Penkov O.V., Pukha V.E., Starikova S.L., Khadem M., Starikov V.V., Maleev M. V., Kim D.-E.* // Biomaterials. 2016. V. 102. P. 130. <https://www.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.06.029>
11. *Pukha V.E., Glukhov A.A., Belmesov A.A., Kabachkov E.N., Khodos I.I., Khadem M., Kim D.-E., Karasev P.A.* // Vacuum. 2023. V. 218. P. 112643. <https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112643>
12. *Pukha V., Popova J., Khadem M., Dae-Eun Kim, Khodos I., Shakhmin A., Mishin M., Krainov K., Titov A., Karasev P.* // International Youth Conference on Electronics, Telecommunications and Information Technologies. Springer Proceedings in Physics / Ed. Velichko E. et al. Cham: Springer, 2021. V. 255. P. 131. https://www.doi.org/10.1007/978-3-030-58868-7_15
13. *Maleyev M.V., Zubarev E.N., Pukha V.E., Drozdov A.N., Vus A.S., Devizenko A.Yu.* // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2015. V. 37. P. 91. <https://www.doi.org/10.15407/mfint.37.06.0775>
14. *Tersoff J.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 6991. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.37.6991>
15. *Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 6472. <https://www.doi.org/10.1063/1.481208>
16. *Krantzman K.D., Kingsbury D.B., Garrison B.J.* // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. P. 6463. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.276>
17. *Krantzman K.D., Garrison B.J.* // Surf. Interface Anal. 2011. V. 43. P. 123. <https://www.doi.org/10.1002/sia.3438>
18. *Krantzman K.D., Wucher A.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 5480. <https://www.doi.org/10.1021/jp906050f>
19. *Карасев К.П., Стрижжик Д.А., Титов А.И., Карасев П.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2023. № 1. P. 74.
20. *Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R., Bolintineanu D.S., Brown W.M., Crozier P.S., in't Veld P.J., Kohlmeyer A., Moore S.G., Nguyen T.D., Shan R., Stevens M.J., Tranchida J., Trott C., Plimpton S.J.* // Comp. Phys. Commun. 2022. V. 271. P. 10817. <https://www.doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>
21. *Ziegler J.F., Biersack J.P.* The Stopping and Range of Ions in Matter // Treatise on Heavy-Ion Science / Ed. Bromley D.A. Boston: Springer, 1985. P. 93. https://www.doi.org/10.1007/978-1-4615-8103-1_3

22. Karasev K., Strizhkin D., Karaseov P. // IEEE Xplore Proceed. of the 2022 Int. Conf. on Electrical Engineering and Photonics, EExPolytech 2022. P. 242. <https://www.doi.org/10.1109/EExPolytech56308.2022.9950888>
23. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., DiNola A., Haak J.R. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 3684. <https://www.doi.org/10.1063/1.448118>
24. Krantzman K.D., Garrison B.J. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2009. V. 267. P. 652. <https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2008.11.055>
25. Бериш П. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. М.: Мир, 1984. 336 с.

Modeling of Silicon Irradiation with C_{60} Ions and the Role of the Interaction Potential

K. P. Karasev^{1, 2, *}, D. A. Strizhkin², A. I. Titov², P. A. Karaseov^{2, **}

¹Alferov University, Saint-Petersburg, 195251 Russia

²Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic university, Saint-Petersburg, 195251 Russia

*e-mail: kir.karasyov2017@yandex.ru

**e-mail: platon.karaseov@spbstu.ru

Molecular dynamic simulation was used to study the processes of impact of 2–14 keV C_{60} molecular ions on the Si(100) surface at temperatures of 0–1000 K. Tersoff–ZBL and Airebo interaction potentials were used and the electronic energy loss of fast particles was taken into account. It is shown that when simulating single impact events, the target temperature does not affect the development of the displacement cascade, but affects its thermalization and the formation of the crater on the surface. As the energy increases, the carbon penetration depth, the size of the formed crater and the rim increase. The sputtering coefficient of silicon atoms in this case increases linearly with energy, and in the case of carbon atoms it reaches a steady-state value at 10 keV. Using the Tersoff potential gives a larger number of atomized carbon atoms for single impact events compared to Airebo potential. During cumulative events, the formation of an etch pit is observed at the initial stage, followed by the carbon film growth. In contrast to single events, the use of the Airebo potential in the case of cumulative ion accumulation gives a higher sputtering coefficient than the Tersoff potential. The formation of carbide bonds in the crystal and an increase in their concentration with ion fluence slightly reduces the number of sputtered particles. Therefore, for correct comparison of simulation results with experiment, it is not enough to use the results of the analysis of single impact event. It is necessary to perform the simulation of the cumulative fluence accumulation.

Keywords: fullerene, molecular dynamics simulations, ion bombardment, C_{60} , surface phenomena, silicon, cumulative impacts, dose effects, interaction potential.

УДК 538.975:539.24:54.03

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КОМПОЗИЦИОННОГО СПЛАВА САП-2 ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ МОЩНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ

© 2024 г. Т. В. Панова^{а, *}, В. С. Ковивчак^а

^аОмский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, 644077 Россия

*e-mail: panovatv@omsu.ru

Поступила в редакцию 16.08.2023 г.

После доработки 30.10.2023 г.

Принята к публикации 30.10.2023 г.

Исследовано влияние воздействия мощного ионного пучка наносекундной длительности на фазовый состав и морфологию поверхности композиционного алюминиевого материала САП-2. Обнаружено, что после облучения мощным ионным пучком при всех используемых в экспериментах режимах облучения изменений в фазовом составе не наблюдается. Однако наблюдаемые сдвиги и уширение дифракционных пиков от облученных образцов свидетельствуют о формировании остаточных напряжений и трансформации исходной дислокационной структуры. Обнаруженное уменьшение плотности дислокаций привело к уменьшению микротвердости САП-2, облученных при плотности тока 50 и 100 А/см². Показано, что увеличение плотности ионного тока приводит к возрастанию доли кислорода в поверхностном слое САП-2, что, по-видимому, связано с частичным испарением алюминия и увеличением концентрации включений Al₂O₃, входящего в состав материала. Обнаружен нелинейный характер зависимости среднего отношения содержания кислорода к алюминию от плотности ионного тока пучка, максимальное значение которого зафиксировано при облучении пучком с плотностью тока 100 А/см². Интенсивный нагрев поверхности САП-2 при воздействии ионным пучком приводит к изменению дисперсности включений Al₂O₃ на облученной поверхности. При этом максимальная коагуляция частиц Al₂O₃ обнаружена при облучении мощным ионным пучком с плотностью тока 100 А/см².

Ключевые слова: мощный ионный пучок, алюминиевый спеченный порошок, фазовый состав, дислокации, напряжения, микротвердость.

DOI: 10.31857/S1028096024040102, **EDN:** GIRRUC

ВВЕДЕНИЕ

Модификация материалов потоками высокоэнергетических частиц обеспечивает возможность получения дисперсной и упрочненной структуры в результате нагрева поверхностного слоя до температур, превышающих температуру плавления, с последующим сверхбыстрым охлаждением за счет отвода тепла в нижележащие слои материала [1–5]. При таком воздействии в материале происходят изменения элементного состава и фазового состояния, что в совокупности позволяет получать такие структурно-фазовые состояния материалов, которые при традиционных методах воздействия не реализуются [6–10]. С этой точки зрения воздействие мощного ионного пучка

(МИП) на различные материалы представляет практический и научный интерес. Оно характеризуется тепловым и ударно-волновым воздействием, а также дополнительным легированием материала ионами пучка [11]. Специфика воздействия МИП обуславливает сложный характер физико-химических процессов, протекающих в поверхностном слое обрабатываемого материала. В общем случае действие МИП сопровождается нагревом, плавлением и частичным испарением поверхностного слоя; возможна частичная конденсация, образующегося пароплазменного облака на облучаемой поверхности [3–5]. В этом случае скорость охлаждения поверхностного слоя составляет 10⁷–10¹⁰ К/с, в результате чего в нем может

происходить формирование мелкодисперсных (аморфных) слоев и образование метастабильных фаз [13, 14]. Кроме того, под действием ударных волн на глубине, на несколько порядков превышающей пробег ионов (до 2.7 мкм), происходит рост плотности дислокаций и уменьшение зерен структуры [15, 16]. Следует отметить, что скорость нагрева и охлаждения зависит от свойств материала и параметров пучка. Эффективность модификации определяется наличием полиморфных превращений и существованием переменной растворимости легирующих элементов в сплавах [17, 18]. При некоторых режимах облучения для ряда материалов происходит ухудшение прочностных характеристик, что связано как с формированием определенного структурно-фазового состояния, так и с отжигом дефектов кристаллического строения [19, 20]. Публикаций по влиянию МИП на структуру и свойства материалов различного класса достаточно много, однако малоизученным остается класс металлических материалов, представляющих собой спеченные порошки. В основном проводили исследования воздействия МИП на твердые сплавы, на которых наблюдали стойкий эффект упрочнения, связанный с растворением карбидов и формированием пересыщенных твердых растворов [14, 15]. В настоящей работе в качестве объектов исследования был выбран композиционный материал САП-2, который представляет собой алюминиевую матрицу с равномерно распределенными мелкодисперсными включениями Al_2O_3 . Целью настоящей работы являлось исследование поверхностного слоя композиционного материала САП-2 после облучения МИП в различных режимах. Интерес к исследованию спеченных порошковых сплавов обусловлен зависимостью ряда свойств от размеров растворенных частиц, а также резким различием физико-механических характеристик составляющих этого композиционного материала. Сплавы САП состоят из алюминия и дисперсных чешуек Al_2O_3 , которые эффективно тормозят движение дислокаций и повышают прочность сплава. САП применяют в авиастроении для изготовления деталей и конструкций [21].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исследуемых материалов были выбраны образцы алюминиевого композиционного сплава САП-2, состоящего из Al и Al_2O_3 (9.1–13.0%). Структура САП представляет собой алюминиевую матрицу с равномерно распределенными мелкодисперсными включениями Al_2O_3 , которые обеспечивают дисперсионное упрочнение сплава [21]. Образцы имели поперечный

размер 12×15 мм и толщину 2 мм. После предварительной обработки, включающей шлифовку и полировку с использованием окиси хрома и алмазных паст, была проведена химическая очистка поверхности. Облучение проводили на ускорителе “Темп” (Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского) протон-углеродным пучком (30% H^+ и 70% C^+) с энергией частиц $E \approx 250$ кэВ, длительностью импульса облучения $\tau = 60$ нс в диапазоне плотностей тока пучка 50–150 А/см². В экспериментах варьировали плотность тока пучка/при числе импульсов облучения 1–3.

Оценочное значение пробега ионов МИП указанной энергии в алюминии составляет ~0.573 мкм для ионов углерода и ~2.763 мкм для протонов [7]. Морфологию поверхности и элементный состав модифицированных слоев исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (JSM-6610LV, JEOL с энергодисперсионным анализатором Inca-350). Фазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре “ДРОН-3М” с использованием CuK -излучения. Микротвердость измеряли методом Виккерса на твердомере ПМТ-3. Величина нагрузки находилась в пределах 0.02–2 Н. Время вдавливания алмазного наконечника 10 с. Относительная погрешность измерений – 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При воздействии МИП на материал слой поверхности толщиной порядка длины пробега частиц быстро нагревается до высоких температур вплоть до температуры плавления и, может быть, кипения. По окончании импульса облучения нагретый слой быстро охлаждается отводом тепла в толщу материала из-за высокой теплопроводности. Величина градиента температуры зависит от параметров пучка и теплофизических свойств материала. Скорость нагрева может достигать величины $\sim 10^{10}$ К/с, а скорость охлаждения $\sim 10^6$ – 10^8 К/с [4, 5]. Высокоскоростной неоднородный нагрев мишени создает упругие напряжения, вызывающие либо расширение, либо сжатие вещества мишени. Кроме того, облучение МИП с плотностью мощности более 10^7 Вт/см² сопровождается возбуждением волн сжатия за счет возникающего импульса отдачи. В результате этих процессов характеристики поверхностного слоя модифицируются: изменяется морфология, фазовый состав; возможно появление метастабильных фаз и соединений, которые при обычных методах термообработки образоваться не могут; перераспределяются легирующие элементы и т.п. [16–18].

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов САП-2 до (1) и после облучения МИП с различными плотностями ионного тока (2–4).

Видно, что в исходном состоянии поверхностный слой образцов алюминия состоит из двух фаз — алюминия с ГЦК-решеткой и параметром $a = 4.0499 \text{ \AA}$ и оксида алюминия Al_2O_3 . Обнаружено, что после облучения МИП при всех используемых в эксперименте режимах облучения изменений в фазовом составе не произошло. Однако наблюдается сдвиг дифракционных пиков облученных образцов и их уширение (рис. 2). Это свидетельствует о формировании остаточных напряжений и искажений субструктуры. В качестве эталона использовали чистый алюминий. Обнаружено небольшое снижение степени кристалличности фазы алюминия и возрастание практически в два раза (по сравнению с необлученным состоянием) размеров областей когерентного рассеяния (табл. 1). Остаточные напряжения по величине мало отличаются при разных режимах облучения, однако произошла смена знака с отрицательного на положительный. Сдвиги в сторону больших углов свидетельствуют о возникновении сжимающих остаточных напряжений. Смена знака остаточных напряжений зависит от параметров деформирования материала мощным ионным пучком и определяется как градиентом температуры, так и протекающими ударно-волновыми процессами. Плотность дислокаций ρ , рассчитанная по величине уширения дифракционных

пиков методом аппроксимации функцией, уменьшилась при возрастании плотности ионного тока, что свидетельствует об отжиге дефектов при увеличении времени нахождения поверхностного слоя при высоких температурах. При аппроксимации использовали функцию Гаусса. Из табл. 1 видно уменьшение плотности дислокаций в 5 раз по сравнению с необлученным образцом.

На рис. 3 представлена морфология поверхности сплава САП-2 после облучения МИП с плотностями тока 50, 100 и 150 A/cm^2 и последующего химического травления. После облучения МИП с плотностью тока 50 A/cm^2 и травления на поверхности были обнаружены вкрапления и частицы овальной формы с высоким содержанием кислорода, соответствующие окиси алюминия. При повышении плотности тока наблюдали коагуляцию частиц окиси алюминия. Облучение с максимальной плотностью тока привело к формированию отдельных разрозненных частиц Al_2O_3 по форме приближающихся к сферической. Энергодисперсионный анализ показал, что среднее отношение содержания кислорода к алюминию в необлученных образцах составляет $R_{\text{O/Al}} = 0.19$ и возрастает при облучении с плотностью тока 50 A/cm^2 до 0.21; при плотности тока 100 A/cm^2 — до 0.29 и при 150 A/cm^2 — до 0.27. Это свидетельствует о сложном

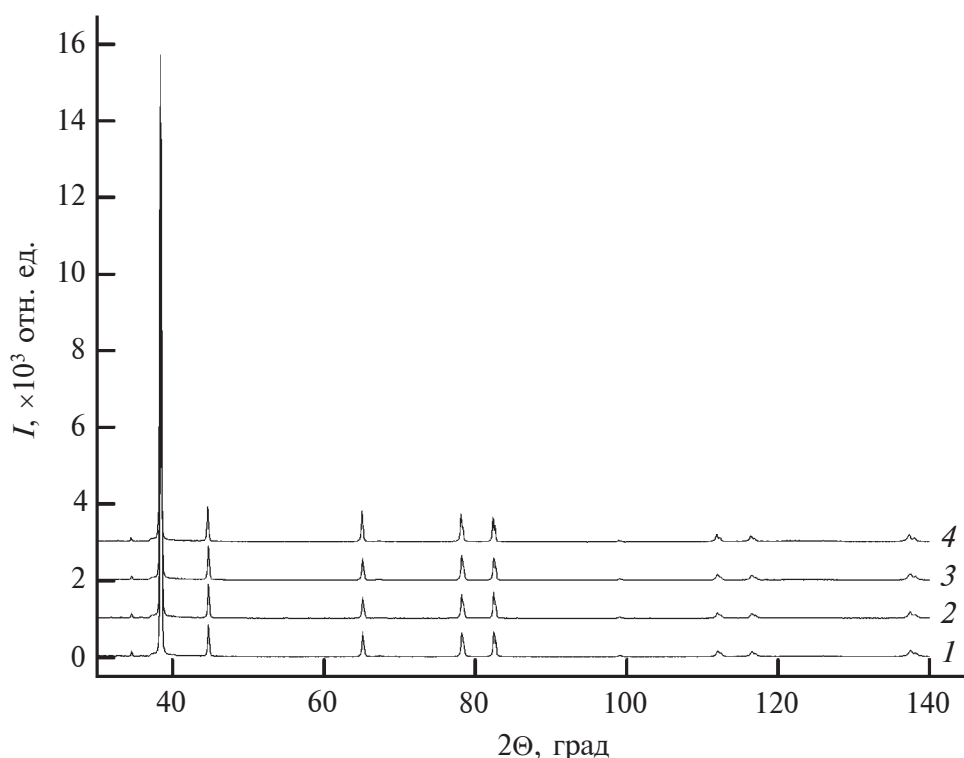


Рис. 1. Дифрактограммы САП-2 до (1) и после облучения МИП с плотностью тока 50 (2), 100 (3) и 150 (4) A/cm^2 тремя импульсами.

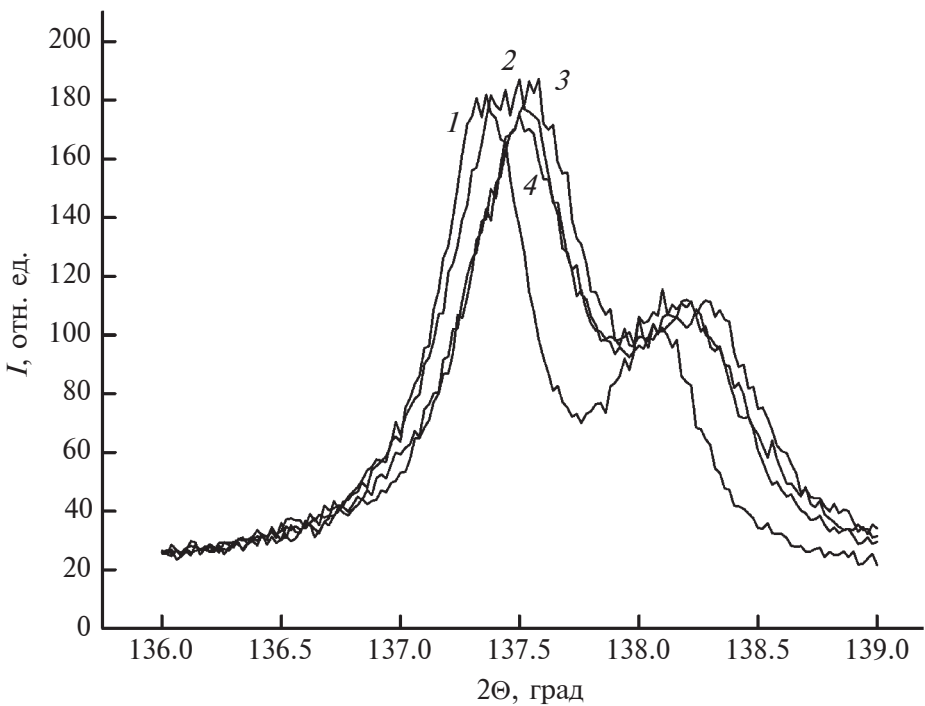


Рис. 2. Участки дифрактограмм САП-2 до (1) и после облучения МИП с плотностью тока 50 (2), 100 (3) и 150 (4) А/см² тремя импульсами.

Таблица 1. Результаты расчета остаточных напряжений, искажений $\Delta d/d$, размеров области когерентного рассеяния D и плотности дислокаций ρ

Плотность тока МИП, А/см ²	Напряжения I рода, ГПа	$\Delta d/d, \times 10^{-3}$	$D, \text{\AA}$	$\rho, \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$
0 (необлученный)	−0.24	10.6	39	20
50	+0.24	71.0	38	9
100	+0.26	51.0	80	5
150	+0.26	47.0	87	4

характере испарения алюминия при возрастании температуры при повышении плотности тока пучка.

На рис. 4 представлена зависимость микротвердости от глубины проникновения индентора для необлученного и облученных с различной плотностью тока образцов. Видно, что микротвердость в зоне, модифицированной МИП с плотностью тока 50 и 100 А/см², уменьшилась по сравнению с исходным образцом и облученным МИП с плотностью тока 150 А/см². При глубине проникновения индентора ~4.5 мкм и более значения микротвердости совпадают между собой в пределах погрешности. Такая зависимость может быть связана с уменьшением плотности дислокаций при их отжиге, а также с ростом размеров области когерентного рассеяния при максимальной плотности ионного тока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования воздействия мощного ионного пучка на композиционный сплав САП-2 показали неизменность фазового состава, возникновение сжимающих остаточных напряжений, рост размеров области когерентного рассеяния и уменьшение плотности дислокаций практически в пять раз при высокой плотности ионного тока. Обнаружены значительные изменения содержания кислорода в зоне теплового влияния, что связано как с испарением алюминия, так и с коагуляцией частиц Al_2O_3 .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена с использованием оборудования Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

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

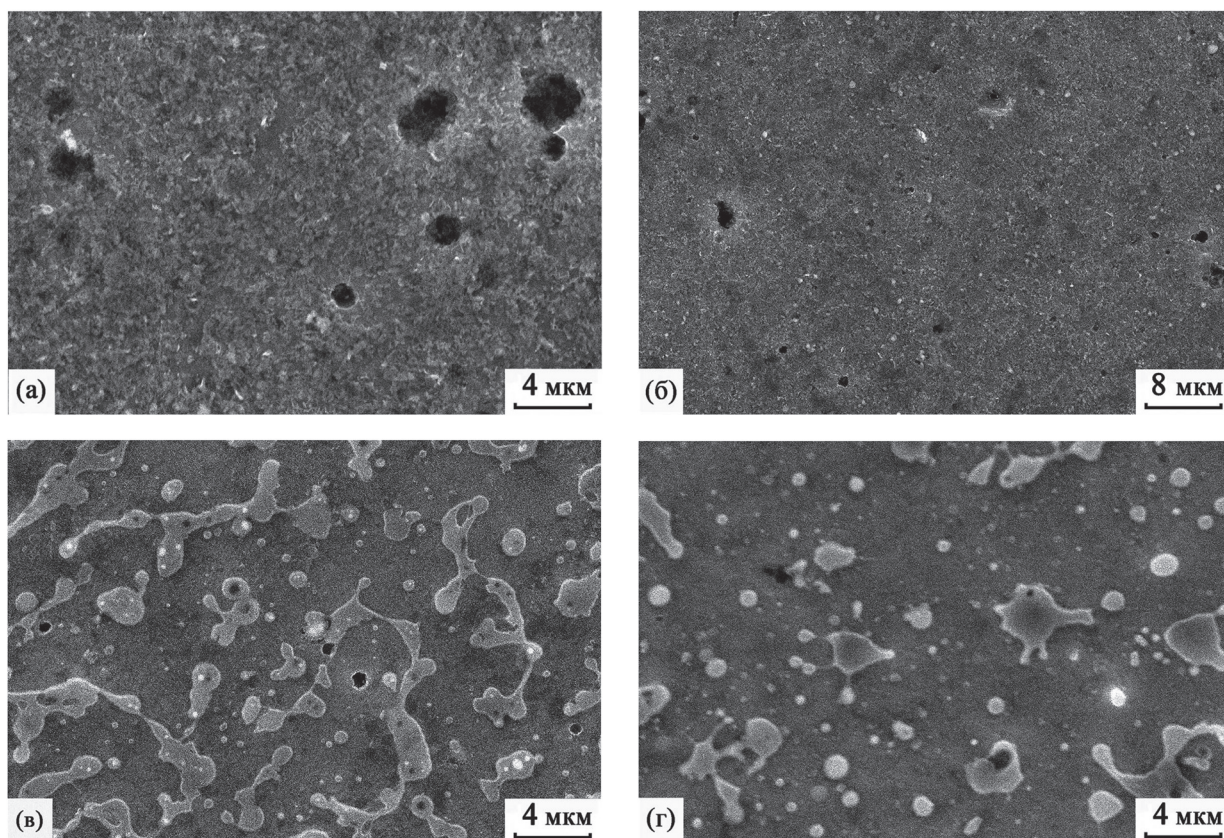


Рис. 3. Морфология поверхности САП-2: необлученного (а) и облученного МИП с плотностью тока 50 (б), 100 (в) и 150 (г) А/см² после химического травления.

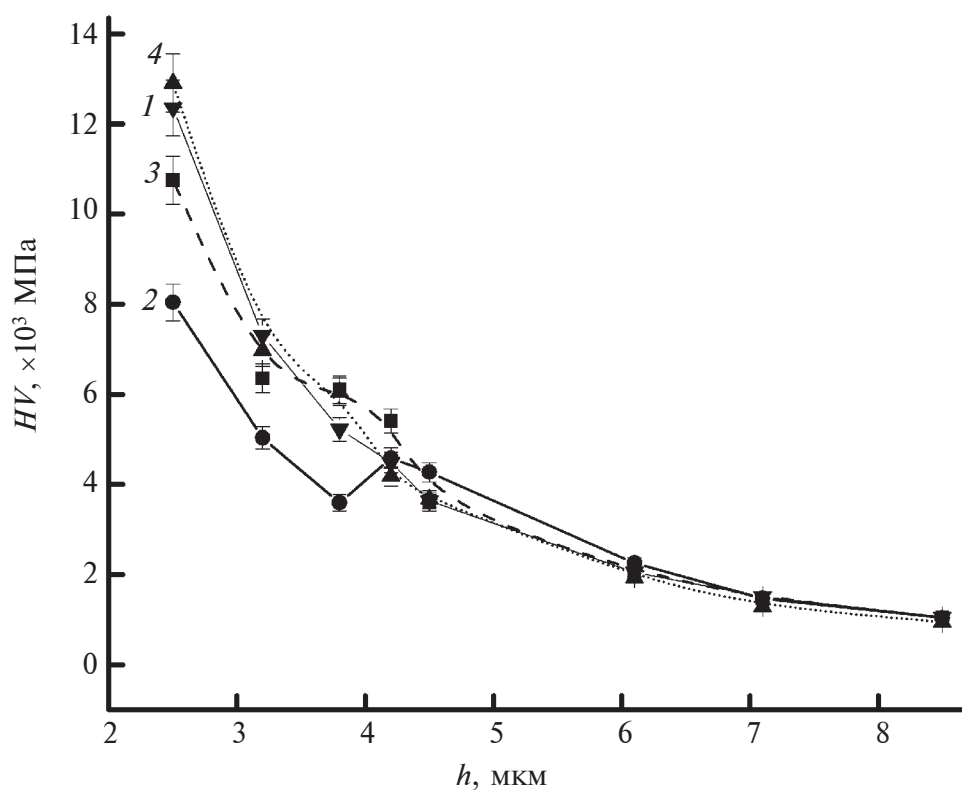


Рис. 4. Зависимость микротвердости САП-2 до (1) и после облучения МИП с плотностью тока 50 (2), 100 (3) и 150 (4) А/см² тремя импульсами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бойко В.И., Скворцов В.А., Фортков В.Е., Шаманин И.В. Взаимодействие импульсных пучков заряженных частиц с веществом. М.: Физматлит, 2003. 286 с.
2. Погребняк А.Д., Ремнев Г.Е., Чистяков С.А., Лига-чев А.Е. // Изв. вузов. Физика. 1987. Т. 30. № 1. С. 52.
3. Грибков В.А., Григорьев В.И., Калинин Б.А., Якушин В.Л. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов. М.: Крутлый год, 2001. 528 с.
4. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками. Пер. с англ. / Поут Дж.М., Фоти Г. и др. М.: Машиностроение, 1987. 423 с.
5. Якушин В.Л. Радиационно-пучковые технологии обработки материалов. М.: Крутлый год, 2001. 528 с.
6. Диденко А.Н., Лигацев А.Е., Куракин И.Б. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. М.: Энергоатомиздат, 1987. 183 с.
7. Аброян И.А., Андронов А.Н., Титов А.И. Физические основы электронной и ионной технологии. М.: Высшая школа, 1984. 320 с.
8. Погребняк А.Д., Иванов Ю.Ф., Лебедев А.Г., Валяев А.Н., Рэнк Т., Томпсон М.О., Жао В. // Металлофизика и новейшие технологии. 2000. Т. 22. № 10. С. 18.
9. Анищик В.М., Углов В.В. Модификация инструментальных материалов ионными и плазменными пучками. Минск: Изд-во БГУ, 2003. 191 с.
10. Кортаев А.Д., Тюменцев А.Н., Почивалов Ю.И., Овчинников С.В., Ремнев Г.Е., Исаков И.Ф. // Физика металлов и металловедение. 1996. Т. 81. № 5. С. 118.
11. Быстрицкий В.М., Диденко А.Н. Мощные ионные пучки. М.: Энергоатомиздат, 1984. 152 с.
12. Жидков М.В., Лигацев А.Е., Колобов Ю.Р., Потемкин Г.В., Ремнев Г.Е. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2018. № 4. С. 82. <https://www.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-82-91>.
13. Лигацев А.Е., Жидков М.В., Колобов Ю.Р., Потемкин Г.В., Лукашова М.В., Ремнев Г.Е., Павлов С.К., Тарбоков В.А. Влияние мощного импульсного ионного пучка на топографию поверхности тантала // Proc. of 8th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects. 2022, Tomsk, Russia. С. 912. <https://www.doi.org/10.56761/EFRE2022.C3-P-005001>.
14. Бадамшин А.М., Лептюк А.О. // Омский научный вестник. 2022. № 2 (182). С. 33. <https://www.doi.org/10.25206/1813-8225-2022-182-33-37>.
15. Геринг Г.И., Калистратова Н.П., Полещенко К.Н. Механизмы модификации структуры твердых сплавов // Вестник Омского университета. 1997. Вып. 2. С. 29.
16. Ковивчак В.С., Дубовик В.И., Бурлаков Р.Б. // Поверхность. Рентген., синхротрон. нейтрон. исслед. 2009. № 4. С. 9.
17. Панова Т.В., Ковивчак В.С., Геринг Г.И., Доро-нин Д.О. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 4. С. 1. <https://www.doi.org/10.7868/S0207352813040185>.
18. Ремнев Г.Е., Тарбоков В.А., Павлов С.К. // Физика и химия обработки материалов. 2021. № 2. С. 5. <https://www.doi.org/10.30791/0015-3214-2021-2-5-26>.
19. Ковивчак В.С., Михайлов К.А., Панова Т.В., Геринг Г.И., Бурлаков Р.Б. // Физика и химия обработки материалов. 2005. № 2. С. 57.
20. Панова Т.В., Ковивчак В.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 4. С. 52. <https://www.doi.org/10.31857/S1028096022040100>.
21. Фридляндер И.Н., Степанова М.Г., Матвеев Б.И. // Авиационная промышленность. 1982. № 8. С. 7.

Analysis of the State of the Surface Layer of the SAP-2 Composite Alloy after Irradiation with a High Power Ion Beam

T. V. Panova^{1,*}, V. S. Kovivchak¹

¹Dostoevsky Omsk State University, Omsk, 644077 Russia

*e-mail: panovatv@omsu.ru

The effect of high-power ion beam of nanosecond duration on the phase composition and morphology of the surface of aluminum composite material SAP-2 has been studied. It was found that after irradiation with a high-power ion beam under all irradiation modes used in the experiments no changes in the phase composition are observed. However, the observed shifts and broadening of diffraction peaks from irradiated samples indicate the formation of residual stresses and transformation of the initial dislocation structure. The observed decrease in dislocation density resulted in a decrease in the microhardness of SAP-2 irradiated at current densities of 50 and 100 A/cm². It is shown that the increase in the ion current density leads to an increase in the oxygen fraction in the surface layer of SAP-2, which is apparently associated with partial evaporation of aluminum and an increase in the concentration of inclusions of Al₂O₃, which is part of the material. A nonlinear character of the dependence of the average ratio of oxygen content to aluminum on the ion current density of the beam is observed, the maximum value of which was recorded at irradiation with a beam current density of 100 A/cm². Intense heating of the SAP-2 surface under ion beam irradiation leads to changes in the dispersion of Al₂O₃ inclusions on the irradiated surface. The maximum coagulation of Al₂O₃ particles was found at irradiation by a powerful ion beam with a current density of 100 A/cm².

Keywords: high power ion beam, sintered aluminum powder, phase composition, dislocations, stresses, microhardness.

УДК 538.9

СЛОИСТЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НИОБИЙ–МЕТАЛЛОКЕРАМИКА

© 2024 г. О. К. Камынина^{а, *}, С. Г. Вадченко^б, И. Д. Ковалев^б, Д. В. Прохоров^а,
Д. Е. Андреев^б, А. Н. Некрасов^с

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

^бИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
Черноголовка, 142432 Россия

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

*e-mail: kamynolya@gmail.com

Поступила в редакцию 26.08.2023 г.

После доработки 20.10.2023 г.

Принята к публикации 20.10.2023 г.

Слоистые композиционные материалы на основе ниобия и металлокерамики получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из предварительно структурированных образцов с использованием металлических фольг (Ti, Nb, Ta, Ni) и реакционных лент (Ti + 1.7B) и (5Ti + 3Si). Реакционные ленты для синтеза изготавливали прокаткой из порошковых смесей. Морфология, элементный и фазовый составы синтезированных многослойных композиционных материалов были изучены методами растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Отдельное внимание было уделено формированию промежуточных слоев и модификации поверхности, происходящих в процессе горения. Прочностные характеристики синтезированных материалов определяли по схеме трехточечного нагружения при температуре 1100°C. Анализ полученных материалов показал, что соединение в режиме горения металлических фольг и реакционных лент, обеспечивается за счет реакционной диффузии, взаимной пропитки и химических реакций, протекающих в реакционных лентах и на поверхности металлических фольг. Формирование тонких промежуточных слоев в виде металлокерамики и эвтектических растворов обеспечивает синтезированным многослойным материалам хорошие прочностные свойства до 87 МПа при 1100°C. Данные результаты представляют интерес для разработки конструкционных материалов, работающих в экстремальных условиях.

Ключевые слова: слоистые композиционные материалы, металлические фольги, металлокерамика, реакционные ленты, горение, ниобий, титан, тантал, микроструктура, фазовый состав, диффузия.

DOI: 10.31857/S1028096024040113, EDN: GILHPM

ВВЕДЕНИЕ

В связи с быстрым развитием техники требования к высокотемпературным материалам становятся все более жесткими [1, 2]. Для широко используемых в настоящее время сплавов на никелевой основе рабочая температура (1150°C) достигла 85% их температуры плавления [3], поэтому встал вопрос о высокотемпературных материалах нового поколения, способных работать при температурах выше 1200°C. Ниобий и материалы на его основе обладают привлекательными

свойствами, такими как высокая температура плавления, прочность при высоких температурах и относительно низкая плотность по сравнению с другими тугоплавкими материалами [1, 2, 4–7].

В настоящей работе исследованы процессы, определяющие формирование слоистых композиционных материалов на основе ниобия в режиме горения (самораспространяющегося высокотемпературного синтеза). Предварительное структурирование слоистых материалов, изменение химического состава, толщины и очередности слоев в образце или покрытии по-

звolyет получать градиентно-слоистую структуру с заданными свойствами в соответствии с требованиями промышленной эксплуатации и часто обеспечивает сложный набор требуемых свойств. Например, уменьшение массы конструкции при сохранении или улучшении термомеханических, механических и коррозионных свойств, таких как прочность, сопротивление усталости, ползучести, окислению [8].

В настоящей работе образцы предварительно структурировали из фольг тугоплавких металлов (Nb, Ti, Ta), выбор титана был обоснован его уникальными свойствами, такими как легкость, пластичность, относительно высокая температура плавления и способностью образовывать с ниобием соединения и твердые растворы [9, 10]. При выборе тантала в качестве упрочняющего элемента также учитывали его свойства (высокая температура плавления, коррозионная стойкость, способность работать в агрессивных средах), но основным аргументом в пользу этого выбора были близкие с ниобием физико-химические характеристики [11, 12]. Однако высокая стоимость, редкость и относительно большой вес ниобия и тантала несколько ограничивают их практическое применение. Для решения этой задачи в настоящей работе предложено чередовать слои фольг тугоплавких металлов (Nb, Ti, Ta) со слоями металлокерамики, сформированной в результате горения реакционных лент титан–кремний и титан–бор, прокатанных из порошковых смесей. Мы предполагаем, что слои керамики значительно облегчат вес слоистых материалов на основе тантала и ниобия, сохраняют высокотемпературные прочностные характеристики композиционных материалов и повысят коррозионную стойкость тантала и ниобия при высоких температурах [11–13].

Выбор реакционных лент для формирования слоистого композиционного материала осно-

ван на результатах предыдущих исследований с учетом температур плавления металлических фольг, температур горения реакционных лент и коэффициентов термического расширения (табл. 1) [12–16]. Никель, характеризующийся наиболее низкой температурой плавления в данном образце, использовали как связующий элемент для формирования слоя металлокерамики [17, 18]. При выборе ленты титан–кремний учитывали, что материалы системы Nb–Si–Ti обладают хорошими прочностными свойствами при высоких температурах и перспективны для применения в конструкционных материалах, работающих в экстремальных условиях [19]. Однако реакционные ленты в структурированных образцах использовали не только для формирования керамического слоя, но и в качестве энергетического элемента [20].

Благодаря реакциям, протекающим в реакционных лентах, реализуется самораспространяющийся высокотемпературный синтез, который энергетически и технологически выгоден для получения материалов и покрытий на основе тугоплавких металлов [21, 22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческий порошок Ti (ПТС-1, средний размер частиц $d = 40$ мкм и чистотой 99%), аморфный бор (чистотой 99.4%), кремний ($d < 10$ мкм, чистотой 99.4%) и фольги металлов Ti (BT-0, толщиной 50 мкм и 180 мкм), Nb (НБ-1, толщиной 100 мкм), Ta (ТВЧ, толщиной 100 мкм) и Ni (НП2М, толщиной 100 мкм).

Реакционные ленты ($5\text{Ti} + 3\text{Si}$) и ($\text{Ti} + 1.7\text{B}$) толщиной, соответственно, 290 и 230 мкм получали методом холодной прокатки в вальцах из порошковых смесей (состав указан в молярном соотношении) [20]. Для удаления влаги и лету-

Таблица 1. Температура плавления металлических фольг ($T_{\text{мп}}$), адиабатическая температура горения реакционных лент ($T_{\text{ад}}$), коэффициенты термического расширения α

Состав	$T_{\text{мп}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ад}}, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \times 10^{-6} ^\circ\text{C}^{-1}$
Ti	1670	—	8.6
Nb	2447	—	7.0
Ta	3017	—	6.5
Ni	1453	—	13
Ti + 1.7B	—	3180	7.4
Ti + 0.65C	—	2380	9.6
5Ti + 3Si	—	2130	12.5

чих примесей ленты отжигали в вакуумной печи (10^{-2} Па), при температуре 700°C в течение 2 ч.

Исходные образцы размером $45 \times 17 \times 2.8$ мм формировали чередованием металлических фольг и керамических лент (табл. 2).

Синтез проводили в реакционной камере в среде аргона при атмосферном давлении [23]. К образцам (рис. 1), помещенным между нагревательными пластинами, прикладывали нагрузку 3.7 МПа [24]. Образцы предварительно нагревали со скоростью $60^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до температуры $240\text{--}260^{\circ}\text{C}$, что ниже температуры самовоспламенения. При достижении заданного значения температуры нагреватели отключали. Контроль температуры осуществляли тремя термодатчиками WR5/WR20, прокатанными до толщины $30\text{--}40$ мкм, сигнал с которых через аналого-цифровой преобразователь L-780 (L-Card, Россия) записывали в компьютер с частотой 1 кГц. Термодатчики T1, T2 и T3 располагали на одной плоскости между реакционными лентами Ti + 1.7В и нагревательной пластиной внизу образца (рис. 1). Реакцию инициировали раскаленной вольфрамовой спиралью с торца образца [23].

Анализ морфологии полученных композиционных материалов и определение химического

состава методом рентгеноспектрального анализа выполняли на цифровом растровом микроскопе Tescan Vega II XMU (Tescan, Брно, Чешская Республика), оснащенный энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 с полупроводниковым Si(Li) детектором INCA x-sight и волнодисперсионным (волновым) спектрометром INCA Wave 700 (Oxford Instruments, Хай-Викомба, Великобритания). Исследования проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ при токе поглощенных электронов на стандарте кобальта (Co) 210 пА, размер электронного зонда 170 нм, время набора энергодисперсионного спектра 70 с. Все расчеты химического состава выполняли с помощью пакета программ The Microanalysis Suite Issue 18d+SP3 (INCA Suite ver.4.15). В качестве образцов сравнения химического состава (стандартов) использовали чистые металлы (Ti, Nb и Ta) и кварц (SiO_2) – в качестве стандарта на Si. Содержание бора (В) было рассчитано.

Кроме этого на цифровом сканирующем микроскопе LEO 1450 VP (Carl Zeiss, Германия) с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350 с полупроводниковым Si(Li) детектором INCA x-sight были получены карты распределения характеристического рентгеновского излучения В, Si, Ti, Nb и Та синтезированного образца (рис. 2).

Таблица 2. Послойный состав структурированных образцов

Номер слоя	Состав слоя	Толщина, мкм
L1	Ti + 1.7В	230
L2	Ti + 1.7В	230
L3	Ti	180
L4	Ti	50
L5	Ta	100
L6	Ni	100
L7	Nb	100
L8	Ti + 1.7В	230
L9	Ti + 1.7В	230
L10	Ni	100
L11	5Ti + 3Si	290
L12	Nb	100
L13	Ni	100
L14	Ti	50
L15	Ti	180
L16	Ti + 1.7В	230
L17	Ti + 1.7В	230

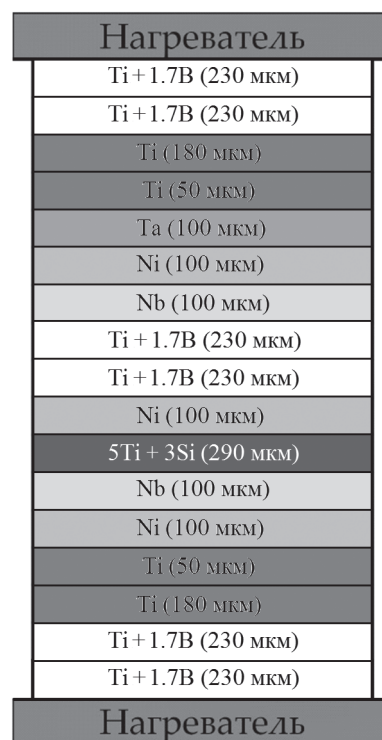


Рис. 1. Исходный образец, структурированный из фольг тугоплавких металлов и реакционных лент.

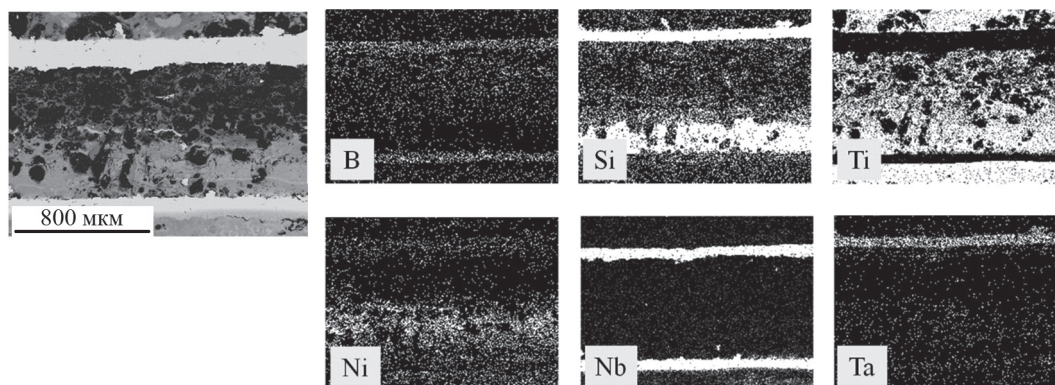


Рис. 2. Карта распределения элементов синтезированного образца.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре “ДРОН-3М” (НПП “Буревестник”, Санкт-Петербург) с использованием монокроматического CuK_α -излучения.

Термомеханические свойства образцов определяли по схеме трехточечного нагружения на модернизированной универсальной испытательной машине Instron-1195 при температуре 1100°C в атмосфере аргона. Скорость нагружения образцов составила 0.5 мм/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов были получены легкие прочные образцы композиционных материалов. Основой формирования композиционного материала стали фольги ниобия, тантала, титана и хорошее соединение между ними (ниобий–тантал, ниобий–тантал–никель) и слоями металлокерамики. Исследование морфологии синтезированных образцов, показало, что в результате высокотемпературной диффузии произошло прочное соединение слоев, об этом говорит волнистый характер межслоевых границ, отсутствие пор и трещин (рис. 2). Формирование этих слоев обеспечивается образованием жидкой фазы и диффузионными процессами [23, 25].

При анализе карты распределения элементов по образцу выявлено, что во время синтеза не произошло полное плавление фольг ниобия и тантала, фольги тугоплавких металлов составили основу образца. В то же время во время синтеза полностью расплавилась никелевая фольга и произошла диффузия частиц никеля по образцу. Также можно отметить небольшую диффузию атомов ниобия и тантала; атомы тантала диффундировали на значительно большее расстояние по сравнению с атомами ниобия, различие в скорости диффузии химических двойников ниобия и тантала было отмечено и ранее [26].

Данные рентгенофазового анализа (рис. 3), снятые с боковых поверхностей образцов, хорошо согласуются с данными растровой электронной микроскопии. По результатам РФА в образце присутствуют фазы TiB (орторомбическая структура) и TiB_2 (гексагональная структура), фазы металлов титана (гексагональная структура), тантала (объемноцентрированная кубическая структура), ниобия (объемноцентрированная кубическая структура) и небольшое количество силицида титана Ti_5Si_3 (гексагональная кристаллическая структура). Наличие низшего силицида Ti_5Si_3 благоприятно сказывается на жаростойкости материала и улучшает свойства материалов при высоких температурах, так как при его образовании объемные изменения меньше, чем при образовании высших силицидов [27].

Известно, что хорошие прочностные характеристики слоистых композиционных материалов и прочность соединения между слоями обеспечивается за счет формирования тонких промежуточных слоев и отсутствия в их составе интерметаллидных фаз [14]. Поэтому особое внимание при формировании слоистого композита было уделено исследованию морфологии слоев и межслоевых соединений.

Исследование морфологии синтезированных образцов показало формирование ровных сплошных соединений между металлическими фольгами (L3–L7, табл. 2), образованных твердыми растворами β -(Ti, Ta), β -(Ni, Ta, Nb) и β -(Ti, Ni) (рис. 4). Формирование β -(Ti, Ta) в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза происходит в результате взаимной диффузии титана и тантала, но при температуре синтеза (>2500°C) коэффициент диффузии титана в пять раз выше, чем коэффициент диффузии тантала, т.е. можно предположить, что в результате синтеза на поверхности титановой фольги происходит

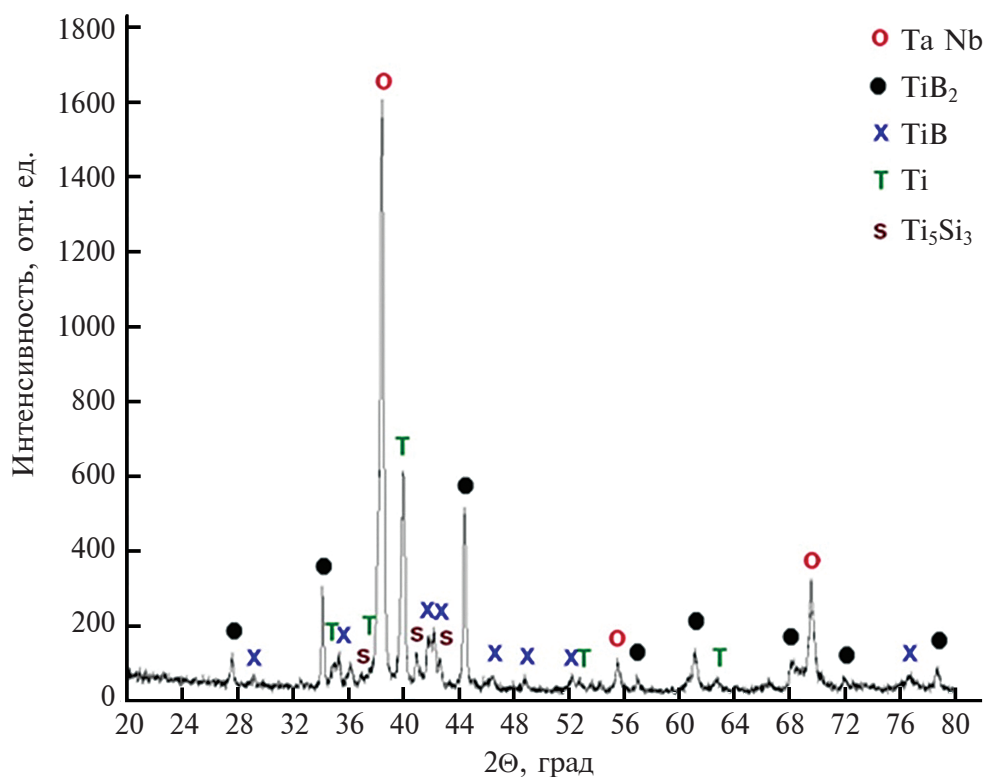


Рис. 3. Дифрактограмма синтезированного образца.

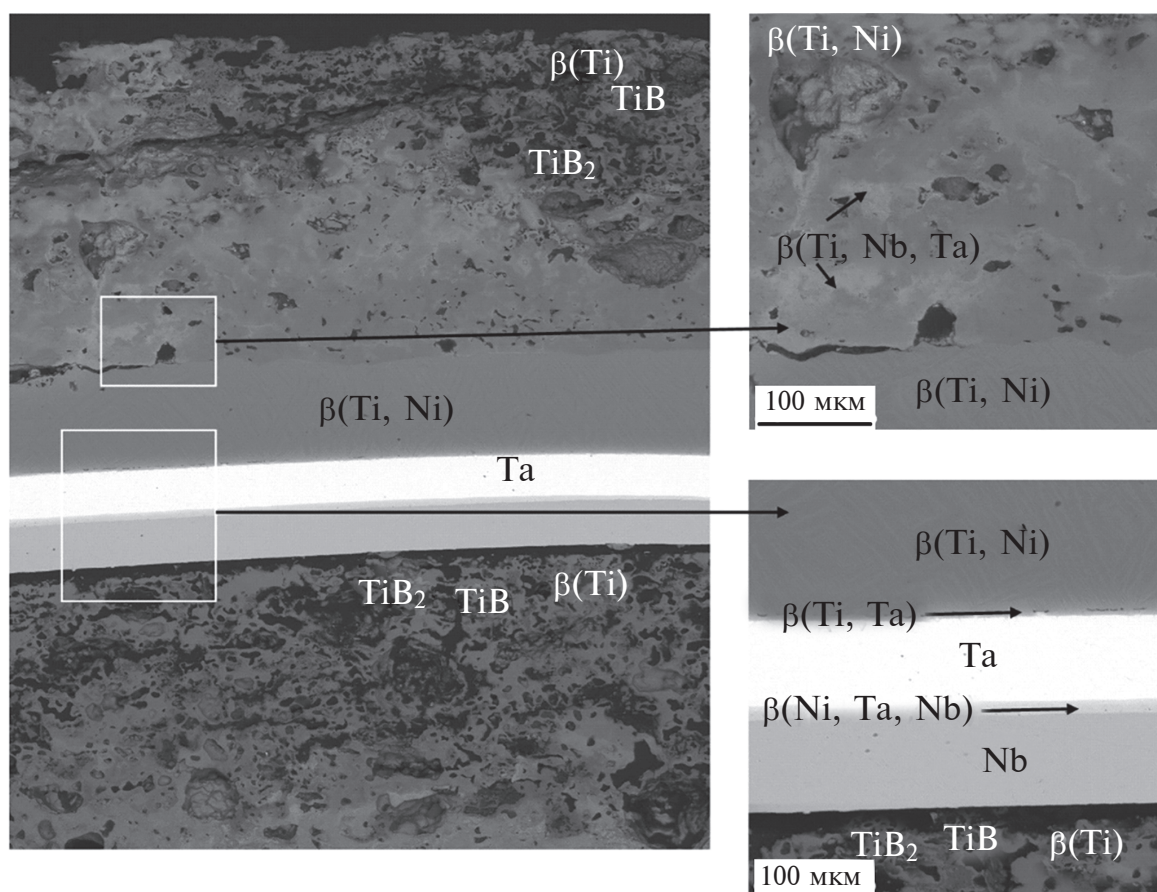


Рис. 4. Морфология области образца, соответствующей слоям L1–L9 (табл. 2).

частичное плавление, которое способствует диффузии атомов титана на поверхность танталовой фольги [13, 28, 29]. При образовании твердого раствора β -(Ni, Ta, Nb), соединяющего фольги тантала и ниобия (L5–L7, табл. 2), основную роль сыграло полное плавление никелевой фольги, которое способствовало взаимной диффузии тантала, ниобия и никеля. В соответствии с диаграммой состояния ниобий и тантал образуют твердый раствор, а высокие температуры синтеза увеличивают диффузию атомов [30]. Кроме того, Ta, Nb и Ni обладают пластичностью, и образованный твердый раствор позволит уменьшить напряжение на границе раздела и внутреннее напряжение в соединении, тем самым улучшая прочностные характеристики материала [31]. Твердый раствор β -(Ti, Ni), образован в результате диффузии никеля в титан (L3–L4, табл. 2). Можно предположить, что в результате синтеза произошло плавление титановых фольг, что подтверждается волнистой формой промежуточного слоя. В верхней части образца (L1–L2, табл. 2), в результате горения реакционных лент (Ti + 1.7B) сформировался слой металлокерамики: зерна TiB и TiB_2 равномерно распределены в расплаве титана. Структура этого

слоя идентична слоям образца, в состав которых входили ленты (Ti + 1.7B) (L1–L2, L8–L9, L16–L17, табл. 2), т.е. независимо от расположения реакционных лент в результате синтеза формировалась металлокерамика на основе зерен TiB и TiB_2 , равномерно распределенных в титановой связке (рис. 4, рис. 5) [32]. Эти данные хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа (рис. 3). При более детальном изучении морфологии нижних слоев образца было обнаружено, что в отличие от слоев L1–L2, L8–L9, где присутствие никеля в β -Ti незначительно, в слоях L16–L17 зерна TiB и TiB_2 распределены в твердом растворе β -(Ti, Ni). Наличие никеля объясняется полным плавлением никелевых фольг и активной диффузией атомов никеля, что подтверждается картой распределения элементов (рис. 2).

Соединение титановой и ниобиевой фольг (L12–L15, табл. 2) произошло в результате формирования промежуточного слоя, образованного твердым раствором β -(Ti, Nb) (рис. 5) [10]. На границе ниобиевой фольги и слоя металлокерамики (L11–L12, табл. 2), образованной в результате горения реакционной ленты ($5Ti + 3Si$) сфор-

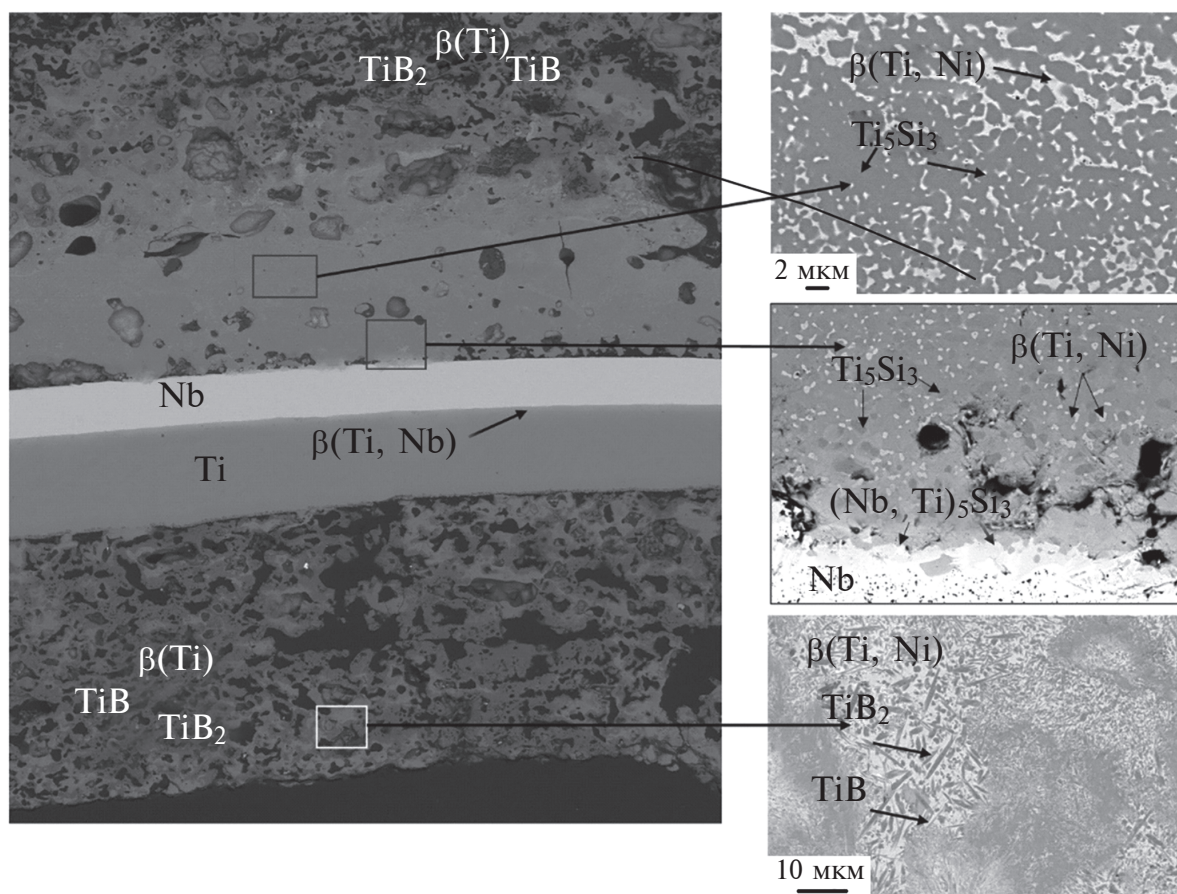


Рис. 5. Морфология области образца, соответствующей слоям L9–L17 (табл. 2).

мировался промежуточный слой β -(Nb, Ti)₅Si₃, который обладает большей пластичностью и более низким коэффициентом термического расширения по сравнению с фазой Nb₅Si₃ [33] (рис. 5). Плавление никелевой фольги способствовало прямому образованию Ti₅Si₃ и однородности слоя, кроме этого, связующий эффект Ni для Ti₅Si₃ способствовал улучшению вязкости всего материала и повышению плотности [34].

При оценке прочностных свойств полученного слоистого композита в процессе испытаний на трехточечный изгиб вели запись вели запись нагрузки – прогиба образца (рис. 6). На кривой видно, что до 73 ± 10 МПа происходит упругая деформация, предел прочности достигается при 87 ± 10 МПа, далее имеет место вязкий характер разрушения образца. Однако не происходит полного разрушения образца: фольги металлов (Ta, Nb) обладают высокой пластичностью, а промежуточные слои, сформированные твердыми растворами, снижают концентрацию термических напряжений. Трещина распространяется по керамике, вдоль направления нагрузки. Следует отметить, что рассеяние энергии происходит в основном образованием магистральных трещин в слоях керамики, которые эффективно затормаживаются в вязких слоях твердого раствора и фольг чистого металла (рис. 6). Практически полное отсутствие трещин вдоль слоев указывает на высокую адгезию образовавшихся соединений с соседними слоями. Значения прочностных характеристик полученных образцов выше, чем прочностные свойства слоистых композиционных материалов, полученных в работе [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе горения реакционных лент (Ti + 1.7V, 5Ti + 3Si), образуются прочные соединения между сформировавшимися слоями металлокерамики и металлическими фольгами (Ti, Nb, Ta, Ni), что позволяет конструировать на их основе материалы с заданной структурой, пористостью и прочностными характеристиками. Использование реакционной ленты на основе титан–кремний позволяет получать многослойные композиционные материалы на основе ниобия и тантала с хорошими термомеханическими характеристиками, прочность на трехточечный изгиб которых достигает 87 МПа при 1100°C.

Анализ морфологии синтезированных образцов показал, что соединение в режиме горения между металлическими фольгами и керамическими слоями, прокатанными из порошковых смесей, обеспечивается за счет реакционной диффузии, взаимной пропитки и химических реакций, протекающих в реакционных лентах и на поверхности металлических фольг. Формирование тонких межслоевых соединений на основе твердых растворов обеспечивает прочное соединение между слоями образца, повышает вязкость материала, снижает уровень внутреннего напряжения и уменьшает разницу коэффициентов термического расширения, тем самым повышая высокотемпературные характеристики слоистого композита.

Прочностные характеристики слоистых композиционных материалов на основе ниобия могут быть увеличены за счет оптимизации соотноше-

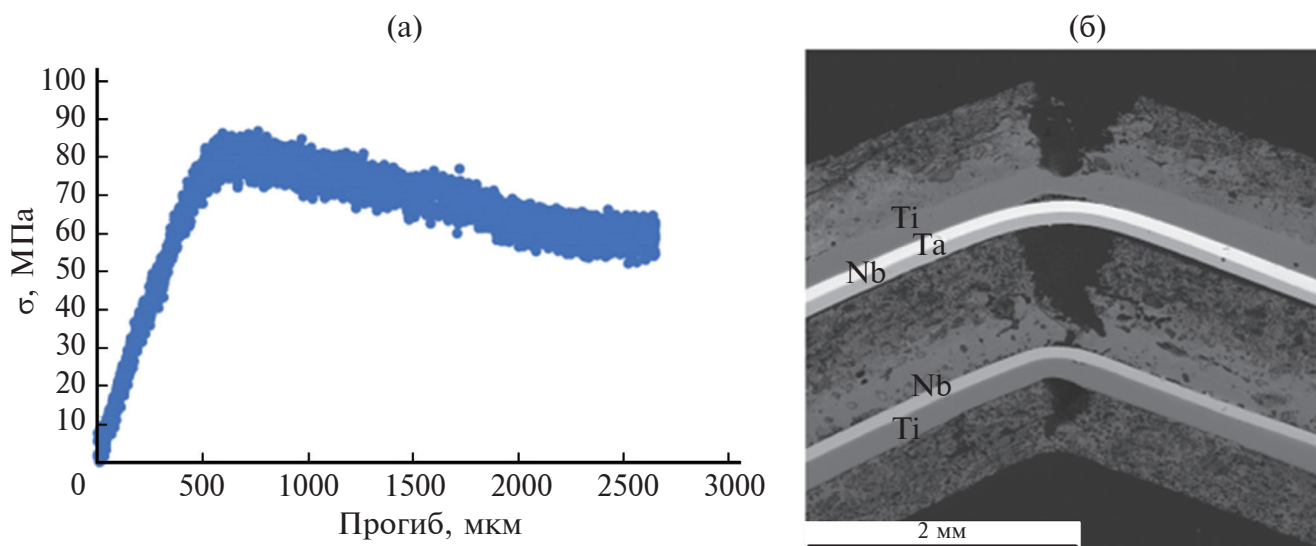


Рис. 6. Диаграмма разрушения при 1100°C (а) и морфология образца после испытаний на трехточечный изгиб (б).

ния толщин слоев тугоплавких металлов и металлокерамики, сформировавшейся в результате горения реакционных лент.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao J.C., Westbrook J.H. // MRS Bull. 2003. V. 28. P. 622.
<https://doi.org/10.1557/mrs2003.189>
2. Kong B., Jia L., Zhang H., Sha J., Shi S., Guan K. // Int. J. Refractory Metals Hard Mater. 2016. V. 58. P. 84.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.04.004>
3. Pierre C., Tasadduq Kh. // Aerospace Sci. Technol. 1999. V. 3. № 8. P. 513.
[https://doi.org/10.1016/S1270-9638\(99\)00108-X](https://doi.org/10.1016/S1270-9638(99)00108-X)
4. Kiiko V.M., Korzhov V.P., Kurlov V.N., Khvostunkov K.A. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. № 6. P. 1126.
<https://www.doi.org/10.1134/S1027451020060075>
5. Tsakiroopoulos P. // Prog. Mater. Sci. 2022. V. 123. P. 100714.
<https://www.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100714>
6. Deardo A.J. // Int. Mater. Rev. 2003. V. 48. № 6. P. 371.
<https://doi.org/10.1179/095066003225008833>
7. Zheng X., Bai R., Cai X., Bai R., Xia M., Wang F., Liu H., Wang H. // Mater. China. 2014. V. 33. № 9. P. 586.
<https://www.doi.org/10.7502/j.issn.1674-3962.2014.09.07>
8. Le V.T., Ha N.S., Goo N.S. // Composites B. 2021. V. 226. P. 109301.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109301>
9. Saurabh A., Meghana Ch.M., Singh P.K., Verma P.Ch. // Materials Today: Proc. 2022. V. 56. P. 412.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.01.268>
10. Wang J.C., Liu Y.J., Qin P., Liang S.X., Sercombe T.B., Zhang L.C. // Mater. Sci. Engineering A. 2019. V. 760. P. 214.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.06.001>
11. Gramberg U., Renner M., Diekmann H. // Mater. Corrosion. 1995. V. 46. № 12. P. 689.
<https://doi.org/10.1002/maco.19950461206>
12. Li Sh., Xiao L., Liu S., Zhang Y., Xu J., Zhou X., Zhao G., Cai Zh., Zhao X. // J. Europ. Ceram. Soc. 2022. V. 42. P. 4866.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.009>
13. Cai X., Wang D., Wang Y., Yang Zh. // J. Manufacturing Processes. 2021. V. 64. P. 1349.
<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.02.057>
14. Wunderlich W. // Metals. 2014. V. 4. P. 410.
<https://www.doi.org/10.3390/met4030410>
15. Kamynina O.K., Vadchenko S.G., Shchukin A.S., Kovalev I.D. // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2016. V. 25. P. 238.
<https://doi.org/10.3103/S106138621604004X>
16. Kamynina O.K., Vadchenko S.G., Shchukin A.S. // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2019. V. 60. P. 422.
<https://doi.org/10.3103/S1067821219040035>
17. Ye Y., Mu D. // J. Europ. Ceram. Soc. 2014. V. 34. № 10. P. 2177.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.02.018>
18. Pei X.-J., Huang J.-H., Zhang J.-G., Wei Sh., Lin G.-B., Liu H.-Y. // Mater. Lett. 2006. V. 60. P. 2240.
<https://www.doi.org/10.1016/j.matlet.2005.12.138>
19. Reyes D., Malard V., Drawin S., Couret A., Moncho-ux J.-P. // Intermetallics. 2022. V. 144. P. 107509.
<https://www.doi.org/10.1016/j.intermet.2022.107509>
20. Vadchenko S.G. // Combust. Explos. Shock Waves. 2019. V. 55. P. 177.
<https://doi.org/10.1134/S0010508219020060>
21. Marchenko E., Yasenchuk Yu., Baigonakova G., Gunther S., Yuzhakov M., Zenkin S., Potekaev A., Dubovikov K. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 388. P. 125543.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125543>
22. Vorotilo S., Potanin A.Y., Iatsyuk I.V., Levashov E.A. // Adv. Eng. Mater. 2018. V. 20. P. 1800200.
<https://doi.org/10.1002/adem.201800200>
23. Kamynina O.K., Vadchenko S.G., Shkodich N.F., Kovalev I.D. // Metals. 2022. V. 12. № 1. P. 38.
<https://doi.org/10.3390/met12010038>
24. Vadchenko S.G., Suvorov D.S., Kamynina O.K., Mukhina N.I. // Combust. Explos. Shock Waves. 2021. V. 57. № 6. P. 672.
<https://doi.org/10.1134/S0010508221060058>
25. Liu R., Hou X.S., Yang S.Y., Chen C., Mao Y.R., Wang S., Zhong Z.H., Zhang Z., Lu P., Wu Y.C. // Materials Characterization. 2021. V. 172. P. 110875.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.110875>
26. Dohmen R., Marschall H.R., Ludwig Th., Polednia J. // Phys. Chem. Minerals. 2019. V. 46. P. 311.
<https://doi.org/10.1007/s00269-018-1005-7>
27. Li Sh., Xiao L., Liu S., Zhang Ya., Xu J., Zhou X., Zhao G., Cai Zh., Zhao X. // J. Europ. Ceram. Soc. 2022. V. 42. № 12. P. 4866.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.009>
28. Ansel D., Thibon I., Boliveau M., Debuigne J. // Acta Materialia. 1998. V. 46. № 2. P. 423.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00272-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00272-3)
29. Liu Y., Li K., Wu H., Song M., Wang W., Li N., Tang H. // J. Mechanical Behavior Biomed. Mater. 2015. V. 51. P. 302.
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.07.004>
30. Krishan R., Garg S.P., Krishnamurthy N., Paul E. // Phase Diagrams of Binary Tantalum Alloys. Indian Institute of Metals, Calcutta, India, 1996. P. 118.
31. Zhang Y., Zhou J.P., Sun D.Q., Li H.M. // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. № 2. P. 1780.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.009>
32. Tang B., Tan Y., Xu T., Sun Z., Li X. // Coatings. 2020. V. 10. № 9. P. 813.
<https://doi.org/10.3390/coatings10090813>
33. Ioannis P., Claire U., Panos O.T. // Sci Technol Adv Mater. 2017. V. 18. № 1. P. 467.
<https://www.doi.org/10.1080/14686996.2017.1341802>
34. Yang Y., Mu D. // J. Europ. Ceram. Soc. 2014. V. 34. № 10. P. 2177.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.02.018>

Layered Composite Material of Niobium–Ceramic

O. K. Kamynina^{1, *}, S. G. Vadchenko², I. D. Kovalev², D. V. Prokhorov¹,
D. E. Andreev², A. N. Nekrasov³

¹*Osipyan Institute of Solid State Physics RAS (ISSP RAS), Chernogolovka, 142432 Russia*

²*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS (ISMAN), Chernogolovka, 142432 Russia*

³*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

*e-mail: kamynolya@gmail.com

Layered composite materials based on niobium and cermet were produced via self-propagating high-temperature synthesis of pre-structured samples using metal foils (Ti, Nb, Ta, Ni) and reaction tapes (Ti + 1.7B) and (5Ti + 3Si). Reaction tapes for synthesis were produced by rolling process of powder mixtures. The microstructure, elemental and phase compositions of the synthesized multilayer composite materials were studied by scanning electron microscopy and X-ray phase analysis. Particular attention was paid to the formation of intermediate layers and surface modification occurring during combustion. The strength characteristics of synthesized materials were determined according to the three-point loading scheme at temperatures of 1100°C. The analysis of obtained materials showed that joining in the combustion mode of metal foils and reaction tapes is provided due to reaction diffusion, mutual impregnation and chemical reactions occurring in the reaction tapes and on the surface of metal foils. The formation of thin intermediate layers in the form of cermet and eutectic solutions provides the synthesized multilayer materials with good strength properties up to 87 MPa at 1100°C. These results are of interest for the development of structural materials operating under extreme conditions.

Keywords: layered composite material, metal foils, cermet, reaction tapes, combustion, niobium, titanium, tantalum, microstructure, phase composition, diffusion.

УДК 621.793:537.533.9

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТОЛЩИНЫ БОРОАЛИТИРОВАННОГО СЛОЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИСКУССТВЕННОЙ НЕЙРОННОЙ СЕТИ

© 2024 г. У. Л. Мишигдоржийн^{а, *}, Б. А. Дышенов^{а, **}, А. П. Семенов^а, Н. С. Улаханов^а,
Б. Е. Мархадаев^а

^аИнститут физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, 670047 Россия

*e-mail: undrakh@ipms.bscnet.ru

**e-mail: dyshenov@gmail.com

Поступила в редакцию 27.07.2023 г.

После доработки 27.09.2023 г.

Принята к публикации 27.09.2023 г.

Рассмотрено применение математических моделей искусственных нейронных сетей для прогнозирования свойств диффузионных покрытий, созданных методом химико-термической обработки на основе процесса бороалитирования. Проведены формализация и анализ прогнозирования результатов экспериментов. Установлено, что построение компьютерных моделей прогнозирования на основе экспериментальных данных бороалитирования с высокой точностью – это решаемая задача при использовании искусственных нейронных сетей типа многослойный персептрон. Так, тестирование количества скрытых слоев и количества нейронов в них выявили наибольший коэффициент корреляции $R = 0.99993$ искусственной нейронной сети при использовании двух скрытых слоев с десятью и шестью нейронами соответственно. Наибольшей эффективности можно достичь с помощью функции активации “гиперболический тангенс”.

Ключевые слова: химико-термическая обработка, бороалитирование, микроструктура, углеродистая сталь, искусственные нейронные сети, толщина слоя.

DOI: 10.31857/S1028096024040128, EDN: GIJGSW

ВВЕДЕНИЕ

Синтез покрытий, содержащих бор и алюминий, как метод инженерии поверхности позволяет в значительной мере повысить износо-, жаро- и коррозионную стойкость, снизить коэффициент трения поверхности изделий деталей машин [1, 2]. Представляет значительный научный и практический интерес разработка новых подходов формирования бороалитированных покрытий методами химико-термической и электронно-пучковой обработки и легирования поверхности. Однако не в полной мере ясны механизмы формирования различных структур, содержащих бор и алюминий, при воздействии интенсивного ускоренного пучка электронов и при диффузионных процессах. Сведения о связи параметров химико-термической и электронно-пучковой обработки (температуры, длительности обработки, параметров электронного пучка) со структурой и свойствами бор- и

алюминийсодержащих слоев и покрытий носят фрагментированный характер, не позволяющий провести систематизацию и прогнозирование [3–10].

Перечисленные проблемы определили направление исследований, заключающееся в разработке теоретических методик систематизации и прогнозирования эксплуатационных характеристик изделий из углеродистых и легированных сталей путем рационального выбора технологии воздействия, параметров и составов защитных, содержащих бор и алюминий покрытий. Для достижения поставленной цели рассмотрим комплекс исследований, базирующихся на массиве экспериментальных данных. Результаты исследований создадут предпосылки для разработки методов имитационного компьютерного моделирования, позволят заложить научные основы формирования и прогнозирования параметров

покрытий, в частности бороалитированных. Ранее авторами были проведены расчеты с помощью аппарата нейронных сетей и математического планирования эксперимента [11–13]. Настоящая работа предполагает дальнейшее развитие этих исследований.

Целью настоящей работы было построение прогностической модели зависимости толщины диффузионного слоя от исходных параметров бороалитирования с использованием искусственных нейронных сетей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Метод порошкового бороалитирования заключается в диффузионном насыщении металлов в порошковой среде при повышенной температуре [14]. Нагрев осуществляли в лабораторной печи ПМ-16П-ТД при температуре 900–1000°C в течение 2–8 ч. Бороалитирование стальных образцов проводили в насыщающей порошковой смеси $69.5\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 30(x\% \text{B}_2\text{O}_3 + y\% \text{Al}) + 0.5\% \text{NaF}$ (мас. %) в тиглях (цилиндрические контейнеры из нержавеющей стали) с плавким затвором (рис. 1) [15]. В качестве исследуемого материала использовали конструкционную сталь 20. Процесс порошкового бороалитирования осуществляется поэтапно. Сначала подготавливают насыщающую смесь и вырезают образцы. В качестве компонентов насыщающей смеси использовали порошки борного ангидрида B_2O_3 , алюминия Al (ЧДА, ТУ 6-09-3742-87), оксида алюминия Al_2O_3 (ЧДА, ТУ 6-09-426-75), фторида натрия NaF (ЧДА, ГОСТ 4463-66). Оксид алюминия предварительно прокаливали при 800°C в течение 2 ч. Затем навеску порошков смешивали в планетарной мельнице. Образцы размером $10 \times 12 \times 20$ мм вырезали из сталь-

ных заготовок в отожженном состоянии, затем шлифовали и полировали. Далее осуществляли упаковку тигля. Подготовленную насыщающую смесь и стальные образцы загружали в тигель, так чтобы расстояние до стенок тигля и между образцами было не менее 15–20 мм. Последовательно укладывали лист асбеста, слой кварцевого песка толщиной 20–30 мм и слой плавкого затвора из борного ангидрида. Готовый тигель загружали в предварительно нагретую до заданной температуры печь. В процессе выдерживания при заданной температуре происходит инициация химических реакций в насыщающей смеси и образуются активные атомы бора и алюминия. В результате их дальнейшей адсорбции и диффузии на поверхности стали формируются бориды и алюминиды железа. По истечении времени выдерживания тигель охлаждали вне печи на спокойном воздухе при комнатной температуре. Далее тигли вскрывали, образцы зачищали от остатков насыщающей смеси и подвергали стандартной процедуре приготовления микрошлифов, заключающейся в последовательных операциях: очистке в ультразвуковой ванне, разрезании, шлифовании на абразивной бумаге различной зернистости и полировании на сукне при подаче суспензии. Для выявления микроструктуры полированные образцы подвергали химическому травлению четырехпроцентным раствором азотной кислоты в этиловом спирте.

В результате порошкового бороалитирования на поверхности стали 20 формируются слои толщиной от 30 до 260 мкм (рис. 2). В этом процессе выделим состав насыщающей смеси и условия насыщения, влияющие на получаемый результат. Состав насыщающей смеси зависит от требований, предъявляемых к свойствам упрочненного материала. Для достижения определенных свойств, например, повышенной износостойкости, содержание борного ангидрида в смеси должно быть не менее 50 мас. %. Выразим состав смеси через формулу:

$$x_1S + x_2S + x_3S + x_4S = S, \quad (1)$$

где S — масса итоговой шихты, x_1, x_2, x_3, x_4 — массовые доли Al_2O_3 , B_2O_3 , Al и NaF соответственно. Условия насыщения — температура t , °C, и время выдерживания T , ч.

ПОСТАНОВКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ

Известно, что бороалитирование улучшает твердость, износостойкость, жаростойкость поверхностного слоя сплавов [1]. Одним из существенных факторов работоспособности

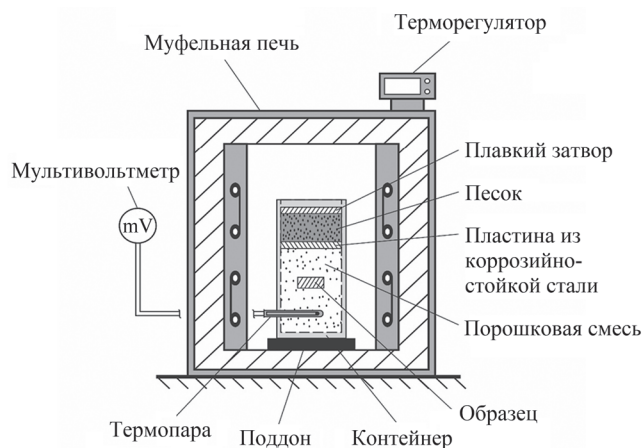


Рис. 1. Схема упаковки тигля со стальным образцом.

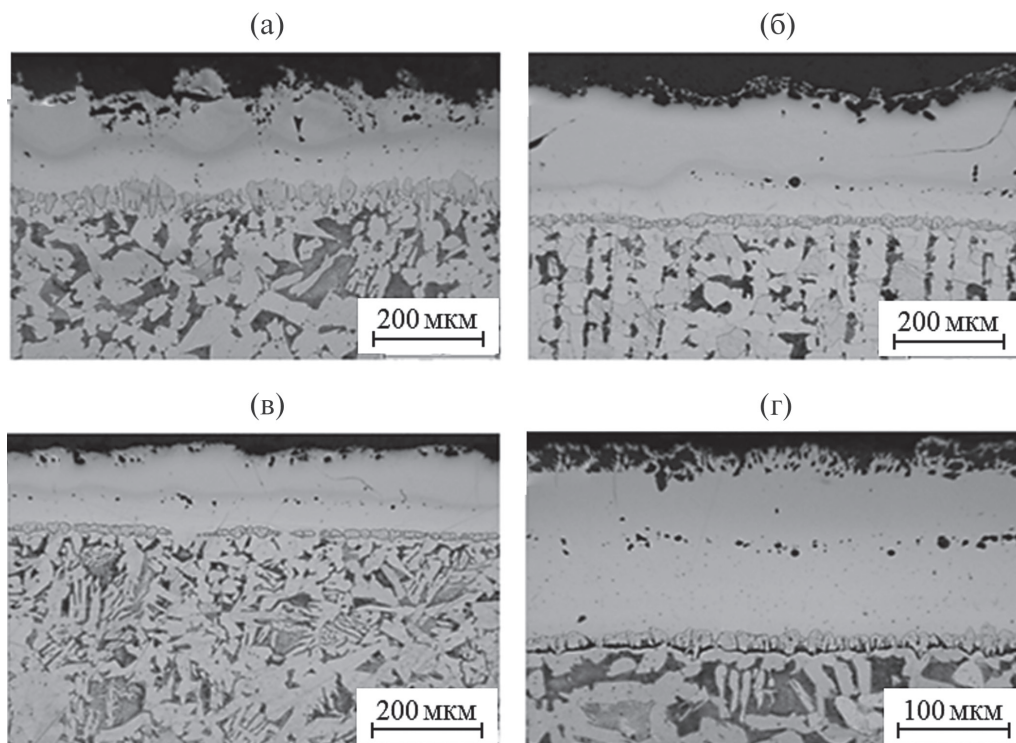


Рис. 2. Микроструктуры бороалитированных слоев на стали 20 после термообработки при 900 (а, б) и 1000°C (в, г) в течение: а – 2 ч, средняя толщина слоя 110 мкм; б – 4 ч, средняя толщина 160 мкм; в – 2 ч, средняя толщина 180 мкм; г – 4 ч, средняя толщина 260 мкм.

защитного слоя является его толщина. Исходя из перечисленных факторов, формализуем процесс прогнозирования свойств изотермического бороалитирования. В математической модели процесса рассмотрим семь входных параметров:

$$x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, \quad (2)$$

где x_1, x_2, x_3, x_4 – массовые доли в составе смеси, x_5 – марка стали, x_6 – температура выдерживания, x_7 – время выдерживания.

Параметры процесса бороалитирования, которые требуется найти (спрогнозировать):

$$y_1, y_2, y_3, y_4, \quad (3)$$

где y_1 – толщина слоя, y_2 – микротвердость, y_3 – износостойкость, y_4 – жаростойкость. Тогда задача нахождения этих параметров может быть описана в виде системы уравнений:

$$\begin{aligned} y_1 &= f_1(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7) \\ y_2 &= f_2(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7) \\ y_3 &= f_3(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7) \\ y_4 &= f_4(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7), \end{aligned} \quad (4)$$

где f_1, f_2, f_3, f_4 – функции, которые описывают зависимость y_1, y_2, y_3, y_4 от входных параметров $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7$.

Таким образом, чтобы найти параметры процесса бороалитирования, необходимо решить систему уравнений (4), используя известные значения исходных параметров $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7$. Для решения уравнений (4) предполагается решить задачу аппроксимации функции семи переменных, используя массив экспериментальных данных.

АППРОКСИМАЦИЯ ФУНКЦИИ

Аппроксимация функции в семерном пространстве означает нахождение приближенной функции, которая описывает зависимость между семью входными переменными и выходным значением. Существуют несколько подходов к аппроксимации функций в многомерных пространствах, включая полиномиальную аппроксимацию.

Другим методом аппроксимации функций в многомерных пространствах является интерполяция. Она позволяет находить значения функции в любых точках всего диапазона изменения пере-

менных, используя ее известные из эксперимента значения в некоторых точках. Можно использовать многочлены Лагранжа или сплайны для интерполяции данных в семимерном пространстве. Многочлен Лагранжа в семимерном пространстве может быть записан в следующей форме [16]:

$$F(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7) = \sum_{i=0}^n L_i(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7) y_i, \quad (5)$$

где $L_i(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7)$ – многочлен Лагранжа, зависящий от переменных $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7$, y_i – значение функции в i -й точке данных. Многочлен Лагранжа может быть задан в виде:

$$L_i(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7) = \prod_{j=0, j \neq i}^n \frac{x - x_j}{x_i - x_j}, \quad (6)$$

где n – количество точек.

Можно применить регрессионные модели, чтобы аппроксимировать функцию в семимерном пространстве на основе имеющихся данных. Также могут быть использованы нейронные сети для аппроксимации функций в многомерных пространствах. Например, многослойные персептроны или сверточные нейронные сети могут быть адаптированы для аппроксимации функций в семимерном пространстве на основе набора данных (рис. 3) [17].

Выбор подхода к аппроксимации функции в семимерном пространстве зависит от характера данных, доступных ресурсов и требований к точности и скорости аппроксимации. Каждый из описанных подходов имеет свои преимущества и ограничения, и выбор подхода будет зависеть от конкретной задачи и требований к результатам.

При аппроксимации функции в семимерном пространстве важно иметь достаточный объем данных для обучения модели. Чем больше данных, тем точнее может быть аппроксимация функции. Также важно следить за проблемами, такими как переобучение, особенно при использовании сложных моделей, таких как нейронные сети.

После выбора подхода к аппроксимации функции и обучения модели на доступных данных следует провести валидацию и тестирование аппроксимационной модели, чтобы оценить ее точность и адекватность. Если модель удовлетворяет требованиям к точности и скорости, то она может быть использована для аппроксимации функции в семимерном пространстве и для прогнозирования значений функции на новых данных.

Важно отметить, что аппроксимация функции в многомерных пространствах может быть достаточно сложной задачей. Прогнозы строят на основе экспериментально полученных данных. Это позволяет сделать предположение, что задачу можно эффективно решить одним из представленных методов.

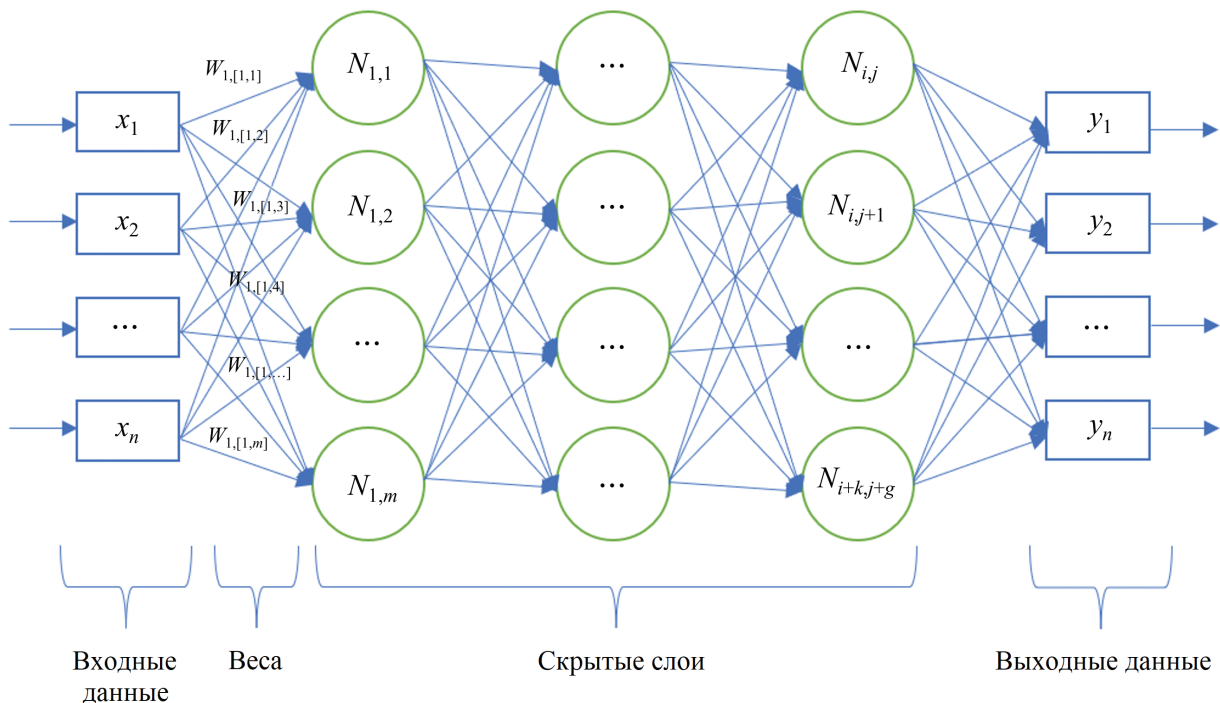


Рис. 3. Модель многослойного персептрона.

Исходя из поставленной задачи прогнозирования свойств процесса изотермического бороалитирования, можно сделать декомпозицию под задачи прогнозирования толщины слоя, микротвердости, жаростойкости, износостойкости.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТОЛЩИНЫ СЛОЯ

Имея ряд полученных экспериментальных данных, можно выделить порядок действий для анализа и прогноза толщины слоя при процессе изотермического бороалитирования. В целом прогностическая модель представляет собой итерационный цикл, состоящий из нескольких шагов (рис. 4). Первый шаг – подготовка данных о процессе бороалитирования, состоящих из семи входных и одной выходной переменных. Данные должны быть представлены в виде таблицы, где каждая строка соответствует одному наблюдению, каждый столбец – одной переменной. На следующем шаге нужно выбрать модель прогнозирования, которая лучше всего подходит для аппроксимации данных, например, нелинейная регрессия, интерполяция (многочлен Лагранжа) или искусственные нейронные сети [18, 19]. Далее следует определить параметры модели, которые максимально точно соответствуют экспериментальным данным, и выполнить итерацию с использованием методов наименьших квадратов, максимального правдоподобия или других методов оптимизации. Следующий шаг – нужно оценить точность модели, используя различные метрики, такие как коэффициент детерминации, корень из среднеквадратичной ошибки или средняя абсолютная ошибка. Затем необходимо использовать модель для прогнозирования выходного значения для новых наблюдений, которые не были использованы в обучающей выборке. Наконец, важно оценить результаты и улучшить модель при необходимости путем подбора других параметров или выбора другой модели.

ПОДГОТОВКА ДАННЫХ

Особое внимание необходимо уделить процессу подготовки данных [20]. Можно выделить несколько основных шагов (рис. 5): выбор экспериментальных данных, которые будут использоваться для анализа и прогноза (табл. 1); очистка данных от ошибок, выбросов, пропущенных значений с помощью различных методов, фильтрации, обработки выбросов и заполнения пропущенных значений; преобразование данных в соответствующий формат (например, текстовые данные могут быть преобразованы в числовой



Рис. 4. Жизненный цикл прогностической модели.



Рис. 5. Подготовка данных.

формат, изображения – в массивы пикселей (табл. 2)); нормализация данных и установление одного масштаба для всех признаков (табл. 3); разбиение данных на обучающую, валидационную и тестовую выборки для обучения, настройки параметров и оценки производительности модели; предварительная обработка, аугментация данных для увеличения их разнообразия или уменьшения размерности для их упрощения.

ВЫБОР МОДЕЛИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ

Прогнозирование свойств процесса изотермического бороалитирования возможно по трем моделям: интерполяционного многочлена Лагранжа

Таблица 1. Пример предварительно собранных данных

Состав порошковой смеси, мас. %				Условия насыщения		Толщина бороалитированного слоя, мкм				
69.5%Al ₂ O ₃ + 30(x%B ₂ O ₃ + y%Al) + 0.5%NaF						Материал				
Al ₂ O ₃	Al	B ₂ O ₃	NaF	t, °C	T, ч	Техническое железо	Сталь 20	Сталь 45	Сталь У8	Сталь У10
70	50	50	0.5	900	2	65	55	40	35	30

Таблица 2. Пример преобразованных данных

Образец	Al ₂ O ₃ , мас. %	Al, мас. %	B ₂ O ₃ , мас. %	NaF, мас. %	t, °C	T, ч	Марка стали	Толщина БА-слоя, мкм
1	69.5	50	50	0.5	900	2	1	65
2	69.5	60	40	0.5	950	2	2	110
3	69.5	60	40	0.5	950	2	3	240

Примечание: 1 – техническое железо, 2 – сталь 20, 3 – сталь 45, БА-слой – бороалитированный слой.

Таблица 3. Пример нормализованных данных

Образец	Al ₂ O ₃	Al	B ₂ O ₃	NaF	t, °C	T, ч	Марка стали	Толщина БА-слоя
1	0.7	0.5	0.5	0.5	0.90	2	0.1	0.065
2	0.7	0.6	0.4	0.5	0.95	2	0.2	0.110
3	0.7	0.6	0.4	0.5	1.00	2	0.3	0.240

жа, метода нелинейной регрессии, искусственных нейронных сетей. Определенный практический интерес представляет математическая модель искусственной нейронной сети, обеспечивающая достаточно точные результаты прогностической модели по сравнению с методом интерполяции многочленом Лагранжа и методом нелинейной регрессии. Искусственные нейронные сети обладают следующими преимуществами: достаточной гибкостью и способностью к обучению для аппроксимации сложных нелинейных функций и нахождения сложных взаимосвязей между входными данными; способностью оперировать большими объемами вводных параметров в разнородной структуре данных; устойчивостью к разнородным и зашумленным данным.

При прогнозировании свойств процесса изотермического бороалитирования проявляется достаточно большое количество факторов, влияющих на результаты экспериментов, и зачастую появляются результаты, выбивающиеся из закономерностей [21].

Моделирование искусственной нейронной сети проводили с помощью двух инструментальных средств, на языке программирования python с помощью библиотеки Keras и Neural Network

Toolbox пакета Matlab. В обоих случаях можно выделить ряд основных этапов.

Начальный этап – выбор архитектуры нейронной сети, которая наилучшим образом подходит для решения данной задачи. Далее следует выбор количества слоев и нейронов, функций активации и методов обучения. Из полученных данных и опыта моделирования искусственной нейронной сети подобных задач можно предположить, что данная задача является классической для искусственной нейронной сети “Многослойные перцептроны” [22, 23]. В настоящей работе оптимальная функция активации была подобрана экспериментально. Количество скрытых слоев и количество нейронов в слоях проанализировано и представлено в табл. 4.

Следующий этап – обучение нейронной сети на подготовленных данных. Обучение может быть выполнено с использованием различных методов, таких как обратное распространение ошибки или метод градиентного спуска. В этой задаче обучение искусственной нейронной сети проводили с помощью метода обратного распространения ошибки с алгоритмом Левенберга–Марквардта.

Затем оценивают производительность нейронной сети по тестовым данным, которые не

Таблица 4. Анализ оптимальных параметров количества скрытых слоев и нейронов

Функция активации	Количество скрытых слоев	Количество нейронов в скрытых слоях	Коэффициент корреляции, R
Логистическая функция	1	3	0.999850202419785
		5	0.999883456311139
		7	0.999904488927797
	2	9–8	0.999919369923908
		10–5	0.999906610889563
		2–9	0.999902950708139
Гиперболический тангенс	1	7	0.999881083401258
		8	0.999880403038413
		9	0.999870837624614
	2	10–6	0.999930768410076
		3–5	0.999918510660637
		5–10	0.999917738313901

использовались в процессе обучения, и определяют эффективность обучения нейронной сети для решения задачи прогнозирования.

Метод Левенберга–Марквардта считают самым быстрым и надежным алгоритмом обучения, он позволяет за меньшее количество итераций минимизировать целевую функцию по сравнению с другими методами [24]. Однако его применение связано с определенными ограничениями. Так, метод можно применять только для сетей с одним выходным элементом. Он также требует памяти, пропорциональной квадрату числа весов в сети. Фактически это ограничение не позволяет использовать метод для сетей большого размера (порядка тысячи и более весов). Таким образом, метод Левенберга–Марквардта применим для небольших сетей с одним выходом, а также для среднеквадратичной функции ошибок. Эти преимущества и ограничения делают оптимальным выбор обучения нейронной сети методом обратного распространения ошибки с алгоритмом Левенберга–Марквардта.

В ходе обучения нейронной сети достигают минимизации целевой функции ошибки нейронной сети, вычисляемой методом наименьших квадратов:

$$MSE(\{\omega_{i,j}\}) = 1/2 \sum_{k=1}^n (r_k - y_k)^2, \quad (7)$$

где r_k – значение k выхода искусственной нейронной сети, y_k – целевое значение k выхода искусственной нейронной сети, n – число нейронов в выходном слое, ω_{ij} – вес связи, соединяющий нейрон i с нейроном j .

Результаты моделирования показали, что наиболее оптимальными параметрами искусственной нейронной сети прогнозирования свойств толщины процесса изотермического бороалитирования является функция активации “гиперболический тангенс” с двумя скрытыми слоями с десятью и шестью нейронами, при этом коэффициент корреляции наивысший и составляет 0.999930768410076 (табл. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью математической модели на базе созданной нейронной сети получены достаточно точные прогностические результаты. Установлено, что прогнозирование свойств диффузионных покрытий по данным процесса бороалитирования является многокритериальной задачей, которую можно решать различными средствами математического аппарата. В частности, исследование показали высокую точность результатов при использовании искусственной нейронной сети типа многослойный персептрон. Тестирование количества скрытых слоев и количества нейронов в них выявили наибольший коэффициент корреляции $R = 0.99993$ искусственной нейронной сети при использовании двух скрытых слоев с десятью и шестью нейронами соответственно. Наибольшей эффективности можно достичь с помощью функции активации “гиперболический тангенс”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №19-79-10163-П).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Земсков Г.В., Коган Р.Л. Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. С. 208.
2. Suwattananont N., Petrova R. // Solid State Sci. 2012. V. 14. P. 1669. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.06.008>
3. Cho J.H., Kim T.W., Son K.S., Yoon J.H., Kim H.S., Leisk G.G., Mitton D.B., Latanision R.M. // J. Metals Mater. Int. 2003. V. 9. № 3. С. 303. <https://doi.org/10.1007/BF03027051>
4. Tsipas S.A., Omar H., Perez F.H., Tsipas D.N. // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. № 14. P. 3263. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.11.034>
5. Omar H., Tsipas S.A., Maragoudakis N., Michailidis N. // J. Corros. Eng. Sci. Technol. 2011. V. 46. № 6. P. 697. <https://doi.org/10.1179/147842209X12579401586564>
6. Maragoudakis N.E., Stergioudis G., Omar H., Paulidou H., Tsipas D.N. // Mater. Lett. 2002. V. 53. P. 406. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00515-8](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00515-8)
7. Zakhariev Z., Marinov M., Penyashki T., Tsokov Pl. // J. Alloys Compd. 2008. 459. P. 501.
8. Ouladsaad S., Allaoui O., Daas A. // Indian J. Chem. Technol. 2019. V. 26. P. 239.
9. Mishigdorzhyn U.L., Ulakhanov N.S., Milonov A.S., Semenov A.P. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. V. 759. P. 012017. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/759/1/012017>
10. Mishigdorzhyn U., Chen Y., Ulakhanov N., Liang H. // Lubricants. 2020. V. 8. № 3. P. 26. <https://doi.org/10.3390/lubricants8030026>
11. Ulakhanov N., Mishigdorzhyn U. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 684. P. 012003. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/684/1/012003>
12. Улаханов Н.С., Мишигдоржийн У.Л. Нейросетевая модель для расчета и прогнозирования толщины упроченного слоя на поверхности деталей машин // VII Междунар. конф. “Проблемы механики современных машин”, 25–30 июня 2018 г., г. Улан-Удэ, С. 322.
13. Mishigdorzhyn U.L., Ulakhanov N.S. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 411. P. 012049. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/411/1/012049>
14. Sizov I.G., Mishigdorzhyn U.L., Maharov D.M. // Met. Sci. Heat Treat. 2012. V. 53. № 11–12. P. 592.
15. Патент 2401319 РФ, МПК C23C 8/72. Способ термомоциклического бороалитирования изделий из углеродистых сталей / Восточно-Сибирский гос. технолог. ун-т (№ 2009106319/02). Сизов И.Г., Мишигдоржийн У.Л., Махаров Д.М., Дашиев Ю.Б. // заявл. 24.02.2009; опубл. 10.10.2010. Бюл. № 28. 8 с.
16. Тараник В.А. // ScienceRise. 2015. Т. 2. № 8. С. 69. <https://doi.org/10.15587/23138416.2015.48349>
17. Иванов М.В. // Изв. Самарского науч. центра РАН. 2019. Т. 21. № 5. С. 11.
18. Интерполяция. Национальный исследовательский университет ИТМО. http://aco.ifmo.ru/el_books/numerical_methods/lectures/glava3.html (дата обращения: 30.06.2023).
19. Seber G.A.F., Wild C.J. // Nonlinear Regression. New York: John Wiley & Sons, 1989. P. 768.
20. Подготовка данных к прогнозированию и корректировка прогноза факторами. <https://4analytics.ru/planirovanie-i-prognozirovanie-praktika/video-podgotovka-dannix-k-prognozirovaniyu.html> (дата обращения: 08.06.2023)
21. Хайкин С. // Нейронные сети: полный курс. М.: ИД “Вильямс”, 2016. С. 1104.
22. Рутковская Д., Пилинский М., Рутковский Л. // Нейронные сети, генетические алгоритмы и нечеткие системы. М.: Горячая линия-Телеком, 2013. С. 384.
23. Bengio Y., Courville A., Vincent P. // IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell. 2013. V. 35. № 8. P. 1798.
24. Нгуен А.Т. Алгоритмическое обеспечение нейронной сети с полиномиальными кусочно-непрерывными функциями активации для обнаружения закономерностей в данных: дис. ... канд. тех. наук: 05.13.01. Томск: ТПУ–ТВСУР, 2019. С. 112.

Prediction of the Boroaluminized Layer Thickness Using an Artificial Neural Network

U. L. Mishigdorzhyn^{1, *}, B. A. Dyshenov^{1, **}, A. P. Semenov¹, N. S. Ulakhanov¹,
B. E. Markhadayev¹

¹Institute of Physical Material Science SB RAS, Ulan-Ude, 670047 Russia

*e-mail: undrakh@ipms.bscnet.ru

**e-mail: dyshenov@gmail.com

The application of mathematical models of artificial neural networks for predicting the properties of diffusion layers created by thermal-chemical treatment based on the boroaluminizing process was considered. Formalization and analysis of prediction of experimental results were carried out. It was established that the construction of computer prediction models based on experimental data of boroaluminizing was a solvable problem with high precision when using artificial neural networks of the multilayer perceptron type. Thus, testing the number of hidden layers and the number of neurons in them revealed the highest correlation coefficient $R = 0.99993$ of the artificial neural network using two hidden layers with ten and six neurons, respectively. The highest efficiency can be achieved using the “hyperbolic tangent” activation function.

Keywords: thermal-chemical treatment, boroaluminizing, microstructure, carbon steel, artificial neural networks, layer thickness.

УДК 621.039.51

СПЕКТРОМЕТРИЯ ПО ВРЕМЕНИ ЗАМЕДЛЕНИЯ НЕЙТРОНОВ В СВИНЦЕ 1: ДАННЫЕ СЕЧЕНИЙ $^{241}\text{Am}(n,f)$, $^{242\text{m}}\text{Am}(n,f)$, $^{243}\text{Am}(n,f)$ ПРИ ЭНЕРГИИ ДО 100 кэВ

© 2024 г. Э. А. Коптелов*

Институт ядерных исследований РАН, Москва, 117312 Россия

*e-mail: koptelov@inr.ru

Поступила в редакцию 26.08.2023 г.

После доработки 22.11.2023 г.

Принята в печать 22.11.2023 г.

Представлен обзор результатов цикла работ, выполненных объединенной группой сотрудников ИЯИ РАН и ГНЦ РФ–ФЭИ на спектрометре по времени замедления нейтронов в свинце СВЗ-100 по измерению сечений деления изотопов америция ^{241}Am , $^{242\text{m}}\text{Am}$, ^{243}Am нейтронами с энергией ниже 100 кэВ. Высокая светосила СВЗ-100 благодаря большой массе рабочего вещества (100 т особо чистого свинца) и генерации нейтронов протонами с энергией 209 МэВ ускорителя ИЯИ РАН позволила исследовать нейтронно-ядерные процессы в микрограммовых образцах радиоактивных нуклидов, что недоступно в экспериментах, использующих времяпролетную спектрометрию. Получена уникальная научная информация, которая частично восполняет отсутствовавшие либо дополняет имеющиеся, но зачастую противоречивые или недостаточные данные экспериментов, выполненных как на времяпролетных установках, так и на спектрометрах по времени замедления в свинце других исследовательских центров. Результаты работ ИЯИ РАН–ГНЦ РФ–ФЭИ отражены в международных базах ядерных данных и указывают в ряде случаев на необходимость корректировки рекомендованных аппроксимирующих и расчетных значений. Приведены сведения о немногочисленных реализованных и планируемых исследованиях нейтронных сечений делений изотопов америция в других центрах после завершения работ ИЯИ РАН–ГНЦ РФ–ФЭИ.

Ключевые слова: деление ядер, младшие актиноиды, радиоактивные образцы, данные времяпролетных экспериментов, спектрометрия нейтронов, тепловые нейтроны, базы ядерных данных, подбор ядерное деление.

DOI: 10.31857/S1028096024040135, EDN: GIIWYQ

ВВЕДЕНИЕ

Исследование нейтронно-ядерных взаимодействий представляет интерес как для углубления представлений о фундаментальных закономерностях строения и свойств атомных ядер, так и для получения данных, необходимых для создания энергетических ядерных установок нового поколения. Возрастающие экологические и экономические требования возможных сценариев развития энергетики [1] предъявляют повышенные требования к качеству, объему и точности используемых в расчетах и конструировании массивов ядерных данных, в первую очередь нейтронных [2]. Особое значение точность ядерных данных

имеет для ядерно-энергетических установок, работающих в режиме, близком к критическому [3].

Систематизацией информации занимаются в Секции по ядерным данным МАГАТЭ (Вена, Австрия), в Национальном центре по ядерным данным при Брукхейвенской национальной лаборатории (США), в Центре по сбору нейтронных данных в Сакле (Франция), в Центре по ядерным данным при АО “ГНЦ РФ–ФЭИ” (г. Обнинск, Россия), в Китае и других странах. Важную роль в использовании и обработке ядерных данных играют современные информационные технологии МАГАТЭ [4].

В настоящее время в мире библиографические и экспериментальные данные о нейтронной фи-

зике содержатся в библиотеках оцененных ядерных данных ENDF/B (США), JENDL (Япония), JEF (Европа) и CENDL (КНР). В России в АО «ГНЦ РФ–ФЭИ» создана Российская национальная библиотека РОСФОНД-2010 [5], использующая оцененные нейтронные данные для всех стабильных и радиоактивных ядер, а также экспериментальные данные (EXFOR).

При реализации ядерных технологий используют рекомендованные оцененные данные, базирующиеся на полном мировом комплексе экспериментальных и теоретических знаний [6]. В идеале оцененные данные, входящие в библиотеку, должны представлять собой согласованный набор характеристик взаимодействия нейтронов с ядром [2]. Однако в ряде случаев экспериментальные данные отражают аппаратные ограничения и не покрывают весь диапазон энергии, местами применяется аппроксимация рекомендованных значений.

Значительный массив данных получен на установках, использующих времяпролетную методику измерений. В дополнение к времяпролетным спектрометрам для получения информации о сечениях нейтронно-ядерных взаимодействий используют спектрометры по времени замедления нейтронов в свинце (СВЗ). Программа исследования нейтронных сечений деления изотопов америция и кюрия на базе спектрометра СВЗ-100 ИЯИ РАН с протонным драйвером и последующая обработка результатов была реализована в совместных работах ИЯИ РАН и ГНЦ РФ–ФЭИ, результаты которых, относящиеся к изотопам америция, рассмотрены ниже. Данные об изотопах кюрия будут представлены дополнительно. Приводимые сопоставления с рекомендованными и комплементарными данными показывают место спектрометрии по времени замедления нейтронов в свинце, в дополнение к времяпролетной спектрометрии, в широком диапазоне энергии нейтронов.

ДАННЫЕ О НЕЙТРОННЫХ СЕЧЕНИЯХ ДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ АМЕРИЦИЯ, ДОСТУПНЫЕ ДО РЕАЛИЗАЦИИ ПРОГРАММЫ ИЗМЕРЕНИЙ ИЯИ–ФЭИ

Младшие актиноиды, среди которых изотопы Np, Am и Cm играют важнейшую роль, в основном определяют сложный комплекс проблем, связанных с хранением и переработкой долгоживущих высокоактивных отходов ядерной энергетики. Разработка эффективных методов трансмутации младших актиноидов на основе ре-

акторных технологий ставит задачу значительного усовершенствования ядерных данных для них в широком диапазоне энергии нейтронов с целью обеспечения точности, сопоставимой с точностью, достигнутой для основных компонентов ядерного топлива – изотопов U и Pu. В качестве перспективного подхода к трансмутации младших актиноидов рассматривают использование электроядерных установок с подкритическими blankets, которые размножают нейтроны, генерируемые в массивной мишени мощным пучком протонов с энергией 1–1.5 ГэВ [7]. Спектр нейтронов в таких установках простирается до сотен МэВ, причем наибольший вклад дает область энергии до нескольких десятков МэВ. Вместе с тем область тепловых энергии нейтронов ввиду ограниченного числа экспериментальных данных характеризуется неопределенностью соответствующих значений.

Деление младших актиноидов под действием нейтронов низкой и средней энергии является важнейшим процессом трансмутации ядерных отходов на основе реакторных и ускорительных технологий. Трудности измерения сечений деления этих высокорadioактивных ядер определяются необходимостью использовать мишени с малым количеством исследуемого вещества, что требует интенсивных нейтронных источников. Спектрометры по времени замедления нейтронов в свинце, несмотря на их невысокое разрешение, успешно применяют для измерения сечений нуклидов, которые трудно или невозможно исследовать другими методами.

Согласно современным представлениям [8, 9], барьер деления тяжелых ядер имеет не один, а два максимума (двугорбый барьер деления), между которыми находится вторая потенциальная яма. Для большинства ядер актиноидов на зависимости энергии ядра от параметра деформации появляется вторая потенциальная яма, соответствующая сильной деформации ядра. Исследование деления младших актиноидов, для которых характерен двугорбый барьер, имеет значение для получения дополнительной информации об энергетической зависимости резонансных параметров и характеристик подбарьерного деления.

Заметному прогрессу в резонансной области энергии нейтронов (от долей эВ до десятков кэВ), т.е. в области противоречивых ядерных данных, могут способствовать и, как показано ниже, способствуют исследования с использованием светосильных спектрометров третьего поколения по времени замедления нейтронов в свинце, протонных ускорителей (энергия в сотни МэВ)

и реакции скалывания (spallation) для генерации нейтронов. Такой установкой является спектрометр СВЗ-100 с протонным драйвером линейного ускорителя протонов ИЯИ РАН [10]. Хотя эта методика позволяет получать информацию с невысоким энергетическим разрешением (~27–30%), полученные с ее помощью результаты проясняют ситуацию в области энергии ниже 100 кэВ, отличающейся особенно большими расхождениями данных. Высокая светосила СВЗ-100, в том числе и по сравнению со спектрометрами по времени замедления нейтронов второго поколения (на пучках ускорителей электронов), обеспечивает возможность измерений с использованием микрограммовых радиоактивных образцов. Этим обусловлен интерес к реализации исследований младших актиноидов на спектрометрах по времени замедления нейтронов в свинце третьего поколения.

На спектрометре СВЗ-100 с использованием ускоренного до 209 МэВ пучка протонов сильного линейного ускорителя ИЯИ РАН (г. Троицк, г. Москва) в совместной работе ИЯИ РАН и ГНЦ РФ–ФЭИ (г. Обнинск) был выполнен комплекс масштабных измерений сечений деления резонансными нейтронами всех изотопов америция и кюрия — наиболее радиотоксичных отходов ядерной энергетики. Полученные данные предоставили дополнительную информацию для теоретического анализа вероятности глубоко подпорогового деления и позволили уточнить структуру и параметры барьеров деления ядер америция и кюрия.

В настоящем обзоре представлены результаты работ по исследованию нейтронно-ядерных взаимодействий на изотопах америция. Получены новые данные о сечениях деления в области энергии 0.03 эВ–20 кэВ. Проведена обработка данных измерений сечений деления резонансными нейтронами всех изотопов америция (^{241}Am , $^{242\text{m}}\text{Am}$, ^{243}Am). Результаты опубликованы [11–16] и занесены в международную базу данных Брукхейвенской лаборатории (BNL, США, <http://www.nndc.bnl.gov>). Интерес к ядрам этой группы также связан с нерешенными проблемами физики переходных состояний при делении сильно деформированных ядер. Получение новой экспериментальной информации о сечениях деления младших актиноидов и уточнение существующих файлов, рекомендованных данных, рассматривали как приоритетные задачи [17].

Для нуклидов ^{237}Np , ^{241}Am и ^{243}Am большое значение имеет сечение радиационного захвата нейтронов — процесса, переводящего их в бо-

лее радиотоксичные ядра ^{238}Pu , ^{242}Cm и ^{244}Cm . Но важнейшей из всех реакций для младших актиноидов является деление, обеспечивающее конечную цель трансмутации — превращение долгоживущих радиотоксичных излучателей в сравнительно короткоживущие осколки деления. Экспериментальное измерение сечений деления младших актиноидов, большинство из которых обладает высокой α -активностью и/или высокой интенсивностью спонтанного деления, является сложной задачей.

До реализации комплекса исследований на СВЗ-100 сложилась следующая определенная картина данных о сечениях деления нейтронами изотопов америция (^{241}Am , $^{242\text{m}}\text{Am}$, ^{243}Am). Ниже ограничимся областью энергии нейтронов, доступной для измерений на СВЗ-100. Приведем основные сведения и ссылки на имевшиеся данные о сечении деления изотопов америция. Более детальные сопоставления и обсуждения содержатся в [11–16].

Америций-241

Изотоп ^{241}Am в смеси младших актиноидов — самый распространенный нуклид, не считая ^{237}Np , поэтому его изучению уделяли большое внимание в разных странах. Расхождения данных о сечениях деления в ранних и более поздних работах типичны для всех младших актиноидов. Основную трудность при измерениях представляет высокая α -активность образцов. Ниже энергии 149.1 эВ в сечении $^{241}\text{Am}(n,f)$ имеются 187 резонансов. Резонансные параметры получены в результате экспериментов, выполненных с высоким разрешением методом времени пролета в Ливерморе (США) [18], Сакле (Франция) [19], Гиле (Бельгия) [20] и Ок-Ридже (США) [21] до 1986 г. Полученная информация была учтена при формировании библиотек ENDF/B-VII.0 (США, 2006 г.), Росфонд-2010 (ФЭИ).

На спектрометре по времени замедления в свинце KULS (масса свинца 40 т, чистота 99.9%) с линейным электронным ускорителем (энергия 31 МэВ) в Исследовательском реакторном институте университета Киото (Япония) измерено сечение деления в области энергии нейтронов 0.1 эВ–10 кэВ [22]. Наилучшее энергетическое разрешение спектрометра в этих измерениях составляет 39%. Сечение $^{241}\text{Am}(n,f)$ измерено относительно стандарта (ENDF/B-VI) для $^{235}\text{U}(n,f)$. Масса ^{241}Am в делящемся слое 6.9 мкг. Точность полученных величин (с учетом нормировки) — от 4.1 до 8.6%. Там же приведены результаты измерения сечения деления в тепловом спектре реактора.

В 2008 г. в Лос-Аламосе (США) методом времени пролета измерены сечения радиационного захвата [23]. Для 20 резонансов в области энергии ниже 12 эВ найдены нейтронная и радиационная ширины. Данные учтены в оценках JENDL-4.0 (2010 г.) и ENDF/B-VII.1 (2011 г.). Сравнение средних рекомендованных резонансных параметров баз данных библиотек РОСФОНД, ENDF/B-VII, JENDL-4.0 приведено в [17].

В области энергии 0.025 эВ–49 кэВ данные об измерении сечения деления $^{241}\text{Am}(n,f)$ получены в НИЦ “Курчатовский институт” в 1986 г. на СВЗ-50 (масса свинца 50 т, чистота 99.99%), установленном на базе линейного ускорителя электронов “Факел” (энергия 50 МэВ). Энергетическая зависимость сечения $^{241}\text{Am}(n,f)$ рассчитана относительно сечения реакции $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$. Систематическая погрешность абсолютизации (стандарт $^{235}\text{U}(n,f)$) составила 4.7% [24].

Из сравнения результатов СВЗ-50 и СВЗ-40 (KULS) следует, что использование большего объема и более чистого свинца позволило повысить энергетическое разрешение спектрометра (около 30%). Сопоставление данных, полученных на этих спектрометрах, приведено в [14–16]. Сечения в области энергии $E > 100$ эВ, измеренные с помощью спектрометра KULS, имеют более высокие значения по сравнению с данными НИЦ “Курчатовский институт”.

Расхождения между оценками резонансных параметров в библиотеках РОСФОНД-2010 и ENDF/B-VII.1 привели к соответствующим отличиям усредненных значений в области энергии ниже 30 эВ. Выявленные расхождения экспериментальных данных, особенно между результатами экспериментов, выполненных с помощью СВЗ, стимулировали новые измерения сечения деления на спектрометре по времени замедления нейтронов в свинце СВЗ-100. Важно подчеркнуть, что большую роль в таких измерениях играет изотопическая чистота образцов.

Америций-242m

Сечение деления ^{242m}Am в тепловой точке (энергия нейтронов $E_0 = 0.0253$ эВ) и во всей резонансной области энергии велико и значительно превосходит сечение захвата. По этой причине трансмутация ^{242m}Am может проходить в тепловых реакторах. Расхождения данных экспериментов, полученных разными авторами, значительны, что проявляется в отличиях оценок разных стран, но в случае ^{242m}Am они заметно меньше, чем в случае пороговых изотопов Am. Экспериментальные сложности измерений обусловлены высокой

α -активностью образцов и значительной интенсивностью спонтанного деления. Измерения по времени пролета были проведены на электронных ускорителях в [25] (1091 точка, 1968 г.) (C.D. Bowman, Ливермор) в области энергии 0.02 эВ–5.7 МэВ, в [26] (1768 точек, 1983 г.) (J.W.T. Dabbs, Ок-Ридж) в области энергии 0.0046 эВ–100 кэВ, в [27] (1278 точек, 1984 г.) (J.C. Browne, Ливермор) в области энергии 0.001 эВ–18 МэВ.

Средневзвешенное сечение деления в тепловой точке σ_0 по всем измерениям равно 6408 ± 212 б, рекомендованное ENDF/B-VII значение 6416 б согласуется с оценкой среднего и близко к данным 6329 ± 320 б, полученным методом времени пролета [27]. Среднее значение приведенного поперечного сечения $\sigma_0 E_0^{1/2} = 1020 \pm 34$ б·эВ^{1/2}.

В [24, 28] на спектрометре по времени замедления нейтронов в свинце второго поколения (СВЗ-50, НИЦ “Курчатовский институт”) в области энергии 4.65 эВ–21.5 кэВ получено 11 точек (1987 г.). Данные [26, 27] наиболее полные, но между ними имеется систематическое расхождение (~20%). Результаты, полученные на СВЗ-40 (KULS, 2001 г.), в сочетании с тепловой колонной и времяпролетной установкой [29] согласуются с данными [26] в области энергии выше 80 эВ, а ниже 1 эВ они ближе к результатам [27]. Данные, полученные на СВЗ-50 [28], выпадают из общего поведения и расходятся примерно в полтора раза. Оценка ENDF/B-VII.0 [30] опирается на результаты [27]. Для уточнения данных была поставлена задача измерений на СВЗ-100.

Резонансный интеграл измеряли только один раз [31], и он подлежал уточнению. Некоторые резонансные параметры получены на основе результатов Брауна измерения сечения деления, но плотность уровней велика. Для уточнения параметров первого резонанса необходимы прецизионные эксперименты.

Америций-243

Основная информация о сечении деления в резонансной области энергии нейтронов получена методом времени пролета. Для энергии выше 49 эВ данные получены в [32] (бомбовый взрыв, Лос-Аламос, США). Пролетная база 214 м. Средняя погрешность 20%. В области энергии 5–250 кэВ имеются результаты измерений в Карлсруэ (Германия) на электростатическом ускорителе относительно сечения деления ^{235}U с погрешностью 8–10%. Использовали образец чистоты 99.82% массой 0.97 г [33].

В Бельгии измерения сечения $^{243}\text{Am}(n,f)$ относительно сечения деления ^{235}U проведены на

электростатическом ускорителе в области энергии 0.33–10 МэВ и линейном ускорителе электронов GELINA в области 1 эВ–1.5 МэВ. Использовали два образца высокой чистоты (99.961%) массой 248.4 и 114 мкг. Для 31 резонанса найдены делительная площадь и ширина, и вычислен резонансный интеграл деления [34].

Измерения сечения $^{243}\text{Am}(n,f)$ в широкой области энергии 0.05 эВ–10 кэВ выполнены в [35] в экспериментах по делению на СВЗ-40 (KULS) относительно стандарта (ENDF/B-VI) ^{235}U . Масса мишени 134 мкг (99.96%), точность полученных величин (с учетом нормировки) от 4.5 до 7% в области 0.7 эВ–15 кэВ и хуже 20% при малой энергии. Измерено также сечение деления ^{243}Am в тепловом спектре реактора ($E_0 = 0.0253$ эВ).

Имеется расхождение между различными оценками резонансных параметров, опирающимися на результаты разных измерений [13]. Рекомендованные данные библиотек ENDF/B-VII (США) [30], РОСФОНД (ФЭИ) и JENDL-4.0 (Япония) опираются на разные тепловые сечения. Сравнение результатов экспериментов показало, что эксперимент в Киото на СВЗ-40 (KULS) [35], спектрометре по времени замедления в свинце второго поколения, оказался критичным для создания файлов рекомендованных сечений.

Для уточнения параметров первых резонансов, которые вносят существенный вклад в захват (доминирующий процесс для этого изотопа), были проведены эксперименты на СВЗ-100 в доступной для измерений резонансной области энергии.

СВЗ-100 ИЯИ РАН. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ И ОБРАБОТКИ ДАННЫХ

Идея спектрометра по времени замедления в свинце предложена в [36]. Первый такой спектрометр массой 110 т был создан в ФИАН им. П.Н. Лебедева в 1953 г. с импульсным источником нейтронов на основе реакции $T(d,n)^4\text{He}$ [37]. Физические основы метода спектрометрии по времени замедления в свинце получили дальнейшее развитие и реализацию в [38, 39].

Следующее поколение спектрометров работает на фотонейтронах от электронного пучка: установки RINS (Rensselaer Polytechnic Institute, Трой, США — спектрометр, известный как Rensselaer Intense Neutron Source, 1975 г., 75 т), спектрометр на ускорителе “Факел” ИАЭ им. И.В. Курчатова (Москва, 1984 г., 50 т), KULS (Япония, 1993 г., 40 т).

В современных спектрометрах по времени замедления в свинце третьего поколения источ-

ником нейтронов служит реакция скалывания, инициируемая импульсным пучком протонов. Это установки LSDS LANSCE (США, 2003 г., 19.5 т) и СВЗ 100 ИЯИ РАН (Москва, 2003 г., 100 т).

Исследуемая область энергии нейтронов 0.1 эВ–20 кэВ — типичный (основной) рабочий диапазон спектрометров по времени замедления в свинце [37, 40]. Даже при невысоком энергетическом разрешении ($\Delta E/E \cong 0.35$) они надежно выделяют промежуточные резонансы в сечении подбарьерного деления [41], а их высокая светосила (спектрометр RINS) позволила измерить сверхмалые сечения на уровне меньше 1 мкб для ^{232}Th [42] и зарегистрировать p -вибрационный резонанс при энергии 5 кэВ, который не определялся времяпролетным спектрометром.

Подробное описание СВЗ-100 ИЯИ РАН, детекторов (пропорциональных счетчиков), их калибровка и особенности работы в условиях сверхинтенсивных нагрузок систем анализа и регистрации сигналов, а также закономерностей процесса замедления нейтронов в тяжелой среде содержится в [10]. Описание физики процесса замедления нейтронов в свинце и его развитие во времени дано в [43].

Экспериментальная техника описана в [44]. Временные спектры событий деления измеряли с помощью помещенных в рабочих каналах спектрометра СВЗ-100 ИЯИ РАН быстрых многосекционных ионизационных камер деления, на электроды которых нанесены слои делящегося исследуемого изотопа, а также слои с изотопами ^{235}U и ^{239}Pu в качестве мониторов потока нейтронов. Эффективность регистрации актов деления ~98%. Детекторы осколков деления (камеры деления) были разработаны и изготовлены в ГНЦ РФ–ФЭИ. Для контроля формы импульса протонного пучка во время эксперимента использовали камеру деления со слоем ^{238}U , поскольку реакция $^{238}\text{U}(n,f)$ является пороговой, и ее сечение деления быстро падает с уменьшением энергии нейтронов.

Регистрирующая электронная многоканальная система сбора, накопления и первичной обработки информации на основе оцифровки сигналов, поступающих от детекторов осколков деления и счетчиков (n,γ), была создана и реализована сотрудниками ИЯИ РАН. Система позволила осуществлять временную привязку физических измерений к импульсу протонного пучка линейного ускорителя и мониторинг стабильности нейтронного потока.

Совершенствование методики измерений и обработки данных было осуществлено в предше-

ствующем эксперименте ИЯИ–ФЭИ на СВЗ-100 по измерению сечения деления ^{236}U в области энергии нейтронов 0.001–20 кэВ. Результаты опубликованы в [44]. Определены величины интеграла для резонансов при энергии 5.45 эВ и 1.28 кэВ и оценены их делительные ширины. Подтверждена промежуточная структура в сечении подбарьерного деления $^{236}\text{U}(n,f)$. Проведенный анализ позволил уточнить имеющиеся теоретические оценки параметров связи состояний класса II с компаунд-уровнями делящегося ядра. Также было измерено сечение деления $^{238}\text{U}(n,f)$ и оценен порог чувствительности СВЗ-100 к малым сечениям деления.

Энергия протонного пучка линейного ускорителя протонов ИЯИ РАН в проводимых экспериментах 209 МэВ, ток пучка в импульсе ~5–10 мА, длительность импульсов изменялась согласно программе эксперимента от 0.3 до 4.0 мкс (0.3, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0), частота следования сгустка протонов 50 Гц.

Основные измерения сечений деления проводили при длительности импульса протонов 1.0 мкс и частоте 50 Гц. При других длительностях импульсов протонного пучка, указанных выше, были проведены короткие серии пробных измерений для оценки эксперимента.

Первый этап измерений включал калибровку рабочих каналов спектрометра СВЗ-100 с целью определения соотношения время замедления–энергия нейтронов, ключевой характеристики спектрометров по времени замедления нейтронов в свинце, с использованием образцов с сильными резонансами в резонансной области, имеющих большие сечения захвата. Это изотопы ^{56}Fe , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{107}Ag , ^{109}Ag , ^{111}Cd , ^{115}In , ^{181}Ta , ^{197}Au с хорошо выделенными резонансами в интервале энергии от 1.5 до 1150 эВ. Измерения выполняли с помощью счетчика (n,γ) , а также камеры деления со слоем ^{240}Pu с использованием для этой цели резонансов 1, 20 и ~750 эВ в ^{240}Pu . Также были исследованы временные зависимости потока нейтронов с помощью камер деления со слоями ^{235}U и ^{239}Pu , которые в основных измерениях сечений деления были мониторами.

Следующий этап включал измерение временных и амплитудных спектров для ядер ^{241}Am , $^{242\text{m}}\text{Am}$, ^{245}Cm , ^{246}Cm и исследование подбарьерного деления на ядрах ^{236}U и ^{238}U [44]. Информация для ядер $^{242\text{m}}\text{Am}$ и ^{245}Cm была получена с удовлетворительной статистической точностью 1–3% в области энергии нейтронов от 10 эВ до 20 кэВ. [11]. Для ядер ^{241}Am и ^{246}Cm была получена предварительная информация.

Результаты обработки полученных спектров и сравнение с имеющимися данными измерений на спектрометре второго поколения СВЗ-75 RINS показали, что СВЗ-100 ИЯИ РАН обладает лучшими спектрометрическими свойствами, что стало основанием для реализации на нейтронном спектрометре СВЗ-100 ИЯИ РАН совместно с ГНЦ РФ “Физико-энергетический институт” программы измерения сечений деления младших актиноидов. Программа предусматривала измерение сечений деления резонансными нейтронами изотопов ^{241}Am , $^{242\text{m}}\text{Am}$, ^{243}Am , ^{243}Cm , ^{244}Cm , ^{245}Cm , ^{246}Cm , ^{247}Cm , ^{248}Cm . Была поставлена задача получения результатов, обеспечивающих для непороговых нуклидов $^{242\text{m}}\text{Am}$, ^{243}Cm , ^{245}Cm , ^{247}Cm достижение статистической точности на уровне, близком к 1% и менее, а для пороговых нуклидов ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{246}Cm , ^{248}Cm – порядка 5%.

Исследовали высоко активные и спонтанно делящиеся изотопы сверхвысокой чистоты. В качестве детекторов осколков деления использовали быстрые ионизационные камеры с делящимися слоями массой от 4 до 20 мкг. Для мониторинга потока нейтронов и калибровки временной шкалы нейтронного спектрометра применяли камеры деления с ^{235}U , ^{239}Pu и ^{240}Pu .

Мишени младших актиноидов, исследуемые в многосекционных ионизационных камерах делений, были изготовлены из материала высокой чистоты в процессе двойного электромагнитного разделения, проведенного в РФЯЦ–ВНИИЭФ (Саров). Сечение деления ^{239}Pu использовали в качестве стандарта. В табл. 1 содержатся данные об изотопном составе использованных мишеней америция.

Приведенное сечение деления исследуемых младших актиноидов $\sigma(E)E^{1/2}$ измеряли относительно усредненного сечения деления ^{239}Pu . Среднее приведенное сечение деления для ^{239}Pu рассчитывали с помощью компьютерной программы моделирования СВЗ-100 на основе метода Монте-Карло [45], позволяющей вычислять временную зависимость средней энергии нейтронов $E(t)$ и временные спектры событий деления $N(t)$ для заданной ширины временного канала. Параметры модели [45] были выведены в соответствии с требованием оптимального воспроизведения измеряемого временного спектра для стандартных сечений деления ^{235}U и ^{239}Pu численным моделированием с использованием файлов библиотеки оцененных данных ENDF/B-VII.1 [46]. Модель СВЗ 100 обеспечила возможность тестирования файлов оцененных нейтронных сечений по измеренным временным спектрам.

Таблица 1. Изотопный состав мишеней из Am (ат. %) [14]

Мишень	Нуклид, %					Масса на момент облучения, мкг
	²³⁷ Np	²³⁹ Pu	²⁴¹ Am	^{242m} Am	²⁴³ Am	
²⁴¹ Am на момент измерений	4.136	—	95.864	менее 3×10^{-4}	менее 3×10^{-4}	6.41 ± 0.11 (²³⁹ Pu: 22.4)
^{242m} Am — исходный (поправка на момент измерений)	8.8×10^{-4}	—	13.77 ± 0.09 (−0.64%)	80.89 ± 0.09 (−2%)	5.34 ± 0.03 (−0.038%)	3.44 ± 0.11 (²³⁹ Pu: 18.9)
²⁴³ Am на момент измерений	—	0.0670	0.0045 ± 0.002	0.0035 ± 0.002	99.925 ± 0.003	4.70 ± 0.14 (²³⁹ Pu: 16.3)
Относительно ²³⁹ Pu	Сверхвысокая чистота по основному изотопу: 99.9966 %					

Средние значения приведенного поперечного сечения исследуемых изотопов $\sigma(E)E^{1/2}$ получали из измеренных временных спектров $N(t)$ событий деления с использованием соотношения:

$$\sigma_x(E)E^{1/2} = (N_x/N_9)_{E=\bar{E}(t)} \times (n_9/n_x)(\varepsilon_9/\varepsilon_x)\sigma_9(E)E^{1/2}, \quad (1)$$

где знак усреднения $\langle \dots \rangle$ соответствует энергии нейтрона в окрестности средней энергии нейтронов $\bar{E}(t)$ в момент времени замедления t . Индекс $x = 9$ обозначает данные стандартного образца ²³⁹Pu, n_x — число атомов в образце x , ε_x — эффективность обнаружения фрагментов деления в образце x , $\langle \sigma_9(E)E^{1/2} \rangle$ — среднее приведенное сечение деления ²³⁹Pu по данным библиотеки ENDF/B-VII.0. Отношение $N_x(t)/N_9(t)$ вычисляли на основе данных измеренного временного спектра, значение (n_9/n_x) оценивали по данным α -активности, $(\varepsilon_9/\varepsilon_x)$ определяли в результате анализа измеренного амплитудного спектра с учетом поправок на потерю фрагментов деления в расщепляющихся слоях. Значения $\bar{E}(t)$ и $\langle \sigma_9(E)E^{1/2} \rangle$ находили в рамках упомянутой выше компьютерной модели СВЗ-100 (в дальнейшем изложении знак усреднения для простоты опускаем).

Временную шкалу преобразовывали в шкалу энергии нейтронов с помощью соотношения [43, 45]:

$$\bar{E}(t) = [K/(t+t_0)^2 + e_T], \quad (2)$$

где константа замедления K слабо меняется от изотопа к изотопу. Например, для ²⁴⁴Cm $K = 169.2$ кэВ·мкс² и $t_0 = 0.35$ мкс, а для ²⁴³Cm $K = 168.8$ кэВ·мкс² и $t_0 = 0.85$ мкс. Параметр e_T изменяется от 20 мэВ до kT в зависимости от времени [14]. Здесь учтено, что временные спектры событий деления при больших временах замед-

ления содержат важную информацию о форме сечения деления в эпитепловой области энергии нейтронов.

Для расширения диапазона измерений на СВЗ-100 до области тепловых нейтронов была разработана техника измерений [47], которая регистрировала события деления во всем интервале замедления нейтронов. Регистрировали как временные, так и амплитудные значения сигналов событий деления.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ СЕЧЕНИЙ ДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ АМЕРИЦИЯ И КОМПЛЕМЕНТАРНЫЕ ДАННЫЕ

Америций-241

Временные спектры событий деления измерены с помощью быстрой многосекционной ионизационной камеры деления со слоями ²⁴¹Am и ²³⁹Pu относительно сечения деления ²³⁹Pu в качестве стандарта. Массы мишеней ²⁴¹Am (3.70 мкг) и ²³⁹Pu (22.4 мкг) измерены с точностью 3% по α -активности слоев на полупроводниковом спектрометре. Точность измерения отношения α -активности исследуемых слоев 1.5%. Отношение числа ядер в слоях равно $n_{Am}/n_{Pu} = 0.164 \pm 0.0025$. Измерено сечение деления в области энергии нейтронов 0.2 эВ–10 кэВ.

Зависимость рассчитанного сечения деления $\sigma(E)E^{1/2}$, скорректированного на вклад примеси ²³⁷Np, от энергии нейтронов в области 0.3 эВ–10 кэВ представлена в [16]. Сечение деления ²³⁷Np, усредненное по функции разрешения спектрометра СВЗ-100, рассчитано на основе библиотеки ENDF/B-VII.1. Средняя относительная статистическая погрешность $4.8 \pm 0.11\%$ при среднем статистическом разбросе 2%.

В области энергии ниже 20 эВ сечения деления, измеренные с помощью спектрометров СВЗ-40 (KULS), СВЗ-50 (РНЦ КИ) и СВЗ-100, повторяют резонансную структуру усредненного сечения деления на основе оценки ENDF/B-VII.1. С увеличением массы свинца улучшается энергетическое разрешение, как следствие, имеем более четкую резонансную структуру измеренных сечений.

В области энергии от 100 эВ до 1 кэВ абсолютные данные, полученные с помощью спектрометра СВЗ-100, занимают промежуточное место между результатами СВЗ-40 KULS [22] и СВЗ-50 [24]. Данные ИЯИ–ФЭИ в области энергии ниже 400 эВ повторяют резонансную структуру сечения вынужденного деления ^{241}Am по оценке ENDF/B-VII.1, усредненного по функции разрешения спектрометра СВЗ-100. В области выше 400 эВ и ближе к 10 кэВ сечения имеют более высокие значения по сравнению с оценкой. В области от 1 до 10 кэВ они близки к данным KULS и к усредненной оценке ENDF/B-VII.1.

Измерение сечения подбарьерного деления ^{241}Am в области энергии нейтронов ниже 20 эВ показало, что энергетическое разрешение спектрометра ΔE превышает среднее расстояние между резонансами. В этих условиях анализ резонансной структуры сечения позволил найти площадь делительных резонансов A_f из требования устойчивости решения [15, 16]:

$$A_f = \frac{\pi}{2}(\sigma_* \Gamma_f)_i, \quad A_f = \frac{\pi}{2}(\sigma_* \Gamma_f)_i, \quad (3)$$

где i – номер резонанса, $\sigma_* = (4\pi/k^2)g_J\Gamma_n/\Gamma$, $g_J = (2J+1)/[2(2I+1)]$. Здесь σ_* – полное сечение в максимуме резонанса, Γ_f – делительная ширина, k – волновое число нейтрона в центре масс, g_J – статистический множитель, I – спин ядра мишени, J – полный спин компаунд-ядра.

Соответствующая оценка разрешения СВЗ-100 $\Delta E/E$ дает значение 0.336 при энергии 10 эВ и 0.733 при 0.35 эВ. Для осуществления процедуры и оптимизации априорной информации использовали рекомендованные оценки резонансных параметров ENDF/B-VII.1 [48]. Результаты анализа 26 нижних резонансов (ниже 16 эВ), включая площадь нижних s-нейтронных резонансов, оценки относительной априорной и апостериорной погрешности и полной апостериорной погрешности приведены в [16]. Для 18 резонансов были получены новые данные о делительной площади. Суммарная площадь резонансов оказалась на 5% ниже оценки ENDF/B-VII.1 (т.е. в пределах систематической погрешности). Эти данные существенно дополнили информацию о резонансных параметрах.

Восстановленное теоретическое сечение деления в тепловой точке ($E_0 = 0.00253$ эВ) $\sigma_0 = 3.088$ б на 1% ниже оценки ENDF/B-VII.1 (3.122 б) и поддается коррекции увеличением делительной ширины отрицательных резонансов.

Измеренные сечения позволили оценить делительную ширину Γ_f и величину резонансного интеграла деления I_f :

$$I_f = \int_{E_1}^{E_2} \sigma_f(E) dE/E, \quad (4)$$

где E_1 , E_2 – нижняя и верхняя границы кадмиевого фильтра и энергетического спектра соответственно. Полученное значение $I_f = 8.91 \pm 0.45$ б ($E_1 = 0.5$ эВ, $E_2 = 10$ кэВ) сравнимо с соответствующей оценкой ENDF/B-VII.1 (8.386 б) и подтвердило с лучшим разрешением и с более четкой резонансной структурой данные, полученные на СВЗ KULS в Киото. Показана возможность проявления промежуточной структуры в делительной силовой функции. Проведена оценка ее характеристик [15].

Результаты измерений приведенного сечения деления $\sigma(E)E^{1/2}$ изотопа ^{241}Am и сравнение с рекомендованными значениями представлены на рис. 1. За период, прошедший после выполнения на спектрометре по времени замедления нейтронов в свинце СВЗ-100 цикла совместных работ ИЯИ–ФЭИ, на установке CERN n -TOF были получены новые данные измерения сечения нейтронного деления ядер ^{241}Am . Опубликованы предварительные результаты эксперимента [49]. Отмечается, что исследование деления ^{241}Am сложно из-за высокой удельной активности изотопа, которая составляет 127 МБк/мг, и его быстро растущего поперечного сечения выше порога деления. Результаты предыдущего измерения на n -TOF в 2013 г. [50] в первой экспериментальной зоне ЦЕРН (EAR-1) хорошо согласовались с оценкой ENDF/B-VII.1 и с расчетными значениями при использовании кода EMPIRE. Поперечное сечение деления ^{241}Am было измерено относительно стандартного поперечного сечения деления ^{235}U при энергии нейтронов между 0.5 и 20 МэВ. Следует подчеркнуть, однако, что из-за отмеченной авторами низкой статистики результаты приведены только выше порога деления и в довольно крупной сетке разбиения энергетической области. Недостаточная точность и возросшие требования к ядерным данным стимулировали постановку эксперимента с использованием новых возможностей.

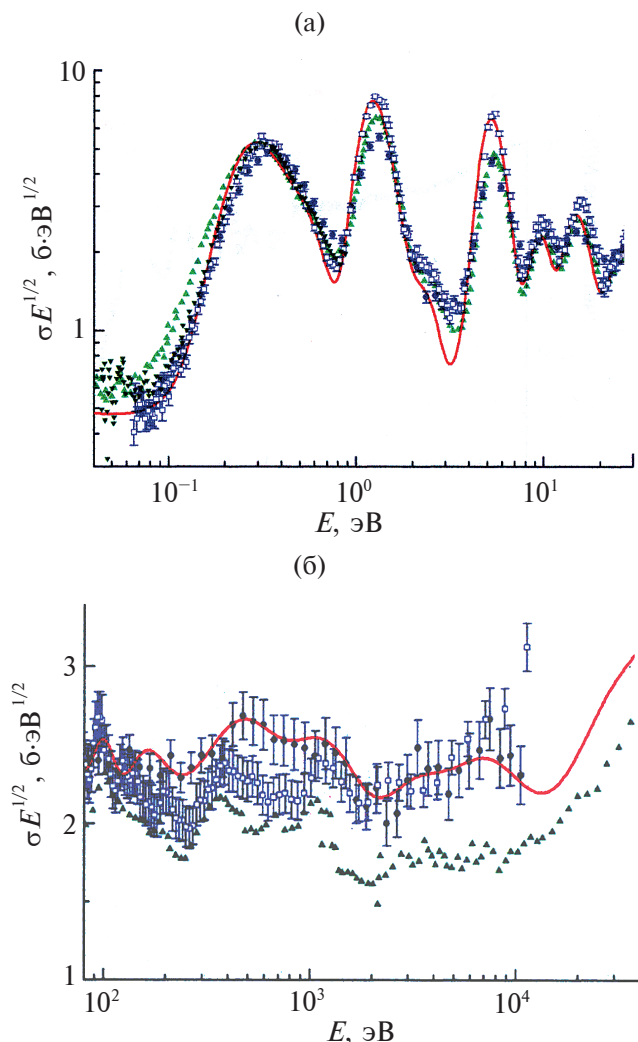


Рис. 1. Приведенное сечение $\sigma(E)E^{1/2}$ деления ^{241}Am в зависимости от энергии нейтронов E в области ниже 30 эВ (а) 80–40 кэВ (б): квадраты – данные ИЯИ–ФЭИ [14, 15]; кружки – Киото (KULS) [22]; треугольники вверх – РНЦ КИ (СВЗ-50) [24]; треугольники вниз – модифицированные данные РНЦ КИ. Сплошная линия – оценка ENDF/B-VII.1, усредненная по функции разрешения СВЗ-100 ($\Delta E/E = 0.28$).

Поперечное сечение $^{241}\text{Am}(n,f)$ было измерено во второй экспериментальной зоне EAR-2 установки n_{TOF} в ЦЕРНе с детекторами Микромегас (Micro-MeshGaseousStructure). Данные получены для диапазона энергии от тепловой до МэВ. Предварительные результаты в околопороговом энергетическом интервале показывают хорошее согласие с рекомендованными данными библиотек ENDF/B-VIII.0 и JEFF-3.3 (рис. 2). На следующих этапах анализа данных предусмотрено точное определение ряда корректирующих поправок, необходимых для расчета поперечного сечения, удовлетворяющего требованиям точ-

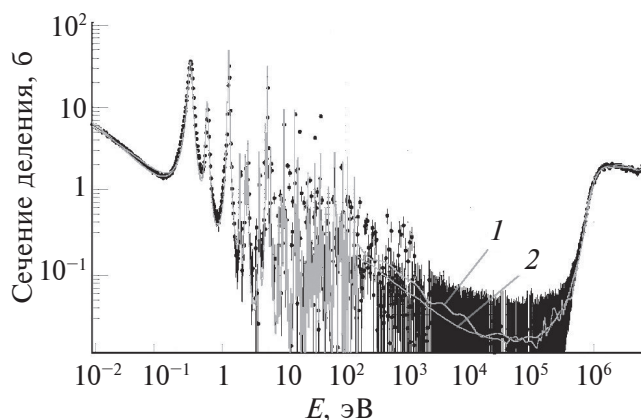


Рис. 2. Предварительные экспериментальные данные [49] (n_{TOF} , CERN) измерения сечения деления ядер $^{241}\text{Am}(n,f)$ в диапазоне энергии от нескольких мэВ до МэВ при 60% полной статистики (черные линии и кружки с указанием погрешности). Хорошее согласие с рекомендованными значениями библиотек ENDF/B-VIII.0 (толстая линия 1) и JEFF-3.3 (тонкая линия 2) в околопороговом энергетическом интервале. Наблюдается область неразрешенных резонансов (энергия больше 150 эВ). Для разрешенных резонансов (меньше 150 эВ) заметно перекрытие рекомендованных данных и разброс измеренных значений.

ности для перспективных разработок ядерной энергетики.

Америций-242m

Исследуемое состояние ядро–мишень является долгоживущим изомерным состоянием ядра ^{242}Am . На спектрометре по времени замедления нейтронов в свинце СВЗ-100 ИЯИ РАН измерено сечение деления ядер ^{242m}Am в области энергии нейтронов 0.03 эВ–20 кэВ. Динамический диапазон спектрометра класса СВЗ был впервые расширен до области эпитепловой энергии нейтронов (анализируемая область времен замедления нейтронов до 6 мс).

Результаты измерения сечений деления СВЗ-100 в эпитепловой области энергии нейтронов 30–50 мэВ хорошо согласуются с японскими данными [29] и времяпролетного эксперимента (Ок-Ридж, электронный ускоритель) [26]. Экстраполяция данных СВЗ-100 в тепловую точку дает значение $1036 \pm 35 \text{ б} \cdot \text{эВ}^{1/2}$ [11], что на ~7% выше оценки ENDF/B-VII. Приведенная ошибка является статистической.

Данные измерений на СВЗ-100 в резонансной области энергии нейтронов приведены в [11]. Для сравнения с ними результаты других измерений усреднены по функции разрешения спектрометра СВЗ-100 [44]. Сопоставление показывает,

что в области энергии 20 эВ — 1 кэВ значения ИЯИ–ФЭИ лежат между данными времяпролетных экспериментов [25, 26]. Выше 1 кэВ результаты СВЗ-100 ближе к данным [26] (рис. 3).

Измерения японской группы (СВЗ-40, KULS) [29] показали сильный резонанс при энергии 4.5 кэВ, который не проявлялся в других работах. При этом энергетическое разрешение установки СВЗ-40 заметно хуже, чем СВЗ-100. Отношение пик/провал для интерференционного минимума при энергии ~9 кэВ в [29] равно 1.5, тогда как для СВЗ-100 оно составляет 2.4.

Данные СВЗ-100 демонстрируют промежуточную структуру в сечениях для ядер, деление составного ядра у которых проходит существенно выше барьера деления. Оценены резонансные параметры s -нейтронов (эВ) ядра мишени ^{242}mAm для $E < 10$ эВ, а также средние резонансные параметры s -нейтронов (эВ) ядра мишени ^{242}mAm в области неразрешенных резонансов $E > E_s$ при энергии $E_s = 43$ эВ. Проведенное сравнение с имеющимися результатами позволило выявить недостатки рекомендованных данных ENDF/B VII о сечениях деления ядер.

Несколько позже поперечные сечения деления нейтронами изотопов ^{237}Np , ^{242}mAm и ^{245}Cm были измерены в области энергии нейтронов от 0.1 эВ

до 2 кэВ с использованием нейтронного спектрометра по времени замедления в свинце СВЗ-40 (KULS) в Научно-исследовательском реакторном институте Киотского университета [51] (2012 г.). Экспериментальные неопределенности для сечений деления ^{242}mAm и ^{245}Cm составляли, соответственно, величины порядка 14 и 9% во всем энергетическом диапазоне.

Авторы [51] отмечают, что в энергетической области 0.3–30 эВ данные [24, 29, 11] для ^{242}mAm лежат несколько ниже, чем результаты, полученные на СВЗ-40 (KULS). В этой энергетической области оценка JENDL-3.3 (рис. 4, сплошная кривая) близка к результатам ИЯИ–ФЭИ [11], которые имеют меньшие значения, чем цитируемые данные KULS и других экспериментов. Полученное поперечное сечение для ^{242}mAm находится в полном согласии с данными [24, 29], и ИЯИ–ФЭИ [11] в энергетической области ниже 0.3 и выше 30 эВ. В области энергии 0.3–30 эВ результаты KULS немного превышают результаты предыдущих экспериментов.

Поперечные сечения нейтронно-ядерных взаимодействий с изотопом ^{242}mAm были измерены в Лос-Аламосе (Los Alamos Neutron Science Center) с использованием детектора DANCE (Detector for Advanced Neutron-Capture Experiments) и детектора фрагментов деления [52]. Определено новое поперечное сечение захвата нейтронов, и установлена абсолютная шкала в соответствии с

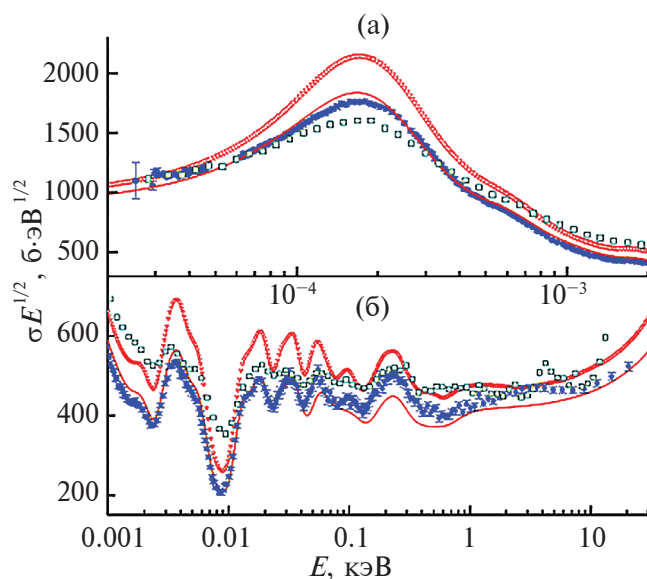


Рис. 3. Приведенное сечение $\sigma(E)E^{1/2}$ деления ядер ^{242}mAm в зависимости от энергии нейтронов E в области ниже 2 эВ (а) и 1 эВ – 30 кэВ (б): кружки – данные ИЯИ–ФЭИ [14]; линия – данные ENDF/B-VII; треугольники – результаты Ок-Риджа [26]; квадраты – данные СВЗ-40 [29]. Значения ENDF/B-VII и [26] усреднены по функции разрешения СВЗ-100 (оценка ENDF/B-VII опирается на данные [27]).

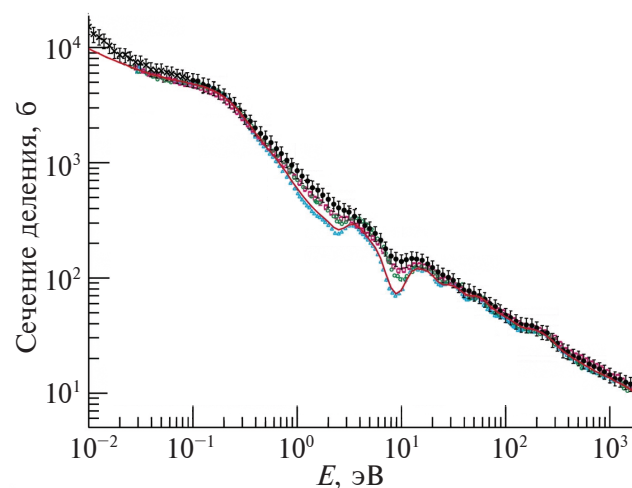


Рис. 4. Сравнение результатов измерения сечения деления $^{242}\text{mAm}(n,f)$ с данными других спектрометров и рекомендованными данными JENDL-3.3 (сплошная линия), усредненными с учетом разрешения СВЗ [51]: закрашенные кружки – СВЗ-40 (KULS, 2012, [51]); пустые кружки – СВЗ-50 (ИАЭ, [24]); квадраты – СВЗ-40 (KULS, 2001, [29]); треугольники – СВЗ-100 (ИЯИ–ФЭИ, [11]).

результатом одновременного измерения известного поперечного сечения деления $^{242m}\text{Am}(n,f)$. Поперечное сечение $^{242m}\text{Am}(n,\gamma)$ измеряли при энергии нейтронов в диапазоне от тепловой энергии до 1 эВ, выше этого значения качество данных было хуже вследствие лабораторных ограничений. Полученное новое поперечное сечение деления ^{242m}Am было привязано к результатам ENDF/B-VII.1 для установления абсолютной шкалы, и она хорошо согласуется с данными [27] (1984 г.) для поперечного сечения деления $\sigma(n,f)$ в диапазоне от тепловой энергии до 1 кэВ. Абсолютная шкала поперечного сечения $^{242m}\text{Am}(n,f)$ была получена путем нормировки измеренного относительного поперечного сечения деления на рекомендованное (оцененное) поперечное сечение [46] для энергии нейтронов E от тепловой до примерно 100 эВ. В оценке ENDF/B-VII.1 [46] поперечное сечение $^{242m}\text{Am}(n,f)$ найдено на основе анализа, опирающегося на данные [53]. Экспериментальные данные [27, 54] из-за их относительно высокой точности доминируют в оцениваемом поперечном сечении [46, 53]. Полученное в [52] экспериментальное значение поперечного сечения деления в тепловой точке $\sigma_0(n,f) = 6200 \pm 200$ б совпадает с оценкой, приведенной в [48].

Америций-243

В области энергии выше 1 эВ данные измерений на СВ3-100 [13] (рис. 5) заметно расходятся с результатами, полученными на спектрометре KULS [35]. Данные СВ3-100 имеют более четкую

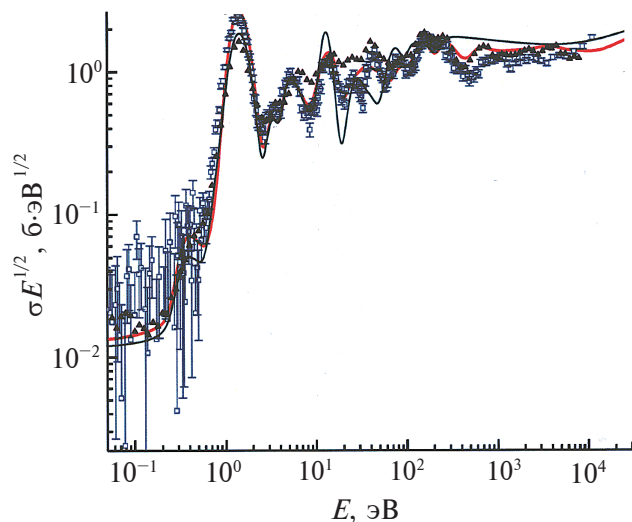


Рис. 5. Приведенное сечение $\sigma(E)E^{1/2}$ деления ^{243}Am в зависимости от энергии нейтронов E : квадраты — данные ИЯИ-ФЭИ [13, 14]; треугольники — данные KULS [35]; тонкая линия — оценка ENDF/B7; толстая линия — оценка JENDL-4.0; данные усредненные по функции разрешения СВ3-100.

резонансную структуру с существенно более глубокими провалами на кривой сечения. Площадь под пиком при энергии 1.41 эВ в 1.5 раза больше, чем в случае KULS. В случае СВ3-100 нет пика при энергии 708 эВ в отличие от KULS. Уровень фонового сечения в данных СВ3-100 заметно ниже.

В области энергии ниже 60 эВ резонансная структура в данных СВ3-100 показывает явную корреляцию с распределением величин площади резонанса A_f , измеренных в Гиле [34]. Среднее сечение деления в области энергии 0.03–0.26 эВ равно 17.9 ± 3.0 б·эВ $^{1/2}$, что превышает рекомендованное значение в тепловой точке на величину меньше 2σ . Это превышение показывает, что примесь изотопа ^{242m}Am , вклад которой в этой области наибольший, меньше 0.5×10^{-5} .

Сравнение с рекомендованными значениями показывает, что данные СВ3-100 гораздо лучше согласуются с оценкой JENDL-4.0, чем с оценкой ENDF/B VII (рис. 5). Статистическая погрешность составляет 4–8% для энергии $E > 0.8$ эВ и близка к 100% при энергии ~ 0.3 эВ. В области энергии 20–200 эВ рекомендованные оценки противоречат данным СВ3-100.

Данные СВ3-100 о нейтронном сечении позволили оценить резонансный интеграл деления I_f в интервале от $E_1 = 0.5$ эВ до E_2 . При $E_2 = 11$ кэВ значение 2.46 ± 0.12 б подтверждает соответствующую оценку JENDL-4.0, а значение интеграла при оценке ENDF/B VII представляется заниженным. Интегрирование результатов измерений в Гиле [34] от 0.5 эВ до 30 кэВ дает величину 3.05 ± 0.15 б, которая на 4σ превышает оценку ИЯИ-ФЭИ. Также слишком большими представляются реакторные (интегральные) величины [31, 55].

Таким образом, на СВ3-100 получены новые данные о сечении вынужденного деления в области энергии нейтронов ниже 10 кэВ и резонансных параметрах для ядра ^{243}Am . Они указывают на возможность проявления промежуточной структуры в сечении подбарьерного деления, получены оценки ее параметров. Оценки площади A_f и делительной ширины Γ_f для нижних s -резонансов существенно дополнили информацию.

В докладе Рабочей группы по международному сотрудничеству в области оценки ядерных данных, Комитета по ядерной науке (Агентство по ядерной энергии Организации экономического сотрудничества и развития) [56] результаты измерений сечения деления ^{243}Am на СВ3-100 упоминаются наряду с данными [57, 58] в связи с недостаточными, по мнению авторов доклада,

значениями оценок ширины нейтронного резонанса Γ_n при энергии 1.35 эВ приводимых в этих трех работах. Предполагается, что такой резонанс как наиболее сильный должен вносить определяющий вклад в значение резонансного интеграла (2250 ± 300 б, [59]). Рекомендованные данные ENDF/B-VII.1 и JENDL-4.0 не снимают это противоречие. Указано на необходимость уточнения оцененного поперечного сечения ^{243}Am .

Публикация [60] посвящена результатам измерения сечения захвата ^{243}Am на времяпролетной установке в ЦЕРНе. Из-за неопределенности погрешностей измерений, связанных с неоднородностями образца, результаты обработаны и приведены для энергии нейтронов выше 3 эВ. Указанные выше расхождения экспериментальных и рекомендованных данных вблизи резонанса 1.35 эВ требуют дополнительного исследования нейтронных сечений ^{243}Am .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты измерений сечений деления изотопов америция в области энергии нейтронов ниже 100 кэВ на спектрометре по времени замедления в свинце СВЗ-100 в совместной программе исследований младших актиноидов ИЯИ РАН и ГНЦ РФ–ФЭИ частично восполнили недостаток существовавших экспериментальных данных, выявили неточности и противоречия баз ядерных данных.

Получены новые данные о сечениях деления $^{241}\text{Am}(n,f)$, $^{242\text{m}}\text{Am}(n,f)$, $^{243}\text{Am}(n,f)$ в области энергии нейтронов от 0.02 эВ до 20 кэВ. Впервые динамический диапазон СВЗ-100 был расширен до области эпитепловой энергии нейтронов. Анализ данных, полученных на СВЗ-100 ИЯИ РАН, о сечениях вынужденного деления ядер америция позволил получить оценки резонансных параметров для этих ядер. Подтверждено наличие промежуточных структур в сечениях подбарьерного деления исследованных изотопов.

Полученные результаты содержат дополнительную информацию о ходе нейтронных сечений деления вблизи тепловой точки и в резонансной области энергии нейтронов. Это стало возможным за счет высокой чувствительности СВЗ-100, несмотря на низкое разрешение спектрометра. Обработка доступных результатов экспериментов других авторов, в том числе времяпролетных экспериментов с высоким разрешением, путем усреднения по спектральному разрешению СВЗ-100, позволило сопоставить информативность данных и выявить расхождения. Некоторые отличия,

как показывает анализ, вызваны недостаточным учетом влияния примесей — близких по составу радиоактивных изотопов в использованных другими авторами образцах. Особое значение — это обстоятельство имеет при интерпретации результатов в резонансной области энергии нейтронов. Напомним, что в образцах изотопов, исследованных ИЯИ–ФЭИ, использовали мишени из материалов высокой чистоты, произведенных в РФЯЦ–ВНИИЭФ (Саров). Кроме того, рабочее тело СВЗ-100 содержит 100 т особо чистого свинца (уровень очистки 99.996%), что обеспечивает лучшую чувствительность этого спектрометра по сравнению с другими спектрометрами меньшей массы, содержащими менее чистый свинец.

Результаты ИЯИ–ФЭИ включены в отечественную и международные базы данных (EXFOR data: <http://www.nndc.bnl.gov/EXFOR/>). Работа была поддержана МАГАТЭ [12, 14]. Публикации по материалам исследований содержат необходимую для оценки результатов графическую информацию и сравнение с данными других экспериментов и рекомендованными значениями.

За время, прошедшее после публикаций результатов цикла работ ИЯИ–ФЭИ, состоялось ограниченное число новых экспериментов. Следует отметить, что в ЦЕРНе в течение ряда лет реализуется программа исследований нейтронно-ядерных взаимодействий на основе спектрометра по времени пролета CERN n_{TOF} [61]. Характеристики установки в сочетании с высокопроизводительными системами регистрации позволяют проводить измерения маломассивных и/или радиоактивных образцов, представляющих интерес. Основные усилия направлены на получение данных о сечениях захвата изотопов. Ожидается, что расширенные возможности комплекса позволят осуществить измерения сечения реакции деления на изотопах с высокой удельной активностью, или, иными словами, с коротким периодом полураспада. Рассматривается задача получения улучшенных данных в широком диапазоне энергии для изотопов ^{241}Pu , $^{242\text{m}}\text{Am}$ и ^{244}Cm . Ранее выполненные измерения сечений деления нейтронами ядер ^{241}Am [50], ^{243}Am [62] на установке n_{TOF} CERN и комплексе детектирующей аппаратуры перекрывают диапазон энергии нейтронов от 0.5 до 20 МэВ и более при оцениваемой погрешности $\approx 4\%$. Данные для ^{243}Am предполагается улучшить в новом эксперименте [63].

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность сотрудникам Институт ядерных исследований РАН и

ГНЦ РФ–ФЭИ, принимавшим участие в реализации совместных исследований. Следует особо отметить высокое качество использованных образцов актиноидов, выделенных в РФЯЦ–ВНИИЭФ (Саров), что обеспечило значимость и достоверность полученных данных. Серия исследований на СВЗ-100 ИЯИ РАН реализована при поддержке академика В.А. Матвеева.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института (Институт ядерных исследований РАН). Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов. Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Велихов Е.П., Гагаринский А.Ю., Субботин С.А., Цибульский В.Ф. Россия в мировой энергетике XXI века. М.: ИздАТ, 2006. 136 с.
2. Кузьминов Б.Д., Игнатюк А.В., Манохин В.Н., Сальников О.А. // Атомная энергия. 1986. Т. 61. № 6. С. 431.
3. Азизов Э.А., Гладуш Г.Г., Минеев А.Б. УТС с магнитным удержанием и разработка гибридного реактора синтез–деление на основе токамака. М.: Троянт, 2016. 320 с.
4. The International Network of Nuclear Reaction Data Centers: <https://www-nds.iaea.org/nrdc/>
5. РОСФОНД – РОСсийская библиотека Файлов Оцененных Нейтронных Данных. АО “ГНЦ РФ–ФЭИ”. <https://ippe.ru>
6. Игнатюк А.В., Николаев М.Н., Фурсов Б.И. // Атомная энергия. 2014. Т. 116. № 4. С. 209.
7. Колесов В.Ф. Электроядерные установки и проблемы ядерной энергетики. Саров: РФЯЦ ВНИИЭФ, 2013. 620 с.
8. Делящиеся изомеры. // Физический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1983. С. 148.
9. Strutinsky V.M. // Nucl. Phys. A. 1967. V. 95. P. 420.
10. Алексеев А.А., Бергман А.А., Берлев А.И., Коптелов Э.А. Нейтронный комплекс ИЯИ РАН. Спектрометр нейтронов по времени замедления в свинце (СВЗ-100). Препринт ИЯИ РАН № 1258/2010. М.: ИЯИ РАН, 2010. 52 с.
11. Алексеев А.А., Бергман А.А., Берлев А.И., Коптелов Э.А., Самылин Б.Ф., Труфанов А.М., Фурсов Б.И., Шорин В.С. // Атомная энергия. 2009. Т. 106. № 2. С. 106. <https://doi.org/10.1007/s10512-009-9142-1>
12. Alekseev A.A., Bergman A.A., Berlev A.I., Koptelov E.A., Samylin B.F., Trufanov A.M., Fursov B.I., Shorin V.S. Neutron-Induced Fission Cross Section of Uranium, Americium and Curium Isotopes. Progress Report – Research Contract 14485. Coordinated Research Project on Minor Actinide Neutron Reaction Data (MANREAD). IAEA: December 2009. 22 p. <https://www-nds.iaea.org/publications/indc/indc-csr-0451>
13. Алексеев А.А., Бергман А.А., Берлев А.И., Коптелов Э.А., Егоров А.С., Самылин Б.Ф., Фурсов Б.И., Шорин В.С. // Атомная энергия. 2011. Т. 111. № 6. С. 352. <https://doi.org/10.1007/s10512-012-9514-9>
14. Alekseev A.A., Bergman A.A., Berlev A.I., Koptelov E.A., Egorov A.S., Samylin B.F., Trufanov A.M., Fursov B.I., Shorin V.S. Neutron-induced Fission Cross Sections of Am and Cm Isotopes (Final Report of RC-14485) Resonance and Fast Neutron Induced Fission Cross Sections of Americium and Curium Nuclides (Third-year Report of RC-14485) under the CRP on Minor Actinide Neutron Reaction Data (MANREAD). IAEA: January 2012. 30 p. <https://www-nds.iaea.org/publications/indc/indc-csr-0454>
15. Алексеев А.А., Бергман А.А., Берлев А.И., Коптелов Э.А., Егоров А.С., Самылин Б.Ф., Фурсов Б.И., Шорин В.С. // Ядерная физика. 2014. Т. 77. № 5. С. 1. <https://doi.org/10.1134/S1063778814050056>
16. Алексеев А.А., Бергман А.А., Берлев А.И., Коптелов Э.А., Егоров А.С., Самылин Б.Ф., Фурсов Б.И., Шорин В.С. // Атомная энергия. 2014. Т. 116. № 6. С. 338. <https://doi.org/10.1007/s10512-014-9872-6>
17. Блохин А.И., Блохин Д.А., Манохин В.Н., Митенкова Е.Ф., Новиков Н.В., Сипачев И.В., Соловьева Е.В. // ВАНТ. Сер. Ядерные константы. 2008. Вып. 1–2. С. 26.
18. Bowman C.D., Coops M.S., Auchampaugh G.F., Fultz S.C. // Phys. Rev. B. 1965. V. 137. P. 326. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.B326>
19. Derrien H., Lucas B. The Total Cross-Section and the Fission Cross-Section of ^{241}Am in the Resonance Region. Resonance Parameters. // Proc. Conf. on Nucl. Cross-Sect. and Tech. Washington, 1975. V. 2. P. 637.
20. Knitter H.H., Budtz-Jorgensen C. // Atomkernenergie. 1979. V. 33. № 3. P. 205.
21. Dabbs J.W.T., Johnson C.H., Bemis C.E. Jr. // Nucl. Sci. Eng. 1983. V. 83. P. 22. <https://doi.org/10.13182/NSE83-A17986>
22. Yamamoto S., Kobayashi K., Miyoshi M. et al. // Nucl. Sci. Eng. 1997. V. 126. P. 201. <https://doi.org/10.13182/NSE97-A24473>
23. Jandel M., Bredeweg T.A., Bond E.M. et al. // Phys. Rev. C. 2008. V. 78. № 3. P. 4609. <https://doi.org/10.1103/PhysRevC.78.049904>
24. Gerasimov V.F., Danichev V.V., Dement'ev V.N., Zenkevich V.S., Mozolev G.V. Measurement of Transuranium Isotopes Fission Cross Section with Lead Neutron Slowing-Down Spectrometer // Proc. Int. Sem. on Interactions of Neutrons with Nuclei (ISINN-5). JINR: Dubna Reports, 1997. No.e3-97–213. P. 348.

25. Bowman C.D., Auchampaugh G.F., Fultz S.C., Hoff R.W. // Phys. Rev. 1968. V. 166. P. 1219.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.166.1219>
26. Dabbs J.W.T., Bemis C.E., Raman S. et al. // Nucl. Sci. Eng. 1983. V. 84. P. 1.
<https://doi.org/10.13182/NSE83-A17453>
27. Browne J.C., White R.M., Howe R.E. et al. // Phys. Rev. C. 1984. V. 29. P. 2188.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevC.29.2188>
28. Герасимов В.Ф., Даничев В.В., Дементьев В.Н., Зенкевич В.С., Мозолев Г.В. // Нейтронная физика. Матер. 1 Междунар. конф. по нейтронной физике. Т. 3. Киев, 14–18 сентября 1987. М.: ЦНИИАтоминформ, 1988. С.84.
29. Kai T., Kobayashi K., Yamamoto S. et al. // Annals Nucl. Energy. 2001. V. 28. P. 723.
[https://doi.org/10.1016/S0306-4549\(00\)00086-4](https://doi.org/10.1016/S0306-4549(00)00086-4)
30. Chadwick M.B., Oblozinsky P., Herman M. et al. // Nucl. Data Sheets. 2006. V. 107. P. 2931.
<https://doi.org/10.1016/j.nds.2006.11.001>
31. Журавлев К.Д., Крошкин Н.И., Четвериков А.П. // Атомная энергия. 1975. Т. 39. № 4. С. 285.
32. Seeger P.A. Fission Cross Sections from Pommand. Los Alamos Scientific Lab. Report. 1970. LA-4420. 138.
33. Wisshak K., Kaeppler F. // Nucl. Sci. Eng. 1983. V. 85. P. 251.
<https://doi.org/10.13182/NSE83-A17317>
34. Knitter H.H., Budtz-Jorgensen C. // Nucl. Sci. Eng. 1988. V. 99. P. 1.
<https://doi.org/10.13182/NSE88-A23540>
35. Kobayashi K., Kai T., Yamamoto S. et al. // Nucl. Sci. Techn. 1999. V. 36. № 1. P. 20.
<https://doi.org/10.1080/18811248.1999.9726178>
36. Лазарева Л.Е., Фейнберг Е.Л., Шаниро Ф.Л. // ЖЭТФ. 1955. Т. 29. С. 381.
37. Bergman A.A., Isakov A.I., Murin I.D., Shapiro F.L., Shtranikh I.V., Kazarnovsky M.V. Lead Slowing-Down Neutron Spectrometry. // Proc. 1st Int. Conf. on Peaceful Uses At. Energy. 1955. V. 4. P. 135.
38. Попов Ю.П. // ЭЧАЯ. 1995. Т. 26. С. 1503.
39. Попов. Ю.П. // ЭЧАЯ. 2003. Т. 34. С. 448.
40. Исаков А.И., Казарновский М.В., Медведев Ю.А., Метелкин Е.В. Нестационарное замедление нейтронов. Основные закономерности и некоторые приложения. М.: Наука, 1984. 264 с.
41. Slovacek R.E., Cramer D.S., Bean E.B., Valentine J.R., Hockenbury R.W., Block R.C. // Nucl. Sci. Eng. 1977. V. 62. P. 455.
<https://doi.org/10.13182/NSE77-A26984>
42. Nakagome Y., Block R.C., Slovacek R.E., Bean E.B. // Phys. Rev. C. 1991. V. 43. № 4. P. 1824.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevC.43.1824>
43. Латышева Л.Н., Соболевский Н.М., Контелов Э.А., Илич Р.Д. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 11. С. 9.
<https://doi.org/10.1134/S1027451015015060142>
44. Алексеев А.А., Бергман А.А., Берлев А.И., Контелов Э.А., Самылин Б.Ф., Труфанов А.М., Фурсов Б.И., Шорин В.С. // Ядерная физика. 2008. Т. 71. № 8. С. 1379.
<https://doi.org/10.1134/S1063778808080048>
45. Шорин В.С. // ВАНТ. Сер. Ядерные константы. 2008. Вып. 1–2. С. 60 .
46. Chadwick M.B., Herman M., Oblozinsky P. et al. // Nucl. Data Sheets. 2011. V. 112. Iss. 12. P. 2887.
<https://doi.org/10.1016/j.nds.2011.11.002>
47. Берлев А.И. Система регистрации, сбора и накопления экспериментальных данных с ядерно-физических установок методом времени пролета. Препринт ИЯИ–1189/2007. М.: ИЯИ РАН, 2007.
48. Mughabghab S.F. Atlas of Neutron Resonances. Resonance Parameters and Thermal Cross Sections. Z = 1–100. Elsevier Science, 2006. 1372 p.
49. Eleme Z., Patronis N., Stamatopoulos A. et al. // EPJ Web Conf. 2020. V. 239. P. 05014.
<https://doi.org/10.1051/epjconf/202023905014>
50. Belloni F., Calviani M., Colonna N. et al. // Eur. Phys. J. A. 2013. V. 49. P. 2.
<https://doi.org/10.1140/epja/i2013-13002-3>
51. Hirose K., Ohtsuki T., Shibasaki Y. et al. // J. Nucl. Sci. Technol. 2012. V. 49. № 11. P. 1057.
<https://doi.org/10.1080/00223131.2012.730895>
52. Buckner M.Q., Wu C.Y., Henderson R.A. et al. // Phys. Rev. C. 2017. V. 95. P. 024610.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevC.95.024610>
53. Talou P., Kawano T., Young P.G., Chadwick M.B., MacFarlane R.E. // Nucl. Sci. Eng. 2007. V. 155. P. 84.
<https://doi.org/10.13182/NSE07-A2646>
54. Fursov B.I., Samylin B.F., Smirenkin G.N., Polynov V.N. // Proc. Int. Conf. Nucl. Data for Science and Technology. Gatlinburg, 1994. V. 1. P. 269.
55. Гаприлов В.Д., Гончаров В.А., Иваненко В.А. и др. // Атомная энергия. 1976. Т. 41. № 3. С. 185.
56. Meeting Nuclear Data Needs for Advanced Reactor Systems. A Report by the Working Party on International Nuclear Data Evaluation Co-operation of the NEA Nuclear Science Committee. Organization for Economic Co-operation and Development. 25-Feb-2014 // NEA/NSC/WPEC/DOC. 2014. 446. 113 p.
57. Bellanova T.S., Kolesov A.G., Poruchikov V.A. et al. // At. Energy. 1976. V. 40. P. 298.
58. Cote R.E., Bollinger L.M., Barnes R.F., Diamond H. // Phys. Rev. 1959. V. 114. P. 505.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.114.505>
59. Ohta M., Nakamura S., Harada H., Fujii T., Yamana H. // J. Nucl. Sci. Technol. (Tokyo). 2006. V. 43. P. 1441.
<https://doi.org/10.1080/18811248.2006.9711239>
60. Mendoza E., Cano-Ott D., Guerrero C. et al. // Phys. Rev. C. 2014. V. 90. P. 034608.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevC.90.034608>
61. Colonna N., Tsinganisa A., Vlastou R. et al. // Eur. Phys. J. A. 2020. V. 56. P. 48.
<https://doi.org/10.1140/epja/s10050-020-00037-8>
62. Belloni F., Calviani M., Colonna N. et al. // Eur. Phys. J. A. 2011. V. 47. Iss. 12. P. 160.
<https://doi.org/10.1140/epja/i2011-11160-x>
63. Patronis N., Eleme Z., Diakaki M. et al. // CERN-INTC-2020-048/INTC-P-566. 21/09/2020.

Lead Slowing-Down Neutron Spectrometry 1: Cross-Section Data for $^{241}\text{Am}(n, f)$, $^{242\text{m}}\text{Am}(n, f)$, $^{243}\text{Am}(n, f)$ at Energies up to 100 keV

E. A. Koptelov*

Institute for Nuclear Research RAS, Moscow, 117312 Russia

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

A review of the results of a series of works performed by a joint group of researchers from the INR RAS and the SSC RF–IPPE on the lead slowing-down neutron spectrometer SVZ-100 to measure the fission cross-sections of americium isotopes ^{241}Am , $^{242\text{m}}\text{Am}$, ^{243}Am by neutrons with energies below 100 keV is presented. Due to the large mass of the working substance (100 tons of high-purity lead) and the generation of neutrons by protons with an energy of 209 MeV at the INR RAS accelerator, the high aperture ratio of the SVZ-100 made it possible to study neutron-nuclear processes in microgram samples of radioactive nuclides, which is not available in experiments using time-of-flight spectrometry. Unique scientific information has been obtained, partially compensating for the missing, or supplementing the existing, but often contradictory or insufficient data of experiments performed both on time-of-flight facilities and on lead slowing-down neutron spectrometers at other research centres. The results of the work of INR RAS–SSC RF–IPPE are reflected in international nuclear databases and indicate in a number of cases the need to adjust the recommended approximating and calculated values. Information is provided on the few carried out experiments and planned studies of neutron-induced fission cross-sections of americium isotopes in other centres after the completion of the work of the INR RAS–SSC RF–IPPE.

Keywords: nuclear fission, minor actinides, radioactive samples, data from time-of-flight experiments, neutron spectrometry, epithermal neutrons, nuclear databases, subbarrier fission.