

Номер 5

ISSN 1028-0960

Май 2024



ПОВЕРХНОСТЬ

*Рентгеновские, синхротронные
и нейтронные исследования*



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 5, 2024

О мультислойной адсорбции алканолов в окрестности перехода жидкость—пар на границе предельный углеводород—вода <i>А. М. Тихонов, Ю. О. Волков</i>	3
Исследование пластичности мемристивных структур на основе эпитаксиальных пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ <i>Н. А. Тулина, А. Н. Россоленко, И. М. Шмытько, И. Ю. Борисенко, А. А. Иванов</i>	8
Механолюминесценция и оптически стимулированная антистоксовая люминесценция композитов на основе эпоксидной смолы и люминофоров алюминатов стронция $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ и $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ <i>А. Ф. Банишев</i>	16
Исследование влияния концентрации ферромагнитной примеси на магнитные свойства бинарного сплава палладий—кобальт <i>И. И. Гумарова, А. И. Гумаров, И. В. Янилкин</i>	24
Определение энергии активации дефектов в сегнетоэлектриках методом температурной активации—релаксации диэлектрической проницаемости <i>Д. В. Кузенко</i>	29
Исследование миграции водорода в титане с использованием вихревого электромагнитного поля и ускоренных электронов в допороговой области <i>Ю. И. Тюрин, В. В. Ларионов</i>	35
Осаждение износостойких нанокompозитных покрытий из ускоренных ионов C_{60} <i>В. Е. Пуха, Е. И. Дроздова, О. П. Черногорова, И. Н. Лукина, М. И. Петржик, А. А. Бельмесов</i>	45
Влияние облучения электронами на оптические свойства порошка оксида цинка, модифицированного наночастицами оксида магния <i>М. М. Михайлов, В. В. Нецименко, С. А. Юрьев, А. Н. Лапин, В. А. Горончко, А. Н. Дудин, В. Ю. Юрина</i>	53
Комплексная диагностика слоев кремния на изоляторе после ионной имплантации и отжига <i>П. А. Юнин, М. Н. Дроздов, А. В. Новиков, В. Б. Шмагин, Е. В. Демидов, А. Н. Михайлов, Д. И. Тетельбаум, А. И. Белов</i>	61
Модификация и распыление неоднородных многослойных окисленных металлических пленок слаботочными пучками ионов аргона <i>Д. С. Лукьянцев, А. В. Лубенченко, Д. А. Иванов, А. Б. Паволоцкий, О. И. Лубенченко, И. В. Иванова, О. Н. Павлов</i>	69
Влияние имплантации ионов O_2^+ на элементный и химический состав поверхности Si(111) <i>Г. Х. Аллаярова, Б. Е. Умирзаков, А. К. Ташатов</i>	78
Анализ структуры на границе контактного плавления АМгб и сплавов на основе Zп <i>Е. А. Баталова, Л. В. Камаева, И. В. Шутов, М. Н. Королев, М. Д. Кривилев</i>	82
Переходное излучение на проводящей мишени в виде прямого двугранного угла <i>В. В. Сыщенко, А. И. Тарновский, В. А. Кривцов</i>	91
Пропитка графита алюминием под высоким давлением <i>А. А. Антанович</i>	97
Механизмы упрочнения фольг алюминия, консолидированных методом кручения под высоким давлением <i>Е. А. Свиридова, С. В. Васильев, А. И. Лимановский, В. Н. Варюхин, В. И. Ткач</i>	101
Ударная мельница <i>А. С. Ажгалиева, Д. Н. Борисенко, Н. Н. Колесников, А. А. Жохов</i>	109

Contents

No. 5, 2024

On the Multi-Layered Adsorption of Alcanols in the Vicinity of Liquid–Vapor Transition at the Saturated Hydrocarbon–Water Interface <i>A. M. Tikhonov, Y. O. Volkov</i>	3
Investigation of Plasticity in Memristive Structures Based on Epitaxial Films $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ <i>N. A. Tulina, A. N. Rossolenko, I. M. Shmytko, I. Y. Borisenko, A. A. Ivanov</i>	8
Mechanoluminescence and Optically Stimulated Antistokes Luminescence of Composites Based on Epoxy Resin and Strontium Aluminate Phosphors $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ and $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ <i>A. F. Banishev</i>	16
Study of the Influence of Ferromagnetic Impurity Concentration on Magnetic Properties of Binary Palladium–Cobalt Alloy <i>I. I. Gumarova, A. I. Gumarov, I. V. Yanilkin</i>	24
Determination of the Activation Energy of Defects in Ferroelectrics by the Method of Temperature Activation–Relaxation of the Dielectric Permittivity <i>D. V. Kuzenko</i>	29
Study of Hydrogen Migration in Titanium Using a Vortex Electromagnetic Field and Accelerated Electrons in Subthreshold Values <i>Yu. I. Tyurin, V. V. Larionov</i>	35
Deposition of Wear-Resistant Nanocomposite Coatings from Accelerated C_{60} Ions <i>V. E. Pukha, E. I. Drozdova, O. P. Chernogorova, I. N. Lukina, M. I. Petrzhhik, A. A. Belmesov</i>	45
Effect of Electron Irradiation on the Optical Properties of Zinc Oxide Powder Modified by Magnesium Oxide Nanoparticles <i>M. M. Mikhailov, V. V. Neshchimenko, S. A. Yuriev, A. N. Lapin, V. A. Goronchko, A. N. Dudin, V. Yu. Yurina</i>	53
Complex Diagnostics of Silicon-on-Insulator Layers after Ion Implantation and Annealing <i>P. A. Yunin, M. N. Drozdov, A. V. Novikov, V. B. Shmagin, E. V. Demidov, A. N. Mikhailov, D. I. Tetelbaum, A. I. Belov</i>	61
Modification and Sputtering of Inhomogeneous Multilayer Oxidized Metal Films by Low-Current Argon Ion Beams <i>D. S. Lukiantsev, A. V. Lubenchenko, D. A. Ivanov, A. B. Pavolotsky, O. I. Lubenchenko, I. V. Ivanova, O. N. Pavlov</i>	69
Effect of O_2^+ Ion Implantation on the Elemental and Chemical Composition of the Si(111) Surface <i>G. Kh. Allayarova, B. E. Umirzakov, A. K. Tashatov</i>	78
Analysis of Structures at the Boundary of Contact Melting Al–Mg–Mn and Zn Based Alloys <i>E. A. Batalova, L. V. Kamaeva, I. V. Shutov, M. N. Korolev, M. D. Krivilev</i>	82
Transition Radiation on a Conducting Target Shaped as a Right Dihedral Angle <i>V. V. Syshchenko, A. I. Tarnovsky, V. A. Krivtsov</i>	91
Impregnation of Graphite with Aluminum under High Pressure <i>A. A. Antanovich</i>	97
Mechanisms of Strengthening Aluminum Foils Consolidated by High Pressure Torsion Technique <i>E. A. Sviridova, S. V. Vasiliev, A. I. Limanovskii, V. N. Varyukhin, V. I. Tkatch</i>	101
Impact Mill <i>A. S. Azhgalieva, D. N. Borisenko, N. N. Kolesnikov, A. A. Zhokhov</i>	109

УДК 539.266

О МУЛЬТИСЛОЙНОЙ АДсорбЦИИ АЛКАНОЛОВ В ОКРЕСТНОСТИ ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ–ПАР НА ГРАНИЦЕ ПРЕДЕЛЬНЫЙ УГЛЕВОДОРОД–ВОДА

© 2024 г. А. М. Тихонов^{a, *}, Ю. О. Волков^{b, **}

^aИнститут физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, Москва, 119334 Россия

^bНИИЦ “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

*e-mail: tikhonov@kapitza.ras.ru

**e-mail: volkov.y@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 28.10.2023 г.

После доработки 12.01.2024 г.

Принята к публикации 12.01.2024 г.

Методом рентгеновской рефлектометрии и использованием синхротронного излучения исследована структура адсорбционного слоя предельных одноатомных спиртов 1-додеканола и 1-тетраоксанола на границах раздела, соответственно, н-гексан–вода и н-гексадекан–вода в области термотропного фазового перехода жидкость–пар. Полученные безмодельные данные о структуре изученных адсорбционных слоев существенно отличаются от параметров структур, предложенных ранее на основе модельного подхода и обсуждаемых ранее для данных систем. Показано, что в низкотемпературной мезофазе адсорбционная пленка состоит из монослоя Гиббса, переходного жидкого слоя толщиной в 2–3 монослоя ~ 50 Å и протяженного (шириной до ~ 200 Å) слоя мицелл. Установлено наличие плоскости наименьшего сближения мицеллярного слоя с адсорбционной пленкой на границе раздела. Переход в высокотемпературную мезофазу сопровождается разжижением и частичным испарением пленки алканолола и наблюдаемым истощением мицеллярного слоя до полного его исчезновения.

Ключевые слова: рентгеновская рефлектометрия, жидкофазные границы раздела.

DOI: 10.31857/S1028096024050017, EDN: FURCYU

ВВЕДЕНИЕ

Растворимую адсорбционную пленку на межфазной границе жидкость–жидкость можно рассматривать как двумерную термодинамическую систему с параметрами (p, T, c) , где p – давление, T – температура и c – концентрация поверхностно-активных примесей в объеме растворителя [1]. Примером такой системы является слой предельного одноатомного спирта (алканолола) на межфазной границе предельный углеводород–вода [2, 3]. В пленке длинноцепочечного алканолола, растворенного в углеводороде, возможен фазовый переход, который может иметь термотропную, баротропную или лиотропную природу [4, 5]. Например, термотропный переход ($p = 1$ атм и $c = \text{const}$) может проявляться как резким изме-

нением состояния поверхности, так и затянутым по температуре с образованием поверхностной пространственно-неоднородной структуры [6, 7]. Более того, в слоях н-алканололов наблюдаются термотропные фазовые превращения жидкость–пар [8], а в пленках фтор-алканололов происходит переход твердое тело–газ [9]. Аналогичные явления обнаружены также и в двухкомпонентных адсорбционных пленках [10].

В точке фазового перехода T_c в пленке длинноцепочечного алканолола наблюдается особенность (излом) на температурной зависимости межфазного натяжения $\gamma(T)$, которую можно связать с изменением энтальпии $\Delta H = -T_c \Delta(\partial\gamma/\partial T)_{p, c}$ при испарении пленки. Отметим, что ΔH сильно зависит от отношения $r = m/m_0$ числа атомов углерода

в алканоле m к числу атомов углерода в молекуле растворителя m_0 [11]. Так, для $C_{12}OH$ на границе н-гексан–вода значение ΔH в десять раз меньше, чем для $C_{30}OH$ на этой же границе. Увеличение длины молекулы растворителя с шести до шестнадцати атомов углерода также сильно уменьшает ΔH для алканолов $C_{24}OH$ и $C_{30}OH$. Заметим, что согласно подробным исследованиям, величина ΔH практически не зависит от объемной концентрации c , например, при лиотропном переходе в пленке арахидилового спирта ($C_{20}OH$) на границе н-гексан–вода [12].

Главной отличительной особенностью пленок н-додеканола ($C_{12}OH$) и н-тетракосанола ($C_{24}OH$) на планарных межфазных границах, соответственно, н-гексан–вода и н-гексадекан–вода является относительно низкая величина энтальпии термотропного перехода. Ранее в работе [11] для этих систем обсуждался переход полного смачивания алканольной пленкой поверхности водной подложки по данным многопараметрических моделей. В частности, были показаны качественные различия в адсорбции длинноцепочечных алканолов ($C_{24}OH$ и $C_{30}OH$) в зависимости от энтальпии перехода. Однако попытки описания некоторых адсорбционных систем в рамках моделей приводили к существенно неоднозначным (в том числе взаимно противоречивым) интерпретациям их строения.

В настоящей работе уточнены параметры структуры мультислойных адсорбционных пленок додеканола и тетракосанола вблизи температуры термотропного перехода по экспериментальным данным рентгеновской рефлектометрии с использованием синхротронного излучения в рамках модельно-независимой реконструкции, позволяющей однозначно извлечь распределение электронной концентрации в изученных образцах.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы межфазных систем алканол–вода приготавливали и изучали при нормальных условиях в термостатированной ячейке по методике, описанной в [13]. В качестве верхней масляной фазы использовали растворы 1-додеканола $C_{12}H_{25}OH$ в н-гексане C_6H_{14} (плотность $\rho_t \approx 0.655$ г/см³ при $T = 20^\circ C$, температура кипения $T_b = 68^\circ C$) с объемной концентрацией ~ 45 ммоль/л и 1-тетракосанола $C_{24}H_{49}OH$ в н-гексадекане $C_{16}H_{34}$ (плотность $\rho_t \approx 0.773$ г/см³ при $T = 20^\circ C$, температура кипения $T_b = 286.7^\circ C$) с объемной концентрацией ~ 4 ммоль/л (Sigma-Aldrich). В качестве нижней фазы использовали деионизированную воду

pH ≈ 7 (NanoPureUV). Перед приготовлением образца жидкости подвергали дегазации в ультразвуковой ванне. При повышении температуры в ходе измерений образцы приводили в равновесие в течение нескольких часов при плавном механическом перемешивании нижней фазы.

Измерения угловых зависимостей коэффициента зеркального отражения излучения $R(q_z)$ (где $q_z = (4\pi/\lambda)\sin\alpha$) были проведены на станции X19C синхротрона NSLS [14]. Зондирующий монохроматический пучок с энергией $E = 15$ кэВ ($\lambda = 0.825 \pm 0.002$ Å) и угловой расходимостью $< 10^{-5}$ рад обеспечивал интенсивность $\sim 10^{11}$ фотонов/с. Экспериментальные кривые отражения от границы н-гексан–вода, полученные при температурах 8.0, 20.0 и 55.1°C, приведены на рис. 1; кривые отражения от границы н-гексадекан–вода, полученные при температурах 50.8, 53.0 и 81.9°C, приведены на рис. 2.

Реконструкция распределений объемной электронной плотности по глубине $\rho(z)$ по экспериментальным кривым была проведена с применением модельно-независимого подхода [15, 16]. Расчеты были реализованы в среде языка Python с применением пакетов библиотек Scientific Python и PyLab. Восстановленные распределения $\rho(z)$ на

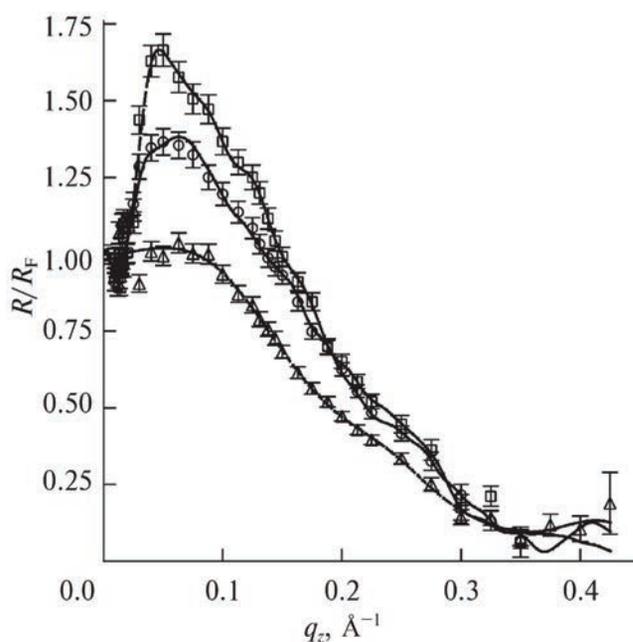


Рис. 1. Угловые зависимости коэффициента отражения R от додеканола на границе н-гексан–вода, нормированного на функцию Френеля R_F , в низкотемпературных ($T = 8.0^\circ C$, кружки; $T = 20.0^\circ C$, квадраты) и высокотемпературной ($T = 55.1^\circ C$, треугольники) фазах. Линиями обозначены расчетные кривые отражения.

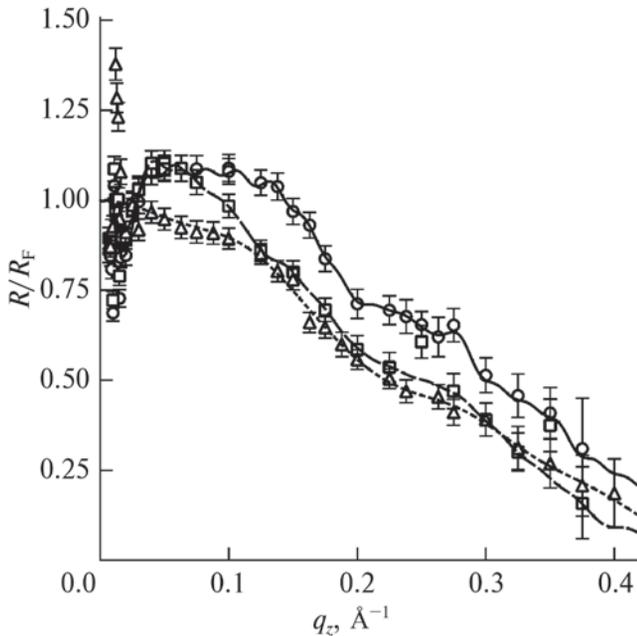


Рис. 2. Угловые зависимости коэффициента отражения R от тетракосанола на границе н-гексадекан–вода, нормированного на функцию Френеля R_F , в низкотемпературной ($T = 50.8^\circ\text{C}$, кружки), переходной ($T = 53.0^\circ\text{C}$, квадраты) и высокотемпературной ($T = 81.9^\circ\text{C}$, треугольники) фазах. Линиями обозначены расчетные кривые отражения.

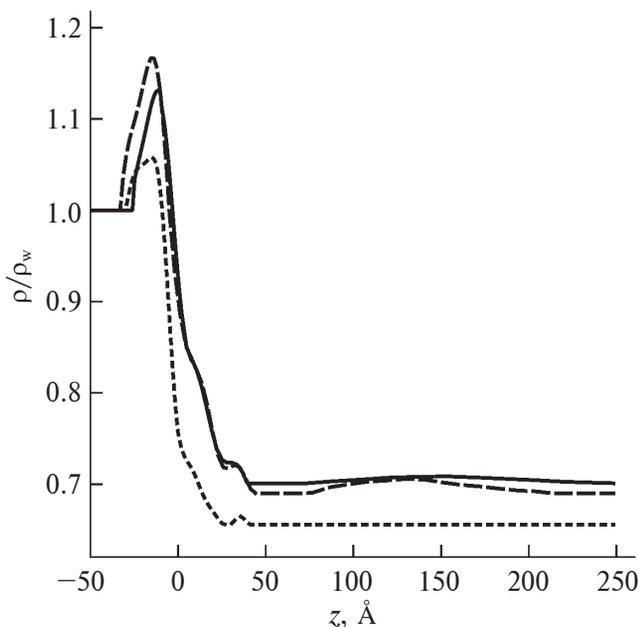


Рис. 3. Восстановленные профили электронной концентрации $\rho(z)$ для границы н-гексан–вода, нормированные на электронную концентрацию в воде при нормальных условиях $\rho_w = 0.333 \text{ э}/\text{Å}^3$, в низкотемпературных ($T = 8.0^\circ\text{C}$, сплошная линия; $T = 20.0^\circ\text{C}$, штриховая линия) и высокотемпературной ($T = 55.1^\circ\text{C}$, пунктирная линия) фазах.

границе н-гексан–вода и границе н-гексадекан–вода представлены, соответственно, на рис. 3 и 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В первом приближении адсорбированный слой на границе алкан–вода представляет собой Гиббсовский монослой молекул спирта. Полная длина молекул L_{trans} алканолов определяется длиной углеродной цепи (из расчета $\approx 1.3 \text{ Å}$ на связь С–С), размерами метильной $-\text{CH}_3$ ($\approx 1.5 \text{ Å}$) и гидроксильной $-\text{CH}_2\text{OH}$ ($\approx 2.4 \text{ Å}$) групп. Таким образом, L_{trans} варьируется от $\approx 17 \text{ Å}$ (для $m = 12$, 1-додеканола) до $\approx 32 \text{ Å}$ (для $m = 24$, 1-тетракосанола). При комнатной температуре углеводородные цепи спиртов подвержены конформационной изомеризации так, что фактическая длина мономеров в растворе меньше L_{trans} .

Согласно [8], для 1-додеканола на границе н-гексан–вода критическая температура испарения $T_c \approx 37^\circ\text{C}$, а для 1-тетракосанола на границе н-гексадекан–вода $T_c \approx 62^\circ\text{C}$. Для систем обоих исследованных алканолов в низкотемпературной фазе ($T < T_c$, сплошные линии на рис. 3 и 4) наблюдали многослойную структуру суммарной толщины до $\sim 75 \text{ Å}$, включающую как минимум три молекулярных слоя с плотностью, убываю-

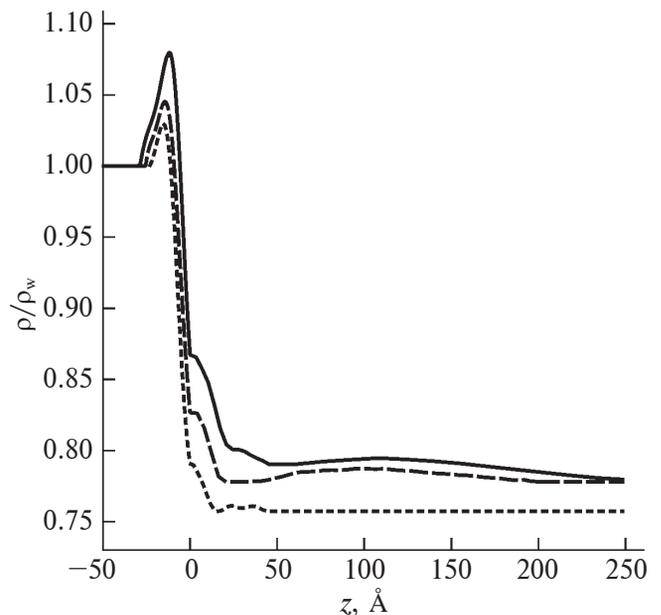


Рис. 4. Восстановленные профили электронной концентрации $\rho(z)$ для границы н-гексадекан–вода, нормированные на электронную концентрацию в воде при нормальных условиях $\rho_w = 0.333 \text{ э}/\text{Å}^3$, в низкотемпературной ($T = 50.8^\circ\text{C}$, сплошная линия), переходной ($T = 53.0^\circ\text{C}$, штриховая линия) и высокотемпературной ($T = 81.9^\circ\text{C}$, пунктирная линия) фазах.

шей при удалении от поверхности воды, а также рыхлый слой в объеме растворителя вблизи границы раздела толщиной до $\sim 200 \text{ \AA}$. Известно, что в триаде “неполярный растворитель–амфифильный сурфактант–вода” при превышении критической концентрации сурфактанта ($> 1 \text{ ммоль/л}$) в масляном растворе формируются мицеллы, находящиеся в термодинамическом равновесии с мономерами [17, 18]. Отметим, что в обеих системах между мицеллярным слоем и поверхностной пленкой присутствует плоскость наименьшего сближения ($\sim 25 \text{ \AA}$), что предположительно обусловлено электростатическими эффектами на границе раздела.

Интегральная характеристика плотного молекулярного монослоя сурфактанта – удельная площадь на молекулу $A = (1/M) \int L\rho(z)dz$, где M – число электронов в молекуле спирта ($M = 106$ для додеканола и 214 для тетракосанола). Интегрирование проведено по толщине монослоя $L \sim L_{\text{trans}}$. В случае низкотемпературной фазы оценочное значение A составило $20 \pm 1 \text{ \AA}^2$ и $23 \pm 1 \text{ \AA}^2$ для C_{12} - и C_{24} -алканолов соответственно, что близко к значениям для объемного кристалла. В то же время в переходной области между плотным монослоем и адсорбированными мицеллами объемная плотность в 1.35 – 1.40 раза ниже по сравнению с монослоем, что приблизительно соответствует алкановой жидкости или, возможно, смеси молекул алканолов и растворителя.

В свою очередь, в высокотемпературной фазе ($T > T_c$, пунктирные линии на рис. 3 и 4) мицеллярный слой в объеме растворителя исчезает, а плотность адсорбционной пленки снижается в $(\rho_1 - \rho_b)/(\rho_2 - \rho_b) \approx 1.2$ раза (где ρ_b – объемная электронная плотность масляной фазы, а ρ_1 и ρ_2 плотности монослоя Гиббса в низкотемпературной и высокотемпературной мезофазах пленки, соответственно) для обоих алканолов, что соответствует плавлению монослоя и, более того, частичному испарению молекул спирта с границы раздела.

Адсорбцию молекул сурфактанта на границе раздела предельный углеводород–вода можно рассмотреть в рамках механизма адсорбции однокомпонентного газа на твердую подложку. В частности, адсорбция газа на подложку при фиксированной температуре будет возрастать при увеличении давления (или химического потенциала), приближая систему к границе жидкость–газ на фазовой диаграмме. В системе н-гексан–вода аналогом газа выступают молекулы алканолов, а аналогом твердой подложки является поверхность воды. С изменением длины молекулы алканово-

го растворителя эффективное взаимодействие между молекулами алканолов меняется от газоподобного (когда молекула алкана значительно короче молекулы алканолов) до жидкостноподобного (когда молекула алкана почти равна длине молекулы алканолов).

Ввиду малости энтальпии термотропного перехода для пленки $C_{12}\text{OH}$ ($\Delta H \approx 0.05 \text{ мДж/м}^2$) следует ожидать, что для нее существует достаточно широкий переходный интервал температур ΔT_c , в котором формируется пространственно-неоднородная структура из доменов низко- и высокотемпературной фаз. Например, у пленки 1,1,2-тетрагидрогептадекафтордодеканола ($\Delta H \approx 0.15 \text{ мДж/м}^2$) наблюдаемая ширина области перехода $> 10 \text{ К}$ [19], в то время как для пленки $C_{22}\text{OH}$ с относительно большим $\Delta H \approx 0.7 \text{ мДж/м}^2$ интервал $\Delta T_c < 0.01 \text{ К}$ [7]. Возможно, по этой причине в пленке $C_{12}\text{OH}$ не реализуется газовая фаза в чистом виде вплоть до температуры кипения н-гексана при $T \approx 68^\circ\text{C}$. Однако в ней фактически наблюдается мало контрастная структура, плотность упаковки углеводородных хвостов 1-додеканола в которой $\approx 0.7\rho_w$, что заметно ниже электронной концентрации в высокомолекулярной алкановой жидкости ($\approx 0.85\rho_w$). Уточнение доменного строения наблюдаемой структуры потребует, например, привлечения данных скользкого незеркального рассеяния.

Отметим, что изменение механизма адсорбции может привести к переходу полного смачивания слоями алканолов (газа) поверхности воды (подложка) [20]. Однако для более подробного изучения вопроса о переходе к полному смачиванию, по нашему мнению, следует провести исследование адсорбции в более широком спектре систем алкан–алканол–вода.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственных заданий Института физических проблем Российской академии наук и НИЦ “Курчатовский институт”.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gibbs J.W.* // Collected Works, Vol. 1: Thermodynamics. N.Y.: Dover, 1961. P. 219.
2. *Jasper J.J., Houseman B.L.* // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 1548.
<https://www.doi.org/10.1021/j100801a035>
3. *Motomura K.* // J. Colloid Interface Sci. 1978. V. 64. P. 348.

- [https://www.doi.org/10.1016/0021-9797\(78\)90372-7](https://www.doi.org/10.1016/0021-9797(78)90372-7)
4. Lin M., Ferro J.L., Mansaura P., Baret J.F. // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 71. P. 2202.
<https://www.doi.org/10.1063/1.438551>
 5. Hayami Y., Uemura A., Ikeda M., Aratono M., Motomura K. // *J. Colloid Interface Sci.* 1995. V. 172. P. 142.
<https://www.doi.org/10.1006/jcis.1999.6536>
 6. Uredat S., Findenegg G.H. // *Langmuir*. 1999. V. 15. P. 1108.
<https://www.doi.org/10.1021/la981264q>
 7. Aratono M., Murakami D., Matsubara H., Takiue T. // *J. Phys. Chem. B*. 2009. V. 113. P. 6347.
<https://www.doi.org/10.1021/jp9001803>
 8. Tikhonov A.M., Pingali S.V., Schlossman M.L. // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 120. P. 11822.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1752888>
 9. Zhang Z., Mitrinovic D.M., Williams S.M., Huang Z., Schlossman M.L. // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 7421.
<https://www.doi.org/10.1063/1.478644>
 10. Pingali S.V., Takiue T., Guangming L., Tikhonov A.M., Ikeda N., Aratono M., Schlossman M.L. // *J. Dispersion Sci. Technol.* 2006. V. 27. P. 715.
<https://www.doi.org/10.1080/01932690600660582>
 11. Tikhonov A.M., Schlossman M.L. // *J. Phys.: Condens. Matter* 2007. V. 19. P. 375101.
<https://www.doi.org/10.1088/0953-8984/19/37/375101>
 12. Takiue T., Matsuo T., Ikeda N., Motomura K., Aratono M. // *J. Phys. Chem. B* 1998. V. 102. P. 4906.
<https://www.doi.org/10.1021/jp980292e>
 13. Тихонов А.М., Асадчиков В.Е., Волков Ю.О., Ну- ждин А.Д., Рошин Б.С. // ПТЭ. 2021. № 1. С. 146.
<https://www.doi.org/10.31857/S0032816221010158>
 14. Schlossman M.L., Synal D., Guan Y., Meron M., Shea- McCarthy G., Huang Z., Acero A., Williams S.M., Rice S.A., Viccaro P.J. // *Rev. Sci. Instrum.* 1997. V. 68. P. 4372.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1148399>
 15. Kozhevnikov I.V. // *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A*. 2003. V. 508. P. 519.
[https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002\(03\)01512-2](https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01512-2)
 16. Kozhevnikov I.V., Peverini L., Ziegler E. // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 85. P. 125439.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.125439>
 17. Becher P. *Emulsions: Theory and Practice*, 3rd ed. Oxford: Oxford University Press, 2001. 514 p.
 18. Smith G.N., Brown P., Rogers S.E., Eastoe J. // *Langmuir*. 2013. V. 29. P. 3252.
<https://www.doi.org/10.1021/la400117s>
 19. Tikhonov A.M., Li M., Schlossman M.L. // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. P. 8065.
<https://doi.org/10.1021/jp011657p>
 20. Bertrand E., Dobbs H., Broseta D., Indekeu J., Bonn D., Meunier J. // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. P. 1282.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.1282>

On the Multi-Layered Adsorption of Alcanols in the Vicinity of Liquid–Vapor Transition at the Saturated Hydrocarbon–Water Interface

A. M. Tikhonov^{1, *}, Y. O. Volkov^{2, **}

¹*P.L. Kapitza Institute for Physical Problems RAS, Moscow, 119334 Russia*

²*NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia*

**e-mail: tikhonov@kapitza.ras.ru*

***e-mail: volkov.y@crys.ras.ru*

Structure of adsorption layer of long-chain monoatomic alcohols: 1-dodecanol and 1-tetracosanol at the interfaces n-hexane – water and n-hexadecane – water in the vicinity of “liquid – vapor” thermotropic phase transition is investigated by the method of X-ray reflectometry at synchrotron source. Model-independent structural data obtained on the adsorption layers under investigation deviate considerably from the structural parameters which have been proposed previously within a model-based representation and discussed in previous publications on said systems. It is shown that in the low-temperature mesophase the adsorption film consists of a Gibbs monolayer, a transitional liquid region with thickness of two to three monolayers ~50 Å and an extended (wide up to 200 Å) layer of micelles. Presence of a plane of the closest approach of micellar layer to the adsorption film at the interface is established. Transition to the high-temperature mesophase is followed by liquefying and partial evaporation of alcanol film along with observed depletion of micellar layer down to its complete disappearance.

Keywords: X-ray reflectometry, liquid interfaces.

УДК 621.382.002

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТИЧНОСТИ МЕМРИСТИВНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$

© 2024 г. Н. А. Тулина^{а, *}, А. Н. Россоленко^а, И. М. Шмытько^а, И. Ю. Борисенко^б,
А. А. Иванов^с

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

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

^сНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

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

*e-mail: eagle@iptm.ru

Поступила в редакцию 17.09.2023 г.

После доработки 28.11.2023 г.

Принята к публикации 28.11.2023 г.

Приведены импульсные исследования резистивных переключений в мемристивных планарных гетероконтактах на основе эпитаксиальных пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$. Изучена возможность регулирования резистивных метастабильных состояний мемристивных планарных систем на основе таких пленок по определенным протоколам импульсных исследований. Были реализованы разные метастабильные состояния при изменении внешних параметров: частоты, величины напряжения электрического поля, прикладываемого к гетероконтактам. Исследованы динамические эффекты, определены времена переходов из одного метастабильного состояния в другое. Непосредственно исследовано изменение электродинамических свойств в процессе воздействия переменного электрического поля синусоидальной формы при частотах 10^{-3} Гц и в импульсном режиме при длительности импульса от 0.1 мс до 25 с посредством измерения вольт-амперных характеристик, записи осциллограмм тока и напряжения на гетероконтакте и температурных зависимостей сопротивления метастабильных фаз. Многоуровневый характер метастабильных резистивных состояний исследованных систем и возможность регулировать время переключения характеризуют пластичность этих устройств и перспективы их использования в качестве элементов памяти для нейроморфных приложений в спайковых нейросетях.

Ключевые слова: граница раздела сред, гетерофазные материалы, мемристор, резистивные переключения, пластичность, пленки, вакансии кислорода.

DOI: 10.31857/S1028096024050025, EDN: FUQYHV

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных элементов для создания нейроморфных вычислительных систем является мемристор – резистор с памятью, сочетающий в себе функции обработки и хранения информации [1–6]. Это двухэлектродный нелинейный динамический прибор, сопротивление которого зависит от электрического поля и протекающего тока. Принцип работы мемристора основан на его обратимом резистивном переключении (РП) под действием электрического поля и сохранении возникающего резистивного состояния после

снятия напряжения. Эффект резистивного переключения был обнаружен в мемристивных системах типа металл–диэлектрик–металл (МДМ) на основе ряда соединений, в основном оксидных. Сегодня считают, что эффект резистивного переключения можно объяснить образованием и разрушением нитевидных хорошо проводящих каналов либо металлических мостиков, формирование и разрушение которых происходит при электромиграции вакансий кислорода. Особый интерес представляют переключения электронной природы, при которых работает моттовский механизм резистивных переключений

(Mott ReRAM) на основе сильно коррелированных электронных систем (СКЭС) [7]. Несмотря на то, что в мемристивных материалах на основе СКЭС: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (BSCCO), $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ (NCCO), $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ (KBBO), продемонстрирован биполярный эффект резистивных переключений (БЭРП) [8, 9], возможность задания промежуточных состояний (пластичность) не была исследована. Особый интерес представляют изменения резистивного состояния мемристора по биологически правдоподобным алгоритмам [10], например долговременная способность к потенцированию (LTP), пластичность, зависящая от времени прихода импульсов (STDP, spike-timing-dependent plasticity) или эффекта неравномерной реакции, присущей биологическим нейронам (LIF, leaky integrate-and-fire) [11]. В биологических нейронных сетях обучение достигается через способность синапсов изменять вес, которым определяется эффективность связи нейронов (это свойство называется синаптической пластичностью). Основной целью настоящей работы было изучение пластичности мемристоров на основе $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ как типичном представителе СКЭС. Изучена возможность регулирования резистивных метастабильных состояний мемристивных планарных систем на основе эпитаксиальных пленок NCCO по определенным протоколам импульсных исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Ранее [12] нами были получены пленки $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ (NCCO) с диэлектрической прослойкой $\text{Nd}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ (NCO). Эти исследования также показали, что обе фазы являются эпитаксиальными. В нескольких работах (как на монокристаллах, так и на пленках высокотемпературных сверхпроводников) обнаружили такое эпитаксиальное прораствание второй фазы [13]. Таким образом, эти пленочные системы являются уникальным объектом для изучения БЭРП, где буферный слой допирован кислородом и церием (диэлектрическая составляющая NCO), а базовая пленка NCCO является сверхпроводящим металлом.

В настоящей работе представлены исследования пластичности и способа получения многоуровневых резистивных состояний в материалах на основе NCO/NCCO. Мезоскопические гетерофазные образцы были двух типов: первые – высокоомные микроконтакты, вторые получены методом фотолитографии. Микроконтактные структуры демонстрировали мемристивные свойства при ограничивающем токе порядка

6 мА, литографические – при 10–20 мА. Микроконтакты получали подведением серебряной иглы в манипуляторе к поверхности as grown пленок NCO/NCCO. Сформированная методом фотолитографии система Ag/NCO/NCCO/STO имела контактное окно 100×100 мкм (рис. 1) (NCO – диэлектрическая фаза, NCCO – металлическая фаза, STO – подложка из титаната стронция). Полученные гетерофазные границы исследовали на предмет обнаружения резистивных переключений, измеряли вольт-амперные характеристики (ВАХ), температурную зависимость сопротивления образцов. При изменении внешних параметров: частоты, величины напряжения электрического поля, прикладываемого к гетероконтакту, реализуются разные метастабильные состояния. Исследованы динамические эффекты, определены времена переходов из одного метастабильного состояния в другое. Непосредственно исследовано изменение электродинамических свойств в процессе воздействия переменного электрического поля синусоидальной формы при частотах 10^{-3} Гц и в импульсном режиме при длительности импульса от 0.1 мс до 25 с посредством измерения ВАХ, записи осциллограмм тока и напряжения на гетероконтакте и температурных зависимостей сопротивления метастабильных фаз. Для определения мемристивных свойств образцов с микроконтактами таких как стабильность резистивного состояния, выносливость по отношению к циклическим переключениям, пластичность, зависящая от времени прихода импульсов (SDTP, Spike-Timing-Dependent Plasticity), был использован стенд Arg One (измерительная платформа для исследования характеристик мемристоров [14, 15])

На рис. 1 и 2 продемонстрированы примеры вольтамперных характеристик с резистивным переключением в микроконтактных и литографических структурах. Изученные гетерофазные образцы стабильно демонстрируют эффект резистивного переключения порядка 100 циклов с отношением высокорезистивного (обозначено “Off”) сопротивления к низкорезистивному (обозначено “On”) $R_{\text{Off}}/R_{\text{On}} \sim 5\text{--}1000$ при условии ограничения тока. При увеличении тока выше определенного предела образцы деградировали.

Как видно из приведенных данных, обратимые и устойчивые бистабильные резистивные переключения наблюдаются в исследованных образцах Ag/NCO/NCCO/STO. Показано, что перенос носителей заряда в гетерофазных слоях имеет диодный характер с барьерами в сильнолегированных полупроводниках типа Шоттки. Неоднородное распределение электрического поля вблизи края

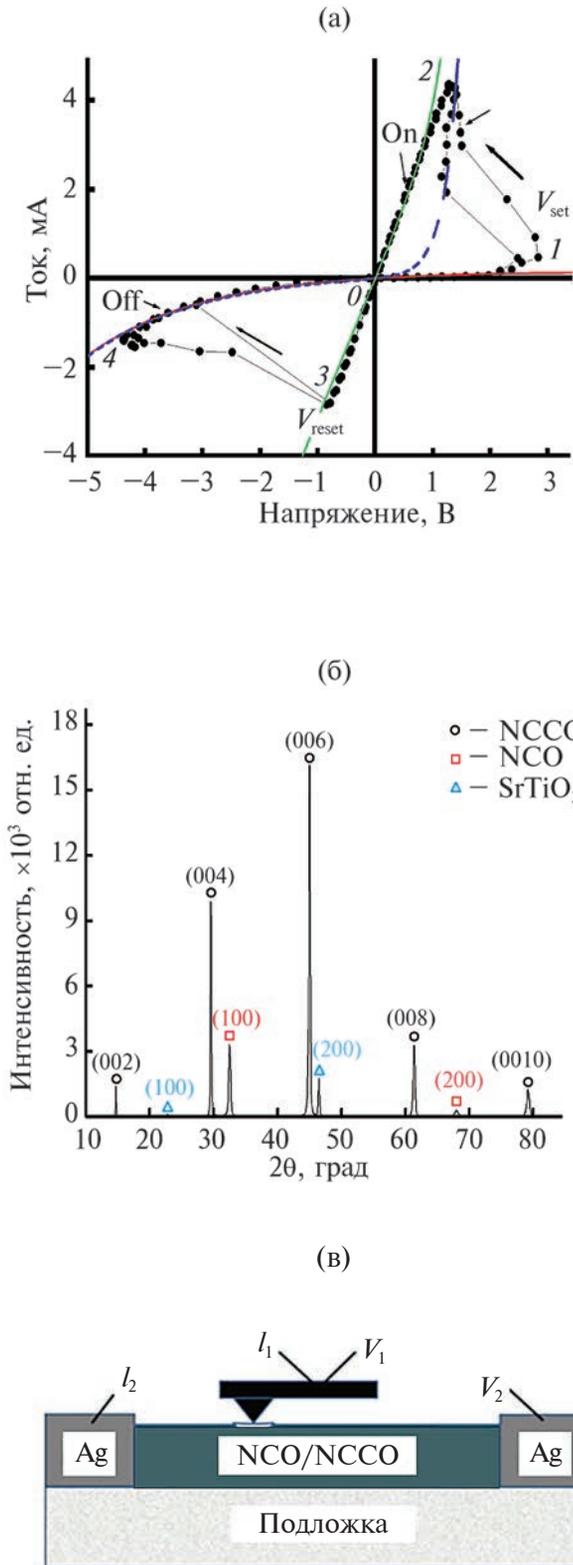


Рис. 1. Пример ВАХ гетерофазного образца Ag/NCO/NCCO/STO микроконтактного типа (а); рентенограмма двухфазной пленки NCCO/NCO (б); схема микроконтактной структуры с указанием токовых (I_1, I_2) и потенциальных (V_1, V_2) контактов (в).

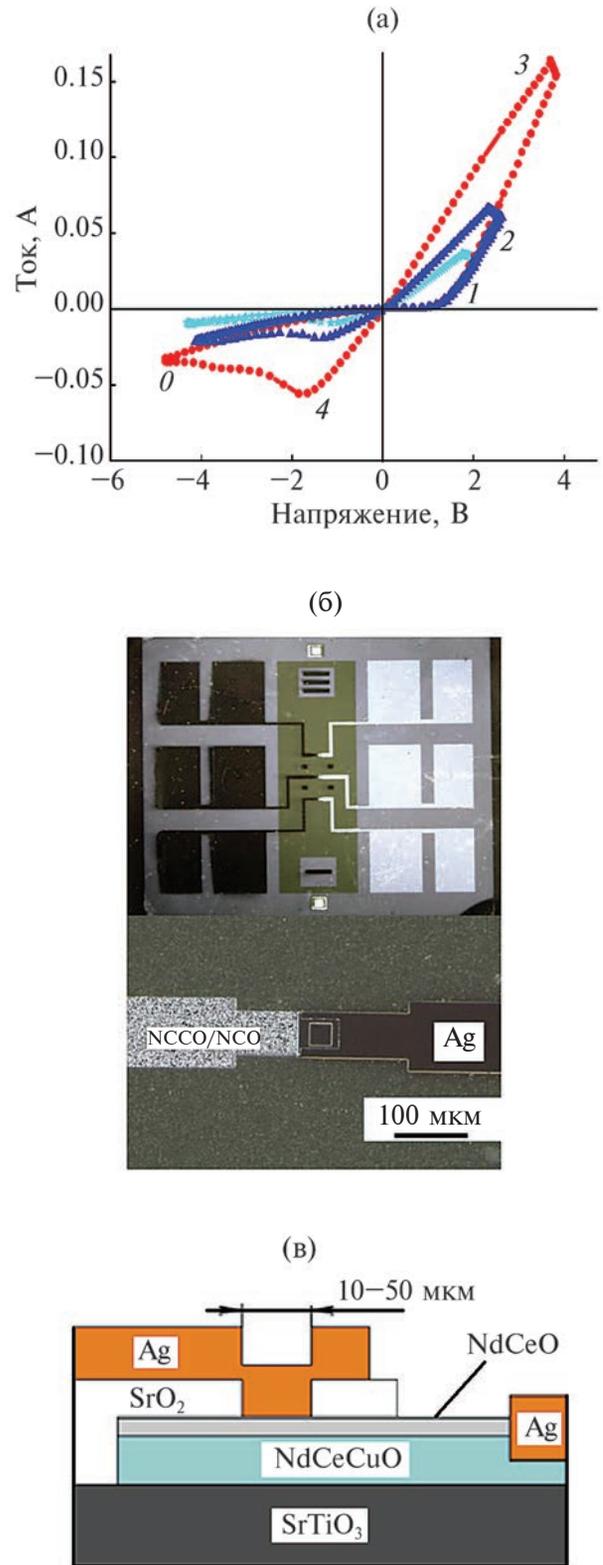


Рис. 2. Пример ВАХ гетерофазного образца Ag/NCO/NCCO/STO литографического типа. Развертка напряжения была по направлениям ветвей: 0–1–2–3–4–0 (а); изображение (б) и профиль (в) образца, сформированного литографией.

верхнего контакта создает области с повышенной напряженностью электрического поля, в которых происходит движение и перераспределение дефектов, изменение резистивных свойств всей системы и формирование перколяционного канала в форме проводящего кольца [16]. Для эффекта переключений важной составляющей является высокорезистивное состояние (ветвь ВАХ 4–1). Высокоомная ветвь ВАХ контактов имеет диодный характер. Формирование низкорезистивного состояния происходит при напряжении V_{set} (ветвь ВАХ 1–2), высокорезистивного состояния – при напряжении V_{reset} (ветвь ВАХ 4–0).

Было исследовано влияние импульсных нагрузок на резистивное состояние гетерофазных

границ образцов при разных протоколах подачи импульсных сигналов с целью наблюдения эффектов пластичности и получения метастабильных многоуровневых состояний.

По протоколу 1 с помощью платформы Agc One на образец микроконтактного типа подавали ступеньки импульсов шагом 0.05 В различной длительности (рис. 3).

По протоколу 2 на образец Ag/NCO/NCCO/STO, полученный фотолитографией, подавали импульсы амплитудой 4 В длительностью от 25 с до 100 мкс, измеряли изменение сопротивление системы во время прохождения импульса (рис. 4).

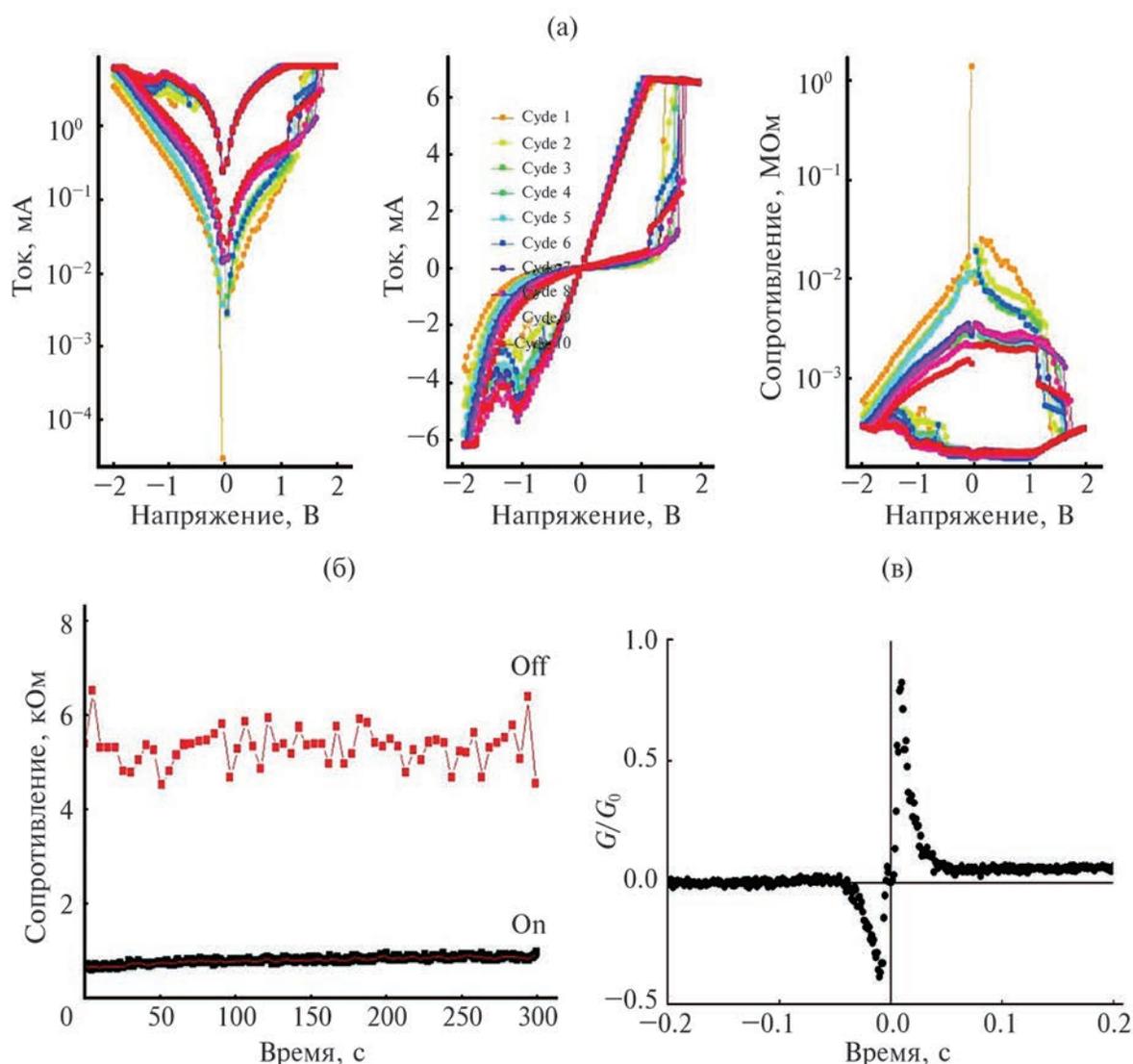


Рис. 3. Пример 10 циклов ВАХ в различных координатных представлениях (а), стабильность метастабильных низкорезистивного (On) и высокорезистивного (Off) состояний (б) и пластичность образца, зависящая от времени импульсного воздействия (в) в гетеропереходах Ag/NCO/NCCO/STO микроконтактного типа.

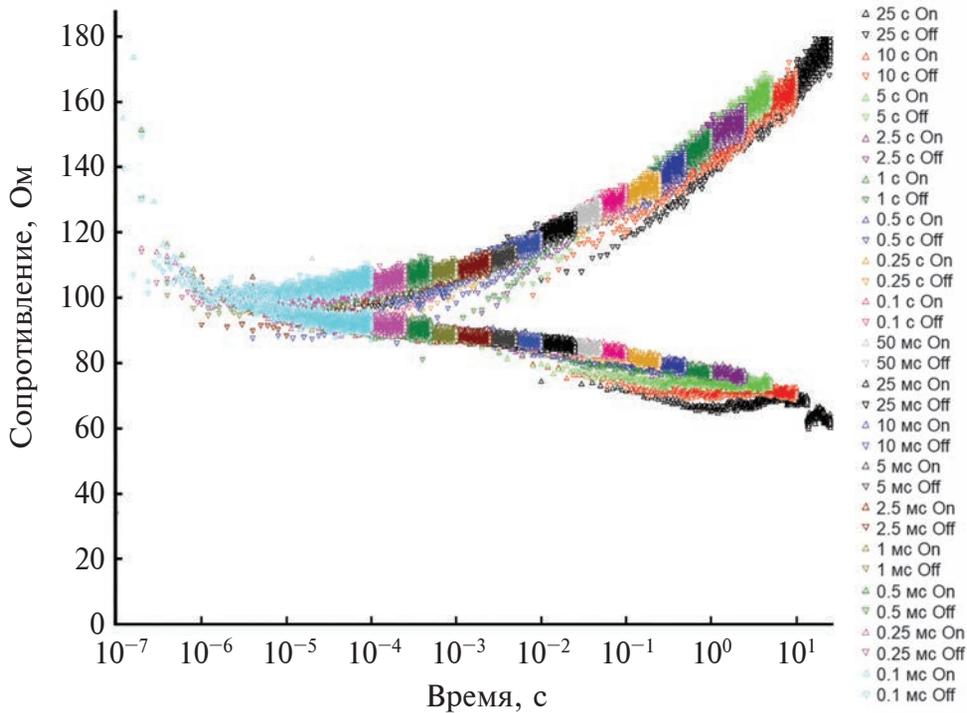


Рис. 4. Зависимость сопротивления образца Ag/NCO/NCCO/STO литографического типа от времени при прохождении импульсов различной длительности.

Протокол 3 заключался в следующем. На образец литографического типа подавали серию импульсов амплитудой 3.5 В в виде последовательности двух меандров. Длительности импульсов от 25 с до 100 мкс. Измерения проводили по второму меандру: переход в низкорезистивное состояние — по второму положительному импульсу, переход в высокорезистивное состояние — по второму отрицательному импульсу (рис. 5).

На рис. 6 показана зависимость сопротивления метастабильных резистивных состояний литографической гетероструктуры Ag/NCO/NCCO/STO от длительности импульсов прикладываемого напряжения амплитудой 4 В. Совокупность полученных данных позволяет сделать вывод, что сопротивление мемристора на основе NCCO при импульсном воздействии есть функция параметров: амплитуды, длительности и числа импульсов.

ОБСУЖДЕНИЕ

В работе установлены следующие факты. Резистивные переключения в мемристивных структурах на основе NCCO носят пороговый характер; мы наблюдали асимметрию и диодный характер ВАХ. Время переключений при импульсном воздействии зависит от амплитуды, длительности и

числа импульсов. Метастабильные резистивные состояния можно регулировать как ограничением токовой нагрузки при непрерывной развертке, так и регулируя длительность и амплитуду импульсной нагрузки. В настоящей работе приведены примеры протоколов испытаний для получения многоуровневых метастабильных состояний мемристивных систем. Механизм изменения пластичности мемристоров с помощью импульсов представляет собой сложный процесс, который в исследованных в настоящей работе структурах определяется длительными процессами порядка 100 мс (рис. 3в).

В работах [9, 12, 16, 17] показано, что ключевым фактором обратимого и воспроизводимого эффекта резистивных переключений в исследованных гетерофазных системах на основе NCCO является высокорезистивное состояние полупроводникового типа с локализованными носителями (вакансии кислорода). Высокоомная ветвь ВАХ контактов можно аппроксимировать поведением двух противоположно направленных диодов [17, 18]. Пространственная неоднородность носителей приводит к полевому влиянию на потенциальный барьер на гетерофазной границе раздела слоев, демонстрирующих БЭРП. Полевой характер переключений косвенно подтверждается тем наблюдением, что в гетерофазных системах с

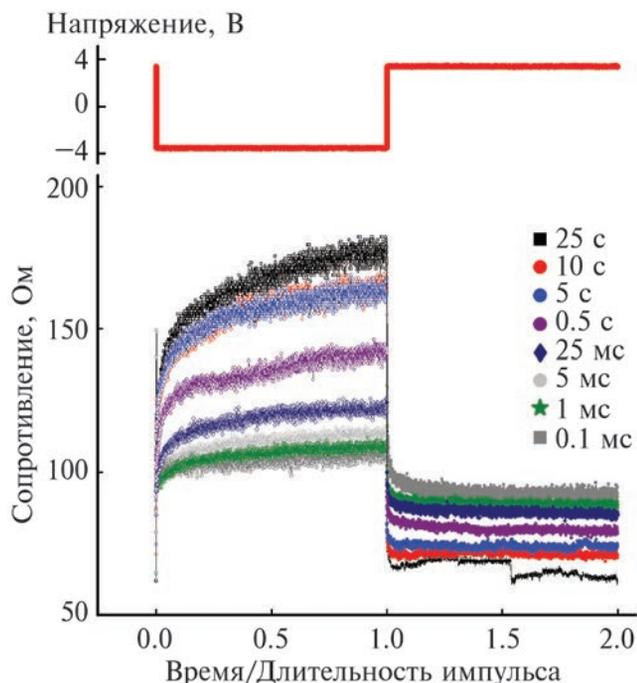


Рис. 5. Зависимость сопротивления образца Ag/NCO/NCCO /STO литографического типа от отношения времени к длительности импульса при переходах из низкорезистивного в высокорезистивное состояние и обратно. В верхней части рисунка показана форма сигнала импульса.

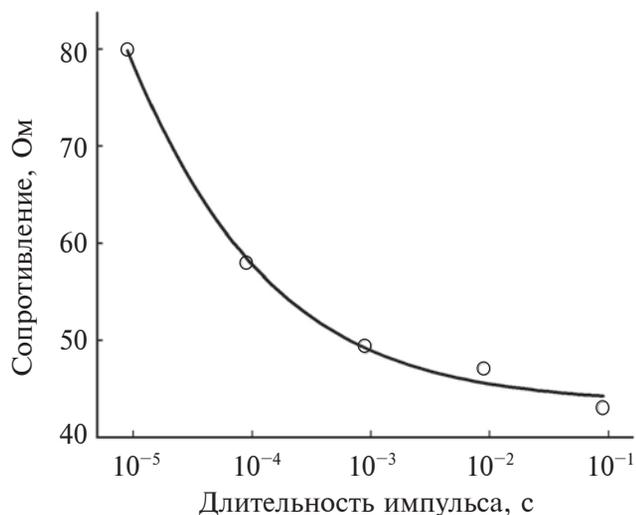


Рис. 6. Зависимость сопротивления метастабильных резистивных состояний образца Ag/NCO/NCCO/STO литографического типа от длительности импульса амплитудой 4 В.

электродом микроконтактного типа резистивные переключения дают больший эффект (отношение $R_{\text{Off}}/R_{\text{On}}$), так как в таких системах может достигаться большая напряженность электрического поля. Переключения возникают с превышением

некоторого порогового напряжения, величина эффекта зависит от площади верхнего контакта, от толщины слоя диэлектрика. Результаты настоящей работы доказывают, что медленный процесс, порядка нескольких секунд, формирует низкорезистивное состояние и, видимо, определяется электродиффузией кислорода, которая проходит полный обратимый цикл при низких частотах. Достижение критической напряженности электрического поля при развертке напряжения на образце является началом двух процессов: на краю контакта начинает формироваться (либо распаться при обратной полярности электрического поля) домен с повышенной плотностью носителей (диэлектрический пробой); одновременно с этим при изменении конфигурации электрического поля идет медленный процесс электродиффузии подвижных ионов, формируются каналы туннелирования барьеров на границе раздела слоев. И от того, насколько длительными будут эти процессы, будет зависеть конечное состояние структуры. Анизотропия резистивных свойств текстурированных пленок NCCO (с приоритетным направлением ориентации кристаллитов вдоль кристаллографического направления [001]) также оказывает сильное влияние на временные параметры ВАХ гетерофазных материалов, демонстрирующих БЭРП, время переключения между высокорезистивным и низкорезистивным состояниями существенно зависит от геометрических размеров системы, анизотропии ее резистивных свойств, от величины приложенного напряжения. В работах [19, 20] было показано, что учет анизотропии резистивных и диффузионных свойств материала мемрезистивных гетерофазных систем приводит к радикальному изменению конфигурации электрического поля и формы проводящего канала в гетероконтактах планарного типа с резистивным переключением. Анизотропия материала создает значительные задержки при переходах из низкорезистивного в высокорезистивное состояние, которые могут быть связаны с формированием вокруг контакта протяженной области, в которой концентрация подвижных ионов кислорода имеет максимально возможное значение. В данном случае скорость переключения задается медленным, преимущественно диффузионным переносом ионов на периферии этой области, а не их быстрым дрейфом в зоне контакта; возникает щелевая структура, которая определяет воспроизводимость резистивного переключения [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием определенных протоколов импульсных испытаний в работе исследована пластичность мемристивных систем на основе эпитаксиальных пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$. Многоуровневый характер и возможность регулировать времена переключений между различными метастабильными состояниями характеризуют пластичность этих устройств в качестве элементов памяти для нейроморфных приложений в спайковых нейросетях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственных заданий Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук, Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang J.J., Strukov D.B., Stewart D.R. // Nature Materials. 2013. V. 8. P. 13. <https://www.doi.org/10.1038/nnano.2012.240>
2. Chen A. // Solid-State Electron. 2016. V. 125. P. 25. <https://www.doi.org/10.1016/j.sse.2016.07.006>
3. Wang C., Wu H., Gao B., Zhang T., Yang Y., Qian H. // Microelectron. Eng. 2018. V. 187–188. P. 121. <https://www.doi.org/10.1016/j.mee.2017.11.003>
4. Li Y., Wang Z., Midya R., Xia Q., Yang J.J. // J. Phys. D.: Appl. Phys. 2018. V. 51. P. 503002. <https://www.doi.org/10.1088/1361-6463/aade3f>
5. Pérez-Tomás A. // Adv. Mater. Interfaces. 2019. V. 6. P. 1970096. <https://www.doi.org/10.1002/admi.201900471>
6. Mikhaylov A, Pimashkin A, Pigareva Y, Gerasimova S., Gryaznov E., Shchanikov S., Zuev A., Talanov M., Lavrov I., Demin V., Erokhin V., Lobov S., Mukhina I., Kazantsev V., Wu H., Spagnolo B. // Frontiers Neurosci. 2020. V. 14. P. 358. <https://www.doi.org/10.3389/fnins.2020.00358>
7. International Technology Roadmap for Semiconductors and the Semiconductor Technology Roadmap (2023) Semiconductor Industry Association https://www.semiconductors.org/wpcHPCtent/uploads/2018/06/0_2015-ITRS-2.0-Executive-Report
8. Tulina N.A., Ivanov A.A. // J. Supercond. Nov. Magn. 2020. V. 33. P. 2279. <https://www.doi.org/10.1007/s10948-019-05383-3>
9. Тулина Н.А., Россоленко А.Н., Шмытько И.М., Иванов А.А., Ионов А.М., Божко С.И., Сироткин В.В. // Наноиндустрия. 2019. Т. 89. С. 237. <https://www.doi.org/10.22184/NanoRus.2019.12.89.237.240>
10. Thomas A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46. P. 093001. <https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/46/9/093001>
11. Stolar P., Tranchant J., Corraze B., Janod E., Besland M.-P., Tesler F., Rozenberg M., Cario L. // Adv. Functional Mater. 2017. V. 27. P. 1604740. <https://www.doi.org/10.1002/adfm.201604740>
12. Tulina N.A., Rossolenko A.N., Ivanov A.A., Sirotkin V.V., Shmytko I.M., Borisenko I.Yu., Ionov A.M. // Physica C: Superconduct. Appl. 2016. V. 527. P. 41. <https://www.doi.org/10.1016/j.physc.2016.05.015>
13. Mang P.K., Laroche S., Mehta A., Vajk O.P., Erickson A.S., Lu L., Buyers W.J.L., Marshall A.F., Prokes K., Greven M. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 094507. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.70.094507>
14. Serb A., Khiat A., Prodromakis T. // IEEE Trans. Electron Devices. 2015. V. 62. P. 3685. <https://www.doi.org/10.1109/TED.2015.2478491>
15. Berdan R., Serb A., Khiat A., Regoutz A., Papavassiliou Ch., Prodromakis T. // IEEE Trans. Electron Devices. 2015. V. 62. P. 2190. <https://www.doi.org/10.1109/TED.2015.2433676>
16. Tulina N.A., Rossolenko A.N., Shmytko I.M., Ivanov A.A., Sirotkin V.V., Borisenko I.Y., Tulin V.A. // Supercond. Sci. Technol. 2019. V. 32. P. 015003. <https://www.doi.org/10.1088/1361-6668/aae966>
17. Tulina, N.A., Ivanov, A.A., Rossolenko. Ivanov A.A., Sirotkin V. V., Shmytko I.M., Borisenko I.Y., Ionov A.M. // Mater. Lett. 2017. V. 203. P. 97. <https://www.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.091>
18. Acha C. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. P. 345301. <https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/44/34/345301>
19. Tulina N.A., Borisenko I.Yu. // Phys. Lett. A. 2008. V. 372. P. 918. <https://www.doi.org/10.1016/j.physleta.2007.08.045>
20. Sirotkin V.V., Tulina N.A., Rossolenko A.N., Borisenko I.Yu. // Bull. RAS. 2016. V. 80. P. 497. <https://www.doi.org/10.3103/S1062873816050191>
21. Tulina N.A., Shmytko I.M., Ivanov A.A., Rossolenko A.N., Zotov A.V., Borisenko I.Y., Sirotkin V.V., Tulin V.A. // Rus. Microelectronics. 2022. V. 51. № 5. P. 349. <https://www.doi.org/10.1134/s1063739722050110>

Investigation of Plasticity in Memristive Structures Based on Epitaxial Films $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$

N. A. Tulina^{1, *}, A. N. Rossolenko¹, I. M. Shmytko¹, I. Y. Borisenko², A. A. Ivanov³

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

²*Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Chernogolovka, 142432 Russia*

³*National Research Nuclear University "MEPhI", Moscow, 115409 Russia*

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

Pulse studies of resistive switching in memristive planar heterocontacts based on $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ epitaxial films are presented. The possibility of regulating the resistive metastable states of memristive planar systems based on such films according to certain pulse research protocols has been studied. Various metastable states were realized when changing external parameters: frequency, voltage of the electric field applied to heterocontacts. Dynamic effects have been investigated, and transition times from one metastable state to another have been determined. The change in electrodynamic properties during the action of a sinusoidal alternating electric field at frequencies of 10^{-3} Hz and in pulse mode with a pulse duration from 0.1 ms to 25 s was directly investigated by measuring the volt-ampere characteristics, recording oscillograms of current and voltage at the heterocontact and temperature dependences of resistance of metastable phases. The multilevel nature of the metastable resistive states of the studied systems and the ability to adjust the switching time characterize the plasticity of these devices and the prospects for their use as memory elements for neuromorphic applications in spike neural networks

Keywords: interface, memristor, resistive switchings, plasticity, oxygen vacancies, films, heterostructure.

УДК 53.092:53.06

МЕХАНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ОПТИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННАЯ АНТИСТОКСОВАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И ЛЮМИНОФОРОВ АЛЮМИНАТОВ СТРОНЦИЯ $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ и $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

© 2024 г. А. Ф. Банишев*

Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт” 123182 Россия, Москва
*e-mail: banishev@mail.ru

Поступила в редакцию 27.09.2023 г.

После доработки 25.12.2023 г.

Принята к публикации 25.12.2023 г.

Получены композитные механолюминесцирующие материалы (композиты) на основе прозрачной в видимом диапазоне спектра излучения эпоксидной смолы и мелкодисперсных порошков механолюминофоров $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ и $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. Исследованы механо- и фотолюминесценция композитов при комбинированном воздействии коротковолнового ($\lambda = 405$ нм) и длинноволнового ($\lambda = 1.06$ мкм) излучения лазеров. Исследовано затухание оптически стимулированной антистоксовой люминесценции композита при воздействии последовательности импульсов длинноволнового лазерного излучения на композит, предварительно “активированного” коротковолновым лазерным излучением. Полученный композит использовали для визуализации распространения тепла и термодформаций, возникающих при действии мощных лазерных импульсов в металлических пластинах, и распределения деформаций при механическом ударе. Для этого на поверхность исследуемых материалов наносили тонкий слой композита. Композит обладал хорошей адгезией к поверхности материалов и высоким выходом механолюминесценции, что позволяло с хорошим пространственным и временным разрешением визуализировать распределение температуры и деформаций поверхности.

Ключевые слова: лазерное воздействие, люминофоры, композит, напряжение, деформация, фотолюминесценция, механолюминесценция, визуализация деформаций, разрушение материалов.

DOI: 10.31857/S1028096024050031, EDN: FUMTWP

ВВЕДЕНИЕ

В процессе эксплуатации детали различных конструкций, агрегатов и машин подвергаются механическим и тепловым нагрузкам, которые приводят к деформации материала деталей, образованию микротрещин и их разрушению. Поэтому исследование поведения материалов под воздействием тепловых и механических нагрузок представляет большой интерес для обеспечения безопасности эксплуатации различных конструкций, агрегатов и машин. В частности, важна информация о зависимости деформации используемого материала от внешних нагрузок, а также о критических нагрузках, приводящих к разрушению материала. В связи с этим возникает

необходимость в разработке надежных и информативных методов диагностики напряжений и деформаций в материалах, подвергающихся воздействию внешних сил. К известным устройствам и методам, обычно используемым для измерения этих параметров, относятся тензодатчики, фотоупругие покрытия, метод корреляции цифровых изображений и интерференционные методы [1–4]. В последнее время большой интерес проявляют к исследованию механолюминесцирующих функциональных материалов (механолюминофоров) и созданию на их основе новых типов приборов и устройств механо-пьезо-фотоники. Механолюминесцентные материалы, излучающие свет при механическом воздействии (сжатие, удар, изгиб, трение, ультразвук), могут быть

использованы в качестве сенсорных элементов в интеллектуальных системах и робототехнике, в визуализации распределения механических напряжений и деформаций, в диагностике поврежденных различных деталей и конструкций [5–18], в качестве “фотонной кожи” [10, 11], а также в медицине в качестве фотокатализаторов [19]. Как правило, излучающими центрами (центрами люминесценции) в этих материалах являются ионы редкоземельных элементов и реже – ионы переходных металлов (как правило, Cu^+ , Mn^{2+}) [20, 21].

В последнее время появляются работы по исследованию материалов, которые проявляют механолюминесценцию в ближней инфракрасной (ИК) области спектра. Излучение этой области хорошо проходит через ткани и кожу тела человека, поэтому есть обнадеживающие перспективы практического применения этих материалов в биовизуализации для изучения сложных биомеханических свойств тела и соответствующих искусственных имплантов [22] (например, искусственных костей, суставов).

Несмотря на большое количество полученных механолюминофоров, механизм возбуждения механолюминесценции остается не до конца изученным. Более вероятной причиной возбуждения механолюминесценции в большинстве материалов с редкоземельными элементами считается возникновение локальных пьезоэлектрических полей при деформации материала. Под действием пьезоэлектрических полей происходит сдвиг (активация) заселенных электронами уровней “ловушек”, расположенных ниже зоны проводимости, которыми могут являться уровни собственных дефектов и (или) введенных дополнительных примесей [5, 10, 11, 13, 18–20]. Для выявления собственных дефектов и примесей в материалах в ряде случаев используют явление оптически стимулированной люминесценции. Суть этого явления заключается в следующем. Материал предварительно облучают коротковолновым излучением (или потоком частиц с соответствующей энергией), это приводит к заселению уровней дефектов и примесей (ловушек). Затем материал облучают более длинноволновым излучением, как правило, из видимого или ближнего ИК-диапазона. Действие этого излучения приводит к возбуждению (активации) электронов на уровнях ловушек и переходу их в зону проводимости (или дырок в валентную зону из дырочных ловушек). Далее электроны могут быть захвачены на верхние свободные уровни люминесцирующих центров и излучательно перейти на основной уровень или излучательно рекомбинировать с люминесцирующим центром или с дырками в валентной зоне.

Излучение люминесцирующих центров может быть как стоковым, так и антистоксовым по отношению к стимулирующему длинноволновому излучению. Интенсивность люминесценции пропорциональна концентрации ловушек (примесей или дефектов), что используют для количественных измерений концентрации дефектов.

Целью настоящей работы является исследование оптически стимулированной антистоксовой люминесценции (ОСАЛ) и механолюминесценции композитных материалов на основе прозрачной в видимой области спектра излучения эпоксидной смолы и порошков люминофоров: нецентросимметричного $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ и центросимметричного $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. Приведены примеры возможного практического использования исследованных механолюминесцирующих композитных материалов для визуализации механических напряжений, возникающих в образцах из нержавеющей стали при механическом ударе, и для визуализации распространения тепла и термонапряжений при воздействии мощного лазерного импульса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследований были приготовлены композитные материалы на основе прозрачного в видимой области спектра излучения эпоксидной смолы и мелкодисперсного порошка люминофора с нецентросимметричной кристаллической структурой $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ и порошка люминофора с центросимметричной кристаллической структурой $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. Средний размер частиц порошка составлял 60 мкм. Соотношение смолы и порошка люминофора в композитах составляло 1 : 1. Оба люминофора при облучении их коротковолновым излучением ($\lambda < 450$ нм) имеют широкий спектр люминесценции – $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ с максимумом при 520 нм (в зеленой части спектра), $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ с максимумом при 500 нм (в голубой части спектра) – и характеризуются длительным послесвечением. Центрами люминесценции в обоих люминофорах являются ионы Eu^{2+} , а добавление Dy^{3+} значительно увеличивает длительность послесвечения. Увеличение длительности послесвечения указывает на то, что уровни Dy^{3+} лежат ниже зоны проводимости и являются неглубокими электронными ловушками. Кроме ловушек, образованных ионами Dy^{3+} , вероятно, имеются ловушки, образованные дефектами кристаллической структуры люминофоров. Предполагается [23, 24], что уровни ловушек, в том числе и уровни Dy^{3+} , расположены под зоной проводимости на глубине не более $\Delta E < 1$ эВ.

Известно, что люминофор $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ обладает ярко выраженным свойством механолюминесценции в отличие от $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. Для исследования люминесценции полученных композитов на поверхность прозрачной стеклянной пластины наносили композитный механолюминесцирующий слой толщиной 370 мкм. На рис. 1 представлена схема исследования спектра фотолюминесценции и ОСАЛ образцов композитов. Возбуждение фотолюминесценции композитов проводили излучением коротковолнового непрерывного лазера (диодного лазера) с длиной волны $\lambda = 405$ нм, плотностью мощности излучения $I = 1.8 \times 10^{-2}$ Вт/см². Для наблюдения ОСАЛ композит предварительно, в течение 4–5 с подвергали воздействию излучения коротковолнового лазера с длиной волны $\lambda = 405$ нм. Возбуждение ОСАЛ проводили воздействием ближнего ИК излучения импульсного YAG:Nd³⁺ лазера (длина волны $\lambda = 1.06$ мкм, длительность импульса $\tau = 1.5$ мс, плотность мощности излучения $I = 3 \times 10^3$ Вт/см²). Энергии кванта излучения этого лазера (≈ 1.16 эВ) недостаточно для возбуждения фотолюминесцирующих центров Eu^{2+} , но достаточно для возбуждения и перевода электронов с неглубоких ловушек в зону проводимости. Исследованы спектры и кинетика ОСАЛ при одновременном воздействии лазеров, а также затухание ОСАЛ после выключения коротковолнового лазера.

Для регистрации спектров фотолюминесценции и ОСАЛ использовали линейный ССД спектрометр Glacier, позволяющий регистрировать одновременно весь спектр излучения в диапазоне 400–1000 нм. Спектры фотолюминесценции и ОСАЛ композитов показаны на рис. 2. Спектры ОСАЛ лежат в видимой области спектра, т.е. являются антистоксовой люминесценцией по отношению к возбуждающему ОСАЛ излучению ИК лазера с $\lambda = 1.06$ мкм. Спектры фотолюминесценции композитов, возбуждаемые непрерывным коротковолновым лазером ($\lambda = 405$ нм), показаны на рис. 2а и 2б (кривые 1). При совместном воздействии лазеров интенсивность спектра на обоих композитах значительно возрастает (кривые 2 на рис. 2а и 2б). В этом случае спектр является суперпозицией фотолюминесценции, возбуждаемой лазером с $\lambda = 405$ нм, и ОСАЛ, возбуждаемой ИК лазером с $\lambda = 1.06$ мкм. Если облучать образец импульсами лазера с $\lambda = 1.06$ мкм после выключения лазера с $\lambda = 405$ нм, то амплитуда ОСАЛ с каждым последующим импульсом уменьшается. На рис. 2а (кривые 3–5) и 2б (кривые 3–6) показаны временные изменения амплитуды ОСАЛ, воз-

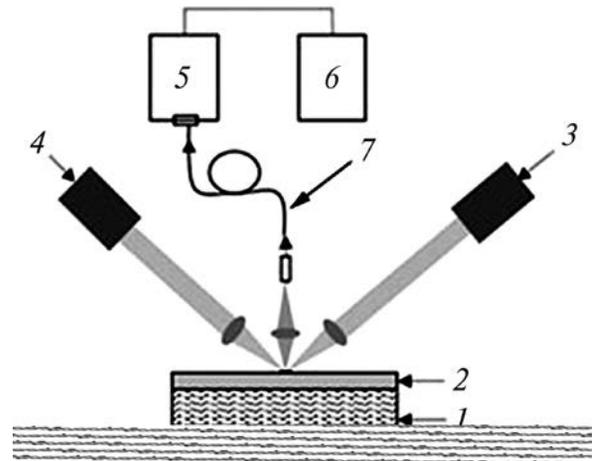


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – подложка из стекла; 2 – композиционный механолюминесцирующий слой; 3 – непрерывный лазер с длиной волны $\lambda = 405$ нм; 4 – импульсный YAG:Nd лазер с $\lambda = 1.06$ мкм; 5 – спектрометр (монохроматор); 6 – цифровой осциллограф; 7 – оптоволокну.

буждаемой последовательностью импульсов лазера после выключения непрерывного лазера. На образцах, которые предварительно не облучали с помощью коротковолнового лазера, ОСАЛ при воздействии импульсов длинноволнового лазера не наблюдалась.

Как следует из рис. 2а и 2б, ОСАЛ композита с люминофором $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ затухает значительно медленнее, чем ОСАЛ композита с люминофором $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, что может быть связано с более глубоким энергетическим положением уровней ловушек в люминофоре $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. Смещение максимума интенсивности ОСАЛ композита с люминофором $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ в область более коротких длин волн, после выключения лазера с $\lambda = 405$ нм, может быть связано с неоднородностью уширения люминесценции люминофора $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. Фотолюминесценция люминофора $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ обусловлена излучательными переходами электронов между энергетическими уровнями $4f^7-4f^65d$ ионов европия Eu^{2+} . Вероятно, имеются и другие излучательные центры, которые формируют с ионами Eu^{2+} общий неоднородно уширенный контур люминесценции.

На рис. 3 показана схема электронных уровней люминесцирующих центров ионов Eu^{2+} и метастабильных электронных уровней ловушек (уровней ионов Dy^{3+}) в кристаллической матрице люминофора $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, а также указаны радиационные переходы иона европия Eu^{2+} . Механизм возбуждения фотолюминесценции и длительного

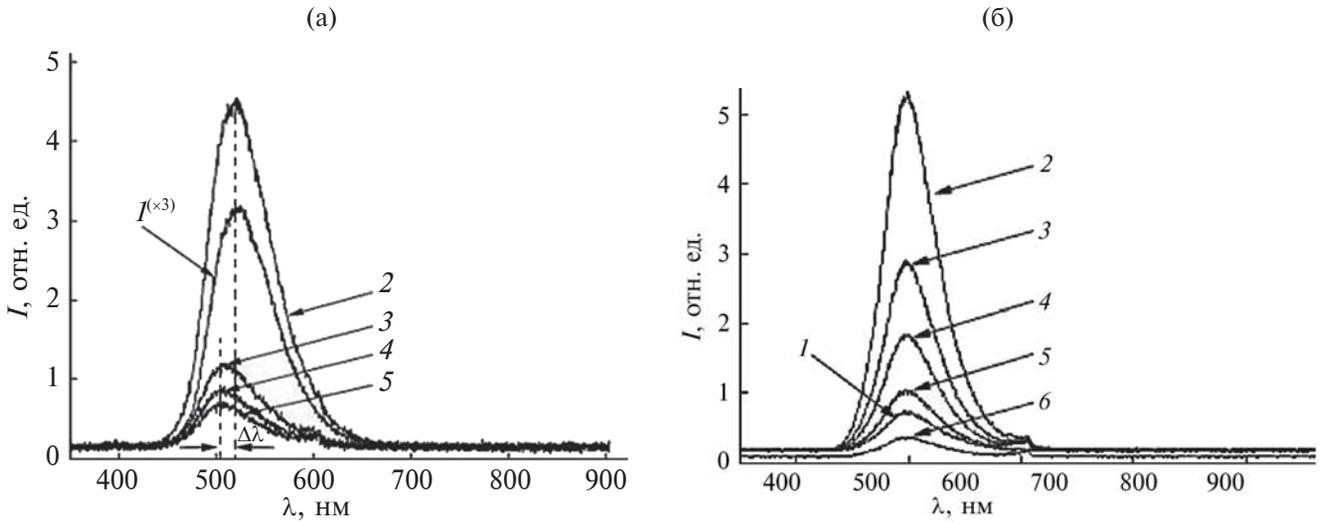


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции и оптически стимулированной антистоксовой люминесценции $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (а) и $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (б): фотолюминесценция возбуждаемая непрерывным лазером с $\lambda = 405 \text{ нм}$ (I , увеличено в три раза); при одновременном воздействии непрерывного и импульсного YAG:Nd-лазера ($\lambda = 1.06 \text{ мкм}$) (2); 3 – через а) – 1 (3), 2 (4), 3 с (5) и б) – 10 (3), 20 (4), 30 (5), 40 с (6) после выключения непрерывного лазера.

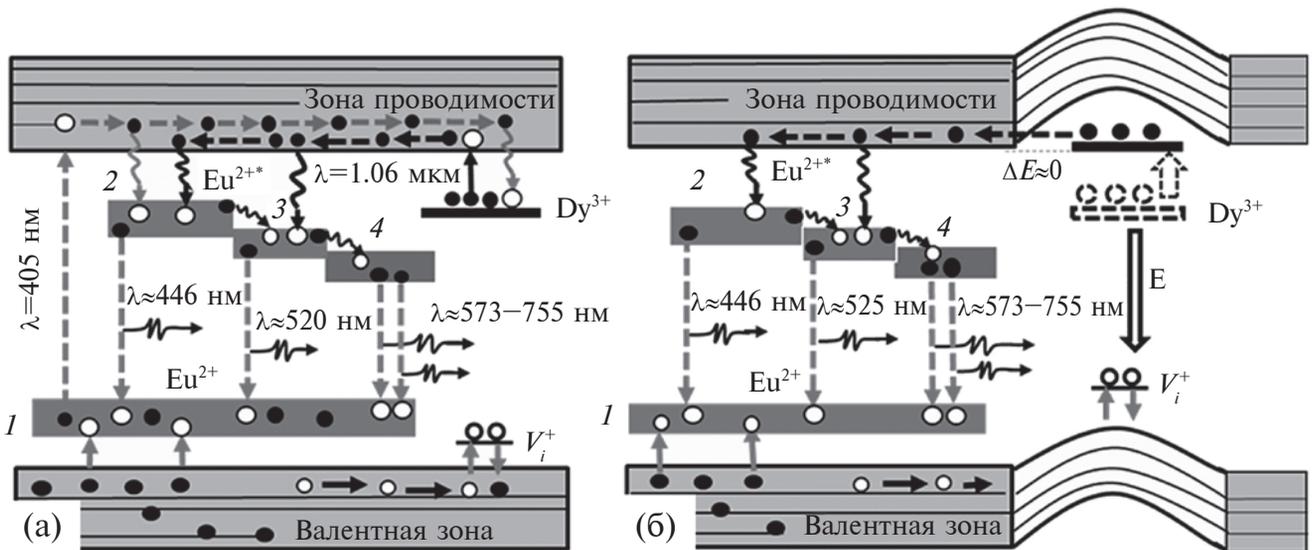


Рис. 3. Схема уровней и переходов между ними люминесцентных центров ионов европия (Eu^{2+}) и ловушек (ионов Dy^{3+}). Излучательные переходы обозначены пунктирными линиями, релаксационные – зигзагообразными. Цифрами показаны основной (1) и возбужденные уровни (2–4) европия. а – Действие коротковолнового излучения ($\lambda = 405 \text{ нм}$) приводит к возбуждению фотолюминесценции ионов Eu^{2+} и заселению уровней ловушек Dy^{3+} (темно-серые стрелки). Фотолюминесценция при действии длинноволнового излучения ($\lambda = 1.06 \text{ мкм}$) обусловлена возбуждением заселенных уровней ловушек (светло-серые стрелки). б – Механолюминесценция при ударе бойка обусловлена деформацией материала и смещением заселенных уровней ловушек: в результате становятся возможными туннельные переходы электронов в зону проводимости.

послесвечения люминофора $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ обсужден в ряде работ, например, [10–11]. Действие коротковолнового излучения приводит к возбуждению и фотолюминесценции ионов европия Eu^{2+} и одновременно, к заселению уровней ловушек, как показано на рис. 3а. Наблюдаемую в этом случае ОСАЛ можно объяснить тем, что,

действительно, уровни Dy^{3+} образуют под зоной проводимости неглубокие ловушки ($\Delta E < 1 \text{ эВ}$), электроны с которых переходят под действием излучения лазера с $\lambda = 1.06 \text{ мкм}$ в зону проводимости. Электроны из зоны проводимости могут быть захвачены на верхние уровни ионов европия и далее перейти с излучением квантов света

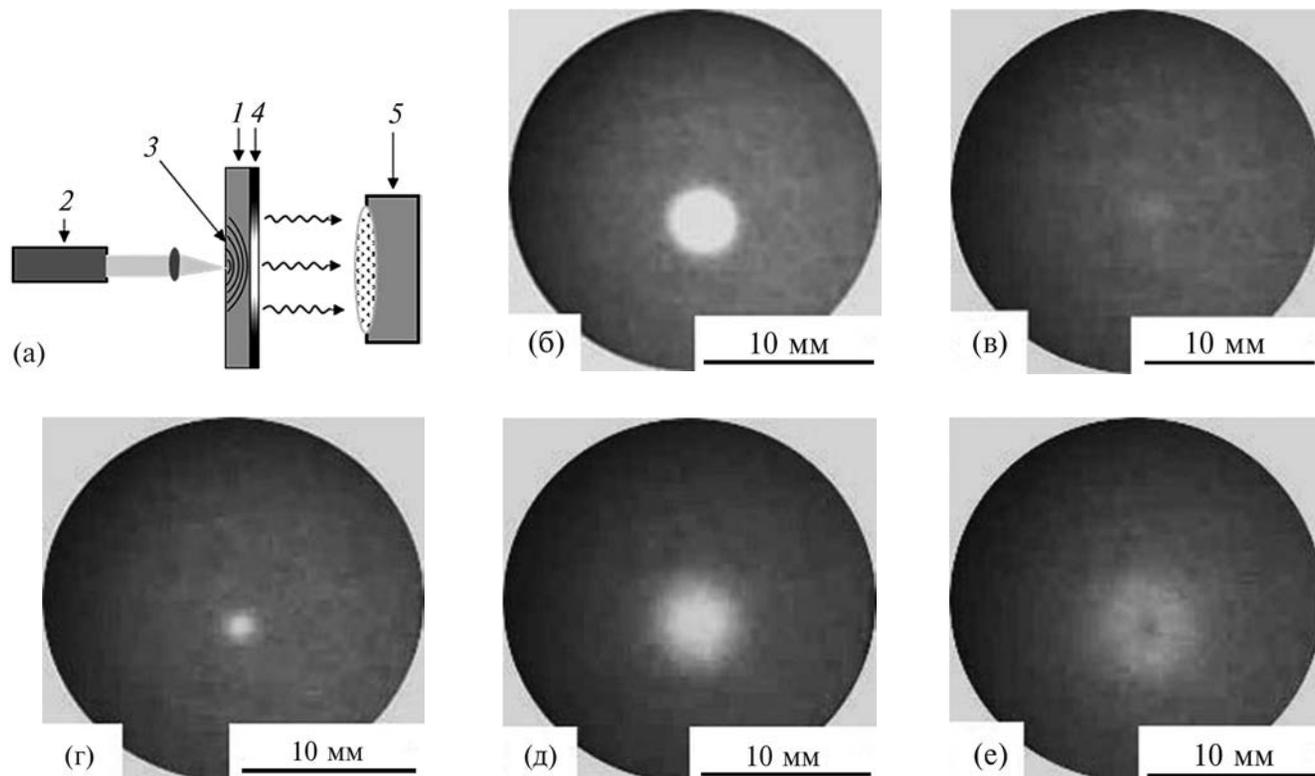


Рис. 4. (а) – Схема эксперимента по визуализации воздействия излучения на образец: 1 – пластина из нержавеющей стали; 2 – YAG:Nd-лазер; 3 – распространение тепла и термодформации; 4 – композиционный слой; 5 – видеокамера (скорость съемки 1000 кадров/с). Визуализация распространения тепла и термодформаций в пластине из нержавеющей стали толщиной 100 мкм при воздействии мощного лазерного импульса $I \approx 7 \times 10^4$ Вт/см²: (б) – короткая вспышка фотолюминесценции механолюминесцирующего слоя, возбуждаемая тепловым излучением в момент лазерного воздействия; образец в течение первых ~20 мс (в) и через ~20 мс (г) после затухания фотолюминесценции; свечение механолюминесцирующего слоя через 300 мс (д) и 1 с (е) после затухания фотолюминесценции.

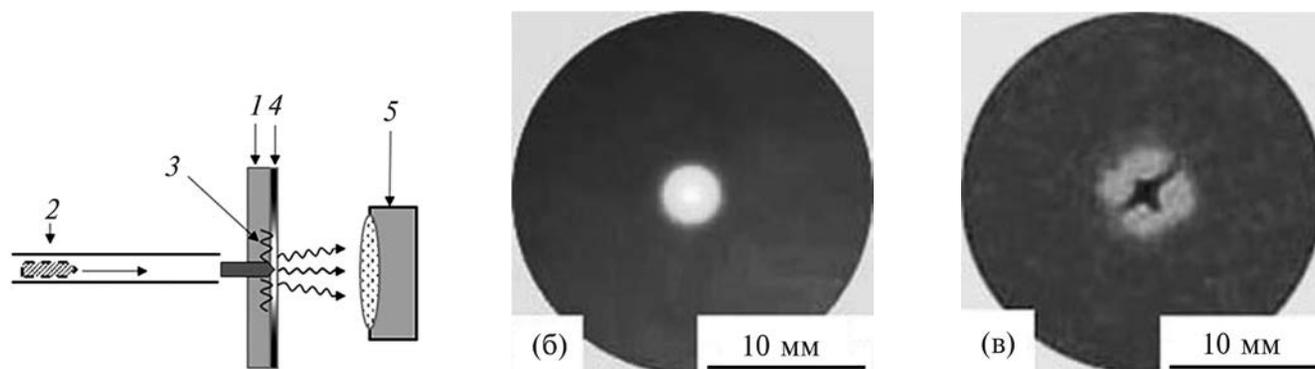


Рис. 5. Схема эксперимента по визуализации механического воздействия на образец (а): 1 – пластина из нержавеющей стали; 2 – боек; 3 – пробивка пластины; 4 – механолюминесцирующий слой; 5 – видеокамера (скорость съемки 50 кадров/с). Визуализация напряжений и деформаций, возникающих при разрушении (пробивке) пластины из нержавеющей стали при ударном воздействии бойка: при ударе бойка до (б) и сразу после пробивки пластины (в).

в основное состояние, образуя таким образом широкую полосу ОСАЛ с максимумом на длине волны $\lambda = 520$ нм. Уменьшение интенсивности фотолюминесценции при воздействии лазерных импульсов с $\lambda = 1.06$ мкм связано с последовательным, от импульса к импульсу, опустошением

уровней ловушек, т.е. перебросом электронов в зону проводимости.

Известно, что механолюминесценцию люминофоров $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ можно наблюдать только после их предварительного облучения

коротковолновым излучением ($\lambda \leq 450$ нм). Считается, что механолюминесценция в этих люминофорах обусловлена локальными пьезоэлектрическими полями, возникающими в окрестности ловушек (ионов Dy^{3+}) при деформации материала, которые приводят к смещению уровней ловушек и туннельному переходу электронов с заселенных уровней ловушек в зону проводимости (рис. 3б) [5, 10, 11, 14, 18–20]. Это согласуется с тем, что композит с люминофором $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}, Dy^{3+}$, имеющий centrosymmetric кристаллическую структуру, не проявляет механолюминесценцию, хотя, как и в композите с люминофором $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$, уровни ионов диспрозия Dy^{3+} образуют неглубокие электронные ловушки.

Таким образом, как механолюминесценция, так и ОСАЛ, возбуждаемая длинноволновым лазерным излучением, обусловлены переходами электронов с заселенных уровней ловушек (уровней ионов Dy^{3+}) в зону проводимости, только в первом случае за счет сдвига уровней ловушек при деформации материала, а во втором случае за счет поглощения квантов света.

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТЕПЛА, ДЕФОРМАЦИЙ И РАЗРУШЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСА И МЕХАНИЧЕСКОГО УДАРА

Механолюминесцирующим материалам находят все большее применение для визуализации и исследования процессов деформации и разрушения материалов, в частности для визуализации образования трещин [15, 23, 25–29]. В настоящей работе исследовано распространение тепла и деформаций в образцах из нержавеющей стали и молибдена толщиной 100–200 мкм и диаметром 30 мм при воздействии мощных лазерных импульсов. Для визуализации пространственного распространения деформаций и тепла на одну из поверхностей пластины был нанесен композитный механолюминесцирующий слой $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ толщиной 200 мкм. Предварительно поверхности пластин подвергали очистке от адсорбированных частиц и окисной пленки. На рис. 4а приведена схема проведения эксперимента. На рис. 4б–4е показано распространения тепла и термдеформаций в пластине из нержавеющей стали толщиной 100 мкм в результате воздействия мощного лазерного импульса. На свободную поверхность пластины (рис. 4а) фокусировали импульс YAG:Nd лазера ($I \approx 7 \times 10^4$ Вт/см²,

$\lambda = 1.06$ мкм, $\tau \approx 1.5$ мс) в пятно размером $d \approx 1.2$ мм. В результате происходил локальный нагрев пластины в области воздействия лазерного импульса. Регистрацию свечения механолюминесцирующего композитного слоя осуществляли с помощью видеокамеры (скорость регистрации 1000 кадров/с). Во время действия лазерного импульса наблюдали короткую ($t_{\text{люм}} \approx 0.8$ мс) вспышку фотолюминесценции механолюминесцирующего слоя (рис. 4б), возбуждаемую тепловым излучением пластины. После затухания фотолюминесценции, в течение ~ 20 мс свечения механолюминесцирующего слоя не наблюдали (рис. 4в), через ~ 20 мс начинало появляться свечение механолюминесцирующего слоя (рис. 4г). Так как композитный материал $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ проявляет механо- и термолюминесценцию, то наблюдаемое свечение – это их суперпозиция. Механолюминесценция в данном случае обусловлена термдеформациями пластины, поэтому сложно выделить вклад каждого из этих видов люминесценции. На рис. 4д, 4е показано свечение механолюминесцирующего слоя через 300 мс и через 1 с.

На рис. 5а представлена схема исследования деформации пластины из нержавеющей стали, возникающей при пробивке бойком с коническим наконечником. Визуализация деформации осуществлена с помощью механолюминесцирующего композиционного слоя, нанесенного на поверхность пластины. Светящаяся область вокруг места пробивки (рис. 5б) обусловлена механолюминесценцией композиционного слоя, вызванной напряжениями и деформацией пластины до пробивки пластины; на рис. 5в показано распределение напряжений и деформаций сразу после пробивки. Форма светящегося пятна определяется распределением деформации, возникающей при воздействии бойка на пластину.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследован спектр люминесценции композиционных материалов при комбинированном воздействии коротковолнового и длинноволнового излучения лазеров. Показано, что на предварительно облученных коротковолновым лазерным излучением ($\lambda = 405$ нм) композитах с люминофорами $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ и $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ наблюдается оптически стимулированная антистоксовая люминесценция при воздействии длинноволнового лазерного излучения ($\lambda = 1.06$ мкм), в то время как механолюминесценция проявляется только в композите с люминофором $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$, имеющем

нецентросимметричную кристаллическую структуру. Оптически стимулированная антистоксовая люминесценция и механолюминесценция обусловлены активацией электронов на уровнях ловушек (уровнях ионов Dy^{3+}): в первом случае за счет поглощения кванта излучения лазера, во втором случае за счет сдвига уровней ловушек при деформации материала.

Исследовано распространение тепла и распределение деформаций в материалах при воздействии мощных лазерных импульсов и при механическом ударе. Для визуализации распространения тепла и распределения деформаций использовали механолюминесцирующие композиты на основе полимера и порошка люминофора $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$, нанесенные на поверхность исследуемых материалов. Показано, что пространственное распределение интенсивности свечения механолюминесцирующего слоя и ее изменения с хорошим пространственным и временным разрешением визуализируют деформации и распространение тепла в материалах при механическом ударе и при воздействии лазерных импульсов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность В.В. Внуку научному сотруднику Национального научно исследовательского центра “Курчатовский институт” за помощь в создании экспериментальной установки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” 123182, Москва, Россия.

Конфликт интересов. Автор данной работы заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Takahashi D., Hubner J.P.* // *Exp Mech.* 2010. V. 50. № 3. P. 365. <https://www.doi.org/10.1007/s11340-009-9232-y>
2. *Zhao T., Le V.T., Goo N.S.* // *J. Mech. Sci. Technol.* 2020. V. 34. № 4. P. 1655. <https://www.doi.org/10.1007/s12206-020-0328-8>
3. *Karpagaraj A.* *Optical Methods in Stress Measurement. // Applications and Techniques for Experimental Stress Analysis.* / Ed. Balaji P.S. IGI Global. 2020. P. 102. ISBN: 9781799816904. <https://www.doi.org/10.4018/978-1-7998-1690-4>
4. *Baek T.H., Kim M.S.* *Speckle Interferometry for Displacement Measurement and Hybrid Stress Analysis.* // *Interferometry – Research and Applications in Science and Technology.* / Ed. Pavlov I. Elsevier, 2012. P. 149. ISBN 978-953-51-0403-2. <https://www.doi.org/10.5772/2635>
5. *Kim H.J., Ji S., Han J.Y., Cho H.B., Park Y.-G., Choi D., Cho H., Park J.-U., Im W.B.* // *NPG Asia Materials.* 2022. V. 14. P. 26. <https://doi.org/10.1038/s41427-022-00374-8>
6. *Ahn S.Y., Timilsina S., Shin H.G., Lee J.H., Kim S.-H., Sohn K.-S., Kwon Y.N., Lee K.H., Kim J.S.* // *iScience.* 2023. V. 26. Iss. 1. P. 105758. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.105758>
7. *Wu Y., Gan J., Wu X.* // *J. Mater. Res. Technol.* 2021. V. 13. P. 1230. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.05.035>
8. *Fujio Y., Xu Ch.-N., Sakata Y., Ueno N., Terasaki N.* // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 832. P. 154900. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154900>
9. *Banishev A.F., Banishev A.A.* // *Int. J. Modern Phys. B.* 2019. V. 33. № 30. P. 1950367. <https://www.doi.org/10.1142/S02179792195036614>
10. *Wang Ch., Peng D., Pan C.* // *Sci. Bull.* 2020. V. 65. № 14. P. 1147. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.03.034>
11. *Zhang J.-Ch., Wang X., Marriott G., Xu Ch.-N.* // *Prog. Mater. Sci.* 2019. V. 103. P. 678. <https://www.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.02.001>
12. *Wang X., Peng D., Huang B., Pan C., Wang Zh.L.* // *Nano Energy.* 2019. V. 55. P. 389. <https://www.doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.014>
13. *Liu L., Xu Ch.-N., Yoshida A., Tu D., Ueno N., Kainuma Sh.* // *Adv. Mater. Technol.* 2018. V. 4. Iss. 1. P. 1800336. <https://www.doi.org/10.1002/admt.201800336>
14. *Feng A., Smet P.F.* // *Materials.* 2018. V. 11. № 484. P. 1. <https://www.doi.org/10.3390/ma11040484>
15. *Банишев А.Ф.* // *Письма в ЖТФ.* 2021. Т. 47. № 11. С. 33. <https://www.doi.org/10.21883/PJTF.2021.11.51005.18739>
16. *Банишев А.Ф.* // *Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед.* 2022. Т. 3. С. 50. <https://www.doi.org/10.31857/S1028096022030049>
17. *Sun H., Zhao Y., Wang Ch., Zhou K., Yan Ch., Zheng G., Huang J., Dai K., Liu Ch., Shen Ch.* // *Nano Energy.* 2020. V. 76. P. 105035. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105035>
18. *Azad A.I., Rahimi M.R., Yun G.J.* // *Smart Mater. Struct.* 2016. V. 25. P. 095032. <https://www.doi.org/10.1088/0964-1726/25/9/095032>
19. *Terasaki N., Yamada H., Xu Ch.-N.* // *Catalysis Today.* 2013. V. 201. P. 203. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.040>
20. *Chandra B.P., Chandra V.K., Piyush Jha.* // *Physica B: Cond. Matter.* 2015. V. 463. P. 62. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.01.030>
21. *Bünzli J.-C.G., Wong K.-L.* // *J. Rare Earths.* 2018. V. 36. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.09.005>
22. *Xiong P., Peng M., Yang Zh.* // *iScience.* 2021. V. 24. P. 101944. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101944>
23. *Dorenbos P.* // *Journal of The Electrochemical Society.* 2005. V. 152(7). P. H107-H110. <https://doi.org/10.1149/1.1926652>

24. Katsumata T., Toyomane S., Sakai R., Komuro S., Morikawa T. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89 (3). P. 932–936.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00856.x>
25. Kim J.S., Koh H.J., Lee W.D., Shin N., Kim J.G., Lee K.H., Sohn K.S. // *Met Mater. Int.* 2008. V. 14. P. 165.
<https://www.doi.org/10.3365/met.mat.2008.04.16>
26. Timilsina S., Lee K.H., Jang I.Y., Kim J.S. // *Acta Materialia*. 2013. V. 61. № 19. P. 7197.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.08.024>
27. Timilsina S., Lee K.H., Kwon Y.N., Kim J.S. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. V. 98. № 7. P. 1.
<https://doi.org/10.1111/jace.13566>
28. Nao Terasaki, Nao Ando, Kei Hyodo. // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2022. V. 61. P. SE1009–SE1006.
<https://doi.org/10.35848/1347-4065/ac5069>
29. Ha Jun Kim, Sangyoon Ji, Ju Yeon Han, Han Bin Cho, Young-Geun Park, Dongwhi Choi, Hoonsung Cho, Jang-Ung Park, Won Bin Im. // *NPG Asia Materials*. 2022. 14:26. P. 1–12.
<https://doi.org/10.1038/s41427-022-00374-8>

Mechanoluminescence and Optically Stimulated Antistokes Luminescence of Composites Based on Epoxy Resin and Strontium Aluminate Phosphors $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ and $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

A. F. Banishev*

National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

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

Composite mechanoluminescent materials (composites) based on epoxy resin transparent in the visible range of spectrum and fine-dispersed powders of mechanoluminescent phosphors $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ and $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ were obtained. The mechanoluminescence and photoluminescence spectra of composites under the combined influence of short-wave ($\lambda = 405 \text{ nm}$) and long-wave ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$) laser radiation were studied. The attenuation of optically stimulated antistokes luminescence of the composite under the influence of a sequence of pulses of longwave laser radiation was investigated. The composite was pre-irradiated with shortwave laser radiation. The obtained composite was used to visualize heat propagation and thermal deformations in metal plates arising under the action of powerful laser pulses and distribution of deformations under mechanical impact. For this purpose, a thin layer of the composite was applied to the surface of the materials under study. The composite had good adhesion to the surface of the materials and a high yield of mechanoluminescence, which allowed to visualize the distribution of temperature and surface deformations with a good spatial and temporal resolution.

Keywords: laser exposure, phosphors, composite, stress, deformation, photoluminescence, mechanoluminescence, visualization of deformations, destruction of materials.

УДК 537.9

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕРРОМАГНИТНОЙ ПРИМЕСИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНОГО СПЛАВА ПАЛЛАДИЙ–КОБАЛЬТ

© 2024 г. И. И. Гумарова^{а, *}, А. И. Гумаров^а, И. В. Янилкин^а

^аКазанский федеральный университет, Институт физики, Казань, 420008 Россия

*e-mail: iipyanzina@kpfu.ru

Поступила в редакцию 27.12.2023 г.

После доработки 09.01.2024 г.

Принята к публикации 09.01.2024 г.

Проведено сравнительное исследование магнитных свойств сплава палладий–кобальт с содержанием примеси до 10 ат. % с помощью расчетов на основе теории функционала плотности и экспериментальных методов. Получено, что сплавы обладают ферромагнитным упорядочением, зависящим от концентрации примеси. При очень малых концентрациях, менее 1 ат. %, величина магнитного момента, приходящегося на один атом примеси, может достигать 25 мкм_B.

Ключевые слова: примесный ферромагнетизм, теория функционала плотности, ферромагнитная примесь, кобальт, палладий.

DOI: 10.31857/S1028096024050041, EDN: FUMGCX

ВВЕДЕНИЕ

Примесный ферромагнетизм сильно парамагнитного палладия вызывал огромный интерес у теоретиков и экспериментаторов еще в прошлом столетии. Первые работы относятся к 1938 г. [1]. Бурные исследования подобных сплавов были вызваны тем, что эффективный магнитный момент, приходящийся на атом магнитной примеси, например железа, оказался аномально большим [2, 3]. Помимо железа интерес представляют свойства и других сплавов. Так, экспериментальное исследование сплавов Pd с Fe, Co и Mn было проведено Ньювенхейсом [3], а в серии работ Баггулей и Робертсона – сплавов Pd и Pt с Fe, Co, Ni [4, 5]. В этих работах подчеркивалось, что примеси Co и Fe в матрице палладия вызывают ферромагнетизм, который существует в этих сплавах вплоть до очень малых концентраций (0.01 для Fe и 0.1 ат. % для Co). Кроме того, величина магнитного момента, связанного с атомом примеси и рассчитанного на атом Co или Fe, очень велика, около 10 мкм_B, и уменьшается с ростом концентрации примеси.

Возрождение интереса к сплавам типа Pd–Fe и Pd–Co связано в первую очередь с их потенци-

альным использованием в качестве слабого ферромагнетика в сверхпроводниковой магниторезистивной оперативной памяти с произвольным доступом (MRAM – magnetoresistive random-access memory) на основе джозефсоновских переходов [6–8]. Для таких целей необходимы материалы как с малыми, так и с большими коэрцитивными полями, малой намагниченностью насыщения и выраженной магнитной анизотропией в ферромагнитном слое. Было обнаружено, что такими свойствами обладают сплавы палладия с низким содержанием ферромагнитной примеси. Кроме того, огромным преимуществом этих сплавов является возможность настройки магнитных свойств: намагниченности насыщения, коэрцитивного поля и магнитной анизотропии в широком диапазоне путем изменения концентрации примеси [9–13].

Несмотря на активное использование исследователями методов расчетов из первых принципов для определения особенностей возникновения и распределения магнитных моментов в различных материалах, практически нет работ по описанию ферромагнитных сплавов с низким содержанием примеси. Причина заключается в том, что низкие концентрации предполагают использование

больших ячеек для моделирования, что влечет за собой необходимость использования значительных компьютерных ресурсов. В связи с вышесказанным в работе стояла задача адаптации методов расчетов из первых принципов для сплавов с низким содержанием ферромагнитной примеси. Так, в настоящей работе проведено сравнительное (*ab initio* и экспериментальное) исследование бинарного сплава палладий–кобальт. На основе расчетов с помощью теории функционала плотности исследовано влияние концентрации ферромагнитной примеси кобальта на магнитные свойства сплава палладий–кобальт в широком диапазоне концентраций (0.5–100 ат. %). С помощью эксперимента исследованы аналогичные зависимости, а также величина объемной намагниченности сплава.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДЫ И ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В рамках экспериментального исследования был осуществлен синтез и анализ магнитных свойств тонких пленок сплава Pd–Co с содержанием примеси кобальта от 1 до 10 ат. %. В частности, методом молекулярно-лучевой эпитаксии на монокристаллических подложках MgO(100) была выращена серия эпитаксиальных тонких пленок сплава Pd–Co толщиной 50 нм. Концентрацию кобальта в сплаве варьировали, изменяя температуру испарительной ячейки с кобальтом при постоянной температуре ячейки с палладием. Толщину пленок контролировали с помощью кварцевого датчика. Состав пленок дополнительно контролировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии *in situ*. Магнитные свойства пленок исследовали методом вибрационной магнитометрии в магнитном поле, приложенном вдоль нормали к пленке, при температуре 5 К.

Расчеты *ab initio* были выполнены на основе теории функционала плотности (density functional theory – DFT) [14, 15]. Обменные и корреляционные эффекты учитывали с использованием приближения обобщенного градиента (GGA–PBE) [16]. Уравнения Кона–Шама были решены с помощью базиса плоских волн (PAW) [17], реализованного в программе Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP 6) [18–20], являющейся частью программного пакета MedeA® Materials Design [21]. Ограничение по энергии выбрано равным 350 эВ, остаточные силы 0.05 эВ/Å, сходимости по энергии 10–5 эВ. Зона Бриллюэна была разделена с помощью сетки 3 × 3 × 3 для суперъячейки, содержащей 108 атомов. Расчеты были проведены с

поправкой +*U* на состояния Pd3*d*, Co3*d*, которая позволяет лучше описать электронные свойства, давая правильное расщепление 3*d*-состояний с сильно коррелированными электронами. Был использован упрощенный подход Дударева [22] с параметром *U*, равным 3.6 и 5 эВ для состояний Pd и Co соответственно [23]. Модель сплава представляла из себя суперъячейку размером 3 × 3 × 3 элементарных ячеек ГЦК-решетки Pd, в которой атомы Pd были замещены атомами Co в зависимости от заданной концентрации (рис. 1). Описанные параметры расчетов были апробированы в предыдущей работе, посвященной сплаву палладий–железо [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для исследования влияния концентрации кобальта на индуцируемый магнитный момент число атомов примеси в ячейке увеличивали путем замещения атомов палладия. Следует отметить, что алгоритм программы VASP предполагает периодические граничные условия, соответственно, неупорядоченность сплава не учитывали. Взаимное расположение атомов примеси выбирали случайно так, чтобы распределение по ячейке было однородным.

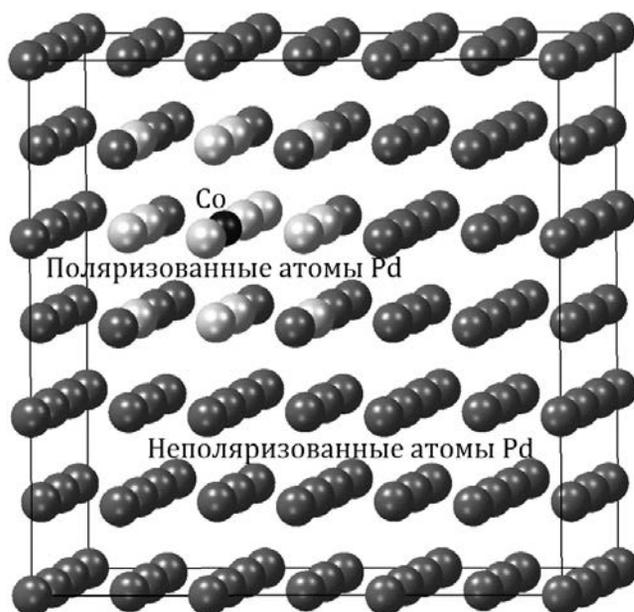


Рис. 1. Вид ячейки, используемой при моделировании. На 107 атомов палладия приходится один атом кобальта (для моделирования большей концентрации число атомов примеси увеличивалось). Ферромагнитная примесь поляризует атомы матрицы, находящиеся вблизи. На рисунке отмечены атомы палладия с наибольшими магнитными моментами.

В результате структурной оптимизации в рамках спин-поляризованного расчета система переходила из парамагнитного состояния в ферромагнитное. Атомы палладия, находящиеся в непосредственной близости от атомов кобальта, приобретали магнитный момент. Величина индуцируемого магнитного момента в зависимости от концентрации примеси показана на рис. 2. Также на этом рисунке для сравнения добавлены результаты экспериментальных работ по измерению магнитного момента и объемной намагниченности синтезированного образца. Можно видеть, что магнитный момент, приходящийся на атом примеси, зависит от концентрации обратным образом, т.е. при уменьшении концентрации он существенно растет. Результаты расчетов хорошо сопоставимы с экспериментальными данными для синтезированных пленок. Существенное отличие только в одной точке, соответствующей 1 ат. % Co. Причина расхождения может быть связана с тем, что в расчетах предполагается нулевая температура. Кроме того, для получения более точных значений требуется усреднение для нескольких конфигураций этой системы. Наконец, для объемной намагниченности была получена ожидаемая прямая зависимость, так как число атомов ферромагнетика растет с увеличением концентрации.

Расчеты показали, что, когда величина магнитного момента, рассчитанная на атом кобальта, в системе монотонно убывает с увеличением концентрации примеси, средний рассчитанный магнитный момент атома палладия имеет максимум на концентрационной зависимости. Пик приходится примерно на 6–7 ат. % Co (рис. 3). То есть имеется некая концентрация, которая вызывает

появление максимальных магнитных моментов на атомах палладия. На атомах кобальта имеется минимум при тех же концентрациях (кривая 3). Полученная зависимость носит нетривиальный характер, причины таких зависимостей неизвестны. Таким образом, максимум на зависимости для палладия компенсируется минимумом магнитного момента на атомах кобальта. В сумме имеем монотонно убывающую зависимость (рис. 2), которая стремится к постоянному значению, равному магнитному моменту объемного кобальта. На рис. 4 показана зависимость магнит-

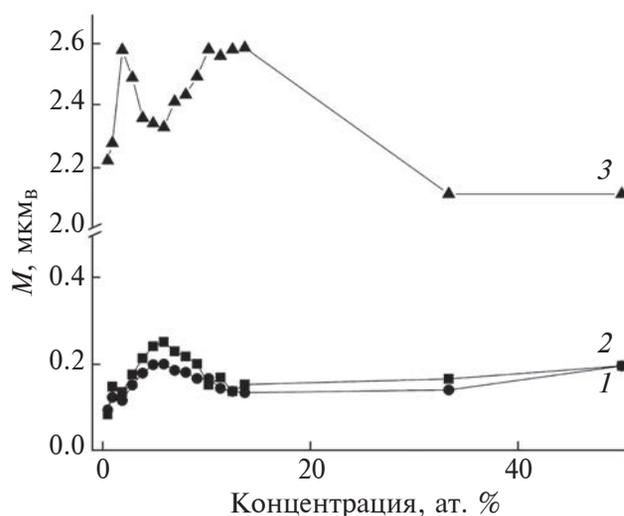


Рис. 3. Полученные с помощью расчетов методом DFT зависимости от концентрации ферромагнитной примеси кобальта индуцируемого магнитного момента на атомах палладия (среднее (1) и максимальное (2) значения), а также среднего магнитного момента на атомах кобальта (3).

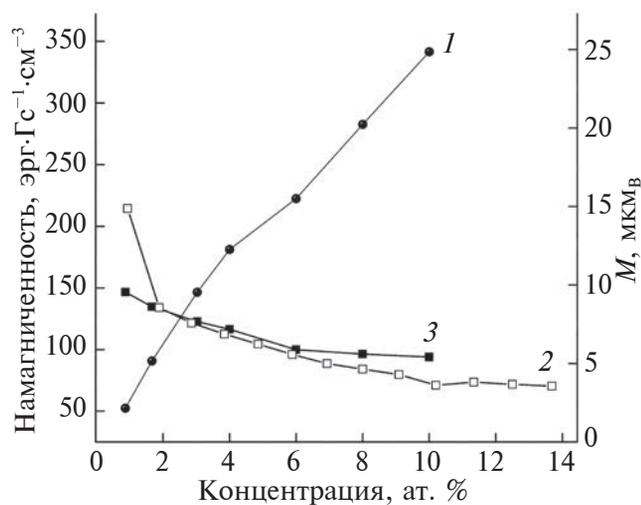


Рис. 2. Зависимости от концентрации примеси Co экспериментальной намагниченности (1) и индуцируемого магнитного момента на атом кобальта: расчет методом DFT (2); эксперимент (3).

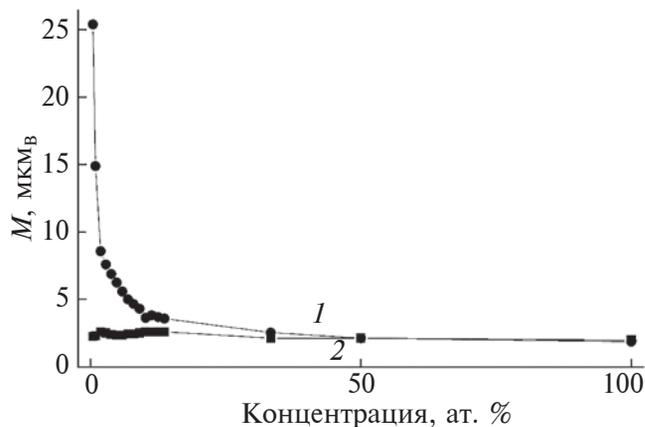


Рис. 4. Полученная с помощью расчетов методом DFT зависимость от концентрации ферромагнитной примеси: магнитного момента в системе палладий–кобальт, приходящегося на атом примеси (1); среднего магнитного момента на атоме кобальта (2).

ного момента, рассчитанного на атом примеси, при концентрациях до 100 ат. %.

Расчеты были также выполнены для концентрации примеси 0.5 ат. %. Для такого расчета ячейка была увеличена вдвое, число атомов в системе, соответственно, стало 216. В результате было получено еще большее значение 25 мкм_В. Однако следует отметить, что это значение требует проверок с помощью других конфигураций системы, а также расчетов, например, с более частым разбиением зоны Бриллюэна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования метод теории функционала плотности был успешно использован для описания системы палладий–кобальт. Обнаружено, что при малых концентрациях примеси магнитный момент принимает аномально большие значения. При больших концентрациях, более 10 ат. %, средний магнитный момент на атом примеси стремится к магнитному моменту объемного кобальта. Отметим хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных. DFT-расчеты показали интересные нелинейные концентрационные зависимости магнитных моментов кобальта и палладия, ранее не наблюдавшиеся.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-22-00629, <https://rscf.ru/project/22-22-00629/>). Вычислительные ресурсы предоставлены Лабораторией компьютерного дизайна новых материалов Казанского федерального университета в сотрудничестве с ЦОД АО “Атомдата-Иннополис”.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fallot M.* // *Ann. Phys.* 1938. V. 11. P. 291. <https://www.doi.org/10.1051/anphys/193811100291>
2. *Crangle J.* // *Philos. Mag.* 1960. V. 5. P. 335. <https://www.doi.org/10.1080/14786436008235850>
3. *Nieuwenhuys G.J.* // *Adv. Phys.* 1975. V. 24. P. 515. <https://www.doi.org/10.1080/00018737500101461>
4. *Bagguley D.M.S., Robertson J.A.* // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1974. V. 4. P. 2282. <https://www.doi.org/10.1088/0305-4608/4/12/023>
5. *Bagguley D.M.S., Crossley W.A., Liesegang J.* // *Proc. Phys. Soc.* 1967. V. 90. P. 1047. <https://www.doi.org/10.1088/0370-1328/90/4/316>
6. *Рязанов В.В.* // УФН. 1999. Т. 169. С. 920. <https://www.doi.org/10.3367/UFNr.0169.199908g.0920>
7. *Larkin T.I., Bol'ginov V.V., Stolyarov V.S., Ryazanov V.V., Vernik I.V., Tolpygo S.K., Mukhanov O.A.* // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 222601. <https://www.doi.org/10.1063/1.4723576>
8. *Soloviev I.I., Klenov N.V., Bakurskiy S.V., Kupriyanov M.Y., Gudkov A.L., Sidorenko A.S.* // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2017. V. 8. P. 2689. <https://www.doi.org/10.3762/bjnano.8.269>
9. *Esmaceli A., Yanilkin I.V., Gumarov A.I., Vakhitov I.R., Yusupov R.V., Tatarsky D.A., Tagirov L.R.* // *Sci. China Mater.* 2021. V. 64. P. 1246. <https://www.doi.org/10.1007/s40843-020-1479-0>
10. *Mohammed W.M., Yanilkin I.V., Gumarov A.I., Kiiamov A.G., Yusupov R.V., Tagirov L.R.* // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2020. V.11. P. 807. <https://www.doi.org/10.3762/bjnano.11.65>
11. *Yanilkin I.V., Mohammed W.M., Gumarov A.I., Kiiamov A.G., Yusupov R.V., Tagirov L.R.* // *Nanomaterials* 2021. V. 11. P. 64. <https://www.doi.org/10.3390/nano11010064>
12. *Gumarov A.I., Yanilkin I.V., Yusupov R.V., Kiiamov A.G., Tagirov L.R., Khaibullin R.I.* // *Mater. Lett.* 2021. V. 305. P. 130783. <https://www.doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130783>
13. *Gumarov A.I., Yanilkin I.V., Rodionov A.A., Gabbasov B.F., Yusupov R.V., Aliyev M.N., Tagirov L.R.* // *Appl. Magn. Reson.* 2022. V. 53. P. 875. <https://www.doi.org/10.1007/s00723-022-01464-0>
14. *Hohenberg P., Kohn W.* // *Phys. Rev.* 1964. V. 136. P. B864. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
15. *Kohn W., Sham L.J.* // *Phys. Rev.* 1965. V. 140. P. A1133. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
16. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
17. *Blöchl P.E.* // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 50. P. 17953. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
18. *Kresse G., Furthmüller J.* // *Comp. Mater. Sci.* 1996. V. 6. P. 15. [https://www.doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://www.doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
19. *Kresse G., Furthmüller J.* // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. P. 11169. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
20. *Kresse G., Joubert D.* // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 59. P. 1758. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
21. Medea version 3.7; Medea is a registered trademark of Materials Design, Inc., San Diego, USA.
22. *Dudarev S.L., Botton G.A., Savrasov S.Y., Humphreys C.J., Sutton A.P.* // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 57. № 3. P. 1505. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>
23. *Calderon C.E., Plata J.J., Toher C. et al.* // *Comp. Mater. Sci.* 2015. V. 108. P. 233. <https://www.doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.07.019>
24. *Piyanzina I., Gumarov A., Khaibullin R., Tagirov L.* // *Crystals.* 2021. V. 11. P. 1257. <https://www.doi.org/10.3390/cryst11101257>
25. *Himpel F.J., Ortega J.E., Mankey G.J., Willis R.F.* // *Magn. Nanostructures, Adv. Phys.* 1998. V. 47. P. 511. <https://www.doi.org/10.1080/000187398243519>

Study of the Influence of Ferromagnetic Impurity Concentration on Magnetic Properties of Binary Palladium–Cobalt Alloy

I. I. Gumarova^{1,*}, A. I. Gumarov¹, I. V. Yanilkin¹

¹*Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*

**e-mail: iipiyanzina@kpfu.ru*

A comparative study of the magnetic properties of a palladium–cobalt alloy with an impurity content of up to 0.05 at. % was made using calculations based on the density functional theory and experimental methods. It was found that the alloys had ferromagnetic ordering, which depended on the impurity concentration. At very low concentrations, less than 1 at. %, the magnetic moment per impurity atom can reach 25 μ_B .

Keywords: impurity ferromagnetism, density functional theory, ferromagnetic impurity, cobalt, palladium.

УДК 537.226

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ДЕФЕКТОВ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНОЙ АКТИВАЦИИ–РЕЛАКСАЦИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

© 2024 г. Д. В. Кузенко*

Научно-исследовательский институт “Реактивэлектрон”, Донецк, 283087 Россия

*e-mail: danil.kuzenko.84@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.10.2023 г.

После доработки 20.01.2024 г.

Принята к публикации 20.01.2024 г.

В статье предложен метод температурной активации–релаксации диэлектрической проницаемости для определения энергии активации дефектов в сегнетоэлектриках на примере образцов цирконата–титаната свинца $Pb(Zr,Ti)O_3$. Этот метод базируется на анализе релаксации диэлектрической проницаемости после отжига и анализе температурной активации диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика $Pb(Zr,Ti)O_3$. Установлено равенство энергии активации, соответствующей процессу миграции кислородных вакансий, и тепловой энергии распада доменной структуры, что было подтверждено исследованиями поверхности образцов методом растровой электронной микроскопии. При достижении этой температуры происходил отрыв поверхности доменных стенок от кислородных вакансий, являющихся центрами закрепления (пиннинга). Это проявлялось на морфологии образцов в изменении упорядочения доменов, выходящих на поверхность образца, что приводило к необратимому уменьшению диэлектрической его проницаемости. Для полученных энергий активации установлен физический процесс активации движения доменных стенок, что определяется их закреплением на дефектах структуры (кислородных вакансиях). Предположительно, необратимый распад доменной структуры происходит при смещениях доменных стенок на расстояния, превышающие параметр элементарной решетки сегнетоэлектрика. Предложенный метод может быть частью комплексного исследования, который включает применение электрофизических, рентгеноструктурных методов, измерения методами микроскопии, а также определение дефектной структуры сегнетоэлектрического материала.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, дефекты, вакансии, энергия активации, релаксация, диэлектрическая проницаемость, электронная микроскопия, доменная структура.

DOI: 10.31857/S1028096024050055, **EDN:** FUKBJV

ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрики являются одним из классов функциональных материалов, на основе которых создают датчики усилий и параметров движения, средства измерения расстояния и инерционных свойств тел, преобразователи электрических и магнитных величин [1], исполнительные устройства и системы для микроперемещений [2]. В последние годы также активно развивается индустрия энергонезависимой памяти на сегнетоэлектрических материалах [3].

Особенностью сегнетоэлектриков является наличие электрических доменов, областей с однородным направлением спонтанной поляризации, которая может быть переориентирована

внешним электрическим полем [4]. Доменные стенки разделяют домены с разным направлением поляризации, а их подвижность определяет стабильность свойств сегнетоэлектриков и вносит вклад в диэлектрические и упругие свойства сегнетоэлектриков [5, 6].

Одним из наиболее часто применяемых на практике сегнетоэлектриком является цирконат-титанат свинца $Pb(Zr,Ti)O_3$, кристаллы которого имеют структуру перовскита [7]. Для кислородсодержащих перовскитов характерным является образование некоторого числа кислородных вакансий [8], которые склонны к упорядочению [9] и могут поглощаться доменными стенками [10]. В целом взаимодействие кислород-

ных вакансий с доменными стенками является объектом многих исследований [11, 12].

Во многом стабильность доменной структуры зависит от распределения дефектов, которые являются центрами закрепления для доменных стенок и решающую роль здесь играют кислородные вакансии [13]. Установлено, что подвижные примеси и вакансии могут сформировать фрагменты цепей или кластеры и диффундировать к границам доменов, что приводит к закреплению границ при охлаждении [14].

Кроме того, управление дефектным состоянием поверхности сегнетоэлектрика открывает новые возможности для создания функциональных устройств [15, 16]. Это требует определения спектра энергий дефектных состояний, в том числе и значение ширины запрещенной зоны сегнетоэлектрика. Так, например, для этого применяют метод спектроскопии диффузного отражения [17, 18]. Однако важным является и определение энергии глубоких уровней внутри запрещенной зоны, к которым относятся в частности и уровни залегания энергии кислородных вакансий. Для этого, например, применяют метод переходной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) [19] и метод релаксационной спектроскопии [20].

В настоящем исследовании предложен метод температурной активации–релаксации диэлектрической проницаемости для определения энергии активации дефектов в сегнетоэлектриках на примере образцов цирконата–титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$. Этот метод базируется на анализе релаксации диэлектрической проницаемости после отжига [21] и анализе температурной активации диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ [22].

МЕТОДИКА

Для исследований были получены образцы в виде дисков диаметром 9 мм и толщиной 1 мм по керамической технологии: синтез при температуре 1253 К (в течение 2 ч), спекание при температуре 1593 К (2 ч). Образцы представляли собой твердый раствор $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$, состав которого соответствовал морфотропной области фазовой диаграммы (смешанное состояние тетрагональной и ромбоэдрической фаз).

Для поляризации образцов и проведения электрофизических измерений на поверхности методом вжигания наносили серебряные электроды. Были измерены: емкость C , тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, пьезоэлектрический

модуль d_{33} , температура Кюри T_C (по максимуму температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$).

Для проведения рентгеноструктурных исследований (дифрактометр ДРОН-3, излучение CuK_α , напряжение на источнике 40 кВ) с предварительно поляризованных образцов были стравлены металлические электроды в кислоте HNO_3 . Исследования поверхности проводили на растровом электронном микроскопе SELMI РЭМ-106И ($U = 30$ кВ), для чего поверхность образцов полировали алмазной пастой, протравливали раствором $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1 : 5 : 34) и покрывали углеродной пленкой толщиной до 100 нм (ВУП-4).

Эксперимент состоял из двух частей: определения энергии активации процесса термической деполяризации образцов из температурной зависимости диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика и измерения релаксации диэлектрической проницаемости после отжига образцов.

В первой части эксперимента проводили измерение температурной зависимости диэлектрической проницаемости образцов $\varepsilon(T)$ и построение зависимости логарифма диэлектрической проницаемости от обратной температуры $\ln\varepsilon(1/T)$, из которой определяли энергии активации процесса термической деполяризации образцов.

Во второй части эксперимента предварительно поляризованные образцы в закороченном состоянии отжигали в течение 10 мин при постоянной температуре (353, 373, 473, 543, 553, 603 К); после отжига охлаждали до комнатной температуры за 1 мин. На протяжении суток измеряли емкость образцов C через постоянные интервалы времени и строили график релаксации диэлектрической проницаемости во времени $\varepsilon(t)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В сегнетоэлектриках диэлектрическая проницаемость является структурно чувствительным параметром и зависит от его дефектного состояния. Одним из способов изучения дефектов структуры сегнетоэлектрика является определение энергетического спектра залегания его дефектных уровней методом активации–релаксации диэлектрической проницаемости, состоящий из двух этапов.

На первом этапе для этого проводят измерение температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ и построение зависимости $\ln\varepsilon(1/T)$, которую разбивают на i линейных участков с дальнейшей их аппроксимацией линейным уравнением, и определение из него энергии

активации U_i для i -го процесса согласно уравнению: $\varepsilon_i(T) = a_{\text{exp}}(-U_i/kT)$, где $\varepsilon_i(T)$ – значение диэлектрической проницаемости на i -м участке зависимости $\varepsilon(T)$; k – постоянная Больцмана в эВ/К; T – температура в К (рис. 1). Далее для каждого значения энергии активации определяют физический механизм активации дефектных уровней структуры сегнетоэлектрика. Так, для сегнетоэлектрика $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ было определено, что процессу отрыва доменных стенок от кислородных вакансий соответствует энергия активации порядка 0.1 эВ, а процессу миграции кислородных вакансий – порядка 1 эВ [22].

Активационные процессы, соответствующие линейным участкам 1–3 (рис. 1б), происходят в сегнетоэлектрической фазе, а процесс, соответствующий участку 4, в параэлектрической фазе. На рис. 2 показаны энергии активации U_1 , U_2 и U_3 , определенные по соответствующим аппроксимированным линейным участкам.

Каждому из трех процессов отвечает определенный физический механизм движения доменной стенки. Так, при энергии активации U_1 происходит осциляция доменной стенки около положения равновесия и смещение доменной стенки при таких температурах в слабом электрическом поле не приводит к ее отрыву от кислородных вакансий, которые являются центрами закрепления (пиннинга). Это равносильно тому, что смещение доменной стенки u меньше параметра элементарной ячейки a ($U_1: u < a$). Далее, с ростом температуры возрастает как амплитуда колебания доменной стенки, так и амплитуда колебания кислородных вакансий. Это приводит к срыву до-

менной стенки с кислородных вакансий, и перемещение доменной стенки становится сравнимо с параметром элементарной ячейки ($U_2: u = a$). При достижении энергии теплового нагрева образца, сравнимого с энергией связи кислородных вакансий с решеткой перовскита, происходит их миграция в объеме образца и смещение доменной стенки становится больше a ($U_3: u > a$). Это приводит к необратимому изменению доменной структуры сегнетоэлектрика, что подтверждено методом электронной микроскопии (рис. 3). Как видно на изображениях морфологии образца, поверхность неполяризованного образца имеет неоднородные светлые и темные области, что связано с доменами, имеющими разное направление поляризации. При химическом травлении поверхности домены с различной ориентацией поляризации в результате электрохимического взаимодействия имеют различную скорость травления. В результате чего протравленная поверхность имеет рельеф, соответствующий распределению поляризации на поверхности образца.

Вторым этапом метода активации–релаксации диэлектрической проницаемости является нагревание сегнетоэлектрика до определенной температуры T с последующей закалкой до комнатной температуры, после чего проводится измерение релаксации диэлектрической проницаемости к равновесному состоянию в течение нескольких часов $\varepsilon(t)$. В логарифмическом масштабе времени зависимости $\varepsilon(t)$ имеют линейный вид ($\varepsilon(t) = -A \ln t + B$). На примере сегнетоэлектрика $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ показано, что отжиг при температуре ниже определенной температуры деполяризации $T_d < T_c$ приводит к восстановлению диэлектри-

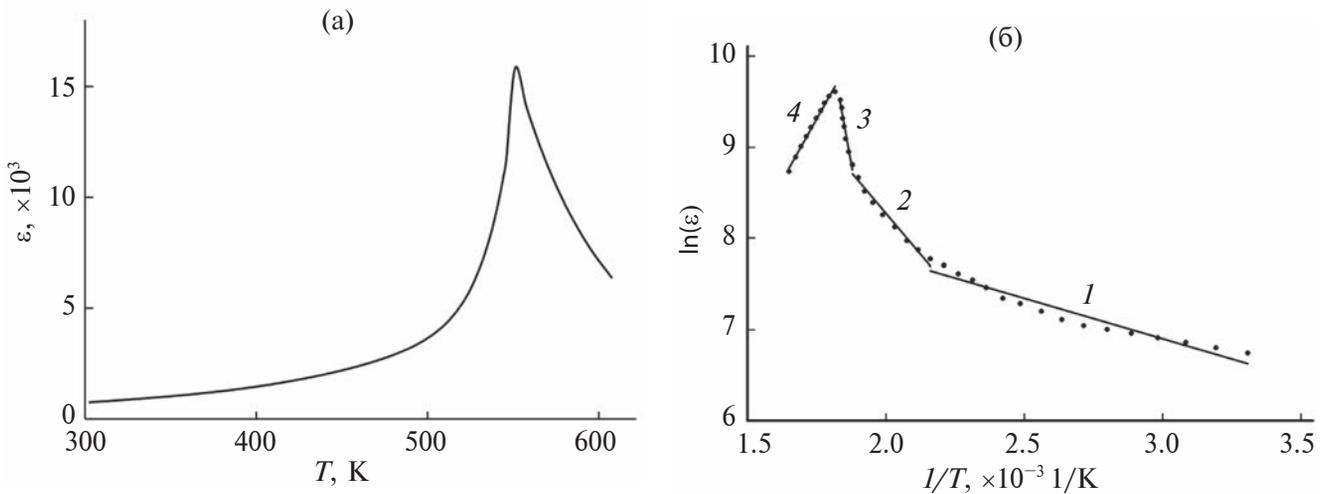


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры $\varepsilon(T)$ (а) и логарифма диэлектрической проницаемости от обратной температуры $\ln\varepsilon(1/T)$ (б) для образцов $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$; 1–4 – участки графика, аппроксимированные линейной зависимостью.

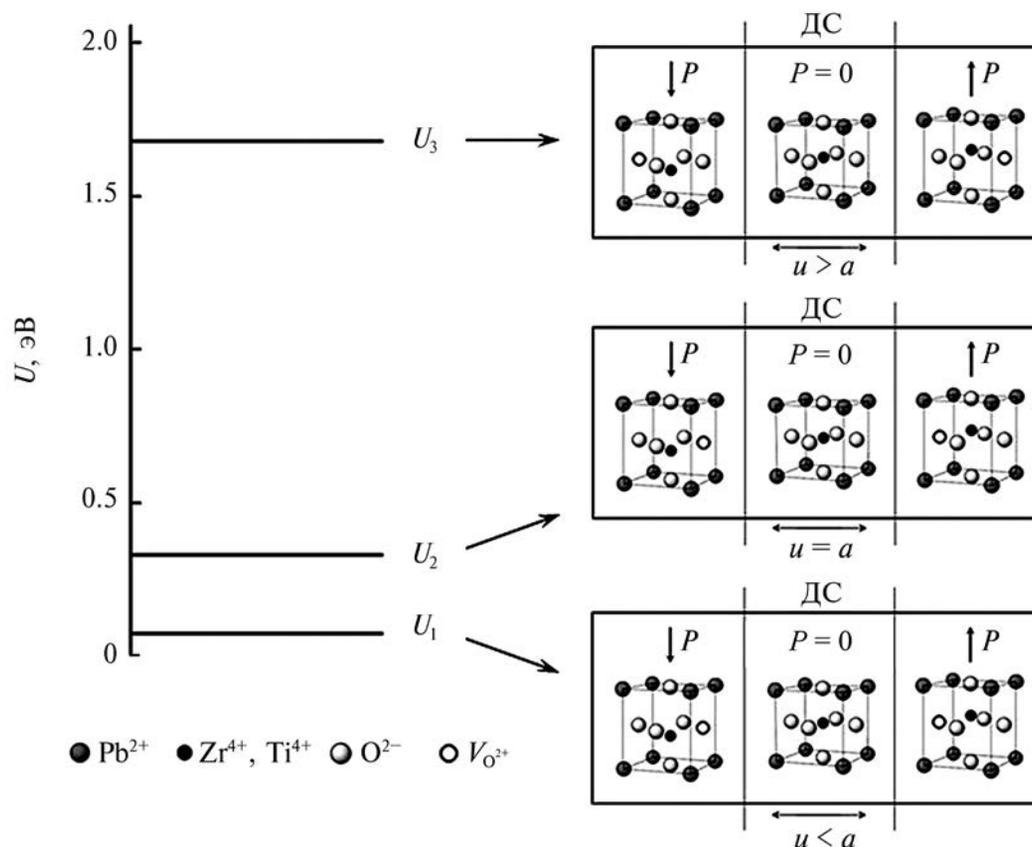


Рис. 2. Энергии активации для температурно-активационных процессов в сегнетоэлектрической фазе, соответствующие линейно аппроксимированным участкам $\ln \epsilon(1/T)$, и смещения доменных стенок (схематически), закрепленных на кислородных вакансиях $V_{O^{2+}}$. ДС – доменная стенка, P – поляризация, u – смещение доменной стенки, a – параметр элементарной ячейки.

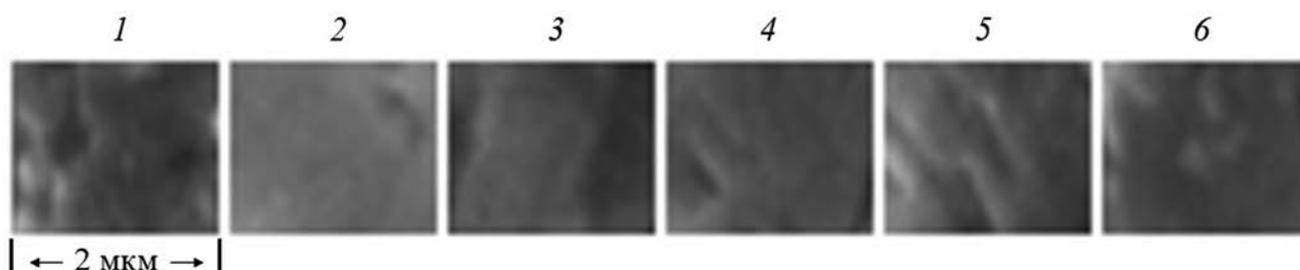


Рис. 3. Морфология поверхности неполяризованного (1), поляризованного (2) и отожженного при температуре 373 (3), 473 (4), 536 (5, соответствует T_d), 552 К (6, полностью деполяризованный образец) после поляризации образца $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$, полученная в режиме на отражение при комнатной температуре.

ческой проницаемости до значения до отжига. А отжиг при температурах выше температуры T_d приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости [21]. Для образцов состава $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ $T_d = 536$ К, $T_C = 552$ К. Анализ температурной зависимости коэффициента А, характеризующего скорость релаксации диэлектрической проницаемости после закалки к равновесному состоянию, показал наличие максимума ϵ при температуре T_d , что объясняется увеличением подвижности домен-

ной структуры при приближении к точке Кюри T_C (рис. 4).

Сопоставление энергии активации, соответствующей процессу миграции кислородных вакансий, с тепловой энергией, отвечающей температуре T_d , показало их равенство. Это означает, что процесс необратимого изменения диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ является следствием активации его дефектов, которые являются центрами пиннинга для доменных стенок.

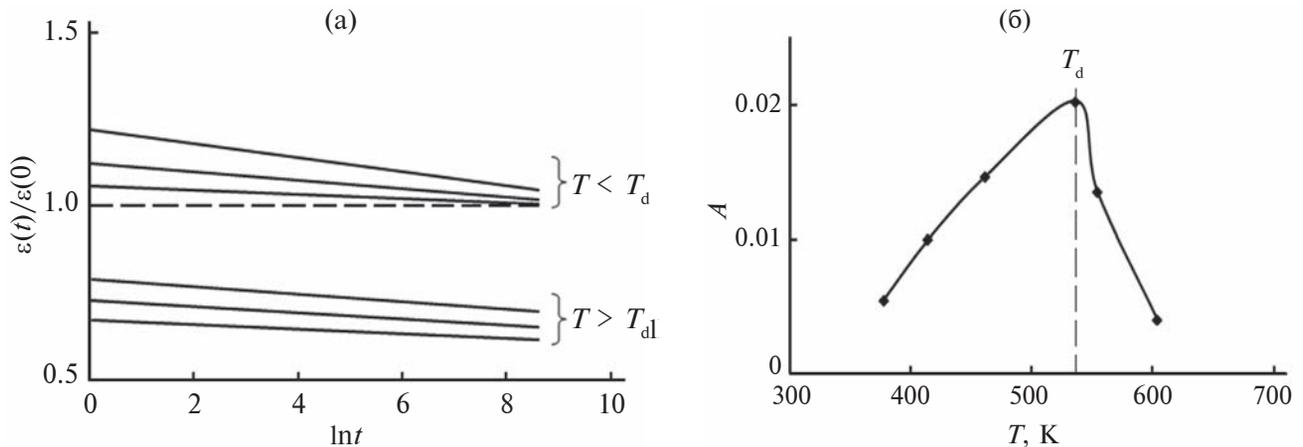


Рис. 4. Релаксация диэлектрической проницаемости после отжига образцов $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (а) и температурная зависимость скорости релаксации диэлектрической проницаемости (б). $T_d < T_C$ – температура деполяризации.

Ранее [23] уже были исследованы предпереходные (перед деполяризацией образца) особенности поведения твердых растворов на основе цирконата-титаната свинца. Критическая температура T_d проявляется на температурных зависимостях как диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$, так и остаточной поляризации $P_r(T)$. В области температур $T < T_d$ зависимость $P_r(T)$ подчиняется степенному закону. В интервале температур $T_d < T < T_C$ этот закон не выполняется. Результаты рентгеновских экспериментов позволили связать такое поведение с обратимым разупорядочением при $T < T_d$ упорядоченной доменной структуры, образующейся при поляризации пьезокерамики, и с ее необратимым разупорядочением в интервале температур $T_d < T < T_C$. Что было связано с появлением внутренних механических напряжений в поликристаллическом сегнетоэлектрике вследствие необратимой деполяризации образцов при температурах $T_d < T < T_C$.

На основе результатов работ [21–23] предложена модель активационных процессов, в которой отклик системы на внешнее воздействие представлен суммой активационных процессов с различной энергией активации и на примере сегнетоэлектрика $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ показана возможность такого подхода [24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используемый в работе метод активации-релаксации диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ при нагреве позволил определить энергии активации его дефектных уровней и определить температурные границы устойчивости его доменной структуры. Методом растровой электронной микроскопии определено, что при достижении тепловой энергии,

сравнимой с энергией активации движения кислородных вакансий, происходит необратимый распад доменной структуры, что проявляется в снижении значения диэлектрической проницаемости. Это происходит при температурах отжига ниже температуры перехода в параэлектрическое состояние (температура Кюри). Микроскопический механизм этого активационного процесса предположительно заключается в необратимом смещении доменных стенок на расстояния, превышающие параметр элементарной решетки сегнетоэлектрика.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа финансировалась в рамках фундаментального исследования Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, код научной темы FRRZ-2023-0001.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джагунов Р.Г., Ерофеев А.А. Пьезокерамические элементы в приборостроении и автоматике. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1986. 252 с.
2. Бобцов А.А., Бойков В.И., Быстров С.В., Григорьев В.В., Карев П.В. Исполнительные устройства и системы для микроперемещений. СПб: Университет ИТМО, 2017. 34 с.
3. Mikolajcik T., Slesazek S., Mulaosmanovic H., Park M.H., Fichtner S., Lomenzo P.D., Hoffmann M., Schroeder U. // J. Appl. Phys. 2021. V. 129. № 10. P. 100901. <https://www.doi.org/10.1063/5.0037617>
4. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
5. Alexander K. Tagantsev, L. Eric Cross, Jan Fousek Domains in Ferroic Crystals and Thin Films. N.Y.: Springer-Verlag, 2010. 821 p. <https://www.doi.org/10.1007/978-1-4419-1417-0>

6. *Сидоркин А.С.* Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: Физматлит, 2000. 240 с.
7. *Приседский В.В.* Нестехиометрические сегнетоэлектрики АПВВОЗ. Донецк: Изд-во “Ноулидж” (донецкое отделение), 2011. 267 с.
8. *Смоленский Г.А.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука. Ленинградское отделение, 1971. 476 с.
9. *Дубинин С.Ф., Лошкарев Н.Н., Теплоухов С.Г., Сухоруков Ю.П., Балбахов А.М., Архипов В.Е., Пархоменко В.Д.* // ФТТ. 2005. Т. 414. № 7. С. 1236. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/3886>
10. *Li W., Ma J., Chen K., Su D., Zhu J.S.* // Europhys. Lett. 2005. V. 72. № 1. P. 131. <https://www.doi.org/10.1209/epl/i2005-10193-0>
11. *Xiao Y., Bhattacharya K.* Interaction of oxygen vacancies with domain walls and its impact on fatigue in ferroelectric thin films. // Proc. SPIE. Smart Structures and Materials, San Diego, CA, United States. 2004. V. 5387. P. 354. <https://www.doi.org/10.1117/12.539588>
12. *Xu T., Shimada T., Araki Y., Wang J., Kitamura T.* // Nano Lett. 2015. V. 16. № 1. P. 454. <https://www.doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04113>
13. *Paruch P., Kolton A.B., Hong X., Ahn C.H., Giamarchi T.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. № 21. P. 214115 <https://www.doi.org/10.1103/physrevb.85.214115>
14. *Qi Tan, Xu Z., Jie-Fang Li* // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. P. 1062. <https://www.doi.org/10.1063/1.119728>
15. *Balke N., Ramesh R., Yu P.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 45. P. 39736. <https://www.doi.org/10.1021/acsami.7b10747>
16. *Zhang D., Sando D., Sharma P., Cheng X., Ji F., Govinden V., Weyland M., Nagarajan V., Seidel J.* // Nat. Commun. 2020. V. 11. № 349. <https://www.doi.org/10.1038/s41467-019-14250-7>
17. *Samanta S., Sankaranarayanan V., Sethupathi K.* // Vacuum. 2018. V. 156. № 456. <https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.08.015>
18. *Hosun Lee, Youn Seon Kang, Sang-Jun Cho, Bo Xiao, Hadis Morkoç, Tae Dong Kang, Ghil Soo Lee, Jingbo Li, Su-Huai Wei, Snyder P.G., Evans J.T.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 094108. <https://www.doi.org/10.1063/1.2128043>
19. *Lo V.C., Li K.T.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2006. V. 18. № 5. P. 553. <https://www.doi.org/10.1007/s10854-006-9070-y>
20. *Татохин Е.А., Каданцев А.В., Бормонтов А.Е., Задорожний В.Г.* // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. №. 8. С. 1031. journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/7187
21. *Kuzenko D.V., Ishchuk V.M., Bazhin A.I., Spiridonov N.A.* Long-time aftereffects and relaxation in piezoelectric ceramics // Ferroelectrics. 2015. V. 474. P. 156. <https://www.doi.org/10.1080/00150193.2015.997179>
22. *Kuzenko D.V.* // J. Adv. Dielectrics. 2022. V. 12. № 3. P. 2250010. <https://www.doi.org/10.1142/S2010135X22500102>
23. *Kuzenko D.V.* // J. Adv. Dielectrics. 2021. V. 11. № 1. P. 2150006. <https://www.doi.org/10.1142/S2010135X21500065>
24. *Кузенько Д.В.* // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. 2022. № 4. С. 15. donnu.ru/public/journals/files/Vestnik_DonNU_A_2022_N4.pdf

Determination of the Activation Energy of Defects in Ferroelectrics by the Method of Temperature Activation—Relaxation of the Dielectric Permittivity

D. V. Kuzenko*

*Federal State Budgetary Scientific Institution “Scientific Research Institute “ReaktivElectron”,
Donetsk, 283087 Russia*

**e-mail: danil.kuzenko.84@yandex.ru*

The article proposes a method of temperature activation—relaxation of the permittivity for determining the activation energy of defects in ferroelectrics using lead zirconate—titanate $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ samples as an example. This method is based on the analysis of relaxation of the permittivity after thermal annealing and the analysis of the temperature activation of the permittivity of the $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ferroelectric. The equality of the activation energy corresponding to the process of migration of oxygen vacancies and the thermal energy of the decay of the domain structure was established, which was confirmed by studying the surface of the samples by scanning electron microscopy. When this temperature was reached, the surface of the domain walls was detached from oxygen vacancies, which are pinning centers. This manifested itself in photographs of the microstructure as a change in the ordering of the domains emerging on the surface of the sample, which led to an irreversible decrease in the permittivity of the sample. For the obtained activation energies, the physical process of domain wall motion activation is established, which is determined by their pinning on structural defects (oxygen vacancies). It is assumed that the irreversible decay of the domain structure occurs when the domain walls are displaced by distances exceeding the elementary lattice parameter of the ferroelectric. The proposed method can be part of a comprehensive study that includes electrophysical, microscopic and X-ray

Keywords: ferroelectric, defects, vacancies, activation energy, relaxation, the dielectric constant, electron microscopy, domain structure.

УДК 539.231

ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИИ ВОДОРОДА В ТИТАНЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВИХРЕВОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ И УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ДОПОРОГОВОЙ ОБЛАСТИ

© 2024 г. Ю. И. Тюрин^а, *, В. В. Ларионов^а

^аНациональный исследовательский Томский политехнический университет,
Инженерная школа ядерных технологий, Томск, 634050 Россия

*e-mail: tyurin@tpu.ru

Поступила в редакцию 30.09.2023 г.

После доработки 25.11.2023 г.

Принята к публикации 25.11.2023 г.

Исследована миграция водорода в неоднородно насыщенном водородом техническом титане ВТ1-0 с использованием высокочастотного электромагнитного поля и пучка ускоренных электронов. Применение высокочастотного (50–1000 кГц) электромагнитного поля, генерирующего в материале вихревые токи, позволило наблюдать процесс миграции водорода у поверхности и в глубине образца. Для ускорения миграции водорода в объеме образца использовано облучение электронами с энергией 30–45 кэВ. Процесс миграции исследован в неоднородно насыщенном водородом образце технического титана с нанесенной на его поверхность методом магнетронного напыления пленкой нитрида титана. Плоские образцы ВТ1-0 градиентно насыщали водородом по методу Сивертса. Коэффициент диффузии водорода в титане определяли по изменению величины сигнала от датчика вихревого тока по глубине и вдоль образца, по мере миграции водорода в образце. Получены значения коэффициентов диффузии водорода вдоль поверхности и в глубине образца в равновесных условиях и при стимуляции пучком ускоренных электронов.

Ключевые слова: технический титан, водород, тепловое и вихревое электромагнитное поле, облучение ускоренными электронами, миграция водорода, коэффициент диффузии, нитрид титана, неоднородное наводороживание.

DOI: 10.31857/S1028096024050068, EDN: FUGJGQ

ВВЕДЕНИЕ

Облучение насыщенных водородом металлов электронами, гамма- и рентгеновскими квантами сопровождается радиационно-стимулированным перераспределением и удалением водорода из металла вследствие генерации долгоживущих (в масштабе времени фоновой релаксации) высокочастотных колебаний водородной подсистемы [1–8]. Воздействие излучением позволяет управлять содержанием водорода в конденсированных средах и формировать неравновесные термодинамические системы, получение которых традиционными методами невозможно [4, 5].

При наводороживании и извлечении водорода из неравновесных металлгидридных систем особое значение приобретает возможность измерения скорости миграции водорода в таких материалах, при изменении концентрации введенного водорода в широких пределах, что важно

для технологических применений, когда образуются трудно извлекаемые по водороду гидриды. Насыщаемая водородом среда в таких случаях становится неоднородной [9] за счет образования металлгидридных фаз TiH_x ($0 \leq x \leq 2$).

Благодаря высокой диффузионной подвижности водород активно перераспределяется в объеме материала [10, 11]. Диффузионный перенос водорода в металлах оказывает влияние на их физические свойства, прочностные характеристики и играет существенную роль в технологиях обработки вновь создаваемых материалов [4, 5]. Особое значение приобретает изучение рассматриваемых процессов в условиях радиационного воздействия на материалы, насыщенные водородом [6, 7]. Внутренняя водородная подсистема в металлах также проявляет свои коллективные свойства, что отражается в разнообразных нелинейных эффектах, в частности связанных с зависимостью скорости выхода, коэффициентов

диффузии, частоты колебаний атомов водорода от концентрации и распределения атомов, водорода в объеме титана [12], интенсивности и энергии возбуждающего электронного пучка [6, 7]. Водородная подсистема металла, сохраняя подведенную энергию в течение времени, существенно превышающего время электронной релаксации и период колебаний атомов H в металлах, способна стимулировать процессы ускоренной миграции и неравновесного выхода водорода и легких примесных атомов [10, 11], приводить к смещению положения максимума термогазовыделения в низкотемпературную область под действием излучения [12, 13].

Водородная подсистема в кристаллических решетках твердых тел предоставляет также возможность генерации и переноса высокоэнергетических локализованных, нелинейных, колебательных мод – дискретных бризеров [14]. Дискретный бризер – нелинейный объект, имеющий конечное время жизни, нестрогую временную периодичность колебаний в котором энергия порядка 1 эВ локализуется на группе от одного до десяти атомов [14]. Локализованные колебательные моды могут обмениваться энергией друг с другом, передвигаться и переносить энергию по кристаллу на значительные расстояния [15]. Идея локализации нелинейных колебательных мод в кристалле и переноса ими энергии является весьма плодотворной при моделировании процессов рассеяния электронов, рентгеновских лучей, нейтронов в ионных кристаллах и металлах [16]. Особое место в исследовании наводороживания занимает анализ влияния нанесенных поверхностных пленок и покрытий на металлических образцах. Их присутствие в ряде случаев стимулирует накопление водорода, так как задерживает его выход [13, 17]. Анализ этого процесса актуален и весьма интересен.

Для изучения состояния наводороженного металла, процессов миграции и выделения водорода, диффузионных процессов в металлгидридах на основе титана используют разнообразные методы: масс-спектрометрию, электрофизические методы, нейтронную спектроскопию, анализ электромиграции и другие. Исследования проводятся в условиях градиентного распределения концентрации водорода по глубине и вдоль образца. Контроль изменения свойств материалов под воздействием водорода, используемых для целей ядерной, термоядерной и водородной энергетики, позволяет расширить область направленного поиска материалов с требуемыми свойствами. Многие процессы, сопровождающие накопление водорода, нуждаются в оперативном анализе их

влияния на свойства изделий, эксплуатируемых в условиях радиационного, электромагнитного, электронного, рентгеновского и гамма облучения с использованием неразрушающих методов контроля [18, 19]. Для послойного анализа водородосодержащих материалов – это метод вихревых токов [20, 21].

МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Взаимодействие атомов водорода с титаном энергетически выгодно, поскольку электронная оболочка водорода не заполнена полностью. В титане атом водорода приобретает частичный отрицательный заряд. Это приводит к тому, что энергия внедрения атомов H отрицательна [22]. Атомы водорода, имея малый размер, размещаются в титане в междоузельных положениях с различным расположением атомов матрицы [22–25]. Атомы водорода могут занимать следующие позиции в гексагональной плотноупакованной решетке Ti (в скобках указана энергия растворения и позиция атома H в α -Ti): октаэдрическую (O, $E = -0.62$ эВ), тетраэдрическую (T, $E = -0.56$ эВ), базальную тетраэдрическую (BT, $E = -0.50$ эВ), базальную октаэдрическую (BO, $E = -0.04$ эВ), базальную центральную (BC) позиции и выступает в качестве атома замещения (S, $E = -1.26$ эВ) [25, 26]. Энергетически самыми выгодными являются: октаэдрическое, тетраэдрическое, базальное тетраэдрическое и базальное октаэдрическое положение атома H. Энергия растворения водорода в α -фазе титана равна -0.55 эВ [25]. Возможные пути и энергетические барьеры диффузии H в α -Ti рассмотрены в работах [22, 26]: из тетраэдрического, через базальное тетраэдрическое, в новое тетраэдрическое (T \rightarrow BT \rightarrow T; энергия барьера 0.12 (*ab initio*), 0.21 эВ (согласно моделированию молекулярной динамики, МД)); из тетраэдрического через промежуточное положение I в октаэдрическое (T \rightarrow I \rightarrow O; 0.41 (*ab initio*), 0.32 эВ(МД)) и обратно (O \rightarrow I \rightarrow T; 0.48 (*ab initio*), 0.27 эВ(МД)); а также из октаэдрического, через базальное октаэдрическое, в другое октаэдрическое положение (O \rightarrow BO \rightarrow O; 0.66 (*ab initio*), 0.22 эВ (МД)).

Диффузия в гидриде титана δ -TiH_x происходит по междоузлиям при $x = 1$ (энергия барьера 0.37–0.55 (*ab initio*), 0.37–0.53 эВ (МД)), при $x = 2$ (0.57–1.25 (*ab initio*), 0.47–1.13 эВ (МД)) [26]. В работах [27–30] показано, что в α -фазе титана атомы водорода диффундируют по траектории O–T–T–O, а в решетке β -Ti диффузия происходит вдоль пути T–T. Атомы водорода легче диффундируют в решетке β -Ti, чем в решетке α -Ti. В междоузельном состоянии $\alpha + \beta$ атомы водорода,

занимающие тетраэдрическую пустоту β -фазы, будут доминировать в процессе диффузии. Для нестехиометрического дигидрида δ -TiH_{2-x} с гранецентрированной кубической (ГЦК) подсистемой Ti энергии активации диффузии водорода лежат в интервале 0.46–0.53 эВ, предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии $D_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ [27–30]. Согласно [31] для H в α -фазе титана коэффициент диффузии при 313 K $D = 2 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, в β -фазе титана при 303 K $D = 2 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.

Расчет профилей барьеров диффузии и зависимости коэффициентов диффузии водорода от температуры в решетке твердых растворов Ti₁₆H и Ti₁₆H₂ проведен с использованием функционала электронной плотности методом псевдопотенциала. Минимальный диффузионный барьер соответствует переходу между тетраэдрическими междоузлиями вдоль гексагональной оси (барьер ~0.20 эВ). Для перемещения атома водорода по всему объему кристалла перехода T → T между различными тетраэдрическими положениями недостаточно. Его следует дополнить диффузионными скачками T → O и O → O (между различными октаэдрическими положениями) с активационным барьером в пределах 0.45–0.75 эВ. В α -титане коэффициенты диффузии водорода по направлениям [100] и [001] практически одинаковы ~10⁻¹¹ см²/с [32].

При нагреве ($kT \sim 0.025$ – 0.1 эВ (300–1200 K)) термическими методами, нагреве переменным электромагнитным полем, джоулевым теплом переменного и постоянного электрического тока передаваемая энергия не велика – несколько десятков мэВ. Но тем не менее при нагреве электрическим током никеля или палладия, содержащих водород, водород выходит из металлов при более низкой температуре, чем при термически равновесном нагреве [33]. Однако в случае Ti и Zr приложенное внешнее электрическое и магнитное поле существенно не влияют на низкотемпературный сдвиг положения максимума плотности потока термостимулированного выхода водорода, поскольку выход водорода требует преодоления существенно больших активационных барьеров, даже с учетом образования молекулярного водорода перед десорбцией атомов с поверхности. Для стимуляции выхода водорода из Ti и Zr кроме тепловой и электромагнитной энергии можно использовать пучок электронов, ускоренных до энергии $E = 30$ – 45 кэВ, с током 1–30 мкА, диаметром 0.5–15 мм. Длина волны де Бройля ускоренных электронов $\lambda \approx 0.3 \text{ \AA}$, а энергия, передаваемая при кинетическом ударе атому водорода $\Delta E = 4m_e m_p E / (m_e + m_p)^2 \approx 4Em_e / m_p \approx 76 \text{ эВ}$,

(m_e, m_p – массы электрона и протона соответственно), что достаточно для стимуляции десорбции нейтральных атомов водорода и протонов [5, 13], энергии электронного пучка более ~12 кэВ. При радиационном нагреве и термическом нагреве с облучением электронным пучком выход водорода из металлов наблюдается при существенно более низких температурах образца, чем при термически равновесном нагреве металлов.

Облучение насыщенных водородом металлов (Pd, Nb, Ti, Zr) ускоренными электронами сопровождается радиационно-стимулированным выходом водорода вследствие возбуждения водородной подсистемы металла. Это актуально для управления выходом водорода из металлгидридных накопителей [1–7]. Таким образом, изотопы водорода, занимая регулярные эквивалентные положения в металле, формируют водородную подсистему с высокочастотным колебательным спектром относительно фононного спектра кристалла, поскольку масса атомов H много меньше массы ионов кристаллической решетки. В результате атомы изотопов водорода (H, D) приобретают в процессе радиационного воздействия на время, превосходящее время максвелловской релаксации, колебательную энергию, большую, чем атомы матрицы металла. Это проявляется в стимуляции диффузии водорода в металлах, в частности в Ni, Pd, Pt, Ti, Zr и других [33] под действием пучка ускоренных электронов с энергией ниже порога образования дефектов (<45 кэВ) и в иных особенностях возбуждения коллективных состояний в системах металл–водород.

Частоту колебаний в водородной подрешетке металла можно оценить из условия сохранения энергии электронного пучка в объеме V . Энергия флуктуации электромагнитного поля вносимой пучком ускоренных электронов в объем V , содержащим атомы водорода с зарядом $+e^* = \pm eZ^*$, где Z^* – эффективная валентность водорода [19] и концентрацией n_p равна колебательной энергии протонов в V объеме, A – амплитуда колебаний:

$$\begin{aligned} 2 \frac{E^2}{2} V &= 2 \left(\frac{n_p e^*}{0} A \right)^2 \frac{V}{2} = \frac{n_p m_p (A)^2}{2} V, \\ &= \sqrt{\frac{2(e^*)^2 n_p}{0 m_p}}. \end{aligned} \quad (1)$$

При $n_p \approx 10^{23} \text{ см}^{-3}$ – примерно один ион водорода на один атом металла, $\omega_p \approx 0.1$ – 0.2 эВ, что близко к экспериментальным значениям энергии эффективной миграции водорода в Pd при облучении электронами [23] с эффективной температурой:

$$T_{ef} = T + \frac{\hbar}{k}, \quad (2)$$

Зависимость частоты колебаний ω от концентрации водорода в кристаллической решетке, обеспечивает нелинейность этой колебательной подсистемы и возможность генерации в ней локализованных колебательных мод [14–16], стимулирующих ускоренную миграцию водорода в металле.

Коэффициент диффузии с использованием характеристического времени миграции оценивали по скорости смещения максимума сигнала вихретокового датчика [19] многопараметрического спектрометра вихревых токов ЗМА-II [20, 21] при термическом или радиационном воздействии:

$$t = \hbar^2 / 6D. \quad (3)$$

Здесь \hbar – расстояние перемещения пика; t – время перемещения максимума сигнала между данными точками образца.

Диффузия водорода в металле сопровождается его перераспределением в объеме, обусловленным неоднородностью структуры металла и градиентами физических полей в структуре образца. К фундаментальным неоднородностям можно отнести приповерхностную область и поверхностные покрытия, дислокации и их скопления, энергетические ловушки, сегрегационные полости с давлением водорода в десятки тысяч атмосфер [2], энергетические и термические, концентрационные, временные неоднородности [34–36].

При послойном анализе вихретоковым методом для определения концентрации водорода в слое металла толщиной y на требуемой глубине y_2 выбирается два последовательно расположенных металлических слоя – поверхностный толщиной y_1 , сопротивлением R_1 и внутренний, толщиной y , сопротивлением R_y ($y_2 = y_1 + y$, $1/R_2 = 1/R_1 + 1/R_y$, R_2 – сопротивление двух параллельных слоев толщиной y_1 и y). Разность сопротивлений определяет сопротивление слоя толщиной y на глубине y_2 и позволяет определить удельную электропроводность этого слоя [20]:

$$y = \frac{l}{R_y} = \frac{l(R_1 - R_2)}{y b R_1 R_2}. \quad (4)$$

Концентрация водорода на заданной глубине y образца шириной b и длиной l определяется установленной зависимостью удельной электропроводности $\sigma(x, y)$ от концентрации водорода $n_H(x, y)$ в металле [21]. Глубина проникновения вихревого тока в металл (толщина скин-слоя):

$$= \frac{1}{\sqrt{\mu \mu_0}} \quad (5)$$

определяется частотой ν ; удельной электропроводностью σ ; магнитной проницаемостью μ ; $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Гн/м – магнитная постоянная. В “обычном” выражении для удельной электропроводности:

$$(x, y) = \frac{e^2 n_e l_p}{P_F}, \quad (6)$$

где n_e – плотность электронов; $l_p = \tau_p \nu F$ – длина свободного пробега; τ_p – время релаксации; ν_F – скорость электрона на поверхности ферми. В величине l_p заложены все процессы рассеяния электронов, включая водородную подсистему металла, приводящие к конечной величине сопротивления. И по величине электропроводности слоя σ с помощью градуировочного графика $\sigma = \sigma(n_H)$ [21] можно определить концентрацию водорода в данном слое образца $n_H(x, y)$. Такая модель дает возможность получить концентрацию водорода на требуемой глубине. Глубина проникновения электромагнитного поля δ (5) задается его частотой ν и удельной электропроводностью слоя σ . Частоте вихревого тока 50–1000 кГц соответствуют глубина его проникновения в титан на 1.23–0.27 мм. Приповерхностный слой титана максимально насыщен водородом. Когда глубина скин-слоя δ (5) достигает примерно половины толщины образца (0.5 мм), влияние приповерхностного водородонасыщенного слоя ослабляется.

Величина сигнала вихретоковых датчиков коррелирует с изменением проводимости образцов титана, обусловленной присутствием водорода и с результатами измерения удельного сопротивления образцов полученных четырехзондовым методом [37]. Использование вихретокового метода может стать основой для получения картины распределения водорода в конденсированных средах на основе измерения распределения удельной электропроводности материала – вихретоковой томографии.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являлся титан ВТ1-0 в виде пластин размером $1 \times 20 \times 100$ мм, неоднородно насыщенных водородом. Неоднородного насыщения образцов водородом достигали за счет нанесения на поверхность пластины ВТ1-0 пленки нитрида титана (TiN). Нитрид титана наносили методом магнетронного напыления на установке “Радуга-Спектр” ТПУ [38]. На большую часть

(9/10 поверхности) пластины наносили покрытия TiN толщиной от 1 до 2.6 мкм, а меньшую (1/10) оставляли без покрытия. Толщину наносимой поверхностной пленки TiN подбирали экспериментально так, чтобы водород не проникал сквозь пленку в объем пластины титана при насыщении титана водородом методом Сиверта: 1.5–2.6 мкм. Насыщение свободной от покрытия нитридом титана (1/10) части пластины проводили на установке Gas Reaction Controller (Advanced Materials Corporation, USA). Сразу после насыщения концентрация водорода в насыщенной части ВТ1-0, свободной от пленочного покрытия TiN составляла 0.12 мас. %. Пленка TiN имеют поликристаллическую структуру с выделенной текстурой вдоль кристаллографических направлений [111], [200] и [220]. Твердость покрытий составляет 9.7–22.6 ГПа, модуль упругости – 153.2–395.7 ГПа.

Концентрацию водорода в насыщенном титане определяли анализатором RHEN602 (LECO, США) и взвешиванием.

Для вихретокового исследования использовался INSPECTION SYSTEM ЗМА-II (Германия, Саарбрюккен) – микромагнитный многопараметрический спектрометр вихревых токов, использующий следующие технологии магнитного обнаружения: шум Баркгаузена, гармонический анализ тангенциальной составляющей напряженности магнитного поля, высокочастотный вихретоковый анализ и определение магнитной проницаемости [19, 39].

Для исследования структуры, концентрации и типа дефектов наводороживания титана ВТ1-0 в зависимости от распределения водорода при градиентном насыщении водородом материала с защитными покрытиями (TiN) также применяли и метод термоЭДС. ТермоЭДС чувствительна к структуре кристалла и изменениям его энергетического спектра. Небольшое количество примесей

сильно изменяет величину и даже знак термоЭДС [40, 41], но размеры и форма образца не влияют на результат тестирования.

Для измерения термоЭДС использовали электрод из золота. Для калибровки выбраны термоЭДС Cu (1.8 мкВ/К), Pt (–5.3 мкВ/К) относительно Ag (термоЭДС 1.5 мкВ/К). Величина термоЭДС существенно зависит от положения зонда. Зонд последовательно находился в контакте с титановой пластиной в точках с координатами $1 \leq x \leq 9$ см вдоль одного из ребер пластины, где положение $x = 1$ см означает контакт с поверхностью Ti, а при $x = 3, 5, 7$ и 9 см – контакт с покрытием TiN (табл. 1). Установлено, что нанесенное покрытие TiN слабо влияет на величину термоЭДС и удельное сопротивление. Полученные значения термоЭДС для образцов ВТ1-0 с пленкой TiN и без – практически одинаковы. В табл. 2 приведено распределение термоЭДС вдоль пластины ВТ1-0 после насыщения водородом.

Интересные возможности для управления распределением водорода в градиентно-насыщенных образцах с нанесенной на поверхности защитной пленкой нитрида титана представляют ускоренные электроны. Воздействие электронного пучка способствует перераспределению водорода в материале [42].

Экспериментальная установка для исследования стимуляции миграции водорода в насыщенных водородом образцах под действием электронного пучка состоит из вакуумной камеры с безмаслянной системой откачки (10^{-7} Торр), квадрупольного масс-спектрометра, электронной пушки с накальным катодом и электромагнитной системой фокусировки. Энергия пучка электронов $E_0 \leq 45$ кэВ, ток пучка 1–30 мкА, диаметр пучка 0.5–15 мм. Масс-спектрометр в режиме анализа линий водорода фиксирует спектр 10 масс остаточных газов в камере устройства, где распо-

Таблица 1. Значения термоЭДС и удельного сопротивления пластины ВТ1-0 без водорода

Положение x , см	1 (без TiN)	3	5	7	9
ТермоЭДС, мВ ($T = 62^\circ\text{C}$)	0.14	0.135	0.138	0.141	0.14
Удельное сопротивление, мкОм·м ($T = 24^\circ\text{C}$)	0.315	0.316	0.318	0.313	0.312

Таблица 2. Распределение термоЭДС в пластине ВТ1-0 с водородом

Положение x , см ($T = 62^\circ\text{C}$)		1	3	5	7	9
E , мВ	Исходный образец	0.141	0.138	0.142	0.141	0.140
	Через 5 ч после наводороживания	0.188	0.156	0.139	0.142	0.138
	Через 2160 ч после наводороживания	0.155	0.153	0.150	0.145	0.143

ложен образец. Предусмотрен режим линейного нагрева облучаемых образцов со скоростями 1–10°C/с [42, 43]. Термопары расположены на лицевой и тыльной сторонах образца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Воздействие высокочастотным электромагнитным полем на титан ВТ1-0, насыщенный водородом, позволяет определить удельную электропроводность требуемого слоя, согласно формуле (4) и с помощью полученных градуировочных графиков $\sigma = \sigma(n_H)$, и исследовать послойное содержание водорода в материале [21]. Каждый слой материала характеризуется своей оптимальной частотой, отвечающей положению максимума величины сигнала вихретокового датчика. Скорость перемещения положения максимума величины сигнала вихретокового датчика вдоль образца позволяет вычислить коэффициент диффузии водорода в зависимости от глубины залегания водорода в исследуемом слое образца ВТ1-0.

Присутствие водорода в титане изменяет длину свободного пробега электронов внутри материала, изменяя тем самым его удельную проводимость, глубину скин-слоя и величину сигнала U_e вихретокового датчика (рис. 1).

Измеренное максимальное значение величины термоЭДС при миграции водорода вдоль пластины ВТ1-0 смещается противоположно градиенту концентрации водорода в титане (рис. 2).

На рис. 3 приведены зависимости величины сигнала вихретокового датчика от его положения вдоль образца ВТ1-0 в зависимости от времени, прошедшего с момента насыщения открытой части образца водородом.

При изучении миграции водорода по длине образца высокочастотное поле должно проникать на всю глубину образца ($\delta \approx 1$ мм, частоты вихревого тока 50–100 кГц). Обнаружить распределение водорода по глубине образца (рис. 4) возможно при разрешении по глубине в доли мм – частота вихревых токов 150–350 кГц. Для исключения погрешностей измерений перед гидрированием измеряли величину сигнала вихретокового датчика на образцах с покрытием и без покрытия нитридом титана. Концентрация водорода в насыщенной части образца составляла 0.12 мас. %.

С увеличением концентрации водорода в титане в интервале 0–15 мас. % удельная проводимость титана падает (удельное сопротивление растёт) [20].

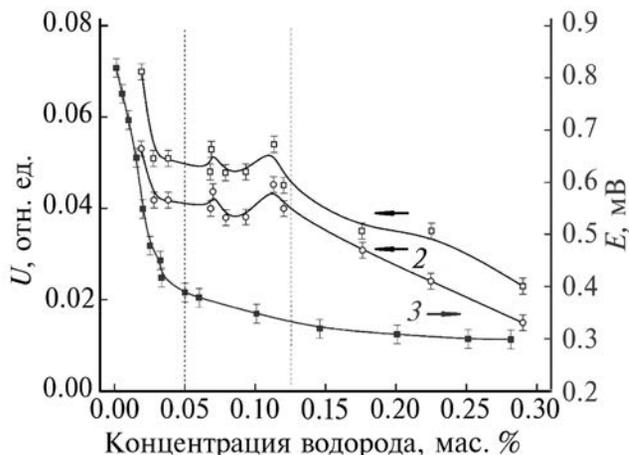


Рис. 1. Зависимость напряжения вихретокового датчика: 1 – $f = 550$ кГц, $\delta \approx 0.36$ мм; 2 – $f = 600$ кГц, $\delta \approx 0.35$ мм – и термоЭДС (3) от концентрации водорода в титане ВТ1-0 [21].

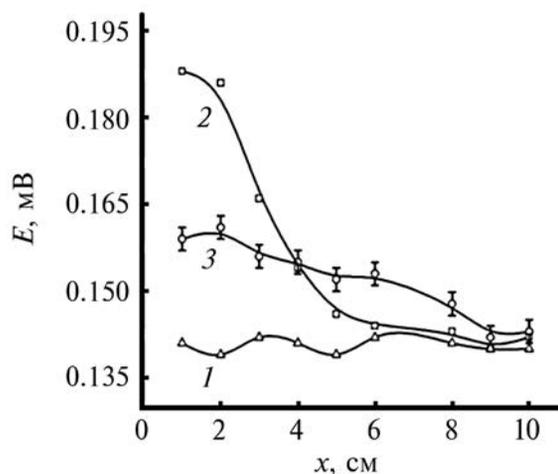


Рис. 2. Изменение термоЭДС по длине титановой пластины до наводораживания (1); через 1.5 (2) и 144 ч (3) после насыщения водородом. Температура зонда 62°C [44].

На зависимости удельной проводимости от концентрации введенного в титан водорода проявляется ряд экстремумов [20]. Поскольку при градиентном насыщении концентрация водорода изменяется вдоль образца (координата x), то будет происходить рост удельной проводимости при переходе от насыщенной к ненасыщенной части образца, что приведет к изменению плотности вихревого тока и величины сигнала индукционного датчика при движении вдоль x образца на глубине y от поверхности:

$$j(x, y) = (x, y) E \exp\left(-y \sqrt{(x, y) \mu_0 \mu}\right). \quad (7)$$

Экстремумы на графике $j(x, y)$ будут в точках, удовлетворяющих выражению:

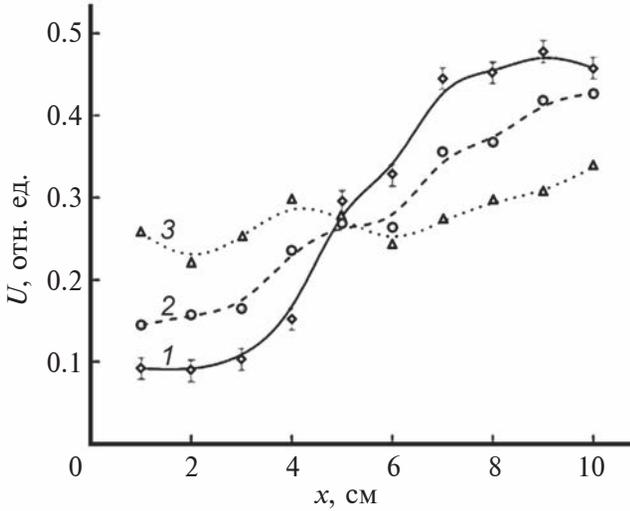


Рис. 3. Изменение напряжения вихретокового датчика ($f = 50$ кГц, $\delta \approx 1.23$ мм) вдоль титановой пластины через 1.5 (1), 48 (2) и 96 ч (3) после насыщения водородом [21].

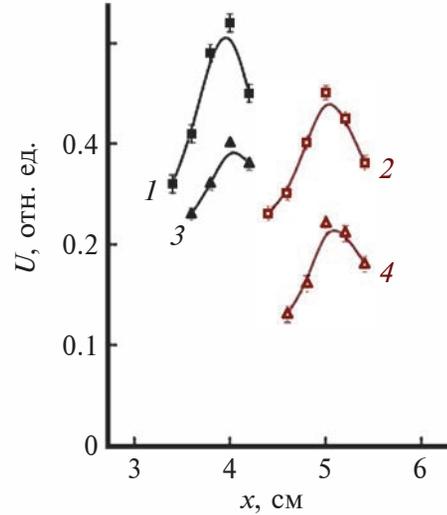


Рис. 4. Изменение сигнала на вихретоковом датчике по глубине и вдоль поверхности VT1-0: 1, 2 – $f = 150$ кГц, $\delta \approx 0.71$ мм, состояние 2 – через $\Delta t_1 = 96$ ч после 1; 3, 4 – $f = 350$ кГц, $\delta \approx 0.46$ мм, состояние 4 – через $\Delta t_2 = 144$ ч после 3.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{j}(x, y)}{\partial x} &= \frac{\partial \sigma(x, y)}{\partial x} \mathbf{E} \exp\left(-y \sqrt{(x, y) \mu_0 \mu}\right) - \\ &- (x, y) \frac{y}{2 (x, y)^{\frac{1}{2}}} \sqrt{\mu_0 \mu} \mathbf{E} \exp\left(-y \sqrt{(x, y) \mu_0 \mu}\right) \times \\ &\times \frac{\partial (x, y)}{\partial x} = \frac{\partial (x, y)}{\partial x} \left(1 - \frac{y}{2} \sqrt{(x, y) \mu_0 \mu}\right) \times \\ &\times \mathbf{E} \exp\left(-y \sqrt{(x, y) \mu_0 \mu}\right) = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

По знаку второй производной разделим максимумы (-) и минимумы (+):

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathbf{j}(x, y)}{\partial x^2} &= \left\{ \frac{\partial^2 (x, y)}{\partial x^2} \left(1 - \frac{y}{2} \sqrt{(x, y) \mu_0 \mu}\right) - \right. \\ &- \left[\frac{\partial (x, y)}{\partial x} \right]^2 \left(\frac{y}{2 (x, y)} \sqrt{(x, y) \mu_0 \mu} \right) \left. \right\} \times \\ &\times \mathbf{E} \exp\left(-y \sqrt{(x, y) \mu_0 \mu}\right). \end{aligned} \quad (9)$$

Максимумы можно наблюдать в точках, где выполнено условие:

$$\begin{aligned} (n_H(x, y), x, y) &= \frac{4}{d^2 \mu_0 \mu} \approx \\ &\approx 10^7 (\approx 100) - 10^6 (\approx 1). \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь $y \approx 2\delta \approx d \sim 1$ мм, d толщина образца; σ выражена в См/м. Эти значения σ попадают в интервал удельных проводимостей “чистого” титана и титана насыщенного водородом [20]:

$\sigma \approx (1.6 - 3.0) \times 10^6$, См/м. Положение максимума будет определяться подстройкой частоты, толщины и магнитной проницаемости под удельную проводимость образца, меняющуюся при насыщении водородом. В минимумы будут попадать в экстремальные точки удельной проводимости гидроксида титана $\frac{\partial \sigma(x, y)}{\partial x} = 0$, в максимумы – точки перегиба $\frac{\partial^2 (x, y)}{\partial x^2} = 0$.

Положение экстремумов на графике сигнала датчика высокочастотного магнитного поля зависит от $n_H(x, y)$ – распределения водорода по глубине (y) и длине (x) образца, ν – частоты возбуждающего высокочастотного поля, определяющей δ – глубину проникновения поля в материал (рис. 4).

Коэффициент диффузии для слоя, соответствующего частоте магнитного поля, определим по формуле Бэррера (3)

$$D = h^2 / 6t,$$

где h – расстояние между максимумами напряжения датчика магнитного спектрометра; t – время, за которое произошло смещение. В нашем случае это расстояние между точками с координатами $x = 4$ и 5 см.

Оценим величины коэффициентов диффузии при частотах воздействия 150 и 350 кГц. При частоте 150 кГц максимум σ сместился из точки 1 в точку 2 (рис. 4) за $t = 96$ ч, при частоте 350 кГц смещение из точки 3 в точку 4 произошло за 144 ч.

В первом случае глубина диффузионного слоя $\delta = (\rho\nu\mu_0 \mu)^{-1/2}$ при $\sigma = 3.1 \times 10^7 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ составила $\delta(150 \text{ кГц}) \approx 0.71 \text{ мм}$, захватывала по глубине большую часть образца (толщиной 1 мм), во втором — $\delta(350 \text{ кГц}) \approx 0.46 \text{ мм}$ — примерно половину образца. Следует отметить, что величина сигнала вихретокового датчика магнитного спектрометра уменьшилась (150 кГц: 0.4 мВ \rightarrow 0.33 мВ; 350 кГц: 0.3 мВ \rightarrow 0.22 мВ) с увеличением концентрации водорода в точках с координатами $x = 4$ и 5 см (рис. 4), из-за перераспределения водорода в образце со временем и из-за большей концентрации водорода в приповерхностной области образца.

Коэффициенты диффузии при 300 К равны: D_1 (150 кГц) = $4.8 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$; D_2 (350 кГц) = $3.2 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

На рис. 3, показано изменение величины вихревого тока вдоль образца длиной 100 мм при частоте $f = 50 \text{ кГц}$. Чем дальше расположен датчик от начальной области гидрирования ($0 \leq x \leq 1 \text{ см}$), тем меньше концентрация водорода (рис. 3) и больше сигнал вихретокового датчика (рис. 1). Сигнал регистрировали по всей длине образца. Величина сигнала изменяется со временем от окончания процесса гидрирования до момента измерения (рис. 3). По прошествии $\Delta t = 1.5 \text{ ч}$ после гидрирования значение напряжения вихревого тока в начальной, насыщенной части пластины заметно меньше, чем значение на удаленном конце пластины. Через $\Delta t = 48 \text{ ч}$ наблюдаемое распределение вихревого тока вдоль пластины сглаживается (рис. 4, кривая 2), что свидетельствует о процессе миграции водорода вдоль пластины.

Выравнивание распределения водорода по концентрации в ВТ1-0 вдоль пластины достигается за $t \approx 2160 \text{ ч}$, что соответствует $D = 2 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ (334 К) и энергии активации диффузии водорода в ВТ1-0 $E_{\text{диф}} \approx 0.3 \text{ эВ}$, $D_0 = 3 \times 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$.

Зависимость амплитуды сигнала вихретокового датчика от частоты вихревого тока для образцов ВТ1-0 с различными массовыми концентрациями введенного водорода, также соответствует принятой зависимости

$\mathbf{j}(x, y) = \sigma(x, y) \mathbf{E} \exp\left(-y\sqrt{\pi\sigma(x, y)\nu\mu_0\mu}\right)$ для плотности вихревого тока и величины сигнала вихретокового датчика от частоты и удельной проводимости:

$$\begin{aligned} U_{\text{ед}}(0.038 \text{ \%}) &= 28 \exp(-0.25\sqrt{}), \\ U_{\text{ед}}(0.137 \text{ \%}) &= 9.4 \exp(-0.21\sqrt{}), \\ U_{\text{ед}}(0.225 \text{ \%}) &= 7.5 \exp(-0.20\sqrt{}). \end{aligned}$$

С увеличением концентрации введенного водорода удельная проводимость в интервале значений 0.038–0.225 мас. % падает, что соответствует общей тенденции в зависимости $\sigma(n_{\text{H}})$ (рис. 1, кривая 3), но для детальной зависимости $\sigma(n_{\text{H}})$ характерно и наличие локальных экстремумов [20].

Особый интерес представляет изучение миграции водорода в металлах, поверхности которых покрыты защитными пленками (TiN, TiO), способствующими удержанию водорода в объеме, но не препятствующими миграции водорода в объеме металла [13, 17]. В ряде случаев ускоренная миграция водорода наблюдается на расстояниях, существенно превышающих длину свободного пробега электронов в металлах [13, 17]. Перемещение максимума сигнала на вихретоковом датчике вдоль образца при воздействии на титан пучком ускоренных электронов фиксирует диффузию водорода в градиентно-насыщенном водородом образце титана, покрытом защитной пленкой нитрида титана. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Это говорит об увеличении более чем на порядок коэффициента диффузии водорода в ВТ1-0 при стимулирующем воздействии электронным пучком на образец ($D_{\text{эфф}} = 1.4 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, $T_{\text{эфф}} = 650 \text{ К}$), приводящим к перераспределению водорода вдоль образца и модуляции сигнала вихретокового датчика вдоль образца из-за немонотонной зависимости плотности вихревого тока от удельной проводимости образца. Стимулирующее действие на перемещение водорода в металлах могут оказывать и сами вихревые (индукционные) токи [45, 46].

Таблица 3. Распространение фронта водорода в пластине титана ВТ1-0 при облучении электронами после насыщения открытой части образца водородом методом Сивертса

Величина сигнала, U_e	2.12	2.0	1.8	1.7	1.65
Положение, см	2	3.75	4.75	6.2	7.8
Время, мин	220	350	482	610	735

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зависимость электрофизических параметров материалов – удельной проводимости, термоЭДС, ЭДС индукции от концентрации и распределения водорода, введенного в материал, позволяет использовать электрофизические методы для изучения процессов распределения и диффузии водорода в металлах. При воздействии электромагнитным полем различной частоты, прохождении электрического тока, оптического и ионизирующего излучения, наличие концентрационных неоднородностей примесей и дефектов, вызванных изменением концентрации водорода в слоях наводороженного титана, обнаруживаются изменения коэффициентов диффузии водорода в исследуемых материалах, характерные для всех координат градиентных неоднородностей образца, включая поверхность, покрытую защитной пленкой нитрида титана. Коэффициент диффузии водорода в приповерхностной области титана оказался меньше, чем в объеме ($D_s = 3.2 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_v = 4.8 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, $T = 293 \text{ К}$).

Обнаружено, что сигнал вихретокового датчика уменьшается с увеличением частоты электромагнитного поля и удельной проводимости, характерной для модели проводящего скин-слоя образца ВТ1-0 (200–600 кГц).

В настоящей работе пучок электронов (с энергией 35 кэВ) применен для стимуляции перемещения водорода из исходно гидрированной методом Сивертса области металла в закрытую для доступа водорода извне и выхода водорода из образца, нанесенной на поверхность пластины ВТ1-0 пленкой нитрида титана. Воздействие электронного пучка ускоряет распределение водорода в ненасыщенную исходно водородом часть образца с коэффициентом диффузии на два порядка большим, чем при термически равновесной миграции водорода.

Данный метод вихретокового исследования миграции водорода носит достаточно универсальный характер и позволяет отслеживать накопление водорода в металлах при фазовых переходах твердый раствор-гидрид и для контроля послойного распределения водорода в металлах. Рассмотренный метод может быть полезен для промышленного и лабораторного контроля.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Программы “Приоритет 2030 ТПУ”.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hydrogen in Metals. / Ed. Alefeld G., Volkl J. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1978. 427 p.
2. *Elias R.J., Corso H., Gervasioni J.L.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2002. V. 27. P.91. [https://www.doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00082-9](https://www.doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00082-9)
3. *Evard E.A., Gabis I.E., Voyt A.P.* // J. Alloys Compd. 2005. V. 404–406. № 8. P. 335. <https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.05.001>
4. *Scholz J., Zuchner H., Paulus H., Muller K-H.* // J. Alloys Compd. 1997. V. 253–254. № 5. P. 459. [https://www.doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)03000-9](https://www.doi.org/10.1016/S0925-8388(96)03000-9)
5. *Tyurin Yu.I., Chernov I.P.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2002. V. 27. № 7–8. P. 829. [https://www.doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00153-7](https://www.doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00153-7)
6. *Popov V.V., Basteev A.V., Solovey V.V., Prognimak A.M.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 1996. V. 21. № 4. P. 259. [https://www.doi.org/10.1016/0360-3199\(95\)00096-8](https://www.doi.org/10.1016/0360-3199(95)00096-8)
7. *Prognimak A.M.* // J. Hydrogen Energy. 1995. V. 20. № 6. P. 449. [https://www.doi.org/10.1016/0360-3199\(94\)00055-5](https://www.doi.org/10.1016/0360-3199(94)00055-5)
8. *Ikeya M., Miki T., Touge M.* // Nature. 1981. V. 292. P. 613. <https://www.doi.org/10.1038/292613a0>
9. *Wang W.-E.* // J. Alloy Compd. 1996. V. 238. № 1–2. P. 6. [https://www.doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02264-5](https://www.doi.org/10.1016/0925-8388(96)02264-5)
10. *Нечаев Ю.С.* // УФН. 2008. Т. 178. № 7. С. 709. <https://www.doi.org/10.3367/UFNr.0178.200807b.0709>
11. *Овчинников В.В.* // УФН. 2008. Т. 178. № 9. С. 991. <https://www.doi.org/10.3367/UFNr.0178.200809f.0991>
12. *Кудряков В.Н., Лидер А.М., Пушилина Н.С., Тимченко Н.А.* // ЖТФ. 2014. Т. 84. № 9. С. 117.
13. *Chernov I.P., Rusetsky A.S., Krasnov D.N., Lariovov V.V., Sigfusson T.I., Tyurin Yu.I.* // J. Eng. Thermophys. 2011. V. 20. № 4. P. 360. <https://www.doi.org/10.1134/S1810232811040059>
14. *Hizhnyakov V., Haas M., Shelkan A., Klopov M.* // Physica Scripta. 2014. V. 89. № 4. P. 044003. <https://www.doi.org/10.1088/0031-8949/89/04/044003>
15. *Dubinko V.I., Dovbnaya A.N., Kushnir V.A., Khodak I.V., Lebedev V.P., Krylovskiy V.S., Lebedev S.V., Klepikov V.F., Ostapchuk P.N.* // Phys. Solid State. 2012. V. 54. № 12. P. 2314.
16. *Dubinko V. I., Dubinko A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2013. V. 303. P. 133. <https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2012.10.014>
17. *Kashkarov E.B., Nikitenkov N.N., Tyurin Yu.I.* // IOP. Conf. Series: Mater. Sci. Engineer. 2015. V. 81. P. 012017. <https://www.doi.org/10.1088/1757-899X/81/1/012017>
18. *Dobmann G., Altpeter I., Kopp M.* // Rus. J. Nondestructive Testing. 2006. V. 42. № 4. P. 272. <https://www.doi.org/10.1134/S1061830906040085>
19. *Wolter B., Gabi Y., Conrad C.* // Appl. Sci. 2019. V. 9. P. 1068. <https://www.doi.org/10.3390/app9061068>
20. *Xu Sh., Larionov V.V., Soldatov A.I., Chang J.* // IEEE Trans. Instrum. Measurement. 2021. V. 70. P. 1001408. <https://www.doi.org/10.1109/TIM.2020.3017899>
21. *Larionov V.V., Xu Sh., Shi K., Kroning M.X.* // Adv. Mater. Res. 2015. V. 1084. P. 21. <https://www.doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1084.21>
22. *Куксин А.Ю., Рохманенков А.С., Стегайлов В.В.* // ФТТ. 2013. Т. 55. № 2. С. 326. <https://www.doi.org/10.1134/S1063783413020182>

23. Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшкин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Москва: Изд-во ВИЛС – МАТИ, 2009. 520 с.
24. Ильин А.А., Колачев Б.А., Носов В.К., Мамонов А.М. Водородная технология титановых сплавов. Москва: Изд-во МИСиС, 2002. 392 с.
25. Fukai Y. The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties. N.Y.: Springer 2009. 507 p.
26. Rokhmanenkov A.S., Kuksin A.Yu., Yanilkin A.V. // Физика металлов и металловедение. 2017. Т. 118. № 1. С. 31. <https://www.doi.org/10.7868/S0015323016100090>
27. Liu S., Wang Y.-G. // Chinese J. Nonferrous Metals. 2015. № 11. P. 3100.
28. Wipf H. // Phys. Scr. 2001. V. 2001. № 1. P. 43. <https://www.doi.org/10.1238/Physica.Topical.094a00043>
29. Takeda M., Kurisu H., Yamamoto S., Nakagawa H., Ishizawa K. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 258. № 4. P. 1405. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.09.092>
30. Hofman M.S., Wang D.Z., Yang Y., Koel B.E. // Surf. Sci. Rep. 2018. V. 73. № 4. P. 153. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2018.06.001>
31. Барашева Т.В., Анисимова И.А., Гуськова Е.И., Ермолова М.И. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1978. № 4. С. 75.
32. Святкин Л.А., Чернов И.П. Диффузионные барьеры для атома водорода в альфа-титане: расчеты из первых принципов // Тезисы докл. XLVIII Междунар. Тулиновской конф. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами / Ред. Панасюк М.И. М.: Университетская книга, 2018. С. 92.
33. Tyurin, Y.I., Nikitenkov, N.N., Sypchenko, V.S., Hongru Z., Syaole M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 37. P. 19523. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.099>
34. Взаимодействие водорода с металлами // Ред. Захарова А.П. М.: Наука, 1987. 296 с.
35. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. // Водород и несовершенство структуры металла. Москва: Металлургия, 1979. С. 85.
36. Гапонцев А.В., Кондратьев В.В. // УФН. 2003. Т. 173. № 10. С. 1107. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0173.200310c.1107>
37. Kobleeva S.P. // Industrial Laboratory. 2007. V. 73. № 1. P. 60. <http://dx.doi.org/10.17073/1609-3577-2016-3-210-216>
38. Pushilina N.S., Lider A.M., Kudiiarov V.N., Chernov I.P., Ivanova S.V. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 456. P. 311. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.10.006>
39. Yin W., Peyton A.J. // Independent Nondestructive Testing Evaluation Int. 2007. V. 40. Iss. 1. P. 43. <https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2006.07.009>
40. Soldatov A.I., Soldatov A.A., Sorokin P. V., Loginov E.L., Abouellail A.A., Kozhemyak O.A., Bortalevich S.I. An auger spectrometer control system. // Proc. 2016 Intern. Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON). 2016. P. 1. <https://doi.org/10.1109/SIBCON.2016.7491868>
41. Abouellail A.A., Obach I.I., Soldatov A.A., Sorokin P.V., Soldatov A.I. // Mater. Sci. Forum. 2018. V. 938. № P. 104. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.938.112>
42. Tyurin Y.I., Larionov V.V. // Metal Sci. Heat Treatment. 2018. V. 60. № 5–6. P. 403. <https://doi.org/10.1007/s11041-018-0291-5>
43. Тюрин Ю.И., Никитенков Н.Н., Ларионов В.В. // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 6. С. 1148. <https://doi.org/10.1134/S0036024411060318>
44. Сюй Ш., Ларионов В.В. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2019. № 2. С. 33.
45. Belkhiria S., Briki C., Dhao M.H., Sdiri N., Jemni A., Askri F., Nasrallah S.B. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 26. P. 16645. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.295>
46. Sanz-Moral L.M., Navarrete A., Sturm G., Link G., Rueda M., Stefanidis G., Martín A. // J. Power Sources. 2017. V. 353. № 6. P. 131. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.110>

Study of Hydrogen Migration in Titanium Using a Vortex Electromagnetic Field and Accelerated Electrons in Subthreshold Values

Yu. I. Tyurin¹, *, V. V. Larionov¹

¹National Research Tomsk Polytechnic University, School of Nuclear Engineering, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: tyurin@tpu.ru

The migration of hydrogen in an inhomogeneously hydrogen-saturated commercial titanium VT1-0 has been studied using a high-frequency electromagnetic field and an accelerated electron beam. The use of a high-frequency 50–1000 kHz electromagnetic field, which generates eddy currents in the material, made it possible to observe the process of hydrogen migration near the surface and in the depth of the sample. To accelerate the migration of hydrogen in the volume of the sample, electron irradiation with an energy of 30–45 keV was used. The migration process was studied in an inhomogeneously hydrogen-saturated commercial titanium sample with a titanium nitride film deposited on its surface by magnetron sputtering. Flat samples VT1-0 were saturated with hydrogen using the Sieverts method. The diffusion coefficient of hydrogen in titanium was determined from the change in the magnitude of the signal from the eddy current sensor along the depth of the sample and along the sample, as hydrogen migrated in the sample. The values of the diffusion coefficients of hydrogen along the surface and in the depth of the sample under equilibrium conditions and under stimulation by an accelerated electron beam are obtained.

Keywords: commercial titanium, hydrogen, thermal and vortex electromagnetic field, accelerated electron irradiation, hydrogen migration, diffusion coefficients, titanium nitride, inhomogeneous hydrogenation.

УДК 539.21

ОСАЖДЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ УСКОРЕННЫХ ИОНОВ C_{60}

© 2024 г. В. Е. Пуха^{a, b, *}, Е. И. Дроздова^c, О. П. Черногорова^c, И. Н. Лукина^c,
М. И. Петржик^d, А. А. Бельмесов^a

^aФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, 142432 Россия

^bООО “Центр Водородной Энергетики”(ПАО АФК “Система”), Черноголовка, 142432 Россия

^cИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, 119334 Россия

^dНациональный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, 119049 Россия

*e-mail: pve@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 30.10.2023

После доработки 20.01.2024 г.

Принята к публикации 20.01.2024 г.

Осаждением ускоренных ионов C_{60} при температуре 200 и 300°C получены твердые износостойкие углеродные покрытия. Установлено, что механические свойства покрытий определяются температурой подложки (T_s) и энергетическим составом пучка. Твердость покрытий, осажденных из ионов C_{60}^+ с энергией 7 кэВ, превышает 50 ГПа и практически не зависит от T_s . Присутствие в пучке C_{60}^{2+} и C_{60}^{3+} с энергией, соответственно, ~14 и 21 кэВ приводит к результату, не характерному для углеродных покрытий – твердость при повышении T_s с 200 до 300°C растет более, чем в 1.3 раза (с 31.6 до 41.6 ГПа). По данным спектроскопии комбинационного рассеяния размер графитовых нанокристаллов в покрытии растет с температурой почти до 2 нм. Для покрытий, полученных в условиях облучения ионами C_{60}^{2+} и C_{60}^{3+} , характерен минимальный износ (1.5×10^{-8} мм³/Н·м при $T_s = 200^\circ\text{C}$) и минимальный коэффициент трения ($\mu = 0.05$ при $T_s = 300^\circ\text{C}$). Мы связываем необычную зависимость твердости от T_s и улучшение трибологических свойств покрытий с формированием в этом интервале T_s структуры композита на основе алмазоподобной матрицы и графитовых нанокристаллов.

Ключевые слова: ускоренные ионы, фуллерен, сверхтвердые покрытия, нанокompозиты, износостойкость, коэффициент трения.

DOI: 10.31857/S1028096024050079, EDN: FTZDXR

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы нанокompозиты на основе углерода благодаря их уникальным трибологическим свойствам широко используют в различных механических компонентах, таких как подшипники, шестерни, детали двигателя и трансмиссии [1–4]. Разработка нанокompозитных материалов позволяет адаптировать их свойства к определенному желаемому значению за счет различных свойств компонентов и размера зерна. Для трибологических применений необходимы такие свойства, как износостойкость и низкое трение, кроме этого необходима ударная вязкость, высокая адгезия к подложке и несущая способность

покрытия, чтобы предотвратить хрупкое разрушение или отслоение покрытия в тяжелых условиях эксплуатации [5]. Основой создания композитов для трибологических применений может служить твердый аморфный углерод с алмазоподобной (АП) структурой. Покрытия из аморфного углерода с алмазоподобной структурой находят применение благодаря их высокой твердости (до 80 ГПа), низкому коэффициенту трения, химической инертности и биосовместимости [6, 7]. Легирование алмазоподобного углерода и создание нанокompозитов на его основе в первую очередь связано со снижением внутренних напряжений в покрытиях, увеличением адгезии к основе и

согласованием механических свойств покрытия и подложки. Увеличение толщины покрытий, необходимое для ряда применений, при относительно слабой адгезии к подложке приводит к потере устойчивости и разрушению покрытия за счет внутренних напряжений. Высокомодульные алмазоподобные покрытия (типичное отношение твердости к модулю Юнга в которых составляет 0.1 [6, 8]) могут также разрушаться в парах трения при значительной пластической деформации подложки. Сверхтвердые осколки покрытия приводят к усиленному износу трущейся пары. Было предложено легирование алмазоподобных покрытий неметаллическими элементами, такими как фтор и азот, для преодоления низкой адгезии и высоких остаточных напряжений.

С другой стороны, легирование такими элементами снижает твердость алмазоподобных покрытий в диапазоне до 20 ГПа [8–10]. Другой путь связан с добавлением в покрытие различных металлов (например, Ti, W и Cr) [5, 11, 12] и полупроводников (Si) [13], которые имеют тенденцию к образованию нанокompозитных систем с углеродом. В этом случае снижение твердости аморфной углеродной матрицы компенсируется включениями твердых нанокристаллических карбидных фаз.

В последнее время активно развивается такое направление, как формирование нанокompозитов из различных аллотропных модификаций углерода. Так, в относительно мягкую аморфную углеродную матрицу может быть внедрен более твердый углерод, либо более прочные углеродные наночастицы (например, наноалмазы, нанотрубки, графен [14, 15]). В этом случае сама мягкая матрица создает условия сухой смазки, повышая трибомеханические характеристики покрытия. Несколько иное строение имеет углеродный нанокompозит (УНК), полученный осаждением ионов C_{60} с энергией в несколько кэВ. Как показано в [16], из ионов C_{60}^+ с энергией 5 кэВ при температуре подложки (T_s) менее 300°C растут покрытия с аморфной алмазоподобной структурой. При T_s около 300°C в аморфной алмазоподобной матрице появляются нанокристаллы графита и, таким образом, из этих компонент формируется углеродный нанокompозит. Твердость углеродного нанокompозита, полученного при температурах в интервале 300–400°C ($H \sim 40\text{--}60$ ГПа), превышает или сравнима с твердостью алмазоподобных покрытий, выращенных при более низких температурах подложки. Углеродный нанокompозит такого типа имеет низкое значение модуля Юнга E ($H/E \sim 0.13\text{--}0.14$), что уменьшает вероятность

хрупкого разрушения покрытия. Кроме того, нанокристаллы графита при износе покрытия могут создавать условия сухой смазки, уменьшая коэффициент трения и износ контртела. Показано [17], что увеличение средней энергии ионов C_{60}^+ до ~ 7 кэВ и присутствие двух- и трехзарядных ионов C_{60} с более высокой энергией позволяет снизить T_s при формировании углеродного нанокompозита до 200°C, а количество алмазных sp^3 -гибридизованных связей в покрытии увеличивается. Свойства углеродных нанокompозитов, полученных в этих условиях, практически не изучены, и мы в данной работе продолжаем исследование этих покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Осаждение покрытий производили в оригинальной вакуумной установке с гетероионной откачкой и базовым давлением 5×10^{-6} Па. Углеродные покрытия были нанесены из ионного пучка C_{60} с использованием ионного источника с седловидным электрическим полем по методике, описанной в [17]. Пары фуллерена из двух эффузионных ячеек подавали через отверстия в аноде непосредственно в седловидную область электрического поля. В парах фуллерена при подаче высокого напряжения на электроды источника возникал электрический разряд, из которого формировались два противоположно направленных пучка ионов. Один из них использовали для мониторинга разряда, а второй — для осаждения покрытий. Покрытия осаждали из пучка, в котором кроме ионов C_{60}^+ с энергией 7 кэВ присутствовали ионы C_{60}^{2+} ($\sim 22\%$) и C_{60}^{3+} ($\sim 1.5\%$) с энергией 14 и 21 кэВ соответственно. Кроме того, в пучке присутствовало небольшое количество однозарядных димеров $(C_{60})_2^+$. Энергетическое распределение ионов и состав пучка для источника с седловидным полем этого типа приведены в работе [18]. Для осаждения покрытий только из ионов C_{60}^+ пучок пропускали через магнитный сепаратор с индукцией магнитного поля 0.9 Тл. Покрытия формировали на поверхности полированных кремниевых шайб (КЭФ 7.5/7.5) при $T_s = 200$ и 300°C. Параметры осаждения покрытий приведены в табл. 1.

Структурные характеристики покрытий исследовали методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Регистрацию спектров комбинационного рассеяния проводили на спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRAM HR в микронном режиме, источником возбужде-

Таблица 1. Параметры осаждения углеродных покрытий

Образец	Температура подложки T_s , °C	Средняя энергия на ион, кэВ	Состав пучка	Толщина покрытия $\sim h$, нм
1	200	7.00	C_{60}^+	800
2	300	8.75	71.8% C_{60}^+ , 22% C_{60}^{2+} , 1.5% C_{60}^{3+} , 4.7% $(C_{60})_2^+$	800
3	300	7.00	C_{60}^+	1000
4	200	8.75	71.8% C_{60}^+ , 22% C_{60}^{2+} , 1.5% C_{60}^{3+} , 4.7% $(C_{60})_2^+$	500

ния служил светодиодный лазер с длиной волны излучения $\lambda = 473$ нм.

Механические характеристики (твердость индентирования H_{IT} , модуль индентирования E_{IT} и упругое восстановление η_{IT} , выраженное как отношение между упругой и общей составляющих работы индентирования) углеродных покрытий определяли с помощью динамического ультрамикротвердомера DУН-211S (Shimadzu) в соответствии с ГОСТ Р 8.748-2011 с использованием индентора Виккерса. Измерения производили в режиме “нагрузка–разгрузка” при нагрузке 20 мН и скорости нагружения 70 мН/с. Трибологические испытания [19] образцов проводили на машине трения TRIBOMETER фирмы CSM Instruments (Швейцария) при возвратно-поступательном движении по схеме “стержень–пластина”. Параметры испытаний: нагрузка 1 Н, максимальная скорость движения 0.40 см/с, длина дорожки 3 мм, пробег – 4000 циклов. Объем износа материала покрытия определяли профилометрией образовавшегося трека с помощью лазерного оптического профилометра (WYKO 1100NT, Veeco). Приведенный износ оценивали путем деления объема износа ΔV материала на путь скольжения L (в мм) и приложенную нормальную нагрузку N (в Н), в соответствии с законом износа Рейе–Арчарда–Хрушова [20, 21].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для исследуемых покрытий спектр комбинационного рассеяния показывает широкую полосу в интервале волновых чисел 1000–1800 см^{-1} (рис. 1), типичную для аморфного углерода [6]. Эту полосу обычно интерпретируют как сумму двух пиков, известных как D - и G -компоненты. Аппроксимация пиков функцией Гаусса позволила определить их точное положение и параметры. При возбуждении излучением лазера с длиной волны в видимой области спектра КРС характеризуется в основном структурное состояние sp^2 -гибридизованных связей. Положение и ширина G -пика

и соотношение интенсивностей $I(D)/I(G)$ зависят от таких структурных факторов, как степень беспорядка, наличие цепей с sp^2 -гибридизованными связями и образование sp^2 -кластеров [22]. В общем случае для углеродных покрытий с однофазной аморфной алмазоподобной структурой эти же факторы связаны эмпирическими зависимостями с концентрацией sp^3 -гибридизованных связей, и, таким образом, по положению G -пика и соотношению интенсивностей $I(D)/I(G)$ возможно определение sp^3/sp^2 соотношения в покрытии. Эмпирические зависимости, по которым можно определить концентрацию sp^3 -гибридизованных связей, перестают действовать при повышении T_s , либо отжиге алмазоподобной структуры [23], когда происходит разделение структурных компонентов, то есть появляются графитовые нанокристаллы, в которых практически отсутствует sp^3 -гибридизация связей, а алмазные sp^3 -гибридизованные связи в основном остаются в аморфной составляющей покрытия.

Таким образом, для углеродных наноконкомпозитных покрытий, в которых произошло разделение структурных компонентов (графитовых нанокристаллов и алмазоподобной матрицы), параметры пиков D и G однозначно характеризуют только состояние фракции с sp^2 -гибридизованными связями.

Степень беспорядка в покрытии определяет ширину G -пика, и уменьшение ширины позволяет говорить о возможной кластеризации sp^2 -гибридизованных связей, формировании и росте нанокристаллов. Ширина пика G на половине высоты максимума ($\text{FWHM}(G)$) свыше 100 см^{-1} показывает, что корреляционная длина L_a в плоскости нанокристалла графита (диаметр) менее 2 нм [22]. Размер L_a в этом случае можно оценить соотношением: $I(D)/I(G) = L_a^2 C'(\lambda)$ [23]. Для возбуждающего излучения с длиной волны $\lambda = 473$ нм постоянная $C'(\lambda) = 0.38$ нм [24]. Параметры пиков D и G и результаты расчетов приведены в табл. 2.

Анализ спектров комбинационного рассеяния показывает, что структура образцов 1 и 3 более

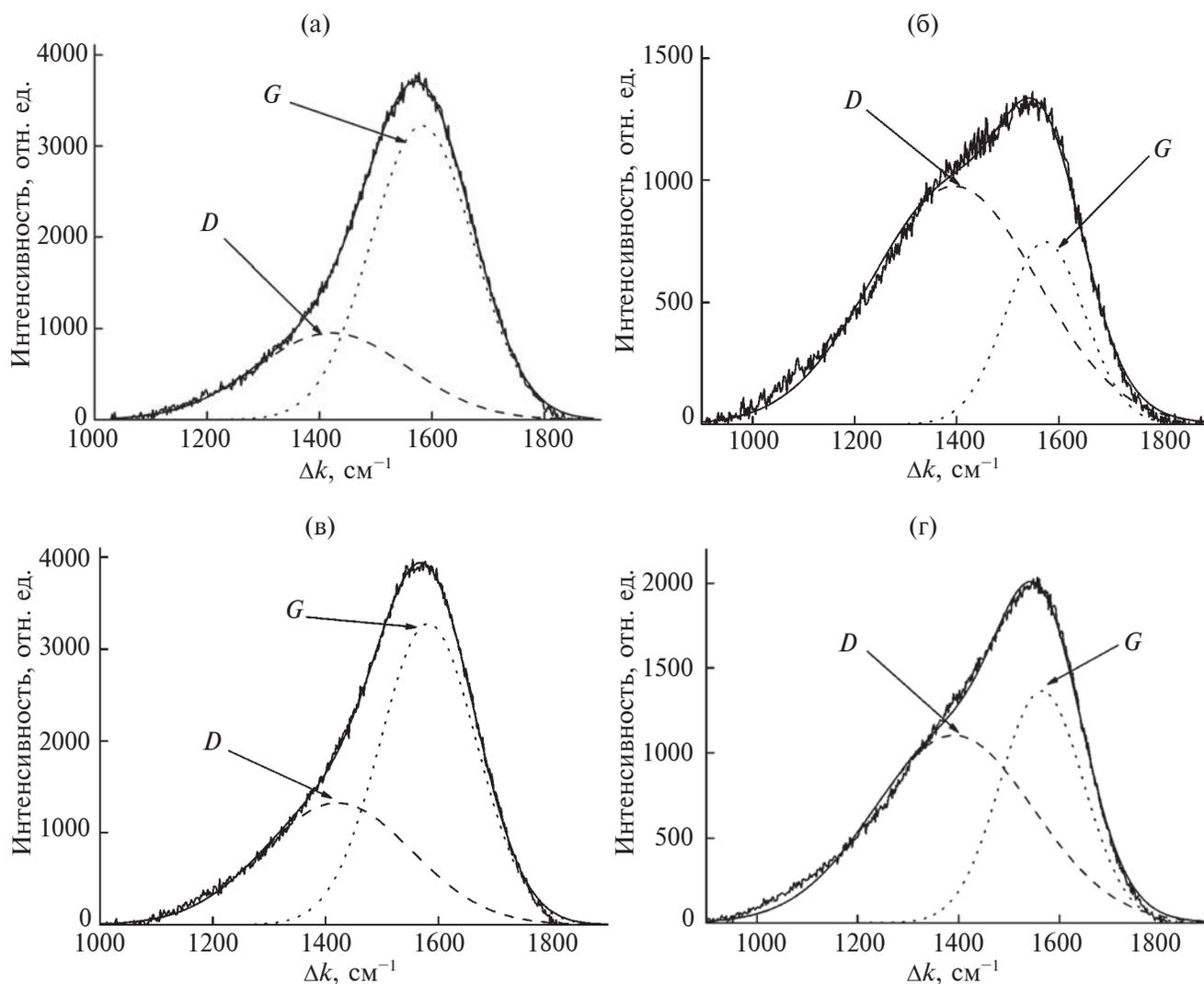


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света образцами покрытия 1–4 (а–г соответственно).

Таблица 2. Параметры пиков D и G и корреляционная длина L_a для образцов 1–4 и контактного пятна на картеле (образец 5); $\text{FWHM}(G)$ – полная ширина пика G на половине высоты максимума

Образец	$I(D)$	$I(G)$	Положение G , см^{-1}	$\text{FWHM}(G)$, см^{-1}	$I(D)/I(G)$	L_a , нм
1	935	3209	1581	217	0.30	0.9
2	975	748	1573	183	1.30	1.8
3	1326	3275	1582	201	0.40	1.0
4	1104	1565	1565	195	0.81	1.5
5	108	101	1586	92	1.10	1.7

похожа на алмазоподобную (полная ширина на половине высоты максимума пика $G > 200 \text{ см}^{-1}$ с $L_a \sim 1 \text{ нм}$) [22], а облучение высокоэнергетическими ионами (образцы 2 и 4) в тех же условиях приводит к нанокompозитной структуре с размером $L_a \sim 2 \text{ нм}$. Тем не менее, положение пика G для всех образцов (от 1565 до 1582 см^{-1}) указывает

на формирование во всех случаях нанокристаллов графита [22].

В табл. 3 приведены результаты индентирования полученных покрытий. Наивысшая твердость $H_{IT} > 52 \text{ ГПа}$ и самое высокое отношение твердости к модулю Юнга H/E характеризуют образец, осажденный при $T_s = 200^\circ\text{C}$. Близкими

значениями твердости (~50 ГПа) и соотношения H/E (0.19) обладает образец, осажденный при $T_s = 300^\circ\text{C}$. Оба этих образца сформированы только из ионов C_{60}^+ . При наличии в пучке C_{60}^{2+} и C_{60}^{3+} твердость и отношение H/E снижаются, что, вероятно, связано с повышением доли графитовой составляющей в аморфной матрице. Интересно сравнить механические свойства образцов, осажденных при 200 и 300°C. По данным [17], именно в этом интервале в присутствии C_{60}^{2+} и C_{60}^{3+} с высокой энергией формируется структура углеродного нанокompозитного покрытия и с ростом T_s до 300°C повышается содержание sp^3 -гибридизованных связей до максимума (~62%). Несмотря на то, что с повышением T_s , по данным комбинационного рассеяния, наблюдали рост графитовых нанокристаллов (L_a увеличивается с 1.5 до 1.8 нм), твердость покрытия повышается в 1.3 раза – до 41.6 ГПа. Таким образом, можно предположить, что повышение твердости связано с разделением sp^2 - и sp^3 -гибридизованных связей. Так как в нанокристаллах есть только sp^2 -гибридизованные связи, то при росте нанокристаллов и общем увеличении соотношения количества sp^3 -гибридизованных связей к sp^2 алмазоподобными связями насыщается аморфная матрица композита, которая и обеспечивает его высокую прочность.

Тест на трение скольжения проводили шариком диаметром 3 мм из Al_2O_3 при нормальной нагрузке 1 Н. Максимальное контактное напряжение при трибологических испытаниях по урав-

нению Герца [20] составляло примерно 1 ГПа. Сверхтвердые покрытия, сформированные только из ионов C_{60}^+ (образцы 1 и 3), имея сходную структуру, демонстрируют близкий коэффициент трения $\mu \approx 0.1$.

Присутствие ионов с высокой энергией (образцы 2 и 4) приводит к существенному различию трибологических характеристик покрытий, осажденных при 300 и 200°C. Образец 2, у которого, по-видимому, завершилось формирование композитной структуры [17] и произошло почти полное разделение sp^2 - и sp^3 -гибридизованных связей, обладает самым низким коэффициентом трения (0.05). Покрытие, осажденное при $T_s = 200^\circ\text{C}$ (образец 4), где, по данным [17], только началось формирование графитовых нанокристаллов и матрица насыщена sp^2 -гибридизованными связями, характеризуется высоким значением $\mu = 0.17$. Тем не менее, у него наблюдали самое низкое значение приведенного износа ($1.50 \times 10^{-8} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$). Следует отметить, что все образцы покрытий демонстрируют высокие показатели износостойкости [23]. Приведенный износ исследованных покрытий и значения их коэффициента трения μ даны в табл. 4.

После трибологических испытаний образцов 2–4 обнаружены две узкие трещины по краям бороздки износа глубиной не более 20 нм (рис. 2). Образование трещин может быть вызвано взаимодействием напряжений в покрытии и циклических упругих деформаций, возникающих при движении контртела под нагрузкой. С другой стороны, образование неглубокой трещины вдоль

Таблица 3. Характеристики индентирования покрытий

Образец	Характеристики индентирования			
	H_{IT} , ГПа	E_{IT} , ГПа	H/E	η_{IT}
1	52.1	255.2	0.20	86
2	41.6	251.0	0.17	81
3	50.4	264.7	0.19	85
4	31.6	205.7	0.16	76

Таблица 4. Трибологические свойства покрытий

Образец	Коэффициент трения μ	Максимальная глубина бороздки, нм	Приведенный износ, $10^{-8} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$	
			образца	контртела
1	0.10	20	6.13	1.17
2	0.05	172	14.5	1.68
3	0.11	80	6.63	2.65
4	0.17	16	1.50	0.83

дорожки износа не вызвало разрушения, характерного для алмазоподобных покрытий, в виде потери устойчивости [25]. Это говорит о высокой адгезии между покрытием и подложкой. Условия и причины появления нанотрещины вдоль бороздки износа требуют дальнейшего изучения, в частности, необходимо выяснить профиль и величины внутренних напряжений как в покрытии, так и в подложке после осаждения углеродных покрытий из пучка ускоренных ионов C_{60} .

Рассмотрим более подробно возможные механизмы уменьшения μ в покрытиях со структурой углеродного нанокompозита. Основным отличием образца 2 от остальных образцов серии является формирование относительно крупных графитовых нанокристаллов с диаметром $L_a \sim 1.8$ нм. На рис. 2 приведена зависимость коэффициента трения скольжения покрытий от числа циклов. На начальном участке испытаний (порядка 100 циклов) происходит уменьшение μ от 0.09 до 0.05. Мы предположили, что на этом участке на поверхности контртела происходит образование трибопленки, связанной с разрушением графитовых нанокристаллов. Затем графитовая трибопленка служит твердой смазкой, уменьшая коэффициент трения до рекордно низкого значения 0.05. На рис. 3. представлено оптическое изображение поверхности контртела (шарик из Al_2O_3) и спектр комбинационного рассеяния света на трибопленке, сформировавшейся на его поверхности. Аппроксимация спектра функцией Гаусса позволила выделить D - и G -компоненты углеродной части

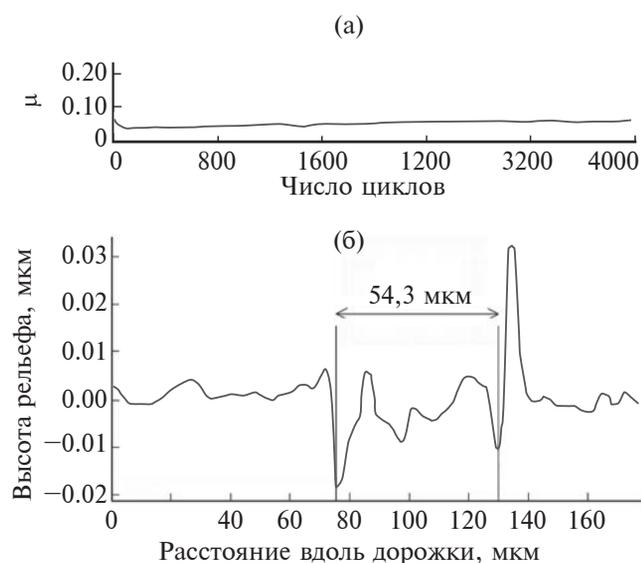


Рис. 2. Зависимость коэффициента трения скольжения покрытий от числа циклов при трибологических испытаниях образца 2 (а) и профиль дорожки трения после испытаний (б).

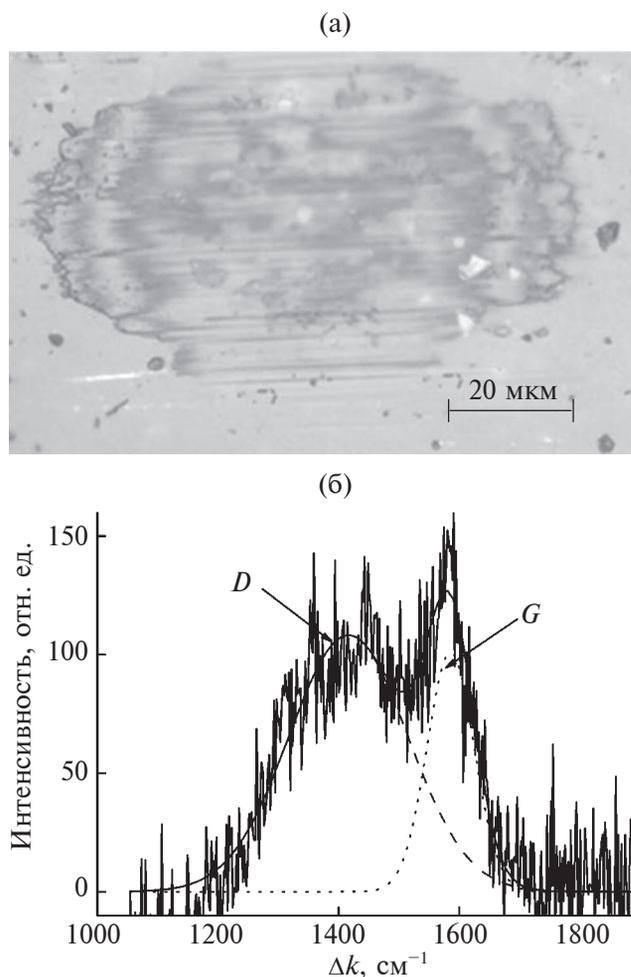


Рис. 3. Оптическое изображение контактного пятна, образовавшегося на поверхности контртела в процессе испытания образца 2 на трение (а). Деконволюция углеродной части спектра комбинационного рассеяния света, снятого с области трения контртела (б).

спектра. Сдвиг пика G до 1586 cm^{-1} и ширина 92 cm^{-1} на спектре комбинационного рассеяния трибопленки (рис. 3) соответствуют нанографиту [22]. Таким образом, трибопленка может работать как твердая графитоподобная смазка, тем самым существенно снижая коэффициент трения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На полированные Si подложки из пучка ускоренных ионов C_{60} осаждены углеродные покрытия. Методами комбинационного рассеяния света исследована их структура, а также проведены трибологические и механические испытания покрытий. Покрытия, сформированные только из ионов C_{60}^+ с энергией 7 кэВ, имеют структуру, в которой присутствуют нановключения (~ 1 нм) углерода со sp^2 -гибридизированными связями, и обладают высокой твердостью (свыше 50 ГПа),

высоким соотношением H/E (~ 0.2) и близкими трибологическими свойствами ($\mu \sim 0.1$).

Присутствие в ионном пучке ионов C_{60}^{2+} и C_{60}^{3+} с удвоенной и утроенной энергией приводит к формированию твердых углеродных наноконкомпозитных покрытий с размерами нанокристаллов графита 1.5 и 1.8 нм при $T_s = 200$ и 300°C соответственно. Покрытие, осажденное при $T_s = 300^\circ\text{C}$, обладает самым низким коэффициентом трения ($\mu = 0.054$). В случае этого покрытия обнаружено формирование трибопленки на контртеле в области контакта. Трибопленка по данным комбинационного рассеяния имеет графитовую структуру и, таким образом, трение происходит в паре углеродный наноконкомпозит–нанографит, чем и обусловлено низкое значение μ . Вся серия покрытий, исследованных в работе, имеет малое значение приведенного износа (в пределах от 1.5 до 14.5×10^{-8} $\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$), что, наряду с низким коэффициентом трения, делает их привлекательными для трибологических применений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации 124013000692-4 (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) и Государственного задания 075-00320-24-00 (ИМЕТ РАН).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singh H., Ramirez G., Eryilmaz O., Greco A., Doll G., Erdemir A. // Tribology International. 2016. V. 98. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.02.008>
2. Su Y., Cai L., Huang W., Zhang T., Yu W., Zhang P., Hu R. Gong X. // Vacuum. 2022. V. 198. P. 110920. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.110920>
3. Mutyala K.C., Singh H., Evans R.D., Doll G.L. // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 284. P. 302. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.06.075>
4. Bhat A., Budholiya S., Aravind Raj S., Sultan M.T.H., Hui D., Md Shah A.U., Safri S.N.A. // Nanotechnol. Rev. 2021. V. 10. № 1. P. 237. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2021-0018>
5. Sánchez-López J.C., Martínez-Martínez D., López-Cartes C., Fernández A. // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. № 16. P. 4011. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.02.012>
6. Schultrich B. Tetrahedrally Bonded Amorphous Carbon Films I: Basics, Structure and Preparation. Springer, 2018. V. 263.
7. Shi B., Wu Y., Liu Y., Wang L., Gao J., Hei H., Zheng K. Yu.S. // Mater. Sci. Technol. 2022. V. 38. № 15. P. 1151. <https://doi.org/10.1080/02670836.2022.2074124>
8. Charitidis C.A. // Int. J. Refractory Metals Hard Mater. 2010. V. 28. № 1. P. 51. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.08.003>
9. Zhang L., Wang F., Qiang L., Gao K., Zhang B., Zhang J. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 13. P. 9635. <https://doi.org/10.1039/C4RA14078H>
10. Liu L., Tang W., Ruan Q., Wu Z., Yang C., Cui S., Ma Z., Fu R.K.Y., Tian X., Wang R., Wu Z., Chu P.K. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 404. P. 126468. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126468>
11. He D., Shang L., Li W., Cheng B., Zhai H., Zhang X., Lu Z., Zhang, G. // Mater. Design. 2023. V. 226. P. 111640. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111640>
12. Santiago J.A., Fernández-Martínez I., Sánchez-López J.C., Rojas T.C., Wennberg A., Bellido-González V., Molina-Aldareguia J.M., Monclús M.A., González-Arrabal R. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 382. P. 124899. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124899>
13. Murugan V.S., Madhu S. // Silicon. 2022. V. 14. № 11. P. 6053. <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01375-y>
14. Tyagi A., Walia R.S., Murtaza Q., Pandey S.M., Tyagi P.K., Bajaj B. // Int. J. Refractory Metals Hard Mater. 2019. V. 78. P. 107. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.09.006>
15. Zhai W., Srikanth N., Kong L.B., Zhou K. // Carbon. 2017. V. 119. P. 150. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.027>
16. Penkov O.V., Pukha V.E., Zubarev E.N., Yoo S.S., Kim D.E. // Tribol. Int. 2013. V. 60. P. 127. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.11.011>
17. Бельмесов А.А., Нечаев Г.В., Пуха В.Е. Кабачков Е.Н., Ходос И.И., Карасев П.А. // Поверхность. Рентген, синхротрон и нейтрон. исслед. 2022. № 4. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S1028096022040021>
18. Малеев М.В., Зубарев Е.Н., Пуха В.Е., Дроздов А.Н., Вус А.С. // Металлофизика и новейшие технологии. 2015. Т. 37. № 6. С. 777. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/112255>
19. Петржик М.И., Левашов Е.А. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 6. С. 1002.
20. Johnson K.L. Contact Mechanics. Cambridge University Press: Cambridge, 1985.
21. Хрущов М.М., Бабичев М.А. Исследования изнашивания металлов. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1960. 351 с.
22. Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 20. P. 14095. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
23. Ferrari A.C. // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 180–181. P. 190. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.146>
24. Kataria S., Sahoo S., Barve S.A., Dash S., Patil D.S., Tyagi A.K., Arora A.K. // Solid State Commun. 2009. V. 149. Iss. 43–44. P. 1881. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.08.007>
25. Kolawole F.O., Kolade O.S., Bello S.A., Kolawole S.K., Ayeni A.T., Elijah T.F., Borisade S.G., Tschiptschin A.P. // Int. J. Adv. Manufacturing Technol. 2023. V. 126. № 5-6. P. 2295. <https://doi.org/10.1007/s00170-023-11282-8>

Deposition of Wear-Resistant Nanocomposite Coatings from Accelerated C_{60} Ions

V. E. Pukha^{1,2,*}, E. I. Drozdova³, O. P. Chernogorova³, I. N. Lukina³, M. I. Petrzhik⁴,
A. A. Belmesov¹

¹Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

²Hydrogen Energy Center, ltd., (PJSC JFC "Sistema") Chernogolovka, 142432 Russia

³Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Moscow, 119334 Russia

⁴National University of Science and Technology MISIS, Moscow, 119049 Russia

*e-mail: pve@icp.ac.ru

Hard wear-resistant carbon coatings were deposited from accelerated C_{60} ions at temperatures of 200 and 300°C. It has been established that the mechanical properties of the coatings are determined by the substrate temperature (T_s) and the energy composition of the beam. The hardness of coatings deposited from C_{60}^+ ions with an energy of 7 keV exceeds 50 GPa and is virtually independent of T_s . The presence of C_{60}^{2+} and C_{60}^{3+} with an energy of ~14 and 21 keV, respectively, in the beam leads to a result that is not typical for carbon coatings – the hardness increases by more than 1.3 times with an increase in T_s from 200 to 300°C (from 31.6 GPa to 41.6 GPa). In this case, according to Raman spectroscopy data, the size of graphite nanocrystals in the coating increases with temperature up to almost 2 nm. Coatings obtained under conditions of irradiation with C_{60}^{2+} and C_{60}^{3+} ions are characterized by minimal wear (1.5×10^{-8} mm³/N·m, $T_s = 200^\circ\text{C}$) and minimal friction coefficient ($\mu = 0.05$ for $T_s = 300^\circ\text{C}$). We attribute the unusual dependence of hardness on T_s and the improvement in the tribological properties of coatings to the formation of a composite structure based on a diamond-like matrix and graphite nanocrystals in this range of T_s .

Keywords: accelerated C_{60} ions, superhard coatings, nanocomposites, wear resistance, friction coefficient.

УДК 535.34

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНАМИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА ОКСИДА ЦИНКА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА МАГНИЯ

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

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

^бАмурский государственный университет, Благовещенск, 675027 Россия

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

Поступила в редакцию 30.09.2023 г.

После доработки 26.12.2023 г.

Принята к публикации 26.12.2023 г.

Исследовали влияние модифицирования наночастицами MgO (концентрацией 0.1–10 мас. %) на спектры диффузного отражения порошками ZnO излучения с длиной волны 0.2–2.5 мкм до и после облучения электронами с энергией 30 кэВ. Модифицирование порошка ZnO осуществляли нанопорошком MgO при концентрациях от 0.1 до 10 мас. % твердотельным способом при температуре прогрева 650°C. Рентгенофазовый анализ показал, что при таком способе модифицирования образование дополнительных фаз отсутствует. Установлено, что оксид цинка имеет структуру, симметрия которой относится к пространственной группе $R\bar{6}_{3mc}$, оксид магния – к пространственной группе $Fm\bar{3}m$. Коэффициент диффузного отражения таких порошков в видимой области свыше 90%. При облучении электронами с энергией 30 кэВ исходного и модифицированного порошков ZnO, а также нанопорошка MgO, регистрировали уменьшение их отражательной способности во всей исследуемой области спектра излучения. Установлено, что модифицирование порошка наночастицами MgO при концентрации 3 мас. % приводит к увеличению радиационной стойкости в 1.32 раза по сравнению с немодифицированными образцами. Этот эффект определяется стоком радиационных дефектов на развитой удельной поверхности наночастиц.

Ключевые слова: оксид цинка, оксид магния, оптические свойства, облучение, электроны.

DOI: 10.31857/S1028096024050087, **EDN:** FTWUMA

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка является широко используемым пигментом для покрытий класса “солнечные отражатели”, что обусловлено его высокой стойкостью к действию заряженных частиц и солнечному ультрафиолетовому (УФ) излучению [1–4]. В процессе эксплуатации в этих материалах образуются центры поглощения, приводящие к поглощению в УФ-, видимой и ближней инфракрасной (ИК) областях спектра и снижающих коэффициент диффузного отражения. Для устранения проблемы и повышения стойкости пигмента к воздействию ионизирующего излучения в космосе требуется разработка инновационных методов.

Ранее для повышения фото- и радиационной стойкости оксидных порошков, в том числе и порошков оксида цинка, применяли следующие методы [5–9]: модифицирование микропорошков оксидами редкоземельных элементов; обогащение оксидных микропорошков кислородом путем добавок кислородосодержащих соединений типа тетраборатов натрия и калия; фторирование оксидных микропорошков; оптимизация размеров частиц и удельной поверхности микропорошков; создание на поверхности микропорошков защитных слоев из диоксида кремния методом микрокапсулирования.

Одним из перспективных способов решения этой проблемы может быть модифицирование

пигментов белыми оксидными нанопорошками, поскольку наночастицы, обладая большой удельной поверхностью, способствуют релаксации дефектов, образующихся при облучении. Исследования по влиянию модифицирования нанопорошками на фото- и радиационную стойкость пигментов показали высокую эффективность данного метода [10–15].

Целью настоящего исследования являлся сравнительный анализ спектров диффузного отражения и спектров наведенного поглощения после облучения электронами порошков оксида цинка, модифицированных наночастицами MgO с концентрацией 0.1–10 мас. %.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования служили промышленно производимые микропорошки оксида цинка квалификации ОСЧ 14-2. Для модифицирования использован нанопорошок оксида магния. Модифицирование осуществляли твердотельным способом при температуре прогрева смесей микро- и нанопорошков 650°C в течение 2 ч. Рентгенограммы получали с помощью дифрактометра XRD-6100 (Shimadzu, Япония). Спектры диффузного отражения в ИК-диапазоне (от 400 до 4000 см⁻¹) записывали с помощью ИК Фурье спектрометра Shimadzu IRTracer-100 с приставкой диффузного отражения DRS-8000A. Размер частиц оценивали на лазерном анализаторе частиц SALD-2300.

Регистрацию спектров диффузного отражения (ρ_λ) в области 0.2–2.5 мкм в вакууме на месте облучения (*in situ*) и облучение образцов осуществляли

в установке-имитаторе условий космического пространства “Спектр” [16]. Расчет интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения (a_s) осуществляли по методике Джонсона [17] в соответствии с международными стандартами [18, 19]. Облучение образцов осуществляли электронами с энергией 30 кэВ, флуенсом 2×10^{16} см⁻² при плотности потока 4×10^{12} см⁻²·с⁻¹.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В исходном микропорошке ZnO содержатся частицы и гранулы размером от 0.1 до 60 мкм (рис. 1), средний размер составляет 3.83 мкм. В распределении частиц по размеру зарегистрированы 3 максимума при 0.17, 2.25 и 9.4 мкм. В нанопорошке MgO (*n*MgO) обнаружены частицы с размерами от 0.17 нм (граница чувствительности лазерного анализатора частиц SALD-2300) до 350 нм, средний размер частиц составляет 48 нм. Максимум распределения почти соответствует этому значению и регистрируется при 47 нм. Полученные данные соответствуют размерам нанопорошка оксида магния, заявленным производителем (40–60 нм). При модифицировании микропорошка ZnO наночастицами MgO происходит разрушение крупных гранул и спекание мелких частиц. В итоге получается распределение с одним максимумом при 2.27 мкм (рис. 1, кривая 2), средний размер частиц модифицированного порошка ZnO + 3% *n*MgO составляет 2.1 мкм, диапазон размеров частиц и гранул – от 0.3 до 12 мкм.

На рис. 2 представлены рентгенограммы исходного и модифицированного микропорошка

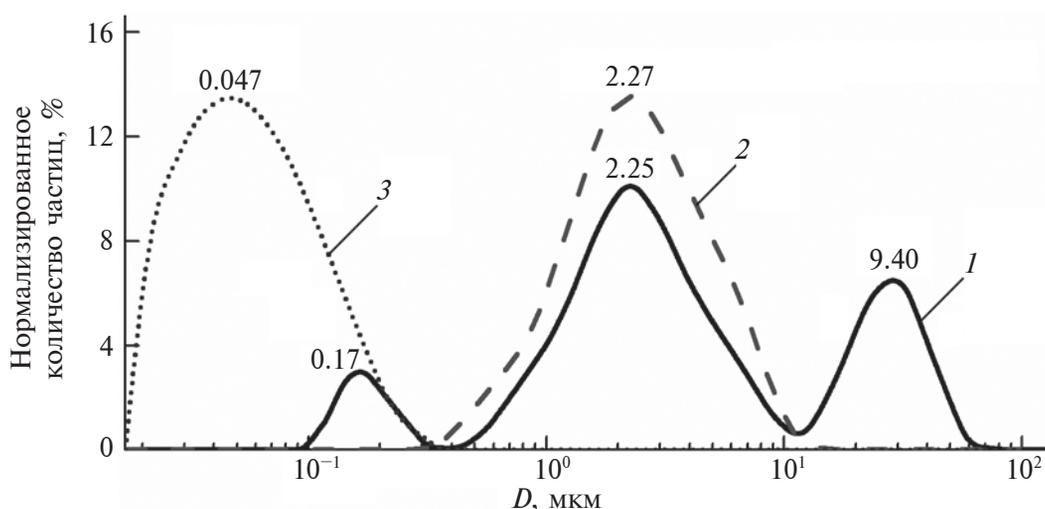


Рис. 1. Гранулометрический состав исходного микропорошка ZnO (1), и модифицированного 3 мас. % наночастиц *n*MgO (2) и нанопорошка *n*MgO (3).

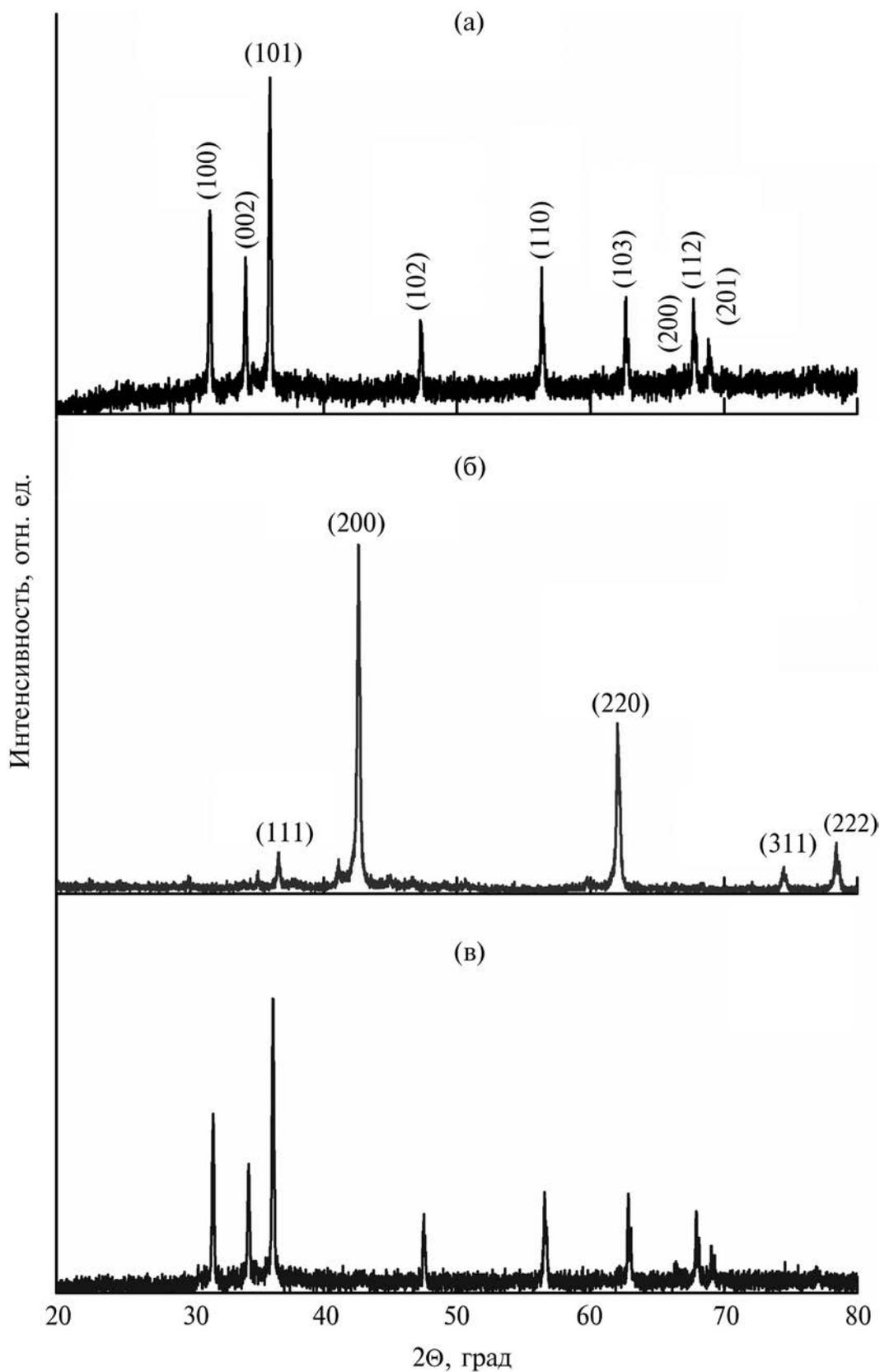


Рис. 2. Рентгенограммы исходного микропорошка ZnO (а), нанопорошка n MgO (б) и модифицированного порошка ZnO + 10% n MgO (в).

оксида цинка, а также нанопорошка оксида магния с обозначенными индексами Миллера. Из рентгенограмм следует, что при модифицировании новых фаз не образуется. Исходный и модифицированный порошки оксида цинка имеют структуру вюрцита, пространственная группа $R\bar{6}_{3mc}$. Нанопорошок оксида магния имеет кубическую флюоритовую структуру, пространственная группа $Fm\bar{3}m$.

Из спектров диффузного отражения (рис. 3.) следует, что отражательная способность порошка ZnO при модифицировании наночастицами MgO снижается в области длин волн от 400 до 2500 нм. При максимальной концентрации оксида магния уменьшение коэффициента отражения составляет 5% в видимой области спектра и до 3% в ближней ИК-области. Коэффициент отражения порошка MgO в диапазоне длин волн от 420 до 2500 нм существенно ниже, чем у порошка ZnO, и не превышает 88%. В спектре диффузного отражения оксида магния регистрируются полосы поглощения с максимумами при 274, 1395, 1960, 2340 и 2485 нм [20]. Край основного поглощения излучения регистрировали в точке пересечения со шкалой длин волн нулевого значения коэффи-

циента диффузного отражения, полученного экстраполяцией прямой [21]. Для исходного порошка оксида цинка он регистрируется при 375 нм, что соответствует значению ширины запрещенной зоны 3.3 эВ. При модифицировании наночастицами MgO край основного поглощения не изменяется, так как оксид магния является более широкозонным соединением ($E_g = 7.8$ эВ) [22, 23].

В ИК-спектре исходного порошка ZnO (рис. 4.) зарегистрированы характерные полосы поглощения при 452, 515 и 695, которые относят к симметричным валентным колебаниям связи Zn–O [24–26]. Полосу при 880 см^{-1} относят к колебаниям Zn, находящегося в тетраэдрической координации [27]. ИК-спектр модифицированного порошка ZnO + 3% nMgO содержит аналогичные полосы поглощения, с разницей в том, что в области от 680 до 1350 см^{-1} интенсивность поглощения незначительно снижена [28, 29]. В спектре оксида магния зарегистрирована полоса поглощения при 605 см^{-1} , которая имеет сложную форму и включает в себя валентные и деформационные колебания связей Mg–O [30]. Широкая полоса поглощения при 1485 см^{-1} может быть обусловлена деформа-

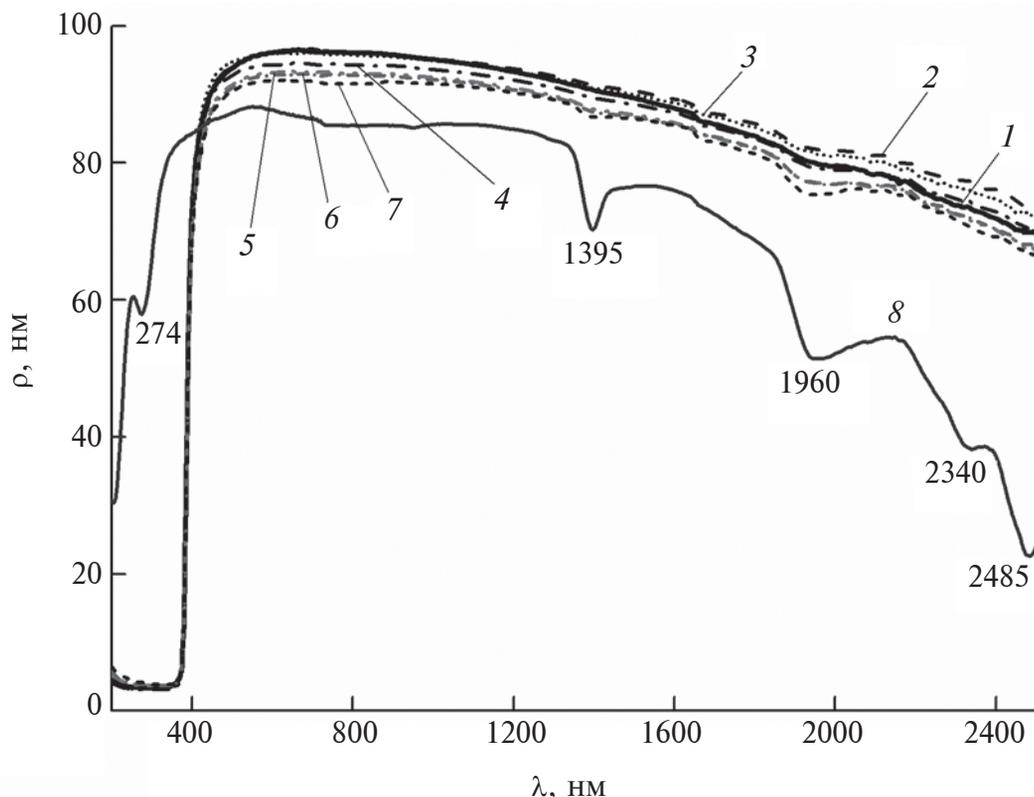


Рис. 3. Спектры диффузного отражения исходного (1), прогретого (2), модифицированного порошка ZnO с процентным содержанием наночастиц nMgO: 0.1 (3), 1 (4), 3 (5), 5 (6), 10 (7) мас. % и нанопорошка MgO (8).

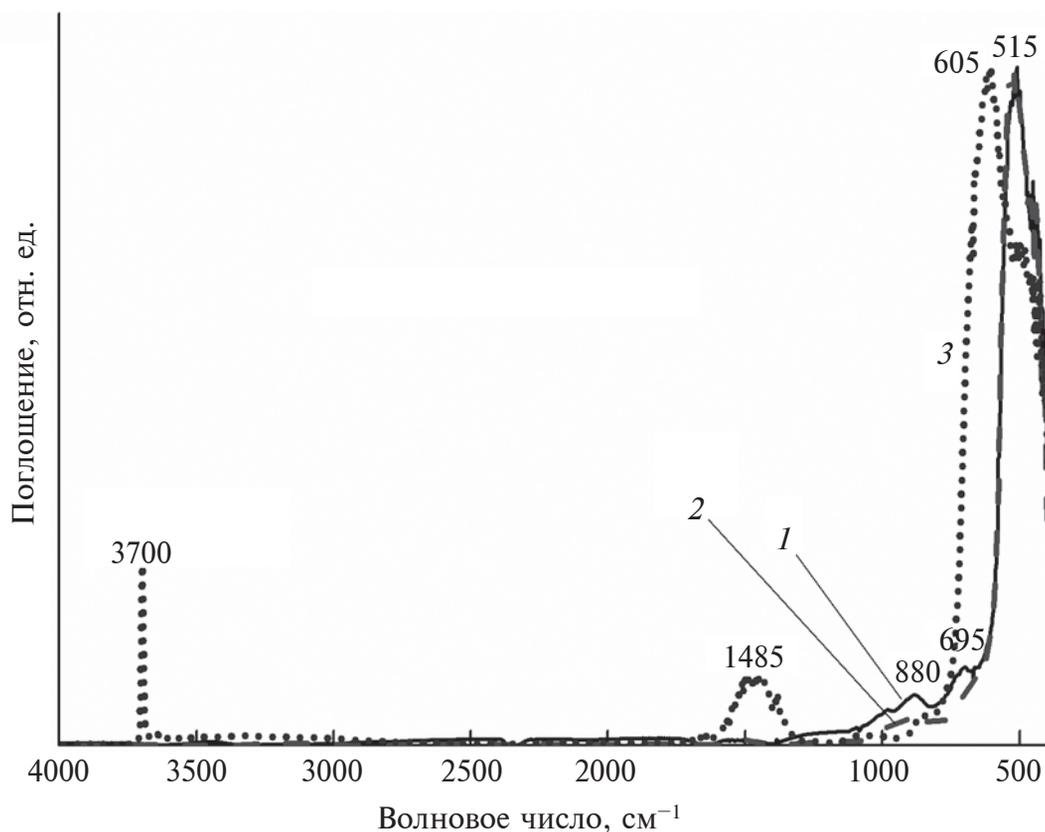


Рис. 4. ИК-спектры исходного порошка ZnO (1), модифицированного порошка ZnO + 3% *n*MgO (2) и нанопорошка *n*MgO (3).

ционными колебаниями молекул H₂O, сорбированных на поверхности нанопорошка [31]. Широкая полоса с острым пиком при 3700 см⁻¹ может быть связана с наличием гидроксильных групп на поверхности нанопорошка [32] или обусловлена взаимодействием частиц нанопорошка с окружающей средой при приготовлении образца.

При облучении исходного и модифицированного порошков ZnO, а также нанопорошка MgO наблюдали уменьшение их отражательной способности во всей исследуемой области спектра излучения – от 200 до 2500 нм. Разностные спектры диффузного отражения (рис. 5.) получены вычитанием спектров диффузного отражения облученного ускоренными электронами образца из спектров этих же образцов до облучения. Наибольшие изменения при флуенсе 2×10^{16} см⁻² в исходном и модифицированных порошках наблюдали при длине волны 2500 нм и достигают значения 18%. В видимой области наибольшие значения $\Delta\rho$, достигающие 7%, характерны для модифицированного порошка с максимальной концентрацией наночастиц MgO. Наименьшие значения $\Delta\rho$ практически во всей исследуемой области спектров зарегистрированы у порошка ZnO + 3% *n*MgO.

Качественно спектры $\Delta\rho_\lambda$ всех модифицированных порошков одинаковы. Они включают две области. Область полосы поглощения от 360 до 700 и область увеличивающегося с ростом длины волны поглощения от 700 до 2500 нм (исключение составляет порошок оксида цинка модифицированный при максимальной концентрации наночастиц MgO). Полоса в первой области определяется собственными точечными дефектами в оксиде цинка и их комбинациями. Такими дефектами являются анионные и катионные вакансии в различном зарядовом состоянии, междоузельные атомы, ионы цинка и кислорода, комплексы из этих дефектов [33]. В ближней ИК-области коэффициент поглощения (значения $\Delta\rho$) увеличивается с ростом длины волны по степенному закону и определяется распределением свободных электронов в зоне проводимости по энергии [34].

Основные изменения коэффициента отражения нанопорошка MgO происходят при длинах волн от 230 до 1000 нм. Регистрируются полосы наведенного поглощения при 250, 370, 505 и 845 нм. Наибольшее изменение коэффициента отражения наблюдается при длине волны 370 нм и составляет 17%.

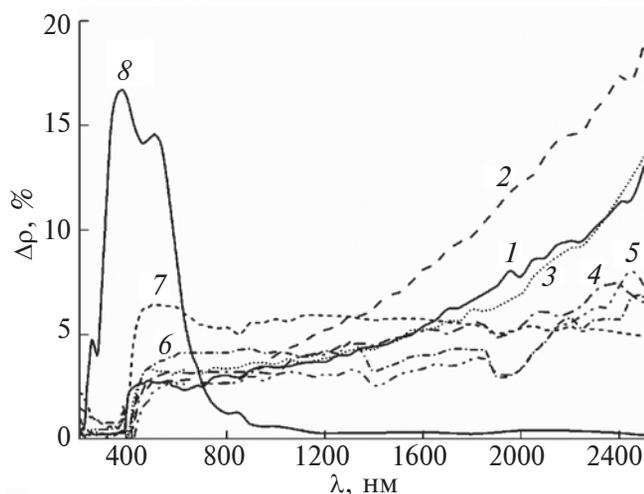


Рис. 5. Разностные спектры диффузного отражения исходного (1), прогретого (2), модифицированного порошка ZnO с процентным содержанием наночастиц $n\text{MgO}$: 0.1 (3), 1 (4), 3 (5), 5 (6), 10 (7) мас. % и nanopорошка MgO (8) после облучения ускоренными электронами с энергией 30 кэВ флуенсом $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Полосы поглощения в УФ, видимой и ближней ИК-областях спектра оксида магния обусловлены собственными дефектами, образованными в процессе облучения. Поглощение в коротковолновой области при 250 нм может быть обусловлено центрами фотоконверсии F и F^+ , образованными при облучении, а полосы при 370 и 845 нм их комплексами – F_2 -центрами [35, 36]. Полосу с максимумом около 505 нм соотносят с поглощением центров V -типа [37].

Расчет значений интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения (a_s) показал, что a_s увеличивается с увеличением концентрации nanopорошков оксида магния (табл. 1). Прогрев порошка оксида цинка при температуре 650°C приводит к снижению интегрального коэффициента поглощения до значений 0.144, тогда как для исходного порошка $a_s = 0.146$.

Из рис. 6 следует, что наименьшее изменение интегрального коэффициента поглощения, рав-

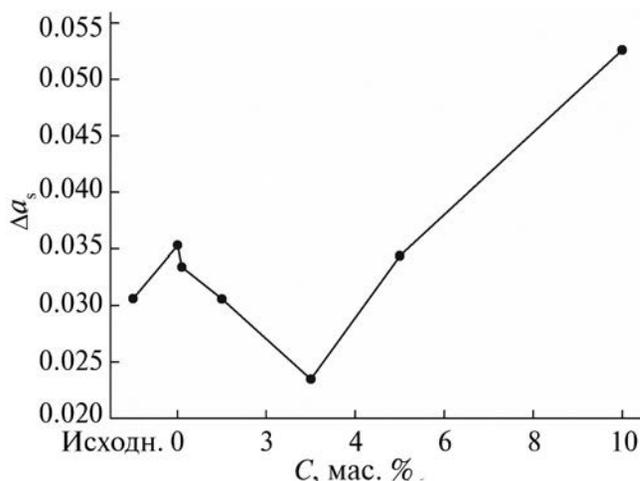


Рис. 6. Зависимость изменений коэффициента поглощения Δa_s после облучения электронами с энергией 30 кэВ флуенсом $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ исходного, прогретого и модифицированного наночастицами $n\text{MgO}$ различной концентрации порошка ZnO.

ное $\Delta a_s = 0.0235$, происходит при концентрации наночастиц MgO 3 мас. %. Такая концентрация является оптимальной для модифицирования. Наибольшие изменения Δa_s при облучении электронами флуенсом $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ характерны для максимальной концентрации наночастиц оксида магния равной 10%. Следует отметить, что прогрев при температуре 650°C ведет к ухудшению радиационной стойкости, но несмотря на это при оптимальной концентрации наночастиц наблюдается повышение радиационной стойкости более, чем на 30%. Такое повышение может определяться наличием наночастиц на поверхности зерен микропорошка, выступающих в роли стоков радиационных дефектов. Этот эффект регистрировали ранее на различных материалах [7, 38, 39].

Если сравнивать значения Δa_s для исходного микропорошка ZnO, nanopорошка MgO и модифицированного при оптимальной концентрации наночастиц микропорошка оксида цинка (рис. 7),

Таблица 1. Значения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения (a_s) и его изменения (Δa_s) после облучения ускоренными электронами с энергией 30 кэВ флуенсом $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ для исходного, прогретого и модифицированного порошка ZnO при процентном содержании наночастиц $n\text{MgO}$ от 0.1 до 10 мас. %

Тип порошка	Исходный ZnO	Прогретый при 650°C ZnO	ZnO + 0.1 мас. % $n\text{MgO}$	ZnO + 1% $n\text{MgO}$	ZnO + 3% $n\text{MgO}$	ZnO + 5% $n\text{MgO}$	ZnO + 10% $n\text{MgO}$
a_s	0.146	0.144	0.144	0.159	0.171	0.174	0.18
Δa_s	0.031	0.0353	0.0334	0.0306	0.0235	0.0344	0.0526

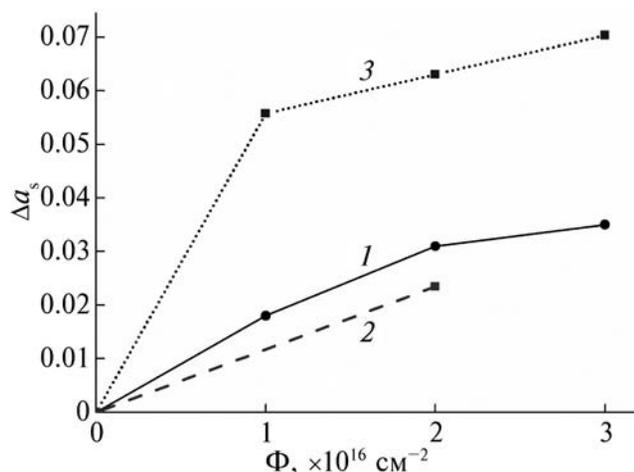


Рис. 7. Зависимость изменений коэффициента поглощения $\Delta\alpha_s$ исходного порошка ZnO (1), модифицированного порошка ZnO + 3% nMgO (2) и нанопорошка nMgO (3) от флуенса электронов с энергией 30 кэВ.

то можно сделать вывод о том, что наименьшей радиационной стойкостью обладают наночастицы оксида магния. Их стойкость при флуенсе электронов 1×10^{16} см $^{-2}$ в три раза хуже, чем у исходного оксида цинка. Но их добавление в качестве модифицирующей добавки позволяет существенно повысить радиационную стойкость этого микропорошка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показали, что отражательная способность порошков оксида цинка, модифицированных наночастицами MgO, с концентрацией 0.1–10 мас. % во всей области спектра от 200 до 2500 нм меньше, чем у микропорошков. Причиной уменьшения отражательной способности являются распределенные на поверхности поликристаллов оксида цинка наночастицы оксида магния, которые приводят к увеличению концентрации ненасыщенных связей и поверхностных дефектов, которые ведут себя как центры фотонного поглощения.

Установлено, что модифицированные порошки оксида цинка обладают большей радиационной стойкостью к воздействию электронов по сравнению с немодифицированными. Оптимальной является концентрация наночастиц MgO в 3 мас. %, при котором изменения интегрального коэффициента поглощения составляют 0.0235, тогда как у исходного порошка оксида цинка $\Delta\alpha_s = 0.031$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание), № 122082600014-6 (FZMU-2022-0007) и № FEWM-2023-0012.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tribble A.C., Lukins R., Watts E., Naumov S.F., Sergeev V.K. // J. Spacecraft Rockets. 1996. V. 33. № 1. P. 160. <https://www.doi.org/10.2514/3.55722>
2. Lv J., Li X. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 11882. <https://www.doi.org/10.1039/C8CP01855C>
3. Sokolovskiy A., Plis E., Hoffmann R., Bengtson M., Ferguson D. // Surf. Coat. Technol. 2022. V. 451. P. 129030. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.129030>
4. Kiomarsipour N., Razavi R.S., Ghani K. // Dyes Pigments. 2013. V. 96. № 2. P. 403. <https://www.doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.08.019>
5. Михайлов М.М., Соколовский А.Н. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2006. № 5. С. 72.
6. Михайлов М.М., Нещименко В.В., Скрипка Н.Г., Хохлов Р.Н. // РАН Перспективные материалы. 2010. № 3. С. 14.
7. Mikhailov M.M. Optical properties and radiation stability of Metal Oxide Powders modified with Nanoparticles. Volume 6. / Publishing house of Tomsk State University of Control Systems and Radio Electronics. 2019. 312 p.
8. Mikhailov M.M. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2013. V. 7. P. 133. <https://www.doi.org/10.1134/S102745101301028X>
9. Михайлов М.М., Власов В.А. // Известия ВУЗов. Физика. 1998. № 12. С. 52.
10. Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V., He Shiyu, Chundong L. // J. Spacecraft Rocket. 2011. V. 48. № 5. P. 891. <https://www.doi.org/10.2514/1.42974>
11. Михайлов М.М., Нещименко В.В., Дедов Н.В., Чундун Л., Шиной Х. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 12. С. 29–39.
12. Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V., Chundong L. // Radiation Effects and Defects in Solids. 2012. V. 167. № 1. P. 26–36. <https://www.doi.org/10.1080/10420150.2011.588231>
13. Mikhailov M.M., Neshchimenko V. V., Chundong L. // Dyes Pigments. 2016. V. 131. P. 256. <https://www.doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.04.012>
14. Tanji K., Mrabet I.E., Fahoul Y., Soussi A., Belghiti M., Jellal I., Naciri Y., Gaidoumi A.E., Kherbeche A. // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2023. V. 136. P. 1125. <https://www.doi.org/10.1007/s11144-023-02385-0>
15. Gupta D., Chauhan V., Koratkar N., Singh F., Kumar A., Kumar S., Kumar R. // Vacuum. 2021. V. 192. P. 110435. <https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110435>
16. Косицын Л.Г., Михайлов М.М., Кузнецов Н.Я., Дворецкий М.И. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 4. С. 176.
17. Johnson F.S. // J. Meteorological. 1954. V. 11. № 6. P. 431.

18. ASTM E490 – 00a Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables. – 2019.
19. ASTM E903 – 96 Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres. – 2005.
20. Burns D.A., Ciurczak E.W. Handbook of near-infrared analysis / CRC Press. 2001. P. 814.
<https://www.doi.org/10.1201/9781420007374>
21. Reyes-Coronado D., Rodríguez-Gattorno G., Espinosa-Pesqueira M.E., Cab C., de Coss R., Oskam G. // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 145605.
<https://www.doi.org/10.1088/0957-4484/19/14/145605>
22. Nourozi B., Aminian A., Fili N., Zangeneh Y., Boochani A., Darabi P. // Results Phys. 2019. V. 12. P. 2038.
<https://www.doi.org/10.1016/j.rinp.2019.02.054>
23. Roessler D.M., Walker W.C. // Phys/ Rev. 1996. V. 159. № 3. P. 733.
<https://www.doi.org/10.1103/physrev.159.733>
24. Achehboune M., Khenfouch M., Boukhoubza I., Leon-tie L., Doroftei C., Carlescu A., Bulai G., Mothudi B., Zorkani I., Jorio A. // Materials Today: Proc. 2022. V. 53. P. 319.
<https://www.doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.144>
25. Ahmad F., Maqsood A. // Mater. Sci. Engineer.: B. 2021. V. 273. P. 115431.
<https://www.doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115431>,
26. Inamuddin, Shakeel N., Ahamed M.I., Kanchi S., Kashmery H.A. // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 5052.
<https://www.doi.org/10.1038/s41598-020-61831-4>
27. Sagar Raut D.P., Thorat R.T. // Int. J. Sci. Res. 2015. V. 4. P. 1225.
28. Buchholz M., Yu X., Yang C., Heißler S., Nefedov A., Wang Y., Wöll C. // Surf. Sci. 2016. V. 652. P. 247.
<https://www.doi.org/10.1016/j.susc.2015.12.029>
29. Fan Y., Zheng W., Zhu S., Cheng L., Qi H., Li L., Huang F. // J. Luminescence. 2021. V. 239. P. 118365.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118365>
30. Jawwad M.A.S., Murti R.H.A., Ya-Fen Wang, You S.-J. // Nusantara Sci. Technol. Proc. 2020. P. 72.
<https://www.doi.org/10.11594/nstp.2020.0510>
31. Stomp M., Huisman J., Stal L.J., Matthijs H.C.P. // ISME J. 2007. V. 1. P. 271.
<https://www.doi.org/10.1038/ismej.2007.59>.
32. Polovka M., Polovková J., Vizárová K., Kirschnerová S., Bieliková L., Vrška M. // Vibrational Spectroscopy. 2006. V. 41. P. 112.
<https://www.doi.org/10.1016/j.vibspec.2006.01.010>.
33. Neshchimenko V., Li C., Mikhailov M., Lv J. // Nanoscale. 2018. V. 10. P. 22335.
<https://www.doi.org/10.1039/C8NR04455D>
34. Шалимова К.В. Физика полупроводников. М.: Энергия. 1976. С. 416.
35. Skvortsova V., Trinkler L. The Optical Properties of Magnesium Oxide Containing Transition Metal Ions and Defects Produced by Fast Neutron Irradiation // 3rd WSEAS International Conference on Sensors and Signals, SENSIG'10, 3rd WSEAS International Conference on Materials Science, MATERIALS'10. University of Algarve, Faro, Portugal, November 3-5, 2010. P. 150.
36. Kappers L.A., Kroes R.L., Hensley E.B. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. P. 4151.
37. Schirmer O.F. // Z. Physik B. 1976. B. 24. S. 235.
<https://www.doi.org/10.1007/BF01360892>
38. Zhang X., Hattar K., Chen Y., Shao L., Li J., Sun C., Yu K., Li N., Taheri M.L., Wang H., Wang J., Nastasi M. // Prog. Mater. Sci. 2018. V. 96. P. 217.
<https://www.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.03.002>
39. Andrievski R.A. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2011. V. 29. P. 54.

Effect of Electron Irradiation on the Optical Properties of Zinc Oxide Powder Modified by Magnesium Oxide Nanoparticles

M. M. Mikhailov¹, V. V. Neshchimenko², S. A. Yuriev¹, A. N. Lapin¹, V. A. Goronchko¹,
A. N. Dudin², V. Yu. Yurina^{2,*}

¹Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, 634050 Russia

²Amur State University, Blagoveshchensk, 675027 Russia

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

The effect of modifying ZnO powders with MgO nanoparticles (with a concentration of 0.1–10 wt. %) on their diffuse reflectance spectra in the region of 0.2–2.5 μm before and after irradiation with 30 keV electrons was studied. Modification of ZnO powder was carried out by MgO nanopowder with concentrations from 0.1 to 10 wt. % using a solid-state method at 650°C heating temperature. X-ray diffraction analysis showed that this method of modification there is no formation of additional phases. It has been established that zinc oxide structure symmetry belongs to the $P6_{3mc}$ space group, magnesium oxide – to the $Fm\bar{3}m$ space group. The spectral reflectance of such powders in the visible region is over 90%. Under irradiating by 30 keV electrons of initial and modified ZnO powders, as well as MgO nanopowder, a decrease in their reflectance recorded in the entire studied region of the spectrum. It has been established that modification with MgO nanoparticles at a concentration of 3 wt. % leads to an increase in radiation resistance by a factor of 1.32 compared to unmodified samples. This effect is determined by the sink of radiation defects on the large specific surface area of nanoparticles.

Keywords: zinc oxide, magnesium oxide, optical properties, irradiation, electrons.

УДК 538.971

КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА СЛОЕВ КРЕМНИЯ НА ИЗОЛЯТОРЕ ПОСЛЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ И ОТЖИГА

© 2024 г. П. А. Юнин^{а,*}, М. Н. Дроздов^а, А. В. Новиков^а, В. Б. Шмагин^а,
Е. В. Демидов^а, А. Н. Михайлов^б, Д. И. Тетельбаум^б, А. И. Белов^б

^аИнститут физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, 603950 Россия

^бНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, 603950 Россия

*e-mail: yunin@ipmras.ru

Поступила в редакцию 30.11.2023 г.

После доработки 10.01.2024 г.

Принята к публикации 10.01.2024 г.

Отработана технология активации ионно-имплантированных легирующих примесей в слоях кремния на изоляторе при пониженной температуре отжига (600°C) с использованием методики преаморфизации приборного слоя кремния. В случае имплантации фосфора аморфизацию кремния осуществляли непосредственно ионами легирующей примеси. В случае имплантации бора для преаморфизации слоя предварительно облучали ионами аргона или фтора. Комплексную диагностику имплантированных слоев проводили методами вторично-ионной масс-спектрометрии, рентгеновской дифрактометрии и малоугловой рентгеновской рефлектометрии. Комбинация методов позволила характеризовать распределение примесей, степень кристалличности кремния, толщины слоев и ширины переходных слоев в структурах. Результаты диагностики структуры и состава хорошо соотносятся с расчетами в программном комплексе SRIM и электрофизическими характеристиками слоев после отжига. Было показано, что использование аргона для преаморфизации кремния мешает процессу рекристаллизации и не позволяет достичь приемлемых электрофизических характеристик легированного слоя. Аморфизация фосфором и преаморфизация фтором при имплантации бора дала возможность получить требуемые значения сопротивления легированных слоев после отжига при температуре 600°C. Применение комплексного подхода позволило оптимизировать режимы аморфизации, ионного легирования и отжига структур кремния на изоляторе при пониженной температуре, необходимые для создания светоизлучающих приборных структур на основе кремний-германиевых наноструктур.

Ключевые слова: ионная имплантация, кремний на изоляторе, аморфизация, легирование, вторично-ионная масс-спектрометрия, рентгеновская дифрактометрия, малоугловая рентгеновская рефлектометрия, термический отжиг, рекристаллизация, преаморфизация.

DOI: 10.31857/S1028096024050094, EDN: FTWLJO

ВВЕДЕНИЕ

Ионная имплантация донорных и акцепторных примесей в кремний с их последующим высокотемпературным (800°C и более) отжигом – стандартная технология формирования легированных слоев и контактов в различных приборных структурах [1, 2]. Эта же технология применяется и для структур типа “кремний на изоляторе” (КНИ), в том числе и “кремний на сапфире” [3–5]. В случае КНИ необходимым условием восстановления кристаллической структуры при-

борного слоя при постимплантационном отжиге является сохранение затравочного слоя кремния с высоким кристаллическим совершенством [6–9]. При изготовлении на подложках КНИ светоизлучающих структур с самоформирующимися наноструктурами Ge(Si) [10, 11] для задач кремниевой фотоники требуются особые подходы к технологии легирования и активации примесей. Сигнал люминесценции от таких структур значительно снижается после отжига при температурах выше 600°C, проводимого для активации имплантиро-

ванной примеси [12]. Поэтому для них необходимо применять методики активации примесей и создания омических контактов к легированным слоям при пониженных температурах отжига. Известно, что эффективно проводить активацию имплантированной примеси при пониженной температуре можно в случае кристаллизации предварительно аморфизированного слоя [13–17]. В случае легирования фосфором при типичных дозах аморфизации достигают за счет ионов легирующей примеси. В случае бора доза аморфизации слишком большая, так что преаморфизацию можно осуществлять путем имплантации более тяжелых ионов. Режимы имплантации и тип ионов, используемых для преаморфизации, могут различаться в зависимости от особенностей структур.

В ходе отработки и оптимизации технологии изготовления контактов к структурам с самоформирующимися наноструктурами Ge(Si) на подложках КНИ при пониженной температуре активации примесей возникла необходимость диагностики структуры и состава слоев Si после имплантации и отжига. Для этого применяли комплексную диагностику структур методами вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС), высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии и малоугловой рентгеновской рефлектометрии [18–22].

Результаты используются для оптимизации методики преаморфизации, имплантационного легирования и отжига с целью реализации электрической накачки светоизлучающих структур с самоформирующимися наноструктурами Ge(Si), выращенных на подложках КНИ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе были исследованы четыре коммерческих образца КНИ с номинальной толщиной нелегированного приборного слоя кремния

250 нм, оксидного слоя 2 мкм. Кристаллографическая ориентация рабочего слоя и подложки (100). В первый образец двукратно имплантировали ионы P⁺: сначала дозой $1.5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ с энергией 60 кэВ, затем $4 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ с энергией 15 кэВ (далее по тексту режим $1.5 \times 10^{15}/60 + 4 \times 10^{14}/15$), чтобы был аморфизирован приповерхностный слой кремния толщиной ~150 нм. Вторым образцом перед имплантацией ионов B⁺ ($1.5 \times 10^{15}/20 + 4 \times 10^{14}/5$) для преаморфизации Si предварительно облучали ионами Ar⁺ ($2 \times 10^{15}/100 + 2 \times 10^{15}/30$). Для третьего образца в том же режиме имплантации бора была использована меньшая энергия предварительного облучения аргоном ($6 \times 10^{14}/70 + 2 \times 10^{14}/15$). В случае четвертого образца при легировании бором в том же режиме преаморфизации Si достигали облучением ионов фтора F⁺ ($3 \times 10^{15}/35$). Ионную имплантацию проводили при комнатной температуре на ионно-лучевой установке ИЛУ-200. Распределения имплантированных ионов и номинальные распределения генерированных при облучении вакансий (т.е. число смещенных из узлов атомов в $1 \text{ см}^{-3} \text{ Si}$) рассчитывали с помощью программного комплекса SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) [23]. После облучения образцы раскалывали на несколько частей, которые отжигали в атмосфере азота в установке для быстрого термического отжига Accu Thermo AW 410 в различных режимах: 600°C, 10 мин (режим 1) и 1000°C, 10 с (режим 2). Сводные данные о всех образцах, режимам имплантации и отжига приведены в табл. 1.

Исходные и отожженные части структур анализировали методами рентгеновской дифрактометрии и малоугловой рентгеновской рефлектометрии на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover [18–20], а также с помощью послойного анализа на времяпролетном масс-спектрометре вторичных ионов TOF.SIMS-5 [18–22].

На отожженные фрагменты методом магнетронного распыления осаждали контактные слои Ti/Au, быстрый термический отжиг контактов

Таблица 1. Сводные данные по всем режимам преаморфизации, имплантации и отжига исследованных образцов КНИ ($\text{см}^{-2}/\text{кэВ}$)

	КНИ:Р	КНИ:В + Ar	КНИ:В + Ar	КНИ:В + F
Преаморфизация	Не проводилась, происходит сама при имплантации Р	Ar ⁺ : $2 \times 10^{15}/100 + 2 \times 10^{15}/30$	Ar ⁺ : $6 \times 10^{14}/70 + 2 \times 10^{14}/15$	F ⁺ : $3 \times 10^{15}/35$
Легирование	P ⁺ : $1.5 \times 10^{15}/60 + 4 \times 10^{14}/15$	B ⁺ : $1.5 \times 10^{15}/20 + 4 \times 10^{14}/5$		
Отжиг режим 1	600°C, 10 мин			
Отжиг режим 2	1000°C, 10 с			

проводили на установке Assu Thermo AW 410 при температуре 330°C в течение 3 мин в атмосфере аргона. Слоевое и удельное контактное сопротивление отожженных структур измеряли методом длинной линии – TLM (transmission line method) с радиальной геометрией контактов [24, 25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны результаты анализа исходной структуры КНИ методом малоугловой рентгеновской рефлектометрии. Точками показан результат эксперимента, линией – расчет кривой по модели со слоем кремния на подложке из оксида кремния. Подгонка расчета модели под эксперимент является стандартным подходом к обработке данных рентгеновской рефлектометрии, ее проводили с помощью программного комплекса Bruker Diffrac.Leptos. Расхождение вблизи 0° вызвано попаданием первичного пучка напрямую в детектор, что не учитывается при моделировании, так как не оказывает влияния на определяемые параметры пленок и точность подгонки. По результатам подгонки определена толщина приборного слоя кремния – 260 нм. Ширины верхнего и нижнего переходных слоев составляют 2 нм. Эти значения учитывали при расчетах режимов имплантации ионов, а также для пересчета времени травления методом ВИМС в глубину. Контроль толщины приборного слоя и ширины переходных слоев с помощью ВИМС проводили в дальнейшем также в случае отожженных структур для оценки диффузионного перемешивания на границах раздела.

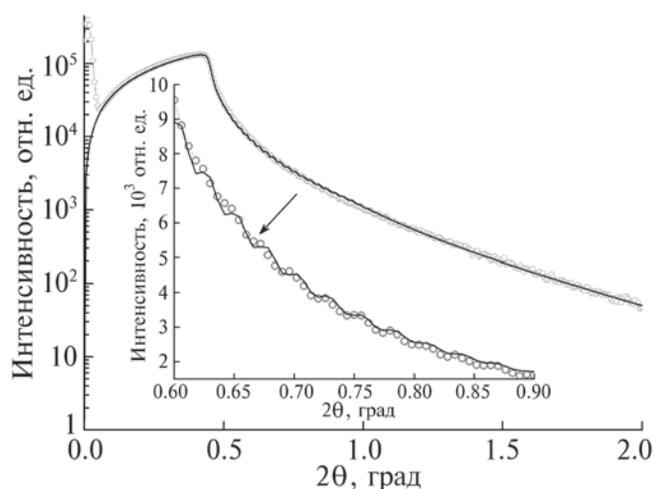


Рис. 1. Кривая рентгеновской рефлектометрии для исходной структуры КНИ: точки – эксперимент; кривая – результат подгонки. На вставке – фрагмент кривой, на котором видны осцилляции Киссига от верхнего слоя Si. Толщина приборного слоя Si 260 нм, ширина переходных слоев 2 нм.

На рис. 2 показаны результаты расчета SRIM (кривая 1) и анализа методом ВИМС (кривая 3) распределения концентрации фосфора в первом образце. Режим имплантации фосфора ($1.5 \times 10^{15}/60 + 4 \times 10^{14}/15$) подбирали таким образом, чтобы остался кристаллический слой кремния толщиной около 110 нм, служащий затравочным при последующей рекристаллизации (расчетная номинальная концентрация вакансий – кривая 2). Для оценки толщины аморфизированного слоя использовали расчеты [26], где была принята относительная величина критической концентрации дефектов 10%. Из рис. 2 также следует, что экспериментальное распределение фосфора в структуре практически совпадает с результатами расчета по SRIM. Отжиг в режиме 2 (кривая 4) не приводит к существенному изменению профиля легирующей примеси.

Результаты рентгенодифракционного анализа структуры КНИ:Р до и после отжига приведены на рис. 3. По осцилляциям толщинного контраста (рис. 3а) можно оценить толщину оставшегося кристаллического затравочного слоя Si 118 нм, что хорошо согласуется с расчетным значением [26]. Дифрактограммы, снятые после отжига, приведены на рис. 3б. По периоду осцилляций толщинного контраста и формированию отдельного пика (помечен стрелкой), соответствующего

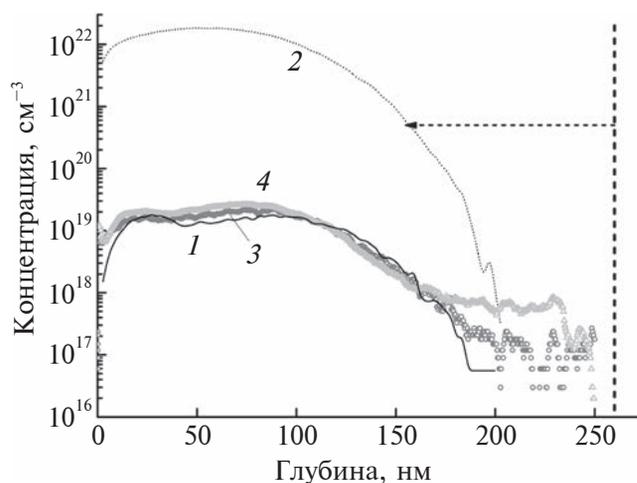


Рис. 2. Результаты расчета с помощью SRIM (1, 2) и ВИМС-анализа (3, 4) в случае легирования фосфором: 1 – распределение фосфора после имплантации ($1.5 \times 10^{15}/60 + 4 \times 10^{14}/15$); 2 – номинальное распределение вакансий в приборном слое кремния, вызванных облучением; 3 – распределение фосфора после имплантации; 4 – распределение фосфора после отжига в режиме 2. Пунктиром отмечена граница приборного слоя Si в структуре КНИ, стрелкой показана расчетная толщина оставшегося кристаллического затравочного слоя.

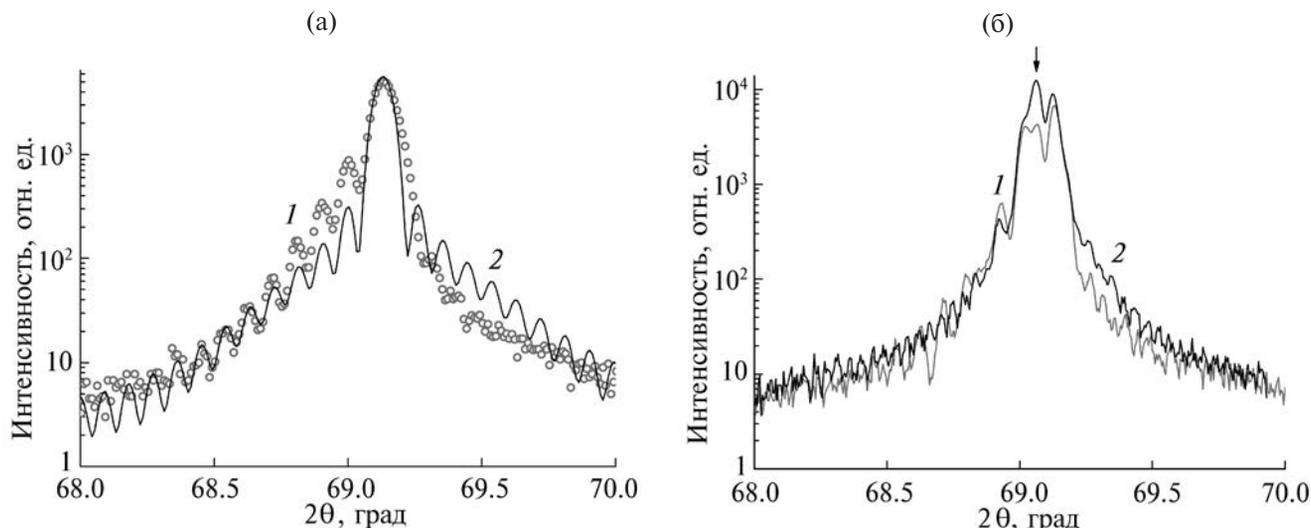


Рис. 3. Рентгенодифракционный анализ структуры КНИ: а – после имплантации фосфора (1 – эксперимент, 2 – подгонка); б – после отжига в режимах 1 (1) и 2 (2). Стрелкой отмечен пик, соответствующий деформированному слою Si (деформация растяжения).

деформированному слою Si (деформация растяжения), можно сделать вывод, что рекристаллизация приборного слоя Si произошла вплоть до поверхности образца и что имеются напряжения, обусловленные встраиванием фосфора в узлы решетки. Пик недеформированного слоя Si находится при угле 2θ 69.13° . Результаты для двух режимов отжига различаются слабо. Контроль толщин слоев и ширины переходных слоев методом рентгеновской рефлектометрии не показал значительных отличий от исходной структуры; ширина переходных слоев сохраняется на уровне 2 нм.

Результаты измерения слоевого и удельного контактного сопротивлений отожженных структур приведены в табл. 2. Оба режима отжига дают близкие, приемлемые для практики значения сопротивлений. В случае создания p -областей имплантацией бора для понижения температуры активационного отжига использовали методику предварительной аморфизации приборного слоя кремния более тяжелыми, чем бор, ионами. На рис. 4 показаны результаты расчета программой SRIM (кривая 1) и послыйного ВИМС-анализа (кривая 5) распределения концентрации бора (режим $1.5 \times 10^{15}/20 + 4 \times 10^{14}/5$) во втором образце КНИ. Также приведены результаты расчета с помощью SRIM номинальной концентрации вакансий при использовании для преаморфизации кремния ионов аргона с различной энергией (кривые 2, 3) и фтора (кривая 4).

Результаты рентгенодифракционного анализа структуры КНИ:В после преаморфизации ионами аргона с энергий 100 кэВ до и после отжига

Таблица 2. Результаты измерения слоевого и удельного контактного сопротивлений структуры КНИ:Р после отжигов

Режим отжига	Слоевое сопротивление, Ом/кв.	Удельное контактное сопротивление, 10^{-7} Ом·см $^{-2}$
Режим 1	38	3
Режим 2	37	4

приведены на рис. 5. По осцилляциям толщинного контраста (рис. 5а) оценена толщина оставшегося кристаллического затравочного слоя Si 70 нм, что согласуется с расчетами дефектообразования (рис. 4). Дифрактограммы отожженного образца приведены на рис. 5б. В этом случае рекристаллизация всего приборного слоя Si в результате отжигов не происходит. Восстанавливаются лишь около 180 нм слоя. Явное встраивание примеси бора в структуру кремния, судя по отсутствию напряжений, также не наблюдается. Такой результат имеет место после отжига в обоих режимах.

Результаты измерения слоевого и удельного контактного сопротивлений отожженных структур КНИ:В после преаморфизации ионами аргона приведены в табл. 3. Удовлетворительных значений удельного контактного сопротивления для этого режима получить не удалось. Было сделано предположение, что при выбранной энергии имплантации ионов аргона оставшийся затравочный слой кристаллического кремния слишком тонкий и дефектный для осуществления рекристаллизации всего приборного

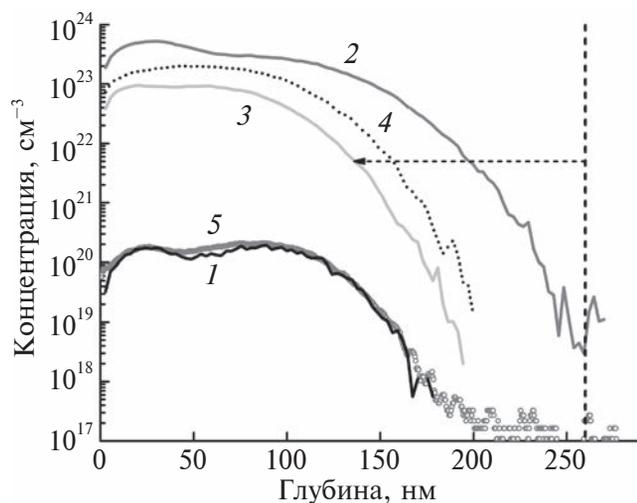


Рис. 4. Результаты расчета с помощью SRIM (1–4) и ВИМС (5) в случае легирования бором: 1 – распределение бора после имплантации ($1.5 \times 10^{15}/20 + 4 \times 10^{14}/5$); 2 – номинальное распределение вакансий в приборном слое кремния, вызванных облучением ионами аргона ($2 \times 10^{15}/100 + 2 \times 10^{15}/30$); 3 – номинальное распределение вакансий после облучения ионами аргона ($6 \times 10^{14}/70 + 2 \times 10^{14}/15$); 4 – номинальное распределение вакансий после облучения ионами фтора ($3 \times 10^{15}/35$); 5 – распределение бора после имплантации. Пунктиром показана толщина приборного слоя Si в структуре, стрелкой – уровень, при котором согласно расчету [26] наступает аморфизация кремния.

Таблица 3. Результаты измерения слоевого и удельного контактного сопротивлений структуры КНИ:В с преаморфизацией ионами аргона после отжига

Режим отжига	Слоевое сопротивление, Ом/кв.	Удельное контактное сопротивление, 10^{-5} Ом·см ⁻²
Режим 1	1000	–
Режим 2	200	8

слоя Si. Эксперимент был повторен на третьем образце КНИ с меньшей энергией ионов аргона ($6 \times 10^{14}/70 + 2 \times 10^{14}/15$). Рентгенодифракционный анализ показал, что в этом случае остается затравочный слой толщиной 110 нм, что приблизительно совпадает с расчетом (рис. 4, кривая 3) и соответствует толщине затравочного слоя, оставшегося в первом образце после имплантации фосфора. Однако и в этом случае рентгенодифракционный анализ показал, что полная рекристаллизация не происходит, а значения сопротивлений остались неудовлетворительными. Таким образом, режим предварительной аморфизации с имплантацией ионами аргона не

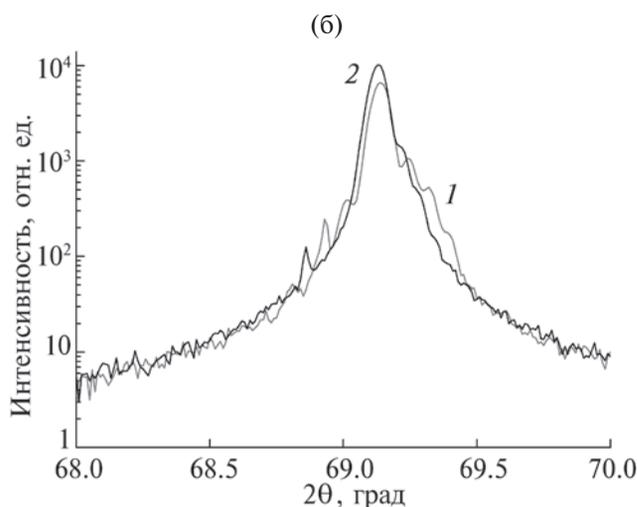
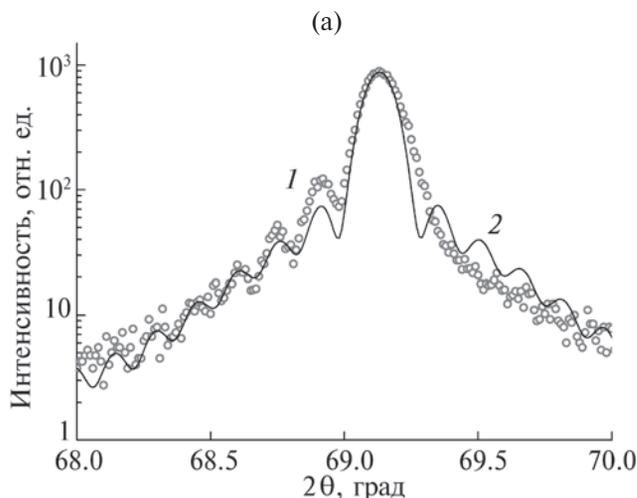


Рис. 5. Рентгенодифракционный анализ структуры КНИ: а – после имплантации бора с преаморфизацией ионами аргона (1 – эксперимент, 2 – подгонка); б – после отжига в режимах 1 (1) и 2 (2).

позволяет достичь требуемых результатов. В литературе есть данные о формировании пузырьков аргона при больших дозах имплантации, которые накапливаются на фронте рекристаллизации и останавливают ее [27, 28]. Это объяснение согласуется с данными рентгенодифракционного анализа отожженных слоев.

Преаморфизацию четвертого образца КНИ перед имплантацией бора проводили ионами фтора ($3 \times 10^{15}/35$). Результаты рентгенодифракционного анализа структуры КНИ:В после преаморфизации до и после отжига приведены на рис. 6. По осцилляциям толщинного контраста (рис. 6а) толщина оставшегося кристаллического зародышевого слоя Si составляет 130 нм, что согласуется с расчетами (рис. 4). Дифрактограммы

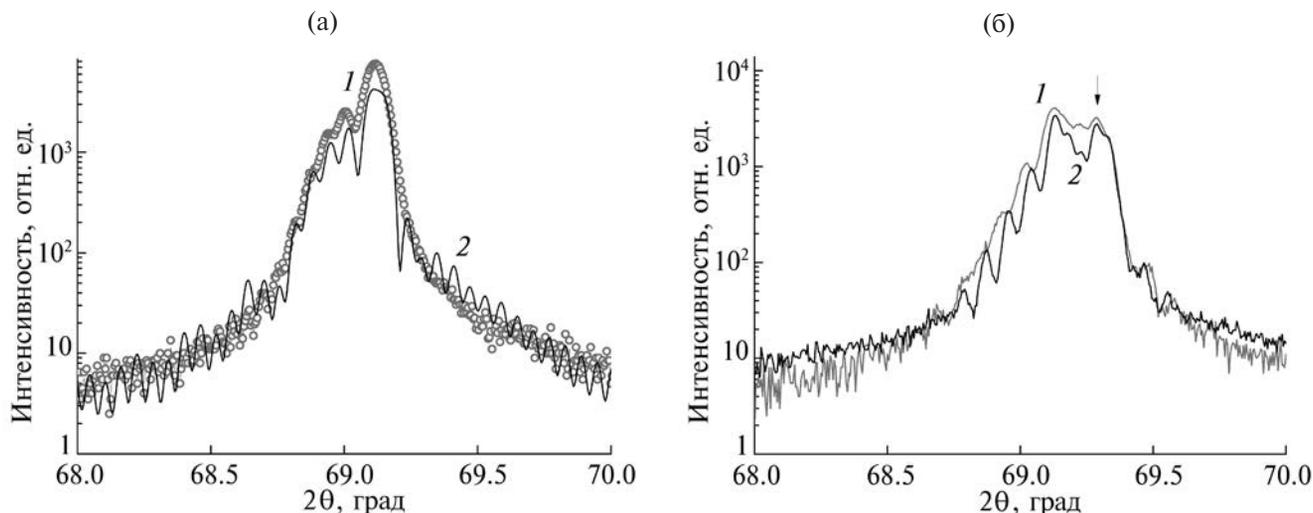


Рис. 6. Рентгенодифракционный анализ структуры КНИ: а – после имплантации бора с преаморфизацией ионами фтора (1 – эксперимент, 2 – подгонка); б – после отжига в режимах 1 (1) и 2 (2), пик деформированного слоя кремния (деформация сжатия) помечен стрелкой.

отожженного образца приведены на рис. 6б. Здесь, как и в случае имплантации фосфора, наблюдаются хорошее восстановление кристалличности приборного слоя кремния и вхождение примеси бора в узлы. Пик деформированного (деформация сжатия) при встраивании бора кремния помечен стрелкой на рис. 6б. Пик недеформированного слоя Si находится при угле 2θ 69.13° . Эффект восстановления кристалличности проявляется несколько лучше в случае отжига в режиме 2. Контроль ширин переходных слоев методом рентгеновской рефлектометрии показывает, что они сохраняются на уровне 2 нм.

Результаты измерения слоевого и удельного контактного сопротивлений отоженных структур КНИ:В после преаморфизации ионами фтора приведены в табл. 4. Видно, что оба режима отжига дают приемлемые значения слоевого и контактного сопротивления, что хорошо согласуется с результатами комплексного анализа структуры и состава слоев.

Можно сделать вывод, что совместное применение методов ВИМС, рентгеновской дифрактометрии и рефлектометрии позволяет комплексно характеризовать структуру, состав и толщины слоев в структурах КНИ. Это особенно актуально в случае анализа частично аморфизированных слоев после ионной имплантации и активационного отжига. Результаты, полученные различными методами, хорошо согласуются между собой, а также с данными моделирования и результатами измерений электрофизических характеристик отоженных структур. С использованием предложенной методики анализа показано преимуще-

Таблица 4. Результаты измерения слоевого и удельного контактного сопротивлений структуры КНИ:В с преаморфизацией ионами фтора после отжига

Режим отжига	Слоевое сопротивление, Ом/кв.	Удельное контактное сопротивление, 10^{-7} Ом·см $^{-2}$
Режим 1	89	7
Режим 2	86	5

ство использования ионов фтора по сравнению с ионами аргона для преаморфизации кремния в структурах КНИ перед низкотемпературной активацией бора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместное использование методов ВИМС, рентгеновской дифрактометрии и рефлектометрии для анализа структур КНИ позволило определить оптимальные режимы ионной имплантации и преаморфизации, позволяющие восстанавливать кристаллическое качество приборного слоя Si при пониженной температуре отжига 600°C . Результаты исследования структуры и состава согласуются с электрофизическими измерениями, показывающими активацию проводимости имплантированных примесей фосфора и бора, а также с данными моделирования. Установленные режимы облучения и отжига могут быть в дальнейшем использованы для низкотемпературной активации примесей в эпитаксиальных структурах с наноструктурами Ge(Si) на КНИ, светоизлучающие свойства которых крайне чувствительны к термическому воздействию.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования структур выполнены в лаборатории диагностики радиационных дефектов в твердотельных наноструктурах ИФМ РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (г/з № FFUF-2021-0030). Использовано оборудование ЦКП ИФМ РАН. Обоснование и разработка методик выполнена в рамках научной программы Национального центра физики и математики (проект “Ядерная и радиационная физика”).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зорин Е.И., Павлов П.В., Тетельбаум Д.И. Ионное легирование полупроводников. М.: Энергия, 1975. 129 с.
2. Wolf S., Tauber R.N. Silicon Processing for the VLSI Era. Vol. 1. Process Technology, 2000.
3. Hemmet P., Lysenko V.S., Nazarov A.N. Perspective Science and Technologies for Novel Silicon on Insulator Devices. Dordrecht: Springer Science and Business Media, 2012.
4. Wang Q.-Y., Nie J.-P., Yu F., Liu Z.-L., Yu Y.-H. // Mater. Sci. Engin. B. 2000. V. 72. P. 189. [https://doi.org/10.1016/s0921-5107\(99\)00511-5](https://doi.org/10.1016/s0921-5107(99)00511-5)
5. Shemukhin A.A., Nazarov A.V., Balakshin Y.V., Chernysh V.S. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2015. V. 354. P. 274. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.11.090>
6. Plummer J.D., Deal M., Griffin P.D. Silicon VLSI Technology: Fundamentals, Practice and Modeling. Pearson, 2000.
7. Woodard E.M., Manley R.G., Fenger G., Saxer R.L., Hirschman K.D., Dawson-Elli D., Couillard J.G. // 2006 16th Biennial University/Government/Industry Microelectronics Symposium. San Jose, CA, USA, 25–28 June, 2006. P. 161. <https://doi.org/10.1109/UGIM.2006.4286374>
8. Heiermann W., Buca D., Trinkaus H., Holländer B., Breuer U., Kernevez N., Ghyselen B., Mantl S. // ECS Trans. 2009. V. 19. P. 95. <https://doi.org/10.1149/1.3118935>
9. Wang Y., Liao X., Ma Z., Yue G., Diao H., He J., Kong G., Zhao Y., Li Z., Yun F. // Appl. Surf. Sci. 1998. V. 135. P. 205. [https://doi.org/10.1016/s0169-4332\(98\)00230-x](https://doi.org/10.1016/s0169-4332(98)00230-x)
10. Смагина Ж.В., Зиновьев В.А., Степихова М.В., Перетокин А.В., Дьяков С.А., Родякина Е.Е., Новиков А.В., Двуреченский А.В. // Физика и техника полупроводников. 2021. Т. 55. Вып. 12. С. 1210. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.12.51707.9722>
11. Smagina Z.V., Zinovyev V.A., Zinovieva A.F., Stepikhova M.V., Peretokin A.V., Rodyakina E.E., Dyakov S.A., Novikov A.V., Dvurechenskii A.V. // J. Luminescence. 2022. V. 249. P. 119033. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119033>
12. Xu X., Usami N., Maruizumi T., Shiraki Y. // J. Cryst. Growth. 2013. V. 378. P. 636. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.11.002>
13. Miyao M., Yoshihiro N., Tokuyama T., Mitsuishi T. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. P. 223. <https://doi.org/10.1063/1.325703>
14. Ebiko Y., Suzuki K., Sasaki N. // IEEE Trans. Electron Devices. 2005. V. 52. P. 429. <https://doi.org/10.1109/TED.2005.843870>
15. Шемухин А.А., Назаров А.В., Балакшин Ю.В., Черныш В.С. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2014. № 3. С. 56. <https://doi.org/10.7868/S0207352814030214>
16. Hamilton J.J., Collart E.J.H., Colombeau B., Bersani M., Giubertoni D., Kah M., Cowern N.E.B., Kirkby K.J. // MRS Proc. 2011. V. 912. P. 0912-C01. <https://doi.org/10.1557/PROC-0912-C01-10>
17. Sultan A., Banerjee S., List S., Pollack G., Hosack H. // Proc. 11th Int. Conf. on Ion Implantation Technology. Austin, TX, USA, 16–21 June, 1996. P. 25. <https://doi.org/10.1109/IIT.1996.586104>
18. Абросимова Н.Д., Юнин П.А., Дроздов М.Н., Оболенский С.В. // Физика и техника полупроводников. 2022. Т. 56. С. 753. <https://doi.org/10.21883/FTP.2022.08.53140.26>
19. Юнин П.А., Дроздов Ю.Н., Дроздов М.Н., Королев С.А., Лобанов Д.Н. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. Вып. 12. С. 1580.
20. Юнин П.А., Дроздов Ю.Н., Новиков А.В., Юрасов Д.В. // Поверхность. рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2012. № 6. С. 36.
21. Юнин П.А., Дроздов Ю.Н., Дроздов М.Н., Новиков А.В., Юрасов Д.В. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2012. № 7. С. 26.
22. Панкратов Е.Л., Гуськова О.П., Дроздов М.Н., Абросимова Н.Д., Воротынец В.М. // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. Вып. 5. С. 631.
23. Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2010. V. 268. P. 1818. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091>
24. Boberg G., Stolt L., Tove P. A., Norde H. // Phys. Scripta. 1981. V. 24. P. 405. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/24/2/012>
25. Андреев А.Н., Расмегаева М.Г., Расмегаев В.П., Решанов С.А. // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32. С. 832.
26. Окулич Е.В., Окулич В.И., Тетельбаум Д.И. // Физика и техника полупроводников. 2020. Т. 54. Вып. 8. С. 771. <https://doi.org/10.21883/FTP.2020.08.49649.9338>
27. <https://doi.org/10.21883/FTP.2020.08.49649.9338>
28. Revesz P., Wittmer M., Roth J., Mayer J.W. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. P. 5199. <https://doi.org/10.1063/1.324415>
29. Cullis A.G., Seidel T.E., Meek R.L. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. P. 5188. <https://doi.org/10.1063/1.324414>

Complex Diagnostics of Silicon-on-Insulator Layers after Ion Implantation and Annealing

P. A. Yunin^{1, *}, M. N. Drozdov¹, A. V. Novikov¹, V. B. Shmagin¹, E. V. Demidov¹,
A. N. Mikhailov², D. I. Tetelbaum², A. I. Belov²

¹*Institute for Physics of Microstructures RAS, Nizhny Novgorod, 603950 Russia*

²*Nizhny Novgorod State University N.I. Lobachevsky, Nizhny Novgorod, 603950 Russia*

**e-mail: yunin@ipmras.ru*

A technology was developed for activating ion-implanted dopants in silicon-on-insulator layers at a low annealing temperature (600°C) using the pre-amorphization technique of a silicon device layer. In the case of phosphorus implantation, silicon was amorphized directly by dopant ions. In the case of boron implantation for pre-amorphization, the layers were preliminary irradiated with argon or fluorine ions. Complex diagnostics of the implanted layers was carried out using secondary ion mass spectrometry, X-ray diffractometry and small-angle X-ray reflectometry. The combination of methods made it possible to characterize the impurity distribution, the degree of silicon crystallinity, the layer thicknesses, and the interface widths in structures. The results of diagnostics of the structure and composition correlate well with calculations in the SRIM software package and the electrophysical characteristics of the layers after annealing. It was shown that the use of argon for pre-amorphization of silicon interfered with the recrystallization process and did not make it possible to achieve acceptable electrical characteristics of the doped layer. Amorphization with phosphorus and pre-amorphization with fluorine during boron implantation allowed obtaining the required values of the resistance of the doped layers after annealing at a temperature of 600°C. The use of a complex approach made it possible to optimize the modes of amorphization, ion doping, and annealing of silicon-on-insulator structures at low temperatures, necessary for the creation of light-emitting device structures based on silicon-germanium nanoislands.

Keywords: ion implantation, silicon-on-insulator, amorphization, doping, secondary ion mass spectrometry, X-ray diffractometry, small-angle X-ray reflectometry, thermal annealing, recrystallization, doping, pre-amorphization.

УДК 543.428

МОДИФИКАЦИЯ И РАСПЫЛЕНИЕ НЕОДНОРОДНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ ОКИСЛЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СЛАБОТОЧНЫМИ ПУЧКАМИ ИОНОВ АРГОНА

© 2024 г. Д. С. Лукьянцев^{a, *}, А. В. Лубенченко^a, Д. А. Иванов^a, А. Б. Паволоцкий^b,
О. И. Лубенченко^a, И. В. Иванова^a, О. Н. Павлов^a

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

^bТехнический университет Чалмерса, Гетеборг, 41296 Швеция

*e-mail: LukyantsevDS@mpei.ru

Поступила в редакцию 12.01.2024 г.

После доработки 20.03.2024 г.

Принята к публикации 20.03.2024 г.

В работе представлены результаты исследования формирования субоксидных слоев на различных тонких окисленных пленках ниобия с помощью модификации и распыления их поверхности слаботочными пучками ионов аргона. Пленки ниобия различной толщины выращены магнетронным напылением на окисленной кремниевой подложке. Проведено несколько этапов ионного облучения. Поверхность пленок исследована неразрушающими методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в том числе с угловым разрешением. Определен химический послойный фазовый состав пленок. Обнаружено, что в процессе окисления на атмосферном воздухе на пленках ниобия разной толщины образуются слои пентаоксида и различных стехиометрических и нестехиометрических субоксидов. В процессе ионного воздействия состав и толщина последних не изменяются. Результаты численного моделирования показывают, что при ионном воздействии преимущественно распыляются атомы кислорода. Распыляется и модифицируется только поверхностный слой пентаоксида ниобия. Обнаружено, что на первом этапе ионного воздействия во всех пленках формируются различные слои стехиометрических субоксидов и пентаоксидов других фаз, отличных от первоначальных, причем состав поверхностных субоксидных слоев меняется незначительно. Результаты исследования показывают возможность формирования субоксидных слоев различного состава и толщины при изменении параметров ионного облучения поверхности металлической пленки.

Ключевые слова: слаботочное ионное воздействие, распыление тонких пленок, модификация поверхности, субоксиды, многослойные пленки, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, химический анализ, послойный анализ, оксиды ниобия.

DOI: 10.31857/S1028096024050106, EDN: FTUQEX

ВВЕДЕНИЕ

Многослойные тонкие пленки оксидов и субоксидов различных переходных металлов используют для создания мемристивных устройств [1–5]. Работоспособность мемристоров определяется стехиометрией, толщиной и структурой слоев, а также очередностью их залегания. Одним из перспективных способов формирования неоднородных субоксидных слоев является воздействие слаботочными пучками ионов аргона (плотность тока не превышает 100 мкА/см²) на поверхность

тонкой пленки [6, 7]. Слаботочное ионное воздействие может приводить как к распылению поверхностных слоев, так и к их модификации [8–10]. Подобрав параметры ионного облучения поверхности пленки, можно сформировать субоксидные слои, необходимые для корректной работы устройства.

В работе [6] авторы создали и исследовали гетерофазную систему Ta₂O₅/TaO_x с улучшенными мемристивными свойствами. Пленка пентаоксида тантала Ta₂O₅ выращена методом атомно-слое-

вого осаждения. Для формирования субоксидных слоев TaO_x в верхнем слое пленки Ta_2O_5 использовали слаботочное облучение ионами аргона. Эффект облучения был исследован с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (РФЭС УР), показавшей смещение линии Ta в сторону более низких энергий связи. Однако авторам не удалось определить химический фазовый состав и толщины сформированных слоев TaO_x .

Цель настоящей работы заключалась в получении различных субоксидных слоев на разных тонких окисленных пленках ниобия с помощью модификации и распыления их поверхности слаботочными пучками ионов аргона. Предложено определять их химический послойный фазовый состав неразрушающим методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в том числе с угловым разрешением. Такой подход позволяет контролировать процесс формирования субоксидных металлических слоев во время их создания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе многослойные многокомпонентные гетерофазные образцы Nb_2O_5/NbO_x сформированы на тонких окисленных пленках ниобия толщиной 10 и 100 нм с помощью деликатного ионного воздействия. Пленки ниобия наносили на окисленную кремниевую подложку методом магнетронного напыления на установке Pfeiffer Vacuum SLS630G. После изготовления пленки экспонировали в атмосфере, что привело к появлению оксидного, субоксидного и углеродородного поверхностных слоев. Перед загрузкой в камеру безмасляного сверхвысокого вакуума (10^{-6} Па) модуля электронно-ионной спектроскопии на базе платформы “Нанофаб 25” (“НТ-МДТ”) пленки проходили многоступенчатую очистку в ультразвуковой ванне с изопропанолом и ацетоном.

Модуль электронно-ионной спектроскопии оборудован полусферическим энергоанализатором SPECS Phoibos 225, рентгеновской пушкой SPECS XR50 с магниевым анодом и ионной пушкой SPECS Ion Source IQE 12/38. Энергоанализатор записывал рентгеновские фотоэлектронные спектры в режиме постоянной области анализа (Fixed Analyzer Transmission, FAT). Энергия замедления в линзе энергоанализатора для обзорных спектров составляла $E_{\text{pass}}^{\text{pass}} = 80$ эВ и для детальных — $E_{\text{pass}}^{\text{pass}} = 20$ эВ. Для калибровки энергоанализатора использовали образцы из Cu, Ag и Au. Энергетическое разрешение спектрометра по

линии $Ag 3d_{5/2}$ составляло 0.78 эВ для немонахроматического рентгеновского MgK_{α} -излучения.

Модификацию и распыление пленок проводили в аналитической камере пучками ионов аргона под углом 70° к нормали к поверхности с энергией 500 эВ при токе 50 нА. Окисленную пленку ниобия толщиной 10 нм облучали в три этапа длительностью по 10 мин, а пленку толщиной 100 нм — в два этапа по 20 мин. Рентгеновские фотоэлектронные спектры мишеней записаны до и после каждого этапа ионного воздействия.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

По стандартной методике обработки рентгеновских фотоэлектронных спектров проведен химический элементный и количественный анализ поверхности [11, 12]. Химический послойный фазовый анализ поверхности проведен по методике [13]. В основе методики лежит новый способ вычитания фона многократно неупруго рассеянных фотоэлектронов, учитывающий различные законы потерь энергии электронов в поверхностных слоях и объеме мишени [14]. Разложение фотоэлектронной линии на парциальные пики выполнено по методике [13].

Форма спектральной линии фотоэлектронов определяется сверткой функций, описывающих естественную форму линии и инструментальное уширение. Естественная форма линии описывается выражением Доньях–Сунжича (Doniach–Sunjic) [15] и инструментальное уширение — функцией Гаусса. Мы предлагаем использовать энергию связи и энергию спин-орбитального взаимодействия для химически чистых элементов из экспериментальных данных справочника по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [16]. Энергия химического сдвига зависит почти линейно от степени окисления, поэтому достаточно найти энергию химического сдвига для наиболее окисленного элемента. Например, мы использовали значение 5.2 эВ для оксида ниобия Nb_2O_5 . При разложении также учитывали рентгеновские спутники, вызванные немонахромностью пушки.

Фазовый состав поверхности определялся из обработки рентгеновских фотоэлектронных спектров линии $Nb 3d$. Для достоверности представленных результатов анализа выполнено разложение линии $O 1s$.

Для определения толщины слоев многокомпонентную мишень представляли моделью, состоящей из однородных плоскопараллельных

слоев. Все неоднородности (островки, межслоевые шероховатости) усреднены по слою. Толщина оксидных слоев определена по формуле [14]:

$$d_i = \lambda_i \cos \theta \ln \left(\frac{I_i / n_i \omega(\gamma) \lambda_i}{\sum_{j=0}^{i-1} I_j / (n_j \omega(\gamma) \lambda_j)} + 1 \right),$$

где d_i – толщина i -го слоя; n – атомная концентрация; $\omega(\gamma)$ – дифференциальное сечение рождения фотоэлектрона [17]; γ – угол между направлением падающего излучения и направлением на энергоанализатор; λ – средняя длина свободного неупругого пробега фотоэлектронов [18]; θ – угол между направлением на энергоанализатор и нормалью к поверхности образца; I_i – интенсивность i -го пика. Если рассчитанная толщина слоя меньше параметра решетки химического соединения, то его объединяли с близлежащим слоем.

Очередность оксидных слоев в многослойной мишени до ионного воздействия определяли с помощью метода восстановления послойного профиля [19]. Этот метод основан на анализе знаний истории создания мишеней и их дальнейшей эксплуатации. Предполагали, что окисление образца начинается с поверхности, поэтому очередность слоев, следующая: более окисленные залегают сверху, а менее окисленные – глубже, то есть степень окисления слоев уменьшается вглубь пленки. Учитывали, что под действием атмосферного воздуха на поверхности образца образуется углеводородный слой.

Для определения очередности залегания слоев после ионного воздействия проводилось исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением

под углами 0° , 30° , 40° , отсчитанными от нормали к мишени. Данный выбор углов определен экспериментально и объясняется необходимостью детектирования сигнала с облученной части поверхности. При больших углах зондирования исследуемая площадь увеличивается, и сигнал с необлученной части образца будет попадать в детектор, что приведет к некорректным результатам послойного фазового анализа. Детальные спектры линии Nb 3d пленки ниобия толщиной 100 нм после воздействия при углах зондирования 0° и 40° представлены на рис. 1 и 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модификация и распыление окисленной ниобиевой пленки толщиной 10 нм

Окисленную ниобиевую пленку толщиной 10 нм подвергали трехэтапному деликатному ионному воздействию, каждый из которых длился 10 минут. На рис. 3 представлены обзорные спектры пленки до и после каждого этапа ионного воздействия и результаты химического качественного и количественного анализа. После первого этапа ионного воздействия углеродный слой распыляется практически полностью. Во втором и третьем этапах относительная концентрация ниобия увеличивается, а кислорода – уменьшается, что свидетельствует о преимущественном распылении последнего элемента. Данное утверждение обосновывается различием парциальных коэффициентов распыления и подтверждено нами ранее в работе [6].

Разложение спектральной линии Nb 3d на парциальные пики пленки после третьего этапа ионного воздействия представлено на рис. 4а. Об-

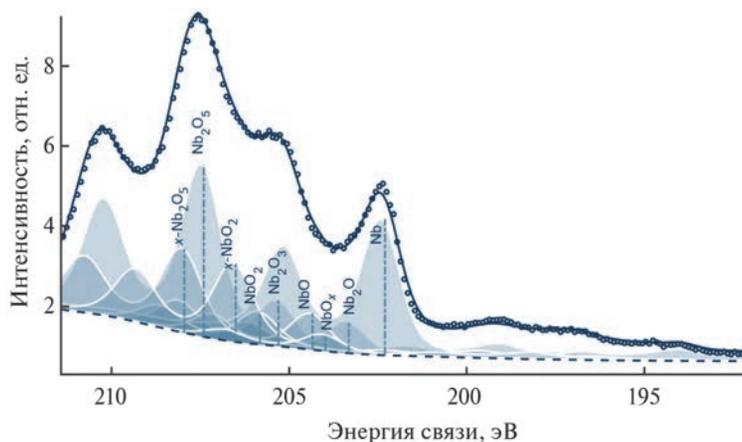


Рис. 1. Детальный спектр линии Nb 3d пленки 100 нм после второго этапа воздействия при угле зондирования 0° . Кружками обозначены экспериментальные данные, сплошной линией – теоретическая интерпретация спектра, закрашенными областями парциальные теоретические спектры.

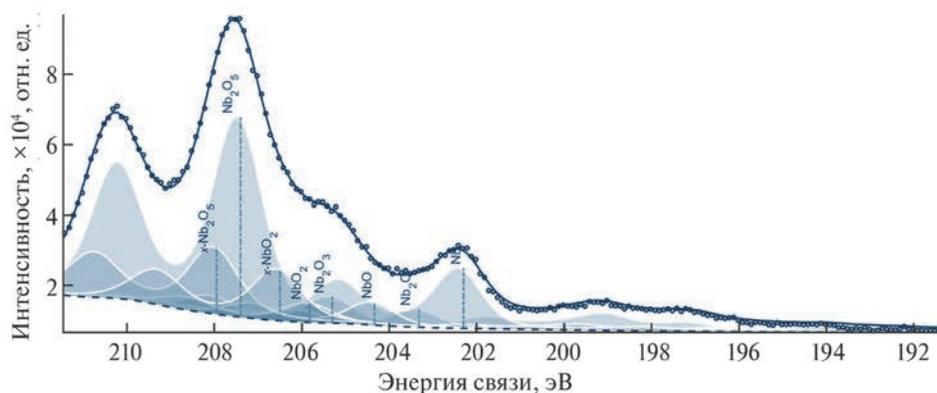


Рис. 2. Детальный спектр линии Nb 3d пленки 100 нм после первого этапа воздействия при угле зондирования 40°. Кружками обозначены экспериментальные данные, сплошной линией – теоретическая интерпретация спектра, закрашенными областями парциальные теоретические спектры.

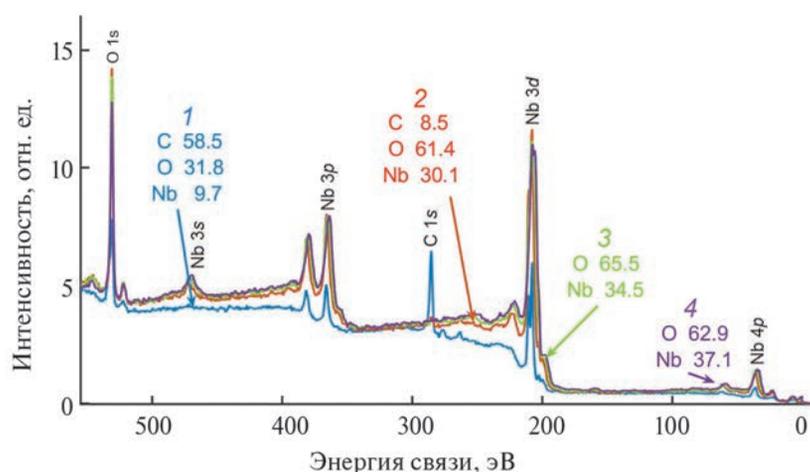


Рис. 3. Обзорные спектры пленки толщиной 10 нм до (1) и после трех этапов ионного воздействия длительностью 10 (2), 20 (3) и 30 мин (4) и результаты химического качественного и количественного анализа (содержание элементов указано в %).

наружены две разные фазы пентаоксида ниобия с энергиями 207.6 (Nb₂O₅) и 208.1 эВ (x-Nb₂O₅). Мы предполагаем, что появление второй фазы связано с другой кристаллической структурой пентаоксида ниобия. На рис. 4б показаны результаты разложения спектральной линии Nb 3d пленки до и после каждого этапа ионного воздействия.

Результаты послойного фазового анализа пленки ниобия толщиной 10 нм до и после ионного воздействия сведены в табл. 1. На поверхности пленки до облучения обнаружен углеводородный слой толщиной 1.5 нм, который практически полностью распыляется на первом этапе. В пленке ниобия до ионного воздействия обнаружены пентаоксид ниобия Nb₂O₅ толщиной 7.9 нм, а также нестехиометрический переходный слой субоксида ниобия NbO_{x=0.8} толщиной 1.2 нм, который, предположительно, препятствует дальнейшему окислению нижележащих слоев. Ионное воздействие приводит к распылению и модификации

поверхностного пентаоксидного слоя. Формируются слои стехиометрический x-Nb₂O₅ и многофазный, состоящий из NbO₂, Nb₂O₃ и NbO. После одного этапа воздействия усредненная толщина поверхностного слоя, состоящего из смеси субоксидов (относительная концентрация NbO₂ – 62%, Nb₂O₃ – 31% и NbO – 7%), составляет 0.3 нм. Это свидетельствует о его неоднородной островковой структуре. После 20 минут воздействия толщина поверхностного субоксидного слоя увеличивается до 1.1 нм, его состав его изменяется: NbO₂ – 38%, Nb₂O₃ – 41% и NbO – 21%. В процессе ионного воздействия толщина слоя x-Nb₂O₅ постоянна и равна 0.5 нм.

Модификация и распыление окисленной ниобиевой пленки толщиной 100 нм

Окисленную ниобиевую пленку толщиной 100 нм подвергали двухэтапному деликатному ионному воздействию, каждый из которых длился

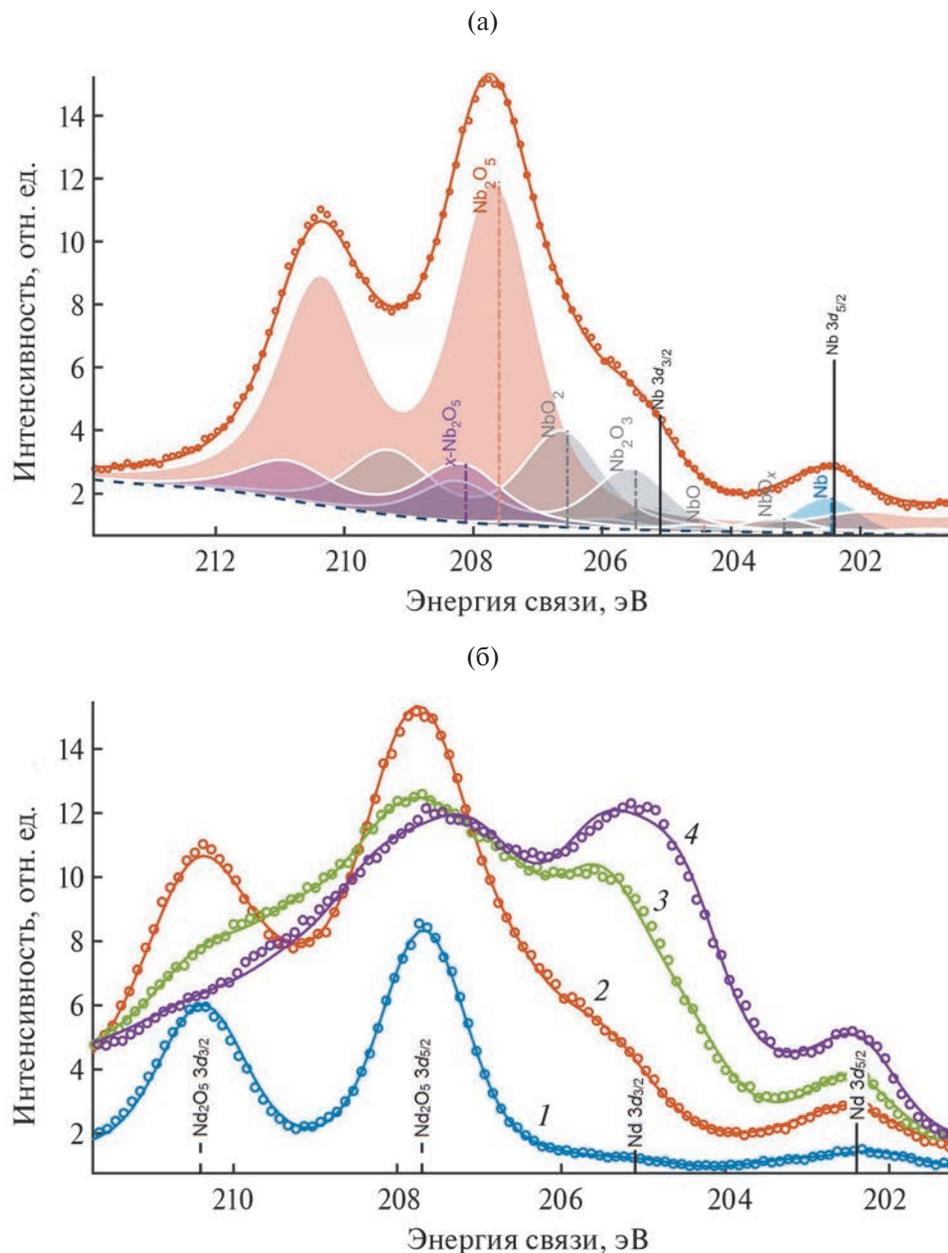


Рис. 4. Разложение спектральной линии Nb 3d после ионной модификации (а). Результаты разложения спектральной линии Nb 3d пленки 10 нм до (1) и после ионного воздействия длительностью 10 мин (2), 20 мин (3) и 30 мин (4) (б). Кружками обозначены экспериментальные данные, сплошной линией – теоретическая интерпретация спектра, закрашенными областями парциальные теоретические спектры.

20 мин. Для достоверности полученных результатов послойного фазового анализа после первого этапа воздействия записаны спектры под углами 30° и 40° к нормали.

На рис. 5 представлены детальные спектры линии Nb 3d, полученные после каждого этапа ионного воздействия под нормальным углом зондирования. Результаты химического качественного и количественного анализа сведены в табл. 2. В процессе первого этапа преимущественно рас-

пыляется углеводородный слой. Это предположение подтверждается результатами численного моделирования методом Монте-Карло с помощью программы TRIM [20]. На втором этапе ионного облучения коэффициент распыления кислорода равен 2.66 ат./ион, ниобия – 0.38 ат./ион.

На рис. 6 представлен детальный спектр линии Nb 3d до ионного воздействия. Обнаружены химические фазы ниобия: Nb_2O_5 , NbO_2 , NbO , Nb_2O , Nb. В процессе первого этапа ионного воз-

Таблица 1. Послойный фазовый состав пленки ниобия толщиной 10 нм до и после ионного воздействия (d – толщина слоя, $E_{\text{св}}$ – энергия связи)

До воздействия			Время облучения, мин								
			10			20			30		
d , нм	Соединение	$E_{\text{св}}$, эВ	d , нм	Соединение	$E_{\text{св}}$, эВ	d , нм	Соединение	$E_{\text{св}}$, эВ	d , нм	Соединение	$E_{\text{св}}$, эВ
7.9	Nb_2O_5	207.6	0.3	0.62 NbO_2 +	206.5	1.1	0.38 NbO_2 +	206.5	1.5	0.38 NbO_2 +	206.5
				0.31 Nb_2O_3 +	205.5		0.41 Nb_2O_3 +	205.5		0.41 Nb_2O_3 +	205.5
				0.07 NbO	204.4		0.21 NbO	204.4		0.21 NbO	204.4
				x - Nb_2O_5	208.1	0.5	x - Nb_2O_5	208.1	0.5	x - Nb_2O_5	208.1
1.2	$\text{NbO}_{x=0.8}$	203.2	0.8	Nb_2O_5	207.6	4.7	Nb_2O_5	207.6	3.0	Nb_2O_5	207.6
				$\text{NbO}_{x=0.8}$	203.2		0.5	$\text{NbO}_{x=0.8}$		203.2	0.8
–	Nb	202.4	–	Nb	202.4	–	Nb	202.4	–	Nb	202.4
–	SiO_2/Si	–	–	SiO_2/Si	–	–	SiO_2/Si	–	–	SiO_2/Si	–

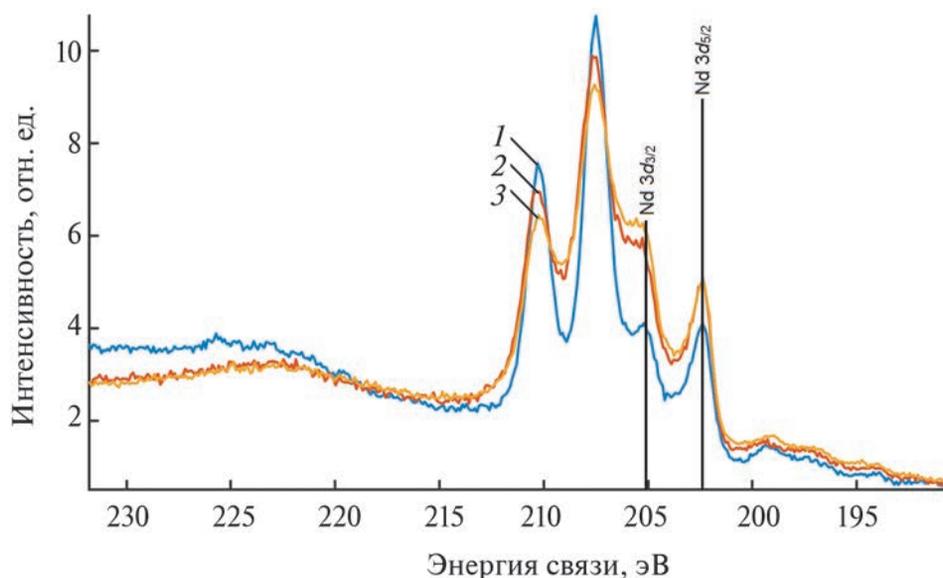


Рис. 5. Детальные спектры линии Nb 3d окисленной пленки ниобия толщиной 100 нм: 1 – до ионного воздействия; 2 – после первого этапа; 3 – после второго этапа.

действия формируются новые химические фазы: Nb_2O_3 , x - NbO_2 и x - Nb_2O_5 ; первоначальные фазы сохраняются. Так же, как и для пленок толщиной 10 нм, мы полагаем, что появление двух последних фаз связано с формированием другой кристаллической структуры оксида ниобия.

В табл. 3 сведены результаты послойного фазового анализа пленки ниобия толщиной 100 нм до и после ионного воздействия. В процессе окисления на атмосферном воздухе формируются пентаоксидный, различные субоксидные и углеводородные слои. Обнаружен промежуточный слой Nb_2O (0.8 нм), который, предположительно, препятствует дальнейшему окислению пленки. В процессе деликатного ионного воздействия

Таблица 2. Химический качественный и количественный состав пленки ниобия толщиной 100 нм до и после ионного воздействия

Элемент	До воздействия	Время облучения, мин	
		20	40
Nb	20.6	36.8	38.3
O	34.8	51.9	56.4
C	44.6	11.3	5.3

модифицируется только поверхностный слой Nb_2O_5 . Из него формируются различные слои: многофазные субоксидные Nb_2O_3 , x - NbO_2 и пентаоксидный x - Nb_2O_5 . Полученные результаты численного моделирования методом Монте-Кар-

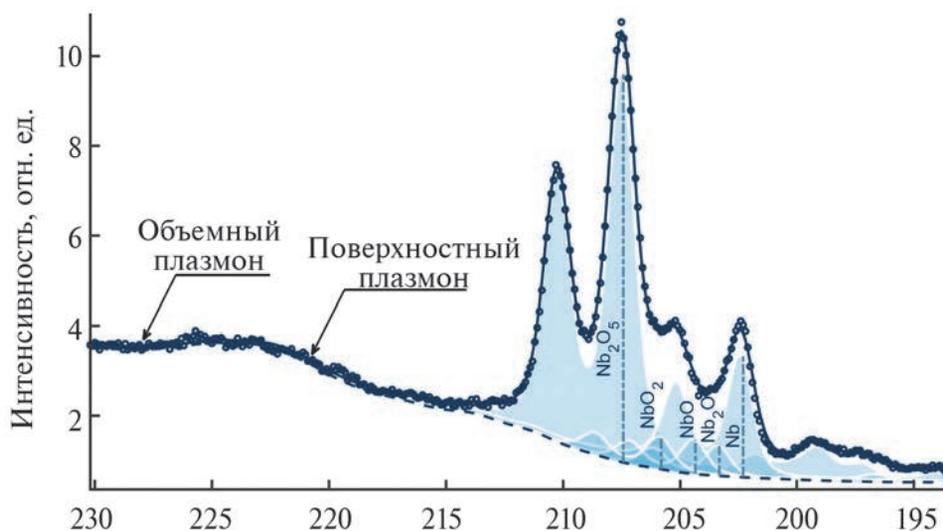


Рис. 6. Детальный спектр линии Nb 3d до ионного воздействия. Кружками обозначены экспериментальные данные, сплошной линией – теоретическая интерпретация спектра, закрашенными областями парциальные теоретические спектры.

ло с помощью программы TRIM [13] показывают, что глубина проникновения ионов аргона (1.4 нм) меньше толщины слоя Nb_2O_5 (3.7 нм). Поэтому слои, лежащие под изначальным пентаоксидом Nb_2O_5 , не изменяются.

Результаты исследования пленки под разными углами зондирования после одного этапа воздействия показывают малый разброс толщин слоев. Что позволяет говорить о корректности выбранной модели очередности следования слоев. Изменение толщины слоя Nb_2O_5 от 2.5 до 2.8 нм указывает на его неровность, по сравнению с другими субоксидными слоями. В результате второго этапа ионного воздействия формируется новая химическая связь NbO_x в поверхностном субоксидном слое (относительная концентрация Nb_2O_3 – 32%, $x\text{-NbO}_2$ – 57% и NbO_x – 11%). Толщина сформированных ранее субоксидных слоев продолжает увеличиваться за счет модификации слоя Nb_2O_5 . В процессе ионного воздействия состав и толщина глубинных субоксидных слоев NbO , NbO_2 (0.6 нм) и Nb_2O (0.8 нм) практически не изменяются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью неразрушающего метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением оценено влияние слаботокового воздействия ионами аргона на поверхность тонких пленок ниобия. В процессе деликатного ионного облучения расплывается и модифициру-

ется только поверхностный пентаоксидный слой Nb_2O_5 . Состав и толщина субоксидных слоев, лежащих под пентаоксидом, остаются постоянными. В окисленных пленках ниобия толщиной 10 и 100 нм формируются слои различных пентаоксидов $x\text{-Nb}_2\text{O}_5$ и субоксидов $x\text{-NbO}_2$ и NbO_x , вероятно, связанных с другой кристаллической фазой, отличной от первоначальной. Модификация пентаоксида Nb_2O_5 приводит к образованию многофазных субоксидных слоев, состоящих из NbO_2 , Nb_2O_3 , NbO (с относительным содержанием 38, 41 и 21% соответственно) для 10 нм и Nb_2O_3 , $x\text{-NbO}_2$, NbO_x (с относительным содержанием соответственно 32, 57 и 11% после 40 мин воздействия) для 100 нм.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания № FSWF-2023-0016.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов А.Н., Перевалов А.А., Шевяков В.И. // Изв. вузов. Электроника. 2017. Т. 22. № 4. С. 305. <https://www.doi.org/10.24151/1561-5405-2017-22-4-305-321>
2. Gul M., Efeoglu H. // J. Mater. Sci.: Mater. Electronics. 2022. V. 33. № 10. P. 7423. <https://www.doi.org/10.1007/s10854-022-07864-z>

Таблица 3. Последний фазовый состав пленки ниобия толщиной 100 нм до и после ионного воздействия при указанных углах зондирования (d – толщина слоя, $E_{св}$ – энергия связи)

		40 мин					
		0°			40°		
		d , нм	Соединение	$E_{св}$, эВ	d , нм	Соединение	$E_{св}$, эВ
До воздействия	3.7	Nb ₂ O ₅	207.4	–	–	–	
	0.6	0.5 NbO + 0.5 NbO ₂	204.3 205.8	0.4	0.38 Nb ₂ O ₃ + 0.62 x-NbO ₂	205.3 206.5	
	0.8	Nb ₂ O	203.3	1.1	x-Nb ₂ O ₅	207.9	
	–	Nb	202.4	2.5	Nb ₂ O ₅	207.4	
	–	SiO ₂ /Si	–	0.6	0.42 NbO + 0.58 NbO ₂	204.3 205.8	
	–	–	–	0.9	Nb ₂ O	203.3	
	–	–	–	–	–	–	
	–	–	–	–	–	–	

- Slesazek S., Mähne H., Wylezich H., Wachowiak A., Radhakrishnan J., Ascoli A., Tetzlaff R., Mikolajick T.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 124. P. 102318. <https://www.doi.org/10.1039/c5ra19300a>
- Nico C., Soares M.R.N., Rodrigues J., Matos M., Monteiro R., Graça M.P.F., Valente M.A., Costa F.M., Monteiro T.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 11. P. 4879. <https://www.doi.org/10.1021/jp110672u>
- Barman A., Saini C.P., Sarkar P., Satpati B., Bhattacharyya S.R., Kabiraj D., Kanjilal D., Dhar S., Kanjilal A.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. № 22. <https://www.doi.org/10.1063/1.4936961>
- Song W.D., Ying J.F., He W., Zhuo V.Y.-Q., Ji R., Xie H.Q., Ng S.K., Ng Serene L.G., Jiang Y.* // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. № 3. <https://www.doi.org/10.1063/1.4906395>
- Kasatkov S., Filatova E., Sakhonenkov S., Kona-shuk A., Makarova A.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 11. P. 6849. <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12053>
- Lukiantsev D.S., Lubenchenko A.V., Ivanov D.A., Lubenchenko O.I., Pavolotsky A.B., Iachuk V.A., Pavlov O.N.* The Formation of nanosuboxide layers in the oxide of niobium in low-power ion beam of argon // Proc. 3rd International Youth Conference on Radio Electronics, Electrical and Power Engineering (REEPE). IEEE, 2021. P. 1. <https://www.doi.org/10.1109/REEPE51337.2021.9388002>
- Лубенченко А.В., Иванов Д.А., Лубенченко О.И., Паволоцкий А.Б., Лукьянцев Д.С., Ячук В.А., Павлов О.Н.* // Журнал технической физики. 2022. Т. 92. Вып. 8. С. 1172. <https://www.doi.org/10.21883/JTF.2022.08.52779.68-22>
- Lubenchenko A.V., Ivanov D.A., Lukiantsev D.S., Smirnov M.B., Pavlov O.N.* Investigation of the effect of multiple oxidation and ion sputtering on the formation of inhomogeneous oxide layers on the surface of an ultrathin metal film // Proc. 5th International Youth Conference on Radio Electronics, Electrical and Power Engineering (REEPE). IEEE, 2023. V. 5. P. 1. <https://www.doi.org/10.1109/REEPE57272.2023.10086730>
- Fadley C.S., Baird R.J., Siekhaus W., Novakov T., Bergström S.A.L.* // J. Electron Spectroscopy Related Phenomena. 1974. V. 4. № 2. P. 93. [https://www.doi.org/10.1016/0368-2048\(74\)90001-2](https://www.doi.org/10.1016/0368-2048(74)90001-2)
- Macak K.* // Surf. Interface Analysis. 2011. V. 43. № 13. P. 1581. <https://www.doi.org/10.1002/sia.3753>
- Lubenchenko A.V., Batrakov A.A., Pavolotsky A.B., Lubenchenko O.I., Ivanov D.A.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 427. P. 711. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.256>
- Lubenchenko A.V., Batrakov A.A., Shurkaeva I.V., Pavolotsky A.B., Krause S., Ivanov D.A., Lubenchenko O.I.* // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2018. V. 12. P. 692. <https://www.doi.org/10.1134/S1027451018040134>
- Doniach S., Sunjic M.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1970. V. 3. № 2. P. 285. <https://www.doi.org/10.1088/0022-3719/3/2/010>

16. *Crist B.V.* Handbook of monochromatic XPS spectra: The elements of native oxides. John Wiley & Sons, 2000. 519 p.
17. *Yeh J.J., Lindau I.* // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1985. V. 32. № 1.
[https://www.doi.org/10.1016/0092-640X\(85\)90016-6](https://www.doi.org/10.1016/0092-640X(85)90016-6)
18. *Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D.* Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data. / Ed. Chastain J., King R.C. Physical Electronics, Eden Prairie, MN, 1995.
19. *Lubenchenko A.V., Batrakov A.A., Pavolotsky A.B., Krause S., Shurkaeva I.V., Lubenchenko O.I., Ivanov D.A.* An XPS method for layer profiling of NbN thin films // EPJ Web of Conferences. EDP Sciences, 2017. V. 132. P. 03053.
<https://www.doi.org/10.1051/epjconf/201713203053>
20. *Biersack J.P., Haggmark L.G.* // Nucl. Instrum. Methods. 1980. V. 174. № 1–2. P. 257.
[https://www.doi.org/10.1016/0029-554X\(80\)90440-1](https://www.doi.org/10.1016/0029-554X(80)90440-1)

Modification and Sputtering of Inhomogeneous Multilayer Oxidized Metal Films by Low-Current Argon Ion Beams

D. S. Lukiantsev¹, *, A. V. Lubenchenko¹, D. A. Ivanov¹, A. B. Pavolotsky²,
O. I. Lubenchenko¹, I. V. Ivanova¹, O. N. Pavlov¹

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

²Chalmers University of Technology, Göteborg, 41296 Sweden

*e-mail: LukyantsevDS@mpei.ru

Results of generation of various suboxide layers on various thin oxidized niobium films by modification and sputtering of their surfaces with low-current argon ion beams are reported. Niobium films of various thicknesses were grown by magnetron sputtering on oxidized silicon substrates. Few stages of delicate ion bombardment were performed. The surface of films was studied by means of non-destructive methods of X-ray photoelectron spectroscopy and angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy. Chemical and phase film profiling was performed. It was found that during air exposure of niobium films of various thicknesses, layers of pentoxide and various stoichiometric and non-stoichiometric oxides had been generated. During ion bombardment, composition and thicknesses of the films did not change. Numerical modelling results showed that by delicate ion bombardment atoms of oxygen were mostly sputtered. It was the surface pentoxide niobium layer that was sputtered and modified. It was found that different layers of stoichiometric suboxides and pentoxides of other phases different from the initial phases had been formed. The composition of surface suboxide layers changed slightly. The results of this research show opportunity of generation of suboxide layers of various composition and thicknesses by changing parameters of ion irradiation of metal film surface.

Keywords: low-current ion action, thin film sputtering, surface modification, suboxide layer, inhomogeneous multilayer films, X-ray photoelectron spectroscopy, chemical profiling, layer profiling, niobium oxide.

УДК 533.537

ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ O_2^+ НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ Si(111)

© 2024 г. Г. Х. Аллаярова^{а, *}, Б. Е. Умирзаков^б, А. К. Ташатов^а

^аКаршинский государственный университет, Карши, 180117 Узбекистан

^бТашкентский государственный технический университет, Ташкент, 100095 Узбекистан

*e-mail: allayarova5030@mail.ru

Поступила в редакцию 14.10.2023 г.

После доработки 20.01.2024 г.

Принята к публикации 20.01.2024 г.

С использованием методов вторичной ионной масс-спектрометрии, спектроскопии упруго отраженных электронов и оже-электронной спектроскопии изучены элементный и химический составы поверхности, концентрационные профили распределения атомов по глубине кремния, имплантированного ионами O_2^+ с энергией $E_0 = 1$ кэВ при дозе 6×10^{16} см⁻². Установлено, что в легированном ионами слое образуются оксиды и субоксиды Si (SiO_2 , Si_2O и $SiO_{0,5}$), а также содержатся несвязанные атомы O и Si. Постимплантационный отжиг при 850–900 К приводил к формированию слоя стехиометрического SiO_2 толщиной ~ 25 – 30 \AA .

Ключевые слова: ионная имплантация, нанопленки, нанофазы, доза ионов, работа выхода, ширина запрещенной зоны, фотоэлектроны.

DOI: 10.31857/S1028096024050117, **EDN:** FTPIKG

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки SiO_2 и структуры на их основе широко используются при создании МОП–транзисторов (МОК – металл–оксид–полупроводник), дисплеев, диодов и интегральных схем, светоизлучающих структур, солнечных элементов. В настоящее время хорошо изучены состав, электронные и оптические свойства пленок SiO_2 и субоксидов Si, выращенных на поверхности Si различными методами [1–11]. В частности, в [7] показано, что в матрице SiO_2 гидрированного аморфного субоксида Si появляются избыточные атомы Si и образуются нанокластеры Si. В кластерах с размерами меньше 50–100 нм проявляются квантово-размерные эффекты [7]. Начиная с размера кластера 10 нм постоянная кристаллической решетки кремния увеличивается [8]. Как показано в [9], при увеличении толщины пленки до 100 нм происходит ее самопроизвольная кристаллизация. Наличие нанокластеров кремния в a - SiO_x ($0 < x < 2$) обеспечивает излучение видимого и инфракрасного света при комнатной температуре [10].

В последнее годы метод низкоэнергетической имплантации ионов широко используют для получения наноразмерных структур на поверхностных слоях материалов различной природы [11, 12]. В частности, на основе Si получены и изучены электронные и оптические свойства наноразмерных фаз и пленок силицидов металлов и SiO_2 [13–18]. Однако до настоящего времени практически не были исследованы изменение состава и структуры поверхностных слоев Si как в процессе имплантации ионов O_2^+ , так и последующего отжига. Настоящая работа посвящена решению этой очень актуальной проблемы физической электроники.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования использованы монокристаллические образцы Si(111). Эксперименты проводили в сверхвысоковакуумном ($P \approx 10^{-7}$ Па) приборе, состоящем из двух камер и собранном на основе установки УСУ [19]. В первой камере проводили термический отжиг и ионную

бомбардировку Si, а во второй камере исследовали состав, структуру и свойства образцов с использованием методов оже-электронной спектроскопии, спектроскопии упруго отраженных медленных электронов. На рис. 1 приведена конструкция пушки ионов O_2^+ . Кислород напускали в сверхвысоковакуумный прибор через специальный натекаль. Ионизацию кислорода осуществляли бомбардировкой ионами кислорода. Источник ионов помещали в магнитное поле соленоида. Он состоял из нити накала и анода. Источник ионов работал при давлении газов 10^{-2} Па, а в из-

мерительной части прибора давление составляло 10^{-6} Па. Для ускорения электронов между нитью накала и анодом подавали напряжение порядка 50 В. Плотность тока ионов на мишень составляла $(1-10) \times 10^{-6}$ А·см $^{-2}$ [19]. Масс-спектры записывали при бомбардировке образца ионами Cs^+ с $E_0 = 6.7$ кэВ на стандартной установке типа МИ-1320. Профили распределения атомов по глубине образцов исследовали методом оже-электронной спектроскопии в сочетании с травлением поверхности ионами Ag^+ с $E_0 = 1$ кэВ под углом 15° относительно поверхности. Перед ионной имплантацией образцы Si(111) обезгаживали при 1200 К в течение 4–5 ч и кратковременном отжиге при 1500 К в сочетании с мягким травлением поверхности ионами Ag^+ .

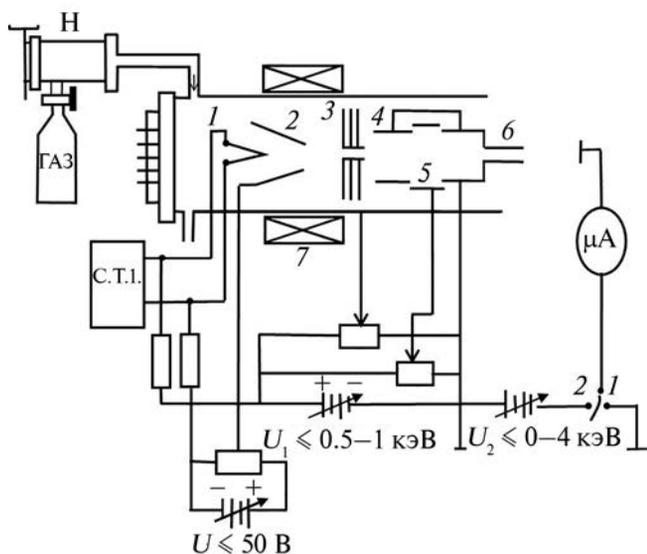


Рис. 1. Конструкция ионной пушки для создания пучка ионов газов: 1 – нить накала; 2 – анод; 3 – система диафрагм; 4–6 – фокусирующие и ускоряющие электроды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведен масс-спектр отрицательных ионов для Si, имплантированного ионами O_2^+ с $E_0 = 1$ кэВ при дозе облучения $D = D_n = 6 \times 10^{16}$ см $^{-2}$, где D_n – доза насыщения, при которой дальнейшее ее увеличение не приводит к изменению состава ионно-имплантированных слоев. Видно, что в спектре содержатся интенсивные пики SiO_2^- , субоксидов Si (SiO и Si_2O^-) и несвязанных атомов Si и O. Наряду с этими пиками обнаруживаются малоинтенсивные пики различных примесных атомов, общая концентрация которых не превышает 0.1 ат. %. Отжиг этой системы приводит к изменению содержания оксидов, и при ~ 900 К формируется нанопленка SiO_2 толщиной $\sim 25-30$ Å (рис. 3). Значение энергии связи основного уров-

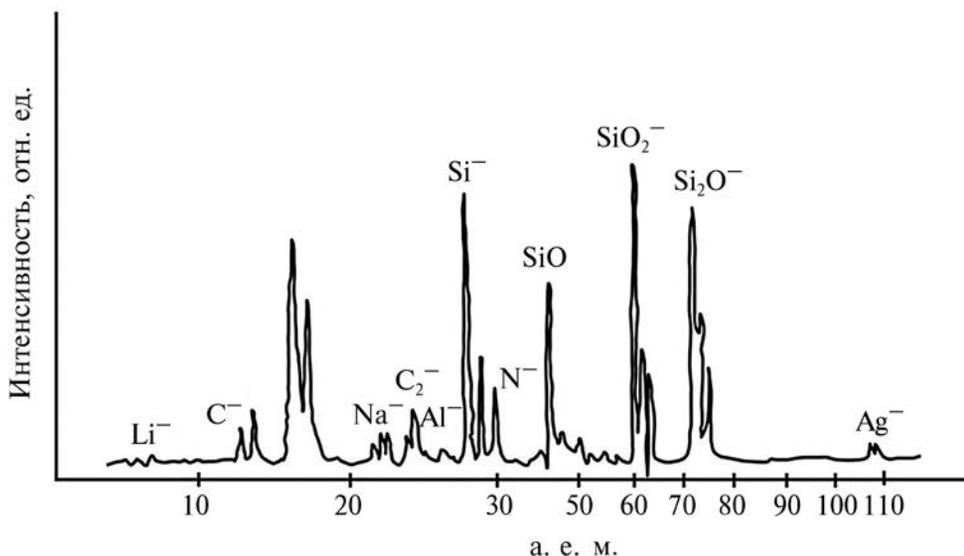


Рис. 2. Масс-спектр Si, имплантированного ионами O_2^+ с $E_0 = 1$ кэВ при $D = 6 \times 10^{16}$ см $^{-2}$, измеренный при бомбардировке ионами Cs^+ с $E_0 = 6.7$ кэВ.

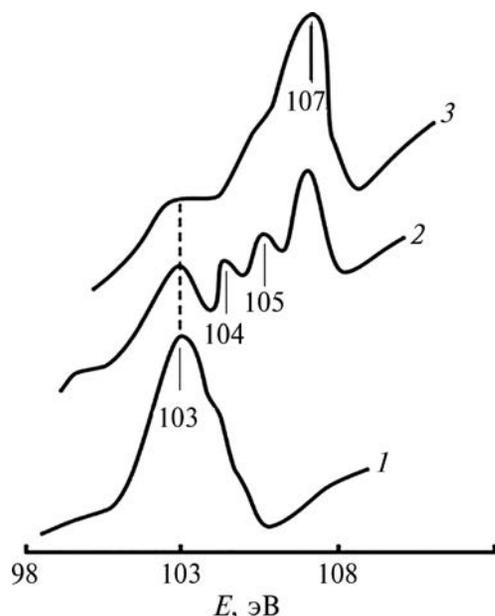


Рис. 3. Спектры упруго отраженных электронов $L_{23}VV$ Si: 1 – чистого; 2 – после имплантации ионов O_2^+ с $E_0 = 1$ кэВ и $D = 6 \times 10^{16}$ см $^{-2}$, 3 – после отжига при 900 К в течение 30 мин.

ня L_{23} кремния очень чувствительно к изменению состава в поверхностном слое Si. Образование новых соединений или их разложение приводит к изменению формы и положения этого пика. Из рис. 3 видно, что при имплантации ионов O_2^+ в Si с $E_0 = 1$ кэВ при дозе $D = D_n$ в спектре упруго отраженных медленных электронов интенсивность пика L_{23} кремния резко уменьшается и появляются новые интенсивные пики при энергии 104, 105.5 и 107 эВ (рис. 3, кривая 2). Появление этих пиков объясняется наличием нестехиометрических оксидов SiO, Si $_2$ O и SiO $_2$ соответственно. После отжига ионно-имплантированного образца при 900 К пики при энергии 104 и 105.5 эВ полностью исчезают, а интенсивность пика при $E \approx 107$ эВ резко увеличивается. На основе анализа данных методов оже-электронной спектроскопии и вторичной ионной масс-спектрометрии установлено, что на поверхности формируется однородная пленка SiO $_2$ толщиной 25–30 Å (эти данные на рисунке не показаны).

На рис. 4 приведены изменения по глубине общей концентрации O и концентрации атомов O, образующих связи типа SiO $_2$ и SiO $_x$ (SiO + SiO $_{0.5}$) для Si, имплантированного ионами O_2^+ с $E_0 = 1$ кэВ при $D = 6 \times 10^{16}$ см $^{-2}$. Максимальная концентрация O, содержащегося на поверхности ионно-имплантированного Si, принята за 100 ат. %. Видно, что кривые $C_O(d)$ для SiO $_2$ и SiO $_x$ проходят через максимумы. Общая концентрация O до глу-

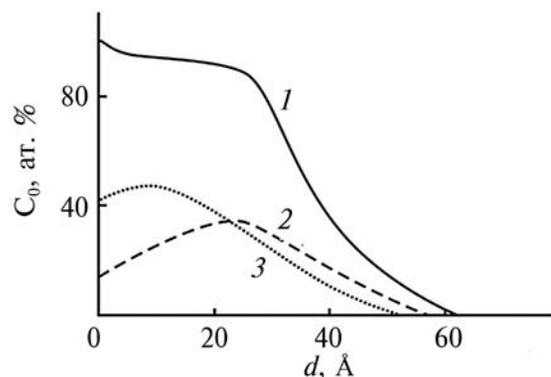


Рис. 4. Зависимости концентрации атомов кислорода $C_O(d)$ для Si, имплантированного ионами O_2^+ с $E_0 = 1$ кэВ: 1 – общая концентрация; 2 – в оксиде SiO $_2$; 3 – в соединении SiO $_x$ (SiO + SiO $_{0.5}$).

бины 20–25 Å заметно изменяется, из них до 70–75 ат. % образуют химическую связь с атомами Si. После отжига при 900 К все атомы O и Si образуют химическую связь и формируются пленки SiO $_2$ с достаточно хорошей стехиометрией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что при имплантации ионов O_2^+ с $E_0 = 1$ кэВ и дозе $D = 6 \times 10^{16}$ см $^{-2}$ в приповерхностном слое образуются нестехиометрические оксиды типа Si $_x$ O $_y$. В этих слоях также содержатся несвязанные атомы Si и O, общая концентрация которых составляет 25–30 ат. %. Профили распределения оксидов SiO $_2$ и SiO $_x$ по глубине проходят через максимум. Отжиг при 900 К приводит к формированию однородную пленку SiO $_2$ толщиной ~25–30 Å.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Ташкентского государственного технического университета, Ташкент, Узбекистан. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство этим конкретным исследованием получено не было.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демидов Е.С., Михайлов А.Н., Белов А.И., Карзанова М.В., Демидова Н.Е., Чигиринский Ю.И., Шушуннов А.Н., Тельбаум Д.И., Горшков О.Н., Европайцев Е.А. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 12. С. 2294. <http://journals.ioffe.ru/articles/1645>
2. Громов Д.Г., Пятилова О.В., Булярский С.В., Белов А.Н., Раскин А.А. // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 3. С. 562. <http://journals.ioffe.ru/articles/973>

3. Hoppe K., Fahrner W.R., Fink D., Dhamodoran S., Petrov A., Chandra A., Saad A., Faupel F., Chakravadhanula V.S.K., Zaporotchenko V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2008. V. 266. № 8. P. 1642.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.12.069>
4. Rochet F., Dufour G., Roulet H., Pelloie B., Perriere J., Fogarassy E., Slaoui A., Froment M. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 11. P. 6468.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.6468>
5. Takeoka S., Fujii M., Hayashi S. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 24. P. 16820.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.16820>
6. Krishnan R., Xie Q., Kulik J., Wang X.D., Lu S., Molinari M., Gao Y., Krauss T.D., Fauchet P.M. // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. № 1. P. 654.
<https://doi.org/10.1063/1.1751632>
7. Ундалов Ю.К., Теруков Е.И. // ФТП. 2015. Т. 49. Вып. 7. С. 887.
<http://journals.ioffe.ru/articles/41958>
8. Зинченко В.Ф., Лаврентьев К.В., Емельянов В.В., Емельянов В.В., Ватуев А.С. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 2. С. 30.
9. Гусев О.Б. // ФТП. 2013. Т. 47. Вып. 2. С. 147.
10. Allayarova G.X. // J. Surf. Invest. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2022. V. 16. № 6. P. 1171.
<https://doi.org/10.1134/S1027451022060039>
11. Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Gulyamova S.T., Allayarova G.X. // Tech. Phys. 2020. V. 65. № 5. P. 795.
<https://doi.org/10.1134/S1063784220050242>
12. Tashmukhamedova D.A., Yusupjanova M.B., Allayarova G.X., Umirzakov B.E. // Tech. Phys. 2020. V. 46. № 10. P. 972.
<https://link.springer.com/article/10.1134/S1063785020100144>
13. Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Ruzibayeva M.K., Djurabekova F.G., Danaev S.B. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2014. V. 326. P. 322.
14. Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Boltaev K.K., Dzhurakhalov A.A. // Mater. Sci. Engin. 2003. V. 101. P. 124.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X14001670>
15. Tashmukhamedova D.A., Yusupjanova M., Allayarova G.Kh., Umirzakov B.E. // Tech. Phys. Lett. 2020. V. 46. № 10. P. 972.
<https://doi.org/10.1134/S1063785020100144>
16. Соболев Н.А., Калядин А.Е., Штельмах К.Ф., Шек Е.И. // ФТП. 2021. Т. 55. Вып. 10. С. 928.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2021.10.51446.9694>
17. Stepanov A.L., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Vorobev V.V., Kavetskiy T.S., Osin Y.N. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2015. V. 40. P. 155.
18. Christian R., Frank F., Ralph M. // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. P. 205701.
<https://doi.org/10.1063/1.4936223>
19. Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А. // Журн. технической физики. 2013. Т. 83. Вып. 6. С. 66.
<https://doi.org/10.52304/v22i3.153>

Effect of O₂⁺ Ion Implantation on the Elemental and Chemical Composition of the Si(111) Surface

G. Kh. Allayarova^{1, *}, B. E. Umirzakov², A. K. Tashatov¹

¹Karshi State University, Karshi, 180117 Uzbekistan

²Tashkent State Technical University, Tashkent 100095 Uzbekistan

*e-mail: allayarova5030@mail.ru

Using the methods of secondary ion mass spectrometry, elastic peak electron spectroscopy and Auger electron spectroscopy, the elemental and chemical composition of the surface, concentration profiles of the distribution of atoms over the depth of silicon implanted with O₂⁺ ions with energy $E_0 = 1$ keV at a dose of $D = 6 \times 10^{16}$ cm⁻² were studied. It was found that oxides and suboxides of Si (SiO₂, Si₂O and SiO_{0.5}) were formed in the ion-doped layer, and it also contained unbound O and Si atoms. Post-implantation annealing at 850–900 K led to the formation of a stoichiometric SiO₂ layer ~25–30 Å thick.

Keywords: ion implantation, nanofilms, nanophases, ion dose, work function, band gap, photoelectrons.

УДК 538.911:538.971:546.47:546.56:546.62

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ НА ГРАНИЦЕ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ АМг6 И СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Zn

© 2024 г. Е. А. Баталова^{а, *}, Л. В. Камаева^{а, **}, И. В. Шутов^б, М. Н. Королев^б,
М. Д. Кривилев^{а, б}

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр УрОРАН, Ижевск, 426067 Россия

^бУдмуртский государственный университет, Ижевск, 426034 Россия

*e-mail: elizaveta.smagina.97@mail.ru

**e-mail: lara_kam@mail.ru

Поступила в редакцию 17.09.2023 г.

После доработки 29.11.2023 г.

Принята к публикации 29.11.2023 г.

Изучены процессы контактного плавления сплава АМг6 с твердым припоем Zn–Cu–Al и модельным сплавом Zn–Al, а также структура зоны контактного сплавления. Получение образцов проводили в два этапа. На первом этапе проводили механическое нанесение припоя (лужение) на поверхность пластин АМг6, на втором – полученные композитные образцы подвергли термической обработке, при которой варьировали время выдержки в жидком состоянии. По данным металлографического и рентгеноструктурного анализа, а также дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что уже на стадии лужения происходит активное взаимодействие Zn и Al, что приводит к образованию развитой морфологии в зоне соединения. Наличие меди в припое HTS-2000 снижает температуру плавления сплава Zn–Al на 30–40°C и улучшает условия контактного взаимодействия с матрицей АМг6. Активная диффузия цинка обеспечивает формирование обширной зоны подплавления при термической обработке. Следует отметить, что области, богатые цинком, при кристаллизации содержат интерметаллидную фазу Zn₅Cu, которая препятствует образованию интерметаллидов на основе системы ZnMg, что не приводит к охрупчиванию зоны контакта.

Ключевые слова: поверхностные процессы, пайка твердым припоем, структура контактного слоя, сплавы алюминия с магнием и цинком.

DOI: 10.31857/S1028096024050125, EDN: FTETGC

ВВЕДЕНИЕ

В современном машиностроении сплавы на основе Al часто используют благодаря их малому весу, высокой технологичности при обработке давлением и резанием, высокой коррозионной стойкости [1]. Повышение выделенной группы эксплуатационных характеристик обеспечивают легированием различными элементами (Si, Mg, Sc и др.) алюминиевой матрицы. В результате получают сплавы деформируемого и литейного классов, в которых процессы кристаллизации и формирования морфологии решающим образом влияют на механические свойства. Помимо легирования, в литературе [2] описаны методы термовременной обработки расплавов, модифи-

цирования, обработки жидких сплавов ионами хлоридных расплавов как способы управления результирующей структурой.

Следует отметить, что термовременная обработка алюминиевых расплавов является важным способом управления кристаллизацией и формированием функциональных свойств сплавов. Об этом свидетельствуют комплексные исследования [3–6] двойных и тройных сплавов, которые показывают взаимосвязь между изменением вязкости расплавов, структурой жидкости и отбором фаз при затвердевании. Легирование расплавов алюминия атомами Cu, Ni, Co, Fe способствует переходу к неравновесной кристаллизации, образованию квазиэвтектик и затвердеванию без промежуточных интерметаллидных фаз.

Альтернативным механизмом изменения структуры сплавов является интенсивная пластическая деформация с одновременным отжигом [7], способствующая выделению нановключений интерметаллидных фаз сложного состава, значительно упрочняющих матрицу Al. Полученные фундаментальные результаты позволили разработать сплавы на основе Al–Cu–Mg–Si, применимые в аддитивной печати изделий с помощью лазера [8].

Тройная система Al–Mg–Mn служит основой для сплавов марки АМг (магналий). Эти сплавы обладают высокой прочностью и пластичностью, что немаловажно для создания конструкций авиационного назначения. Фазовый состав магналий обычно представлен фазами твердого раствора α -Al с интерметаллидными включениями фазы Al_3Mg_2 . Присутствие Mn и примесей Fe и Si также может приводить к образованию сложных фаз, таких как $AlMg_2Mn$, $AlFeSi$ и Mg_2Si . Достичь высоких эксплуатационных характеристик сплавов Al–Mg можно и без добавления Mn. В работе [9] предложено сложное легирование системы Al–Mg элементами Ca и Fe, которое обеспечивает высокую прочность сплава и позволяет повысить показатель горячеломкости до уровня свойств сплава АМгблч. Однако и в этом случае в составе сплавов присутствуют сложные интерметаллиды. Таким образом, при формировании неразъемных соединений методами сварки и пайки [10] стоит важная задача ограничения роста интерметаллидных фаз как основного фактора, охрупчивающего матрицу АМг при локальной термической обработке. Следует отметить, что сварку можно отнести к металлургическому методу, а пайка соответствует физико-химическому процессу, при котором поверхностные явления смачивания, диффузии и химического взаимодействия играют определяющую роль [11, 12].

В литературе [13, 14] приведены исчерпывающие данные по поверхностным явлениям при пайке Al сплавов силуминами до- и заэвтектического составов. На их основе хорошо разработаны режимы термовременной обработки и подобраны флюсы, полностью исключаящие проблемы охрупчивания и разупрочнения матричного материала при пайке алюминиевых сплавов с низким содержанием легирующих компонентов (марки АД). Напротив, для сплавов АМг с содержанием Mg выше 3% выявлено множество факторов, влияющих на прочностные свойства паяных соединений. В первую очередь, многостадийный процесс раскисления поверхности сплавов алюминия с магнием. Большинство флюсов, используемых на производствах в настоящее время, не позволяет

паять сплавы с высоким содержанием Mg. Данные по пайке сплавов на основе Al–Mg–Mn крайне ограничены в силу сложности в подборе припоев, методов пайки и высокой реакционной способности Mg. Эти особенности стали стимулом к многофакторному исследованию контактного плавления сплавов АМг6 и различных припоев.

В работах [15, 16] исследованы припои для пайки изделий промышленного назначения из сплавов на основе Al, работающие в условиях ударного нагружения. Отмечено, что при выборе сплава припоя крайне важное значение имеет химический состав и механизм диффузионного взаимодействия, а также форма и характер распределения интерметаллидов, образующихся в припое [17]. Сравнительный анализ различных припоев показал, что наилучшие результаты показывают припои на основе Zn, поскольку обеспечивают контактно-реакционную пайку [15, 16]. Припои на основе Zn активно взаимодействуют с поверхностью алюминия даже без использования флюсов. Пайка без флюса цинковыми припоями происходит за счет высокой диффузионной активности Zn, припой начинает проникать сквозь неоднородности и несплошности оксидной пленки, вызывая подплавление подложки, даже при отсутствии полного контакта материала основы и припоя [18].

Целью настоящей работы являлся анализ структуры поверхностного слоя сплава АМг6 при его взаимодействии с припоями на основе Zn. В работе исследовано строение зоны контактного сплавления после лужения сплава АМг6 припоем на основе Zn, а также после термической обработки полученного композита при режимах, соответствующих процессу пайки. Для выявления влияния меди на диффузионные процессы проведен сравнительный анализ структуры слоев, образованных при взаимодействии сплава-основы (АМг6) и припоя, содержащего медь, а также АМг6 и модельного бинарного сплава Zn–Al. Результаты работы важны для понимания физических основ разработки новых припоев для сплавов Al–Mg, обеспечивающих хорошую смачиваемость и формирование смешанной дендритно-эвтектической морфологии с высокой механической прочностью.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследований использовали пластины сплава АМг6, вырезанные из листов, выполненных по ГОСТ 21631; припой HTS-2000 с химическим составом 95.5 ат. % Zn, 2 ат. % Cu, 2.5 ат. % Al

в виде сплюснутых прутков с попеченным сечением размером $d \sim 2\text{--}4$ мм и слитки модельного сплава $\text{Zn}_{97.5}\text{Al}_{2.5}$.

На первом этапе работы проводили лужение поверхности пластин АМгб припоем. Механическое нанесение припоя проводили при температуре 400°C , после чего систему быстро охлаждали ($v = 50\text{--}100^\circ\text{C}/\text{мин}$), затем закристаллизовавшийся слой припоя выравнивали механически, достигая значения толщины луженного слоя 0.1 мм.

На втором этапе полученные композитные образцы подвергали термическим испытаниям, термообработку проводили в двух режимах. В первом режиме (Т01) происходил: нагрев со скоростью $v = 50^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 400°C , и выдержка при этой температуре составила 1 мин при охлаждении $v = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до комнатной температуры. Во втором режиме (Т02) сохраняли те же условия нагрева и охлаждения, но время выдержки при 400°C составляло 2 мин, так как основное влияние на характер структуры в процессе пайки оказывает время выдержки [13].

Для выявления влияния Си на процессы взаимодействия при контактном плавлении пластин АМгб и припоя проводили сравнительный анализ структуры образцов, полученных при контакте АМгб и модельного сплава $\text{Zn}_{97.5}\text{Al}_{2.5}$ при аналогичных режимах термообработки. Образцы с модельным сплавом получали при использовании высокотемпературного термического анализатора [19], что позволило определить температуры начала и конца кристаллизации при контакте расплава с пластиной АМгб.

Для определения температуры при термообработке использовали данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). ДСК исходного сплава АМгб, припоя HTS-2000 и сплава $\text{Zn}\text{--}\text{Al}$ проводили на установке DSC 404 C Pegasus

фирмы Netzsch с рабочим диапазоном от 50 до 1500°C с погрешностью $\pm 3^\circ\text{C}$.

На всех этапах работы проводили металлографические и рентгеноструктурные исследования на оптическом микроскопе Olympus с автоматизированной системой структурного анализа SIAMS 800 и двух дифрактометрах. Предварительный рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на “ДРОН-6” с использованием излучения CoK_α ($\lambda = 0.1789$ нм), более полные рентгеноструктурные исследования – на Bruker D8 Advance с горизонтальным расположением образца, излучением MoK_α , энергодисперсионным детектором Sol-X; шаг съемки составлял 0.01 град, время экспозиции – $4\text{--}8$ с.

Для анализа морфологии также использовали растровую электронную микроскопию на FEI Inspex S50 с энергодисперсионной приставкой (EDAX) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура исходных материалов приведена на рис. 1. Согласно результатам РСА, фазовый состав АМгб определен как твердый раствор на основе Al и интерметаллидов Al_3Mg_2 и $\text{Al}_6(\text{Mn}, \text{Fe})$. Зерна твердого раствора вытянуты вдоль направления деформации исходного листа, а по их границам можно наблюдать небольшие включения интерметаллидов (рис. 1а). Припой и сплав $\text{Zn}_{97.5}\text{Al}_{2.5}$ состоят из твердого раствора на основе Zn (β) и твердых растворов на основе Al с различным содержанием Zn (α и α_1). Однако морфология этих сплавов существенно отличается (рис. 1б, 1в), что связано с различной скоростью охлаждения данных образцов. Припой получают закалкой с помощью медного диска, что приводит к высоким скоростям охлаждения и более интенсивному протеканию эвтектической кристаллизации и спинодального распада, поэтому наблюдаемая

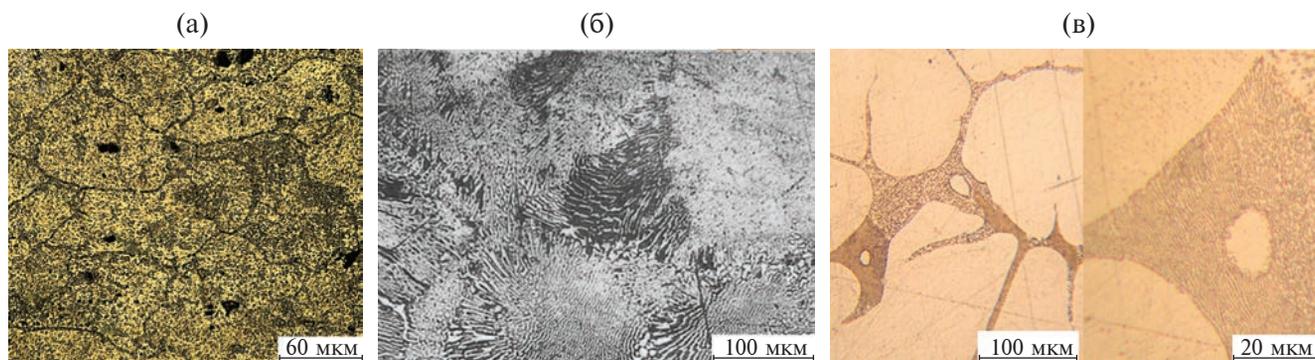


Рис. 1. Морфология исходных образцов: сплава АМгб (а), припоя HTS-2000 (б) и сплава $\text{Zn}_{97.5}\text{Al}_{2.5}$ (в).

нами структура – это мелкодифференцированные регулярные образования сферолитного типа и отсутствие выраженных первичных кристаллов твердого раствора на основе цинка. Кристаллизация слитка сплава $Zn_{97.5}Al_{2.5}$ протекала в условиях медленного охлаждения в соответствии с равновесной диаграммой состояния системы Al–Zn [20], поэтому он в основном состоит из крупных дендритов твердого раствора β , между которыми находится мелкодифференцированная регулярная структура, полученная в результате двух невариантных превращений: эвтектического, при котором образуются фазы β и α , и монотектического, при котором фаза α распадается на α_1 и твердый раствор Al с небольшим содержанием Zn.

Данные ДСК подтверждают анализ структуры образцов (рис. 2а). Фазовые превращения при нагреве сплава $Zn_{97.5}Al_{2.5}$ полностью соответствуют равновесной диаграмме состояния. Первый эффект при температуре $\sim 278^\circ\text{C}$ соответствует твердофазному превращению $\alpha + \beta \rightarrow \alpha$, энтальпия этого процесса ΔH составляет 5 Дж/г. Второй эффект при температуре 382°C соответствует эвтектическому плавлению $\alpha + \beta \rightarrow L$ ($\Delta H = 102$ Дж/г), а полное плавление образца происходит при температуре выше 400°C (максимальный эндотермический эффект на серой кривой, рис. 2а). Температура начала плавления припоя – 380°C , что соответствует эвтектическому равновесию в системе Zn–Al. Плавление протекает с одним пиком теплопоглощения, тепловой эффект составляет 118 Дж/г. Таким образом, плавление припоя протекает в диапазоне $380\text{--}390^\circ\text{C}$, поэтому, чтобы из-

бежать образования двухфазной зоны и не пропаянных областей, образцы перегревали на $10\text{--}15^\circ\text{C}$ выше температуры ликвидус, однако температура всех режимов термообработки составляла 400°C . Материал матрицы (АМг6), согласно ДСК, начинает плавиться в диапазоне $550\text{--}590^\circ\text{C}$ (рис. 2б).

На рис. 3 приведены морфология (рис. 3а) и рентгенограмма (рис. 3б) полученных композитов из припоя и АМг6 после лужения. Уже на стадии лужения происходит активное взаимодействие Zn и Al, что приводит к образованию развитой морфологии в зоне соединения. Фазовый состав припоя после лужения качественно не меняется и состоит из твердых растворов на основе Al и Zn, а также интерметаллида Zn_5Cu . Однако структура припоя, затвердевшего на поверхности АМг6, хотя и сохраняет следы эвтектической кристаллизации, становится намного грубее по сравнению с исходной мелкодифференцированной эвтектической структурой припоя. Вблизи поверхности подложки наблюдали вырожденную эвтектическую кристаллизацию, при которой столбчатые кристаллы фазы α растут от поверхности АМг6, и только после этого между ними образуются кристаллы фазы β и интерметаллида, а совместный эвтектический рост происходит только в верхней части луженого слоя. Такое изменение характера кристаллизации может быть вызвано не только влиянием диффузионных процессов и перераспределением компонентов между припоем и подложкой, но и изменением условий охлаждения. Исходный припой получают при закалке расплава, а образец после лужения затвердевает в условиях средних скоростей охлаждения.

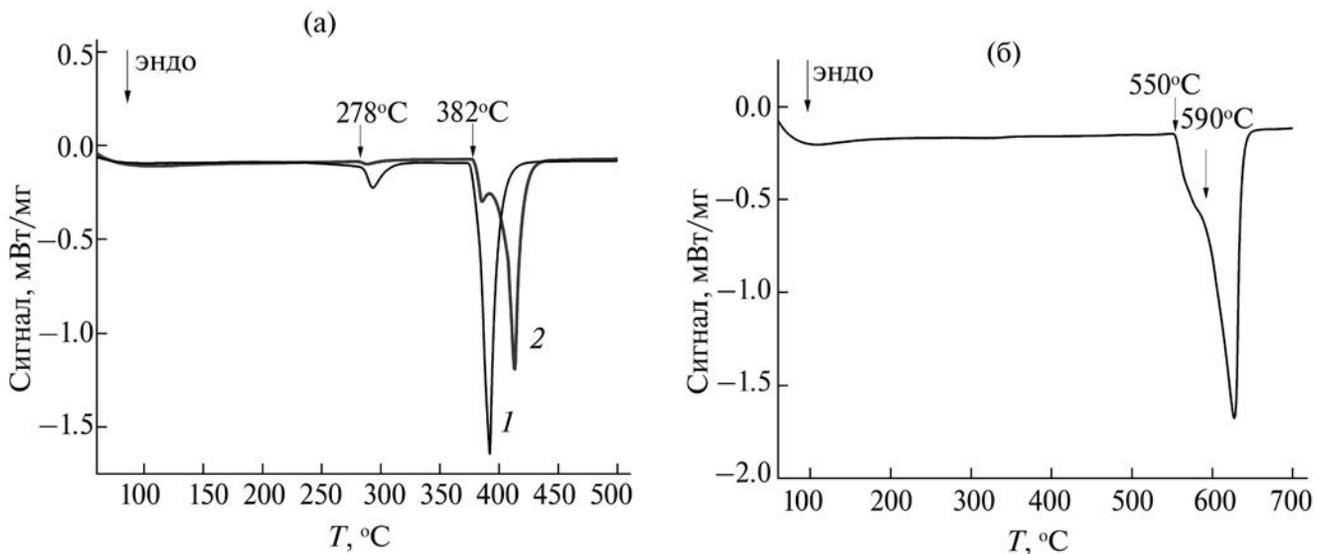


Рис. 2. Кривые ДСК исходных сплавов (а): припоя HTS-2000 (1) и сплава $Zn_{97.5}Al_{2.5}$ (2), а также АМг6 (б) при нагреве со скоростью $v = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

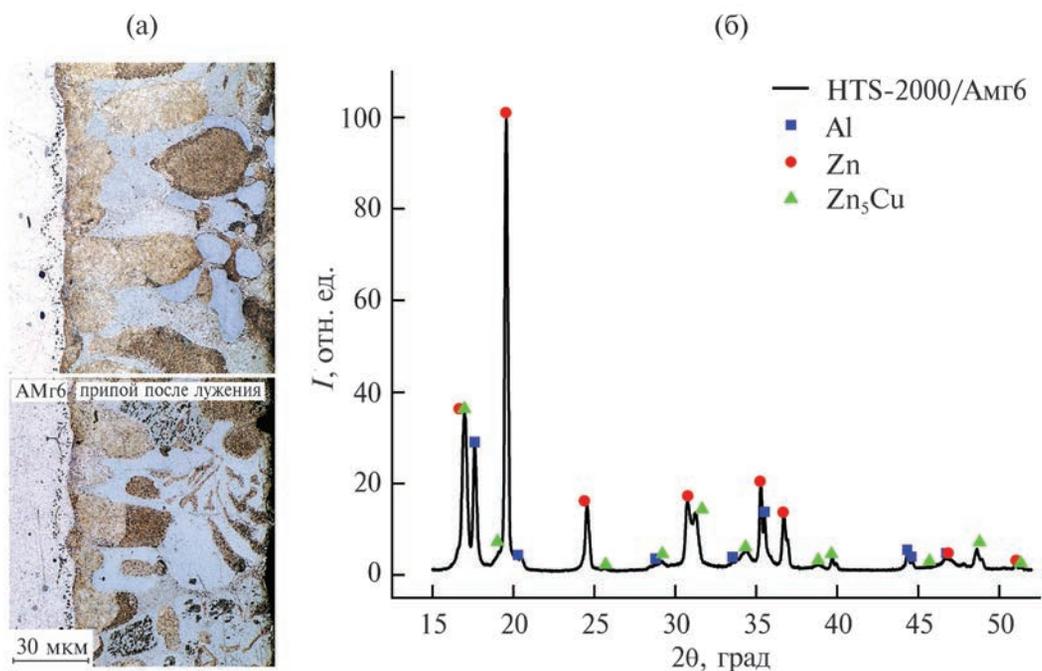


Рис. 3. Морфология (а) и рентгенограмма (б) слоя припоя после его механического нанесения (лужения) на поверхность АМгб.

Чтобы учесть влияние скорости охлаждения на структуру припоя, мы исследовали образец HTS-2000 при охлаждении в условиях, максимально близких к процессу лужения, но без участия подложки (рис. 4). При охлаждении припоя со скоростью $\sim 100^\circ\text{C}/\text{мин}$, как и в исходном образце,

в основном можно наблюдать эвтектическую морфологию со следами распада твердого раствора α ; образующаяся эвтектика остается мелкодисперсифицированной, но морфология эвтектических колоний изменяется. При уменьшении скорости охлаждения не происходит сферолитного роста

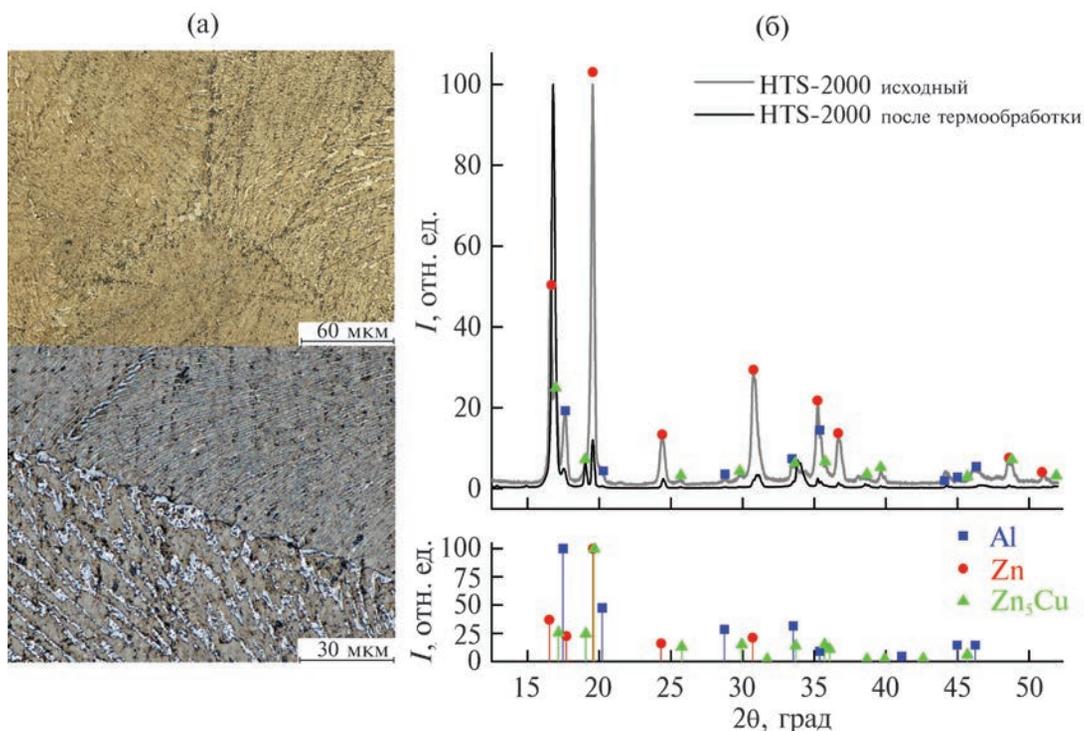


Рис. 4. Морфология (а) и данные РСА (б) припоя HTS-2000 после нагрева до температуры 400°C и охлаждения с $v = 50\text{--}100^\circ\text{C}/\text{мин}$.

эвтектики, а образуются пространственно протяженные эвтектические зерна. Согласно данным РСА (рис. 4б), при более медленном охлаждении количество твердого раствора на основе Al в составе припоя уменьшается, а за счет особенностей кристаллизации кристаллы фазы β приобретают выраженную текстуру, т.к. соотношение интенсивностей линий Zn (002) и (111) на рентгенограмме образца припоя, полученного при охлаждении с $v = 100^\circ\text{C}/\text{мин}$, отличается от рентгенограммы исходного припоя и табличных данных, для которых максимально интенсивной является линия Zn (111). Таким образом, образующаяся после лужения микроструктура припоя прежде всего определяется взаимодействием с подложкой, а не влиянием скорости охлаждения.

При сравнении данных РСА композитов после лужения (рис. 3б) и припоя в исходном состоянии и при кристаллизации в условиях средних скоростей охлаждения (рис. 4б) можно отметить, что в луженом слое увеличиваются доля α -фазы и параметры решеток твердых растворов как фазы α , так и β (на рентгенограмме линии и Al, и Zn смещаются в область больших углов). Изме-

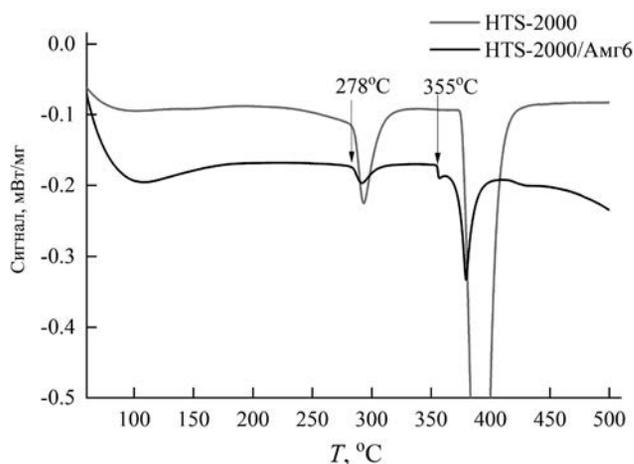


Рис. 5. Термограмма ДСК нагрева с $v = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ композита HTS-2000/AMg6, полученного после лужения.

нения в химическом составе луженого слоя приводят к изменению его кривой ДСК при нагреве (рис. 5). Луженый слой припоя начинает плавиться раньше, чем чистый HTS-2000 при 355°C , также появляется дополнительное плечо в области высоких температур ($\sim 430^\circ\text{C}$). Предположительно,

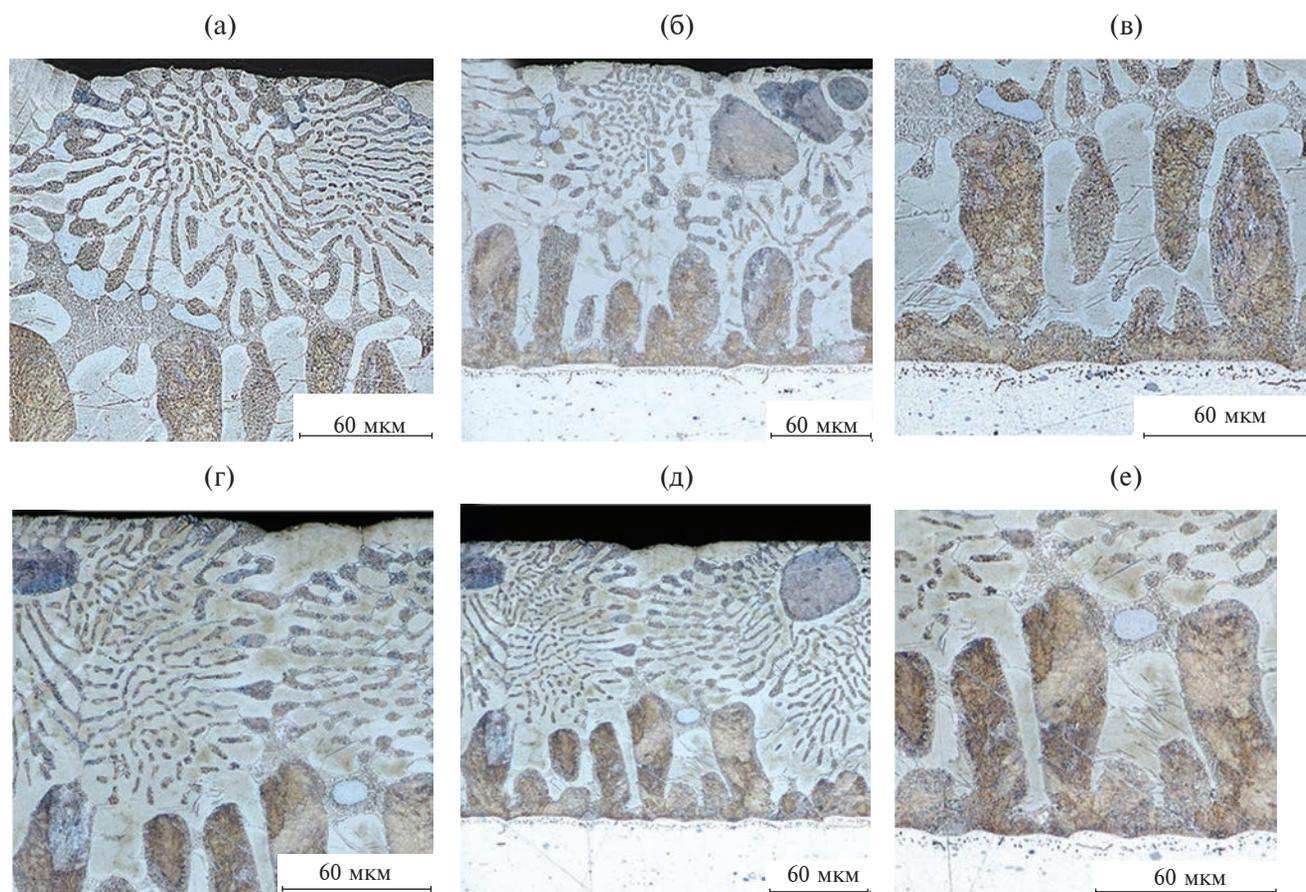


Рис. 6. Морфология композитов HTS-2000/AMg6 после термообработки TO1 (а–в) и TO2 (г–е).

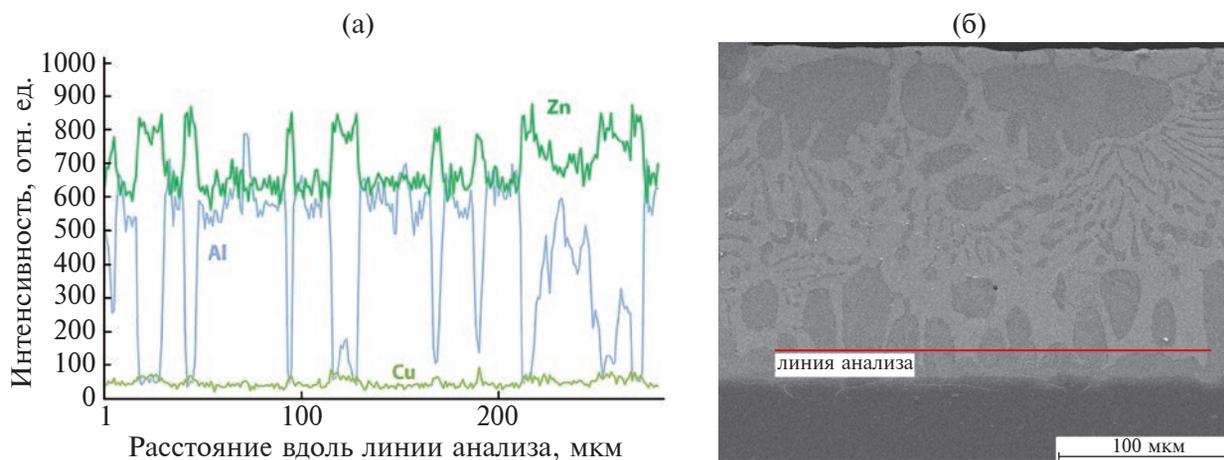


Рис. 7. Распределение компонент припоя HTS-2000 на подложке АМгб после $TO2$ по данным энергодисперсионного анализа (а) по линии, включающей различные фазы на поверхности шлифа (б).

такое изменение процесса плавления может быть связано с наличием в составе припоя небольшого количества интерметаллида на основе $Zn-Mg$, который приводит к снижению температуры плавления эвтектики фазы $\alpha + \beta$.

На рис. 6а–6в представлена структура исследуемых композитов после термообработки в режиме $TO1$. Из анализа морфологии видно, что после температурной выдержки слой наплавки припоя, по сравнению со слоем после лужения, увеличивается почти в три раза. Это обусловлено высокой активностью Zn , который диффундирует в материал матрицы и снижает температуру плавления АМгб. При температурной выдержке происходит подплавление материала матрицы, и тем самым увеличивается зона взаимодействия припой–подложка, а также содержание Al и Mg в образующемся расплаве. В результате при медленном охлаждении ($v = 10^\circ C/мин$) на границе с подложкой формируются столбчатые кристаллы твердого раствора α и крупные эвтектические колонии фазы $\alpha + \beta$. Размеры столбчатых кристаллов твердого раствора составляют от 70 до 110 мкм.

На рис. 6г–6е представлена структура наплавки припоя HTS-2000 на подложку после $TO2$. Повышение времени выдержки до 2 мин не приводит к принципиальным изменениям в структуре наплавленного слоя, но наблюдается небольшое увеличение доли эвтектики. Распределение компонент по структуре, наблюдаемое на изображениях композита после термообработки, приведено на рис. 7а. Светлые области на рис. 7б содержат Zn и Cu и соответствуют твердому раствору β и фазе Zn_5Cu , а темные области содержат примерно равное количество Al и Zn и соответствуют распаду первичных кристаллов фазы α на α_1/α .

Исследование процессов контактного плавления сплава $Zn_{97.5}Al_{2.5}$ и АМг показывает, что температуры $400^\circ C$ недостаточно для образования плотного композита в процессе лужения (рис. 8а). Выбранный сплав в основном состоит из крупных дендритов твердого раствора на основе Zn , которые плавятся при более высокой температуре. Однако даже в этом случае при последующей термообработке наблюдали интенсивные диффу-

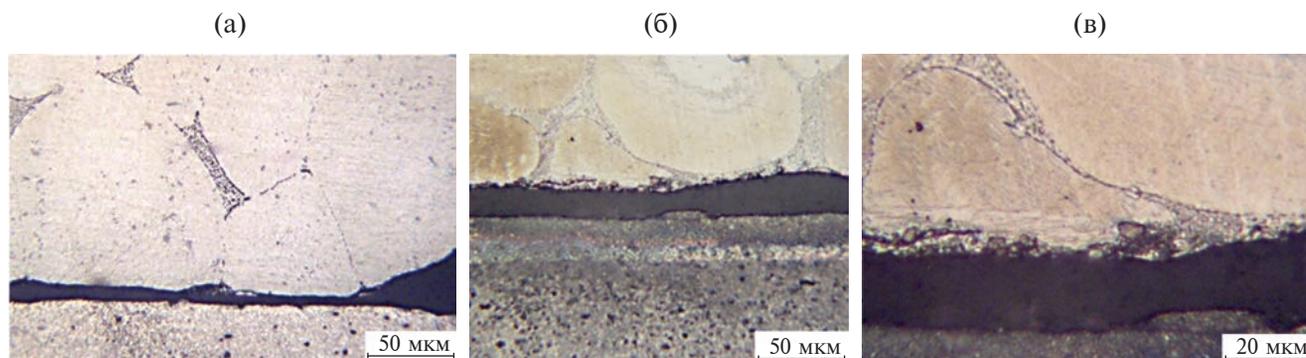


Рис. 8. Структура сплава $Zn_{97.5}Al_{2.5}$ в области контакта с АМгб после $TO2$.

зионные процессы между припоем и подложкой (рис. 8б, 8в), в результате которых на границе контакта изменяется структура как подложки, так и сплава $Zn_{97.5}Al_{2.5}$. Сплав АМг6 в приграничной области обедняется Mg и Mn (интерметаллидные включения растворяются), а в припое образуются более выраженные кристаллы фазы α и интерметаллиды Zn–Mg.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целью настоящего исследования являлось изучение процессов контактного плавления систем Zn–Cu–Al и Zn–Al для выявления влияния легирования Cu на структуру и температуры фазовых превращений в поверхностном слое сплава АМг6 с высоким содержанием Mg. По результатам металлографии, ДСК, РСА, РЭМ и энергодисперсионного анализа установлено: следующее. Добавление Cu в систему Zn–Al снижает температуру плавления на 30–40°C, что улучшает условия контактного плавления с матрицей АМг6. Одновременно структура Zn–Al при добавлении Cu в состав становится более однородной морфологически, когда регистрируется мелкодифференцированная эвтектическая структура. Результирующая структура состоит из смеси четырех фаз: двух твердых растворов α и α_1 на основе Al, твердого раствора β на основе Zn и интерметаллида Zn_5Cu . Активная диффузия цинка обеспечивает формирование обширной зоны подплавления. Области богатые цинком при кристаллизации содержат интерметаллидную фазу Zn_5Cu , которая препятствует образованию интерметаллидов на основе системы ZnMg, что не приводит к охрупчиванию.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-22-00912.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алюминиевые сплавы. Состав, свойства, технология, применение. / Ред. Белецкий В.М. Киев: Коминтех, 2005. 365 с.
2. Бродова И.Г., Попель П.С., Барбин Н.М., Ватолин Н.А. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 367 с.
3. *Kamaeva L.V., Lad'yanov V.I., Ryltsev R.E., Chitchev N.M.* // J. Molecular Liquids. 2020. V. 299. P. 112207. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114636>
4. *Баталова Е.А., Камаева Л.В.* // Химическая физика и мезоскопия. 2021. Т. 23. № 3. С. 325. <https://doi.org/10.15350/17270529.2021.3.29>
5. *Камаева Л.В., Корепанов А.Ю., Ладьянов В.И.* // Теплофизика высоких температур. 2018. Т. 56. № 4. С. 534. <https://doi.org/10.1134/S0040364419020066>
6. *Бельтюков А.Л., Стерхова И.В., Ладьянов В.И., Хуснутдинов Р.М., Мокшин А.В.* // Журнал физической химии. 2022. Т. 96. № 12. С. 1724. <https://doi.org/10.31857/S004445372212007X>
7. *Бродова И.Г., Ширинкина И.Г., Распосиенко Д.Ю., Аюрян Т.К.* // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 9. С. 987. <https://doi.org/10.31857/S001532302009003X>
8. *Бродова И.Г., Кленов А.Н., Ширинкина И.Г., Смирнов Е.Б., Орлова Н.Ю.* // Физика металлов и металловедение. 2021. Т. 122. № 12. С. 1309. <https://doi.org/10.31857/S0015323021120032>
9. *Шуркин П.К., Белов Н.А., Мусин А.Ф., Аксенов А.А.* // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2020. № 1. С. 48. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2020-1-48-58>
10. Справочник по пайке. / Ред. Лощманов С.Н., Петрунин И.Е. и др. М.: Машиностроение, 1975.
11. *Измайлов В.В., Новоселова М.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 8. С. 64. <https://doi.org/10.31857/S1028096022050119>
12. *Карамурзов Б.С., Кутуев Р.А., Понежнев М.Х., Созаев В.А., Шерметов А.Х., Шокаров А.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 6. С. 109. <https://doi.org/10.31857/S1028096021030055>
13. *Sekulic D.P., Galenko P.K., Krivilyov M.D., Walker L., Gao F.* // Int. J. Heat Mass Transf. 2005. № 12. P. 2372. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.01.034>
14. *Shutov I.V., Kamaeva L.V., Krivilyov M.D., Yu C.-N., Mesarovic S.Dj., Sekulic D.P.* // J. Crystal Growth. 2020. V. 530. P. 125287. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125287>
15. *Bazhenov V.E., Pashkov I.N., Pikunov M.V., Cheverikin V.V.* // Mater. Sci. Technol. 2016. V. 32. №8. P. 752. <https://doi.org/10.1179/1743284715Y.0000000135>
16. *Bazhenov V.E., Pikunov M.V., Pashkov I.N.* // Russ. Metall. 2018. V. 2018. № 5. P. 445. <https://doi.org/10.1134/S0036029518050026>
17. *Shapiro L.A.* // Welding Journal. 2009. V. 88. № 10. P. 43.
18. *Шутов И.В., Камаева Л.В., Баталова Е.А., Королев М.Н., Кривилев М.Д.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 8. С. 80. <https://doi.org/10.31857/S1028096022080167>
19. *Sterkhova I.V., Kamaeva L.V.* // J. Non-Cryst. Solids. 2014. V. 401. P. 250. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2014.01.027>
20. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Ред. Лякишев Н.П. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.

Analysis of Structures at the Boundary of Contact Melting Al–Mg–Mn and Zn Based Alloys

E. A. Batalova^{1,*}, L. V. Kamaeva^{1,**}, I. V. Shutov², M. N. Korolev², M. D. Krivilev^{1,2}

¹*Udmurt Federal Research Center of the UB of the RAS, Izhevsk, 426067 Russia*

²*Udmurt State University, Izhevsk, 426034 Russia*

**e-mail: elizaveta.smagina.97@mail.ru*

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

The processes of contact melting of the AMg6 (Al-6%Mg-1%Mn) alloy with Zn–Cu–Al solder and the model Zn–Al alloy, as well as the structure of the contact fusion zone, are studied. Samples were obtained in two stages. At the first step, the solder was mechanically applied (tinned) to the surface of the AMg6 plates. At the second step, the resulting composite samples were subjected to heat treatment with a varied exposure time in the liquid state. According to the data of metallographic and X-ray diffraction analyses, as well as differential scanning calorimetry, it was shown that already at the tinning stage the active interaction between Zn and Al occurs, which leads to the formation of a developed microstructure in the joint zone. The presence of copper in the solder HTS-2000 reduces the melting point of the Zn–Al alloy by 30–40°C and improves the conditions for contact interaction with the grade AMg6 matrix. Active diffusion of zinc ensures the formation of an extensive melting zone during heat treatment, while zinc-rich areas during crystallization contain the Zn₅Cu intermetallic phase, which prevents the formation of intermetallic Zn_xMg_y compounds, which does not lead to embrittlement of the contact zone.

Keywords: surface processes, soldering, microstructure of the contact layer, aluminum-magnesium-zinc alloys.

УДК 537.531.3

ПЕРЕХОДНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ НА ПРОВОДЯЩЕЙ МИШЕНИ В ВИДЕ ПРЯМОГО ДВУГРАННОГО УГЛА

© 2024 г. В. В. Сыщенко^{а, *}, А. И. Тарновский^а, В. А. Кривцов^а

^аБелгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, 308015 Россия
^{*}*e-mail*: syshch@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.09.2023 г.

После доработки 25.11.2023 г.

Принято к публикации 25.11.2023 г.

Переходное излучение заряженной частицы в простейшем случае падения на бесконечную, идеально проводящую плоскость может быть описано на основе известного из электростатики метода изображений. Этот же метод позволяет находить распределение полей и в более сложных случаях, таких как поле точечной частицы в присутствии двух пересекающихся проводящих плоскостей, угол между которыми делит угол 180° нацело. На основе метода изображений дано описание переходного излучения, возникающего при падении быстрой заряженной частицы на мишень в виде двух проводящих полуплоскостей, пересекающихся под прямым углом (с внутренней стороны двугранного угла). Качественно рассмотрены особенности излучения, испускаемого быстрыми и медленными частицами, дана их наглядная интерпретация. Обсуждается возможность использования возникающих при излучении интерференционных эффектов для мониторинга пучков заряженных частиц.

Ключевые слова: переходное излучение, метод изображений, мониторинг частиц, диагностика пучков.

DOI: 10.31857/S1028096024050139, EDN: FTBSRS

ВВЕДЕНИЕ

Переходное излучение возникает при пересечении равномерно движущейся заряженной частицей границы раздела двух сред с различными электромагнитными свойствами [1–3]. Оно было предсказано для простейшего случая бесконечной плоской границы вакуума и идеального проводника в [4] на основе известного из электростатики метода изображений (например, [2, 3]), в котором граничные условия на поверхности металла удовлетворяются за счет введения наряду с зарядом налетающей частицы его “зеркального изображения” (фиктивного заряда). В случаях более сложной геометрии результата можно достичь путем введения нескольких фиктивных зарядов. Так, в [5–9] было описано дифракционное и переходное излучения на сферических и полусферических поверхностях.

В настоящей работе построена теория переходного излучения на мишени в виде двух бесконечных полуплоскостей, пересекающихся под

прямым углом. Дана наглядная интерпретация углового распределения возникающего излучения в зависимости от величины и направления скорости налетающей частицы, а также координаты точки падения частицы на поверхность проводника.

Переходное излучение широко используют для диагностики и мониторинга пучков заряженных частиц (например, [10–15]). Вследствие интерференционного характера переходное излучение на двугранном угле также можно использовать в этих целях.

МЕТОДИКА

В методе изображений [2, 3] влияние проводящей поверхности на распределение электрического поля в пространстве имитируется введением наряду с реальным точечным зарядом одного или нескольких фиктивных зарядов (“изображений” реального заряда). В простейшем случае точеч-

ного заряда e и заземленной проводящей бесконечной плоскости распределение электрического поля будет таким же, как поле двух точечных зарядов — реального и фиктивного (заряд $-e$), расположенного зеркально относительно плоскости. В более сложном случае двух проводящих полуплоскостей, пересекающихся под прямым углом, граничные условия на поверхности проводника будут удовлетворены введением трех фиктивных зарядов (любой задачник по электродинамике, например [3]).

Рассмотрим ситуацию, когда реальный заряд движется прямолинейно и равномерно со скоростью \mathbf{v}_1 под углом ψ к нормали к одной из двух полуплоскостей (рис. 1), достигая ее в момент времени $t = 0$, причем точка соударения частицы с плоскостью имеет координату x_0 . Возникающее излучение нетрудно описать на основе известных формул для излучения произвольно движущегося точечного заряда (например, [16–18]). Амплитуда расходящейся волны векторного потенциала поля излучения пропорциональна величине

$$\mathbf{I} = e \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{v}(t) \exp[i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r}(t))] dt, \quad (1)$$

где ω и \mathbf{k} — частота и волновой вектор излученной волны, $|\mathbf{k}| = \omega/c$, c — скорость света в вакууме, e , $\mathbf{r}(t)$, $\mathbf{v}(t)$ — величина, траектория и скорость заряда, а спектрально-угловая плотность излучения выражается формулой:

$$\frac{dE}{d\omega d\Omega} = \frac{1}{4\pi^2 c} |\mathbf{k} \times \mathbf{I}|^2. \quad (2)$$

В рассматриваемом случае вектор \mathbf{I} будет содержать четыре слагаемых, описывающих четыре парциальных вклада падающей частицы и трех ее изображений:

$$\begin{aligned} \mathbf{I} &= e v_1 \int_{-\infty}^0 \exp[i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{v}_1 t - k_x x_0)] dt - \\ &- e v_2 \int_{-\infty}^0 \exp[i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{v}_2 t - k_x x_0)] dt - \\ &- e v_3 \int_{-\infty}^0 \exp[i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{v}_3 t + k_x x_0)] dt + \\ &+ e v_4 \int_{-\infty}^0 \exp[i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{v}_4 t + k_x x_0)] dt = \\ &= -ie \left\{ \frac{\mathbf{v}_1}{\omega - \mathbf{k}\mathbf{v}_1} - \frac{\mathbf{v}_2}{\omega - \mathbf{k}\mathbf{v}_2} \right\} \exp(-ik_x x_0) + \\ &+ ie \left\{ \frac{\mathbf{v}_3}{\omega - \mathbf{k}\mathbf{v}_3} - \frac{\mathbf{v}_4}{\omega - \mathbf{k}\mathbf{v}_4} \right\} \exp(ik_x x_0), \end{aligned} \quad (3)$$

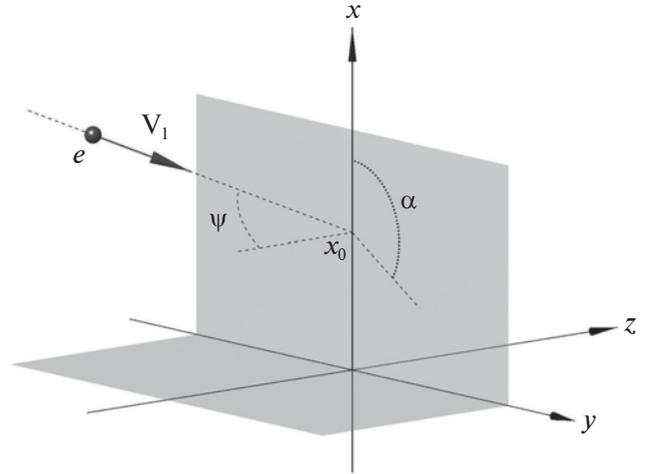


Рис. 1. Падение заряда e на проводящий двугранный угол. Все штриховые линии лежат в одной плоскости.

где компоненты скоростей зарядов равны:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_1 &= v(\sin\psi \cos\alpha, \sin\psi \sin\alpha, \cos\psi), \\ \mathbf{v}_2 &= v(\sin\psi \cos\alpha, \sin\psi \sin\alpha, -\cos\psi), \\ \mathbf{v}_3 &= v(-\sin\psi \cos\alpha, \sin\psi \sin\alpha, \cos\psi), \\ \mathbf{v}_4 &= v(-\sin\psi \cos\alpha, \sin\psi \sin\alpha, -\cos\psi). \end{aligned}$$

Первая пара слагаемых в (3) описывает излучение, возникающее при падении частицы на бесконечную плоскость (x, y) , вторая — отражение этого излучения от плоскости (y, z) , различие в фазовых множителях описывает интерференцию этих двух вкладов. Для удобства дальнейшего анализа введем единичный вектор в направлении волнового вектора излученной волны

$$\mathbf{e}_k = \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} = (\sin \cos, \sin \sin, \cos)$$

и перепишем (3) в виде:

$$\begin{aligned} \mathbf{I} &= -ie \frac{\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 - \frac{1}{c} \mathbf{e}_k \times (\mathbf{v}_1 \times \mathbf{v}_2)}{\left(1 - \frac{1}{c} \mathbf{e}_k \mathbf{v}_1\right) \left(1 - \frac{1}{c} \mathbf{e}_k \mathbf{v}_2\right)} \exp(-ik_x x_0) + \\ &+ ie \frac{\mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_4 - \frac{1}{c} \mathbf{e}_k \times (\mathbf{v}_3 \times \mathbf{v}_4)}{\left(1 - \frac{1}{c} \mathbf{e}_k \mathbf{v}_3\right) \left(1 - \frac{1}{c} \mathbf{e}_k \mathbf{v}_4\right)} \exp(ik_x x_0). \end{aligned} \quad (4)$$

Подставляя (4) в (2) и учитывая, что

$$\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_4 = 2v \cos \psi \mathbf{e}_z, \quad (5)$$

где \mathbf{e}_z — единичный вектор вдоль оси z , получим выражение для спектрально-угловой плотности излучения:

$$\frac{dE}{d\Omega} = \frac{e^2 v^2}{4 c^3} 4 \cos^2 \cdot$$

$$\left\{ \begin{aligned} & 1 - (\mathbf{e}_k \mathbf{e}_z)^2 + \frac{v^2}{c^2} \sin^2 \left(1 - (\mathbf{e}_k (\sin \mathbf{e}_x - \cos \mathbf{e}_y))^2 \right) - \\ & - 2 \frac{v}{c} \sin \mathbf{e}_k (\sin \mathbf{e}_y + \cos \mathbf{e}_x) \\ & \left(1 - \frac{1}{c} \mathbf{e}_k \mathbf{v}_1 \right)^2 \left(1 - \frac{1}{c} \mathbf{e}_k \mathbf{v}_2 \right)^2 \end{aligned} \right\} +$$

$$\left\{ \begin{aligned} & 1 - (\mathbf{e}_k \mathbf{e}_z)^2 + \frac{v^2}{c^2} \sin^2 \left(1 - (\mathbf{e}_k (\sin \mathbf{e}_x + \cos \mathbf{e}_y))^2 \right) - \\ & - 2 \frac{v}{c} \sin \mathbf{e}_k (\sin \mathbf{e}_y - \cos \mathbf{e}_x) \\ & \left(1 - \frac{1}{c} \mathbf{e}_k \mathbf{v}_3 \right)^2 \left(1 - \frac{1}{c} \mathbf{e}_k \mathbf{v}_4 \right)^2 \end{aligned} \right\} - \quad (6)$$

$$\left\{ \begin{aligned} & - 2 \cos(2k_x x_0) \cdot \\ & 1 - (\mathbf{e}_k \mathbf{e}_z)^2 + \frac{v^2}{c^2} \sin^2 \left(\begin{aligned} & \sin^2 \left(1 - (\mathbf{e}_k \mathbf{e}_x)^2 \right) - \\ & - \cos^2 \left(1 - (\mathbf{e}_k \mathbf{e}_y)^2 \right) \end{aligned} \right) - \\ & - 2 \frac{v}{c} \sin \sin \mathbf{e}_k \mathbf{e}_y \\ & \left(1 - \frac{1}{c} \mathbf{e}_k \mathbf{v}_1 \right) \left(1 - \frac{1}{c} \mathbf{e}_k \mathbf{v}_2 \right) \left(1 - \frac{1}{c} \mathbf{e}_k \mathbf{v}_3 \right) \left(1 - \frac{1}{c} \mathbf{e}_k \mathbf{v}_4 \right) \end{aligned} \right\}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности возникающего излучения качественно определяются каждым из четырех парциальных вкладов в вектор \mathbf{I} (3) и во входящее в (2) векторное произведение $\mathbf{k} \times \mathbf{I}$ четырех участвующих в генерации излучения зарядов, а также их интерференции. С одной стороны, в случае релятивистской частицы ($v \rightarrow c$) знаменатель каждого из четырех парциальных слагаемых будет мал в направлении \mathbf{k} (направлении излучения), близком к направлению скорости соответствующего заряда. С другой стороны, векторное произведение \mathbf{k} на соответствующее слагаемое будет мало вблизи этого направления, обращаясь в нуль в случае \mathbf{k} , параллельного соответствующей скорости. Сочетание этих двух факторов приводит к характерной для переходного излучения релятивистских частиц воронкообразной угловой зависимости (с характерным углом раствора порядка γ^{-1} , где

$\gamma = (1 - v^2/c^2)^{-1/2}$ – лоренц-фактор частицы) каждого из четырех парциальных вкладов (рис. 2). Для иллюстрации влияния интерференции парциальных вкладов на характер возникающего излучения рассмотрим два частных случая.

Прежде всего рассмотрим случай, когда траектория налетающей частицы лежит в плоскости

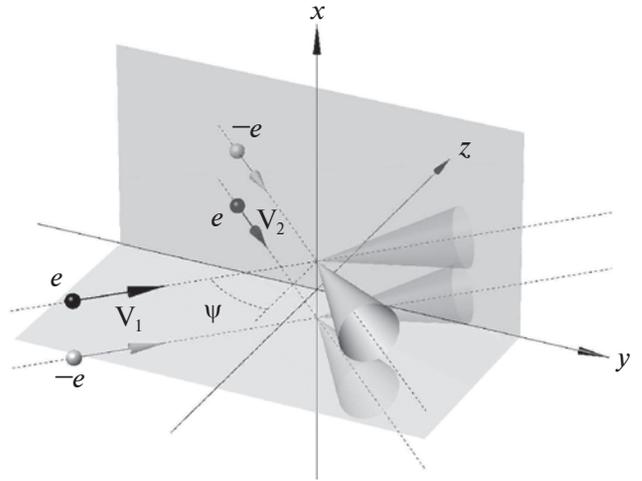


Рис. 2. Схематическое изображение четырех парциальных вкладов в излучение (налетающей частицы и трех ее изображений) в частном случае $\alpha = \pi/2$.

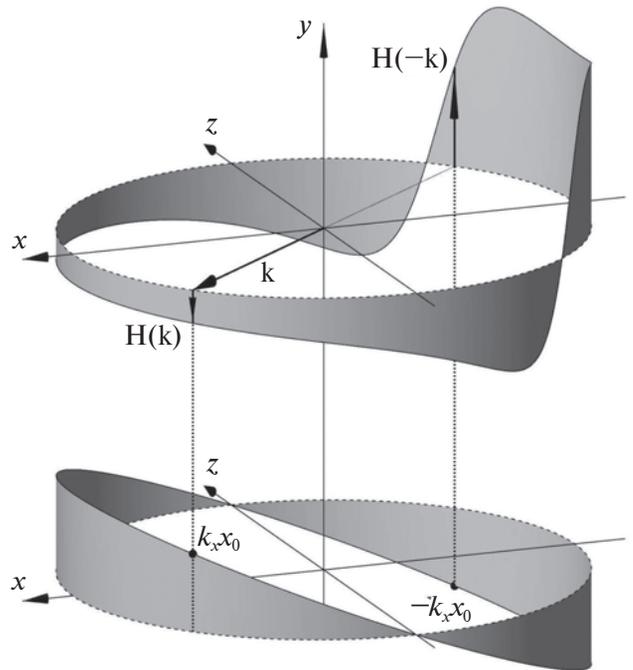


Рис. 3. Вклад первого слагаемого в (4) в частном случае $\alpha = \pi$ в амплитуду магнитного поля волн, излучаемых в плоскости (x, z) , вклад второго слагаемого для данного \mathbf{k} – противоположная точка на графике ($\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$) (вверху). Внизу – фазовые сдвиги этих двух слагаемых.

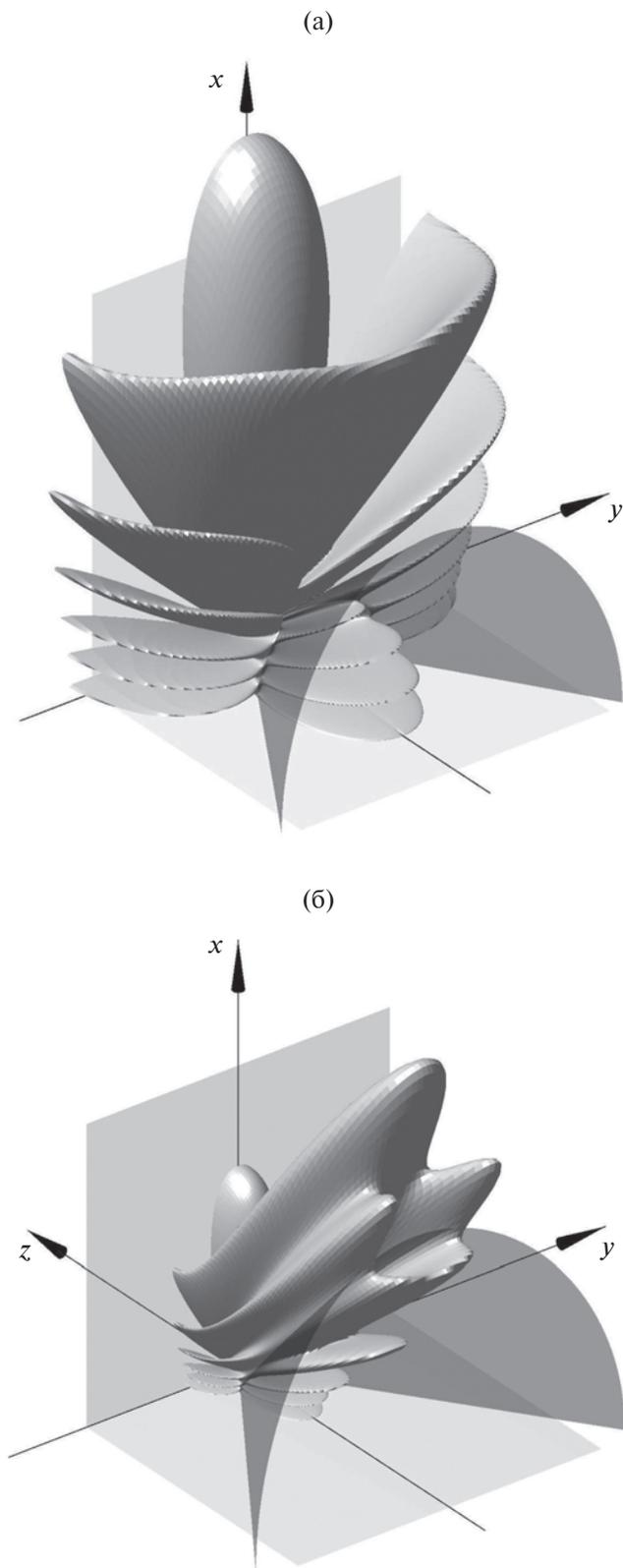


Рис. 4. Диаграмма направленности излучения при $\psi = \pi/4$, $\alpha = \pi$, $x_0 \omega/c = 20$ согласно (7) для случаев $v = 0.9c$ (а) и $v = 0.99c$ (б). Коническая поверхность на обоих графиках отмечает направления излучения, для которых выполняется условие (8).

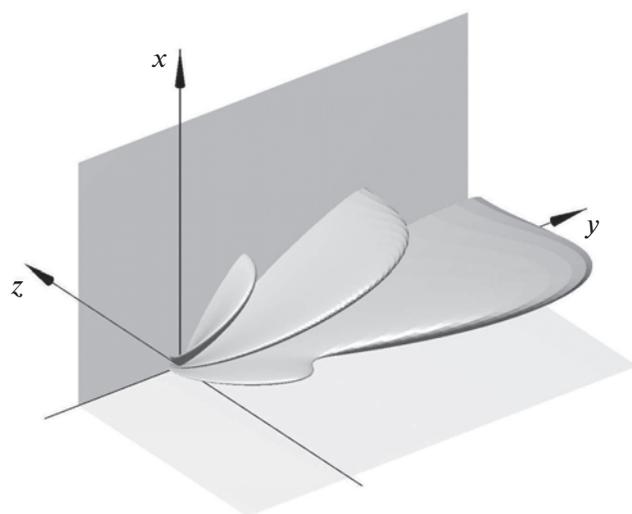


Рис. 5. Диаграмма направленности излучения при $\psi = \pi/4$, $\alpha = \pi/2$ согласно (7) для случая $v = 0.95c$, $x_0 \omega/c = 10$.

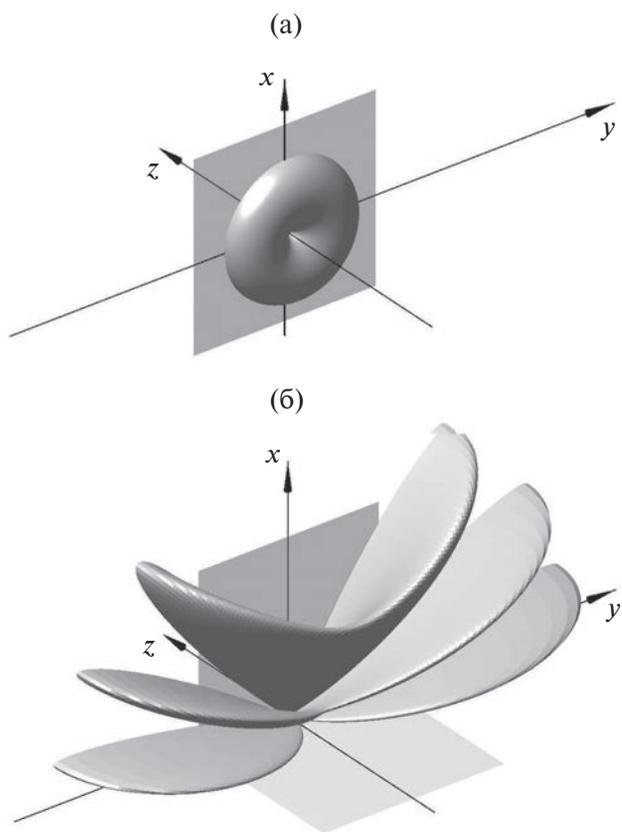


Рис. 6. Диаграмма направленности излучения нерелятивистской частицы на вертикальной плоскости (а) и с учетом влияния горизонтальной отражающей плоскости (б): $\psi = \pi/4$, $\alpha = \pi/2$, $v = 0.05c$, $x_0 \omega/c = 10$.

(x, z), т.е. $\alpha = \pi$. Выражения для вектора \mathbf{I} и спектрально-угловой плотности излучения существенно упрощаются, поскольку в данном случае $\mathbf{v}_3 = -\mathbf{v}_2, \mathbf{v}_4 = -\mathbf{v}_1$. Входящее в (2) векторное произведение $\mathbf{k} \times \mathbf{I}$ пропорционально амплитуде магнитного поля в излученной волне, и вторая пара слагаемых совпадает с первой с точностью до замены $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$. Рисунок 3 иллюстрирует излучение в плоскости (x, z). Верхняя его часть изображает вклад в амплитуду магнитного поля излученной волны $\mathbf{H}(\mathbf{k})$, (результат подстановки в векторное произведение $\mathbf{k} \times \mathbf{I}$ первого слагаемого в (4) для различных направлений волнового вектора \mathbf{k} (напомним, что фактическое излучение происходит только в направлениях, определяемых неравенствами $k_x > 0, k_z < 0$) и одновременно в соответствии со сказанным выше вклад второго слагаемого $\mathbf{H}(-\mathbf{k})$). Нижняя часть рис. 3 иллюстрирует соответствующие этим двум вкладам фазовые сдвиги.

Общая формула для спектрально-угловой плотности излучения (6) упрощается ($\alpha = \pi$) до

$$\frac{dE}{d\omega d\Omega} = \frac{e^2 v^2}{\pi^2 c^3} \cos^2 \psi \cdot \left\{ \frac{\sin^2 \theta + \frac{v^2}{c^2} \sin^2 \psi \left(1 - (\mathbf{e}_k \mathbf{e}_y)^2 \right) + 2 \frac{v}{c} \sin \psi \mathbf{e}_k \mathbf{e}_x}{\left(1 - \frac{1}{c} \mathbf{e}_k \mathbf{v}_1 \right) \left(1 - \frac{1}{c} \mathbf{e}_k \mathbf{v}_2 \right)^2} + \frac{\sin^2 \theta + \frac{v^2}{c^2} \sin^2 \psi \left(1 - (\mathbf{e}_k \mathbf{e}_y)^2 \right) - 2 \frac{v}{c} \sin \psi \mathbf{e}_k \mathbf{e}_x}{\left(1 + \frac{1}{c} \mathbf{e}_k \mathbf{v}_1 \right) \left(1 + \frac{1}{c} \mathbf{e}_k \mathbf{v}_2 \right)^2} - 2 \cos(2k_x x_0) \frac{\sin^2 \theta - \frac{v^2}{c^2} \sin^2 \psi \left(1 - (\mathbf{e}_k \mathbf{e}_y)^2 \right)}{\left(1 - \frac{1}{c} \mathbf{e}_k \mathbf{v}_1 \right) \left(1 - \frac{1}{c} \mathbf{e}_k \mathbf{v}_2 \right) \times \left(1 + \frac{1}{c} \mathbf{e}_k \mathbf{v}_1 \right) \left(1 + \frac{1}{c} \mathbf{e}_k \mathbf{v}_2 \right)} \right\}. \quad (7)$$

Нетрудно видеть, что интерференционный член обращается в нуль для углов излучения, удовлетворяющих условию:

$$\sin^2 \theta = \frac{\frac{v^2}{c^2} \sin^2 \psi}{1 + \frac{v^2}{c^2} \sin^2 \psi \sin^2 \varphi}. \quad (8)$$

Знаки второго множителя в интерференционном члене по обе стороны от задаваемой этим условием поверхности (рис. 4) будут противоположны. Одновременно множитель $\cos(2k_x x_0)$ в интерференционном члене приводит к появлению максимумов и минимумов с осью x в качестве оси симметрии. Все это в совокупности формирует весьма сложную картину углового распределения излучения.

Рассмотрим теперь случай, когда скорость налетающей частицы параллельна плоскости (y, z), т.е. $\alpha = \pi/2$. Общая формула (6) упрощается за счет того, что $\mathbf{v}_3 = \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_4 = \mathbf{v}_2$ (рис. 2). Нетрудно видеть, что второй сомножитель в интерференционном члене сохраняет знак во всей области углов излучения, так что единственным знакопеременным множителем в интерференционном члене остается $\cos(2k_x x_0)$, что ведет к упрощению интерференционной картины (рис. 5).

Наиболее просто угловое распределение выглядит, когда частица нерелятивистская. Как видно из (4) с учетом (5), в этом случае зависимость \mathbf{I} от направления скорости налетающей частицы становится пренебрежимо малой, а направление \mathbf{I} — нормальным к плоскости (x, y). Поэтому угловое распределение переходного излучения нерелятивистской частицы на бесконечной плоскости (описываемое векторным произведением \mathbf{k} и первого либо второго слагаемого в (5)) симметрично относительно нормали к поверхности металла с нулевой интенсивностью в этом направлении ([19] и рис. 2а в [15]). Интерференция, вызванная наличием двух слагаемых в (4), приводит к угловому распределению, показанному на рис. 6. Подчеркнем, что характер интерференции, определяемый в случае нерелятивистской частицы исключительно множителем $\cos(2k_x x_0)$, не зависит ни от величины, ни от направления скорости частицы, поэтому подсчет числа интерференционных максимумов на диаграмме направленности при заданной частоте излучения позволяет судить о значении координаты x_0 , что может быть использовано для мониторинга пучка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены формулы, описывающие переходное излучение на проводящей мишени в виде двух бесконечных полуплоскостей, пересекающихся под прямым углом. В основе описания лежит известный из электростатики метод изображений. Это позволило наглядно интерпретировать угловое распределение возникающего излучения в зависимости от величины и направления скорости налетающей частицы, а также координаты точки падения частицы на поверхность проводника как результата интерференции четырех парциальных вкладов реального заряда и трех его изображений в поле излучения.

Наиболее простая интерференция имеет место в двух случаях — падения релятивистской частицы на одну полуплоскость параллельно другой полуплоскости (т.е. $\alpha = \pi/2$) и нерелятивистской частицы безотносительно к направлению ее скорости. В этих случаях представляется возможным извлечь из характера интерференции информацию о координате точки падения частицы на проводник, что, в свою очередь, может послужить основой для нового метода диагностики пучков.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института (Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия). Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гинзбург В.Л., Цытович В.Н. Переходное излучение и переходное рассеяние. М.: Наука, 1984. 360 с.
2. Джексон Дж. Классическая электродинамика. М.: Мир, 1965. 702 с.
3. Батыгин В.В., Топтыгин И.Н. Сборник задач по электродинамике. М.: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2002. 640 с.
4. Frank I., Ginzburg V. // J. Phys. USSR. 1945. V. 9. № 5. P. 353.
5. Shul'ga N.F., Syshchenko V.V., Larikova E.A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2017. V. 402. P. 167. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.03.013>
6. Syshchenko V.V., Larikova E.A., Gladkih Yu.P. // JINST. 2017. V. 12. P. C12057. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/12/12/C12057>
7. Сыщенко В.В., Ларикова Э.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 4. С. 100. <https://doi.org/10.1134/S0207352819040188>
8. Shul'ga N.F., Syshchenko V.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2019. V. 452. P. 55. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.05.066>
9. Сыщенко В.В., Ларикова Э.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 10. С. 108. <https://doi.org/10.1134/S0207352819100196>
10. Wartski L., Roland S., Lasalle J., Bolore M., Filippi G. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. P. 3644. <https://doi.org/10.1063/1.322092>
11. Rule D.W. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1987. V. 24/25. P. 901. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(87\)80275-6](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(87)80275-6)
12. Castellano M., Verzilov V.A. // Phys. Rev. ST Accel. Beams. 1998. V. 1. P. 062801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevSTAB.1.062801>
13. Potylitsyn A.P. Electromagnetic Radiation of Electrons in Periodic Structures (Springer Tracts in Modern Physics. Vol. 243). Berlin—Heidelberg: Springer, 2011. 213 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-19248-7>
14. Singh R., Reichert T. // Phys. Rev. Accel. Beams. 2022. V. 25. P. 032801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevAccelBeams.25.032801>
15. Singh R., Reichert T., Walasek-Hoehne B. // Phys. Rev. Accel. Beams. 2022. V. 25. P. 072801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevAccelBeams.25.072801>
16. Аббасов И.И., Болотовский Б.М., Давыдов В.А. // УФН. 1986. Т. 149. Вып. 4. С. 709. <https://doi.org/10.3367/UFN.0149.198608f.0709>
17. Базылев В.А., Жеваго Н.К. Излучение быстрых частиц в веществе и во внешних полях. М.: Наука, 1987. 272 с.
18. Ахиезер А.И., Шульга Н.Ф. Электродинамика высоких энергий в веществе. М.: Наука, 1993. 344 с.
19. Сыщенко В.В., Кривцов В.А. // Прикладная математика & Физика. 2022. Т. 54. № 4. С. 242. <https://doi.org/10.52575/2687-0959-2022-54-4-242-251>

Transition Radiation on a Conducting Target Shaped as a Right Dihedral Angle

V. V. Syshchenko^{1,*}, A. I. Tarnovsky¹, V. A. Krivtsov¹

¹Belgorod National Research University, Belgorod, 308015 Russia

*e-mail: syshch@yandex.ru

The transition radiation of a charged particle in the simplest case of its incidence onto an infinite, perfectly conducting plane can be described using the method of images known from electrostatics. The same method makes it possible to find the field distribution in more complex cases, such as the field created by a point particle in the presence of two intercepting conducting planes, the angle between which divides exactly the angle of 180° . Based on the method of images, a description is given of the transition radiation that occurs when a fast charged particle falls on a target in the form of two conducting half-planes intersecting at the right angle (on the inside of the dihedral angle). The features of the radiation emitted by fast and slow particles are qualitatively considered, and their visual interpretation is given. The possibility of using interference effects arising from radiation to monitor beams of charged particles is discussed.

Keywords: transition radiation, method of images, particles monitoring, beam diagnostics.

УДК 621.762

ПРОПИТКА ГРАФИТА АЛЮМИНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2024 г. А. А. Антанович*

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верецагина РАН, Троицк, 108840 Россия
**e-mail: antanov@hppi.troitsk.ru*

Поступила в редакцию 29.11.2023 г.

После доработки 10.01.2024 г.

Принята к публикации 10.01.2024 г.

Для пропитки графита марки ГМЗ жидким алюминиевым сплавом Д16 использовали способ и аппарат высокого давления, применяемые ранее для пропитки углеродных каркасов жидким каменноугольным пеком в изостатической технологии производства углерод-углеродных композиционных материалов. Заготовку графита и рассчитанное по исходной пористости графита количество алюминиевого сплава помещали в тонкостенный контейнер, дегазировали в вакуумной печи, после чего контейнер с содержимым герметизировали. Термобарическую обработку проводили при температуре 750°C и давлениях 100 и 200 МПа. После окончания обработки определяли плотность и пористость полученных металлографитных композитов, а также их прочность на сжатие. В результате проведения указанных термобарических обработок плотность и прочность на сжатие полученных композитов существенно возросли, а пористость заметно уменьшилась.

Ключевые слова: пропитка, графит, алюминий, металлографит, композит, высокие давления, горячее изостатическое прессование, газостат, плотность, пористость, прочность на сжатие.

DOI: 10.31857/S1028096024050147, **EDN:** FSYKDV

ВВЕДЕНИЕ

Графит широко используют в антифрикционных устройствах различного назначения. Так, например, подшипники скольжения с графитовыми втулками успешно применяют в насосах, предназначенных для работы при высоких температурах, а также в агрессивных средах. Графитовые подшипники скольжения успешно работают при скоростях, существенно превышающих допустимые величины для его металлических аналогов [1], а срок их службы как минимум в три раза дольше, чем у металлических аналогов. Основным недостатком графита при использовании в таких устройствах является его хрупкость. В то же время, алюминиевые сплавы обладают высокой удельной прочностью, низким коэффициентом теплового расширения и хорошей коррозионной стойкостью. Однако коэффициент трения таких сплавов нестабилен, так как зависит от нагрузки, температуры и скорости скольжения.

В связи с этим представляет интерес получение металлографитного композита, состоящего

из пористого графита в качестве каркаса, пропитанного алюминием или сплавом на его основе в качестве матричного металла. Пористость конструктивных графитов находится в пределах 15–30%, поэтому относительно небольшое по объему введенное количество матричного металла не должно заметно снизить антифрикционные свойства композита по сравнению с чистым графитом, но позволит существенно повысить его прочностные характеристики, что было подтверждено исследованиями различных авторов. Для получения таких композитов используют способ пропитки графита расплавами матричных металлов под высоким давлением с применением различных принципов и технических устройств для создания высоких давлений. Например, для пропитки графита алюминиевым сплавом АК12 (силумин) [2, 3] высокое давление создавали самим расплавленным матричным сплавом, заполняющим весь внутренний объем сосуда высокого давления, за счет перегрева расплава на 150°C по сравнению с температурой сосуда и разницы коэффициентов объемного термического рас-

ширения материала сосуда и расплава металла. Основным недостатком такого способа пропитки является необходимость использования неоправданно большого количества матричного металла для создания высокого давления. Это количество в десятки раз больше количества металла, необходимого для заполнения открытых пор графита, а создаваемое в этом случае давление не превышает 20 МПа. Тем не менее, полученный таким образом композит показал хорошие эксплуатационные свойства [2].

В работе [4] графит пропитывали алюминиевым сплавом в два этапа. Сначала тигель, содержащий заготовку графита и навеску сплава, помещали в автоклав, нагревали до 750°C в вакууме до тех пор, пока графит не погружался в тигель с расплавленным алюминиевым сплавом. Затем давление в автоклаве повышали до 3 МПа путем введения в него газообразного азота и выдерживали при этом давлении в течение 10 мин для пропитки углерода алюминиевым сплавом. После восстановления давления окружающей среды тигель извлекали из автоклава и вновь нагревали для извлечения пропитанного графита из тигля. Полученный композит показал степень пропитки металлом 98,7% и прочность на разрыв 217 МПа. Похожая работа [5] была посвящена пропитке биоморфных углеродных каркасов алюминием при давлении инертного газа 8,5 МПа. Указанные биоморфные углеродные каркасы получали пиролизом в вакууме различных сортов древесины при температуре 1400°C в течение 2 ч. Результаты испытаний полученных композитов показали значительное улучшение механических свойств пористого углерода, а также стабилизацию коэффициента трения и снижение скорости износа материала.

В работах по изостатической пропитке и карбонизации в технологии производства углерод-углеродных композиционных материалов [6] применяли специально разработанный способ и аппарат высокого давления для пропитки углеродных каркасов каменноугольным пеком. Схема такого аппарата типа “цилиндр–поршень” приведена на рис. 1. Отличительными особенностями аппарата является то, что цилиндр набирали из отдельных силовых колец, поставленных друг на друга, а средой, передающей давления служит сухой кварцевый песок. Для различных целей было изготовлено несколько подобных аппаратов с внутренним диаметром цилиндров от 150 до 1000 мм. Кроме того, применяя различное число силовых колец цилиндра, можно обрабатывать заготовки различной высоты. Целью настоящей работы являлось исследование применимости

такого аппарата для пропитки графит сплавами на основе алюминия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Работу проводили с применением аппарата высокого давления с внутренним диаметром 150 мм. Для пропитки использовали заготовки графита марки ГМЗ диаметром 38 мм и высотой 20 мм и навески алюминиевого сплава Д16 массой 17 г, рассчитанные исходя из пористости выбранной марки графита 26%. При выбранных размерах образцов было достаточно использовать всего два силовых кольца высотой 22,5 мм каждое. Графит и сплав размещали в тонкостенном металлическом контейнере диаметром 40 мм с открытой верхней крышкой и нагревали в вакуумной печи до температуры 750°C, после чего выдерживали 10 мин при этой температуре. Эта операция обеспечивала расплавление всего количества металла, дегазацию и герметизацию пористого объема графитовой заготовки. После остывания контейнер герметично закрывали крышкой и помещали в аппарат высокого давления. В аппарате высокого давления контейнер с заготовкой композита вновь нагревали до температуры 750°C при атмосферном давлении, затем повышали давление в аппарате до заданной величины, выдерживали достигнутые термобарические параметры в течение 5 мин, после чего нагрев контейнера прекращали, а давление снижали до атмосферного.

Полученную заготовку композиционного материала извлекали из контейнера и обрабатывали на токарном станке для снятия с ее поверхности

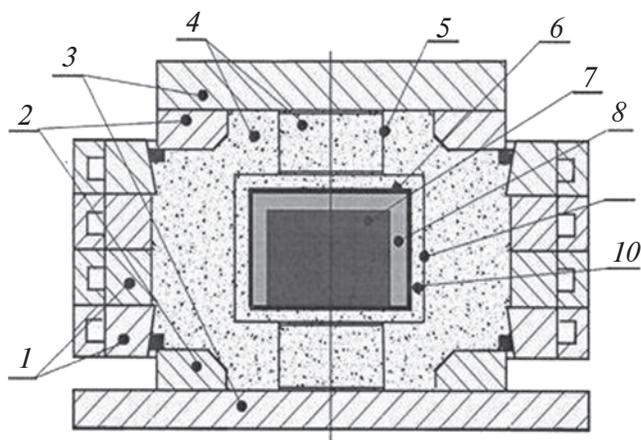


Рис. 1. Схема аппарата высокого давления: 1 – силовые кольца цилиндра; 2 – поршни; 3 – опорные плиты; 4 – песок; 5 – токоподвод; 6 – контейнер; 7 – графит; 8 – матричный металл; 9 – нагреватель; 10 – электроизоляция.

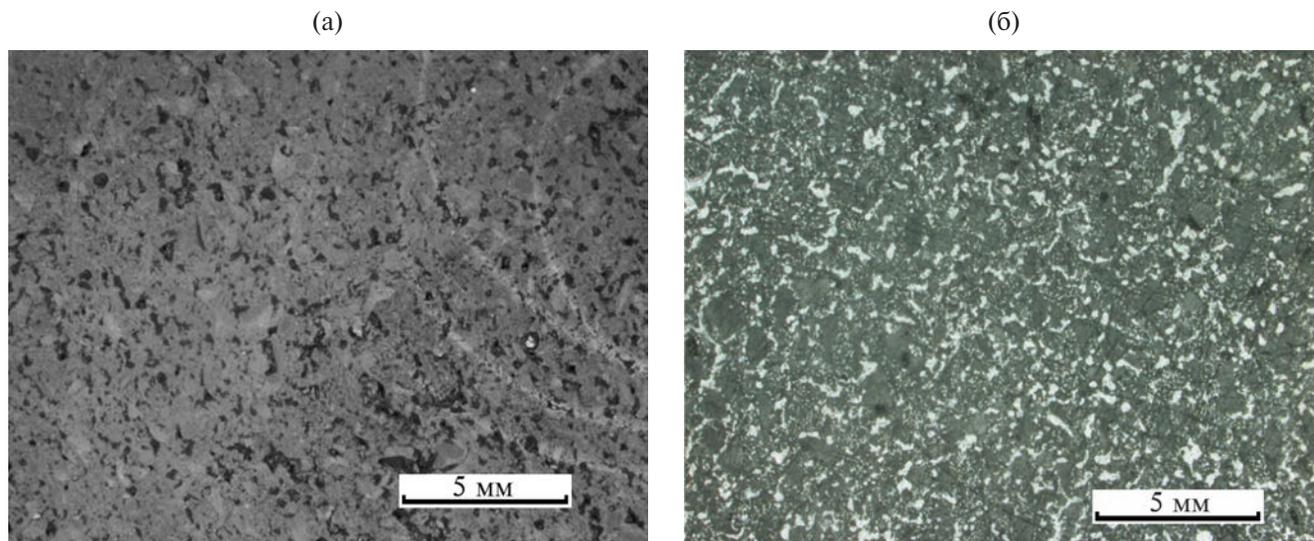


Рис. 2. Изображения торцевых поверхностей цилиндрических образцов графита ГМЗ (а) и композита (б).

Таблица 1. Некоторые свойства графита и полученных композитов; в скобках указаны условия получения образцов

Характеристики	Графит	Композит (100 МПа)	Композит (200 МПа)
Плотность, г/см ³	1.65	2.14	2.28
Пористость, %	26	8	3
Прочность на сжатие, МПа	36	118	207

металла, не вошедшего в поры графита. Образованные таким образом образцы композитов имели диаметр 35 мм и высоту 19 мм. На полученных образцах определяли некоторые свойства композитов. Обмерную плотность определяли, как отношение массы образца к его объему, пористость – расчетным путем, принимая плотность графита равной 2.2 г/см³, а прочность на сжатие как отношение разрушающего усилия к первоначальной площади поперечного сечения образца с использованием гидравлического пресса ИП-1000.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Пропитку графита сплавом алюминия проводили при значениях давления 100 и 200 МПа. На рис. 2 приведены фотографии торцевых поверхностей цилиндрических образцов исходного графита и композита, полученного при давлении пропитки 200 МПа. Изображения получены с помощью оптического микроскопа Nikon SMZ 1270 после механической обработки материалов. На рис. 2б видны вкрапления металла в поверхностные поры графита. Были определены также плотность, пористость и прочность на сжатие графита и композита, значения которых приведены

в табл. 1. Прочность на сжатие композита, полученного пропиткой при давлении 200 МПа, почти в шесть раз превышает прочность исходного графита, а значение пористости такого композита (3%), по всей видимости, является величиной закрытой пористости графита ГМЗ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о применимости аппарата высокого давления, разработанного и используемого в технологии производства углерод-углеродных композиционных материалов, для пропитки графита алюминием или его сплавами, а также другими легкоплавкими металлами. Получаемый при таком подходе металлграфитный композит обладает существенно более высокими прочностными характеристиками, чем исходный графит, что позволяет улучшить долговечность изготавливаемых из композита деталей и устройств.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института физики высоких давлений

им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук. 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. *Воронков Б.Д.* Подшипники сухого трения. Ленинград: Машиностроение, 1979. 224 с.
2. *Gulevsky V., Markina N., Zatyamin D., Yudin A., Novoseltsev A., Erizhipov A.* // *Nor. J. Development. Int. Sci.* 2019. V. 36. P. 39.
3. Патент SU 1759932 A1. Способ изготовления композиционных материалов. / Волгоградский политехнический институт. Бусалаев И.Д., Соловьев И.А., Рубенчик Ю.И., Гулевский В.А. // БИ 1992. № 33.
4. Патент US 3949804. Method of manufacturing a metal-impregnated body. / Toyota Motor Corp. Kaneko Y., Komiyama Y., Kondo K., Noda F., Murakami H., Uchida K. // 1976.
5. *Wang T.-Ch., Fan T.-X., Zhang D., Zhang G.-D.* // *Carbon.* 2006. V. 44. Iss. 5. P. 900. <https://www.doi.org/10.1016/j.carbon.2005.10.022>
6. *Колесников С.А., Антанович А.А., Максимова Д.С., Чеблакова Е.Г.* Изостатические технологии в изготовлении углерод-углеродных композиционных материалов. // Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 60 лет. М.: Научные технологии, 2020. С. 19.

Impregnation of Graphite with Aluminum under High Pressure

A. A. Antanovich*

Vereshchagin Institute of High-Pressure Physics RAS, Troitsk, 108840 Russia

**e-mail: antanov@hppi.troitsk.ru*

To impregnate graphite of the GMZ brand with liquid aluminum alloy D16, a high-pressure method and apparatus previously used for impregnating carbon frames with liquid coal pitch in the isostatic technology for the production of carbon-carbon composite materials were used. The graphite blank and the amount of aluminum alloy calculated from the initial porosity of graphite were placed in a thin-walled container, degassed in a vacuum furnace, after which the container with the contents was sealed. Thermobaric treatment was carried out at a temperature of 750°C and pressure of 100 and 200 MPa. After finishing the treatment, the density and porosity of the obtained metallographic composites, as well as their compressive strength, were determined. As a result of these thermobaric treatments, the density and compressive strength of the obtained composites increased significantly, and the porosity decreased markedly.

Keywords: impregnation, graphite, aluminum, metallographite, composite, high pressures, hot isostatic pressing, gasostat, density, porosity, compressive strength.

УДК 539.385:539.4.015.1

МЕХАНИЗМЫ УПРОЧНЕНИЯ ФОЛЬГ АЛЮМИНИЯ, КОНСОЛИДИРОВАННЫХ МЕТОДОМ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2024 г. Е. А. Свиридова^{a, b, *}, С. В. Васильев^{a, b}, А. И. Лимановский^a, В. Н. Варюхин^a,
В. И. Ткач^a

^aДонецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, 283048 Россия

^bДонбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, 286123 Россия

*e-mail: ksvir@list.ru

Поступила в редакцию 21.10.2023 г.

После доработки 20.01.2024 г.

Принята к публикации 20.01.2024 г.

В рамках известных теоретических моделей и с использованием структурных параметров (размеров областей когерентного рассеяния и микронапряжений), определенных методом рентгенографии, проведена оценка вкладов зернограничного и дислокационного механизмов в экспериментально установленное упрочнение образцов чистого Al, полученных консолидацией тонких фольг методом кручения под высоким давлением. Установлено хорошее согласие расчетных значений с величиной твердости деформированных и состаренных образцов, и обсуждены возможные причины их различия для исходных фольг. Определено влияние деформации и старения на относительные вклады анализируемых механизмов в упрочнение образцов, консолидированных как из Al фольг, так и из быстро охлажденных лент сплава $Al_{95.8}Mn_{3.8}Fe_{0.4}$. Обсуждены особенности структуры образцов, деформированных кручением под высоким давлением, и связь структурных параметров с механическими свойствами.

Ключевые слова: Al фольга, кручение под высоким давлением, консолидация, область когерентного рассеяния, микронапряжения, твердость, механизмы упрочнения.

DOI: 10.31857/S1028096024050154, EDN: FSTOUA

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы растет интерес к исследованиям структуры и свойств металлических сплавов, подвергнутых обработке различными методами интенсивной пластической деформации. Эти методы, включающие высокие степени пластической деформации под внешним давлением [1, 2], были первоначально разработаны для получения мелкозернистых материалов с комплексом механических свойств. Однако последующие исследования показали возможность применения этих методов для консолидации дисперсных материалов при значительно более низких температурах по сравнению с традиционными методами порошковой металлургии [3, 4], что существенно расширило круг решаемых задач.

Анализ структурных изменений деформированных сплавов показал, что повышение прочностных характеристик обусловлено совокупным действием хорошо установленных для кристаллических сплавов механизмов упрочнения: зернограничного, дислокационного, твердорастворного и упрочнения частицами вторичной фазы. Для количественного анализа перечисленных вкладов в предел текучести $\sigma^{0.2}$ в ряде работ [5–7] были предприняты попытки описать эффект упрочнения сплавов на основе структурных данных как сумму соответствующих вкладов:

$$\sigma_{th}^{0.2} = \sigma_0 + \sigma_{gb} + \sigma_{dis} + \sigma_{pt} + \sigma_{ss}, \quad (1)$$

где σ_0 – предел текучести чистого Al, σ_{gb} – зернограничное упрочнение, σ_{dis} – дислокационное упрочнение, σ_{pt} – упрочнение частицами вто-

ричной фазы и σ_{ss} — твердорастворное упрочнение. Однако применение этого подхода с использованием соответствующих теоретических моделей, описывающих отдельные вклады, для количественного описания деформационного упрочнения в ряде двойных [7], тройных [5] и многокомпонентных [6, 8] сплавов на основе Al не позволяет оценить уровень его корректности. В частности, в случае бинарного сплава Al–0.4 мас. % Zr расчетные значения предела текучести совпадали с экспериментальными без учета вклада дисперсных частиц, присутствующих в структуре [7]. В случае тройного сплава AlCuZr величина σ_{th} , рассчитанная по соотношению (1), оказалась на 130 МПа ниже экспериментальной (430 МПа) [5], что свидетельствует о наличии каких-то дополнительных вкладов в упрочнение. Расчетные оценки $\sigma^{0.2}$ для группы прокатанных образцов низколегированного сплава марки 3037 (на основе AlMnFeSi) оказались как выше, так и ниже экспериментальных значений [6]. Для согласования экспериментальных и расчетных оценок предела текучести образцов многокомпонентного высокопрочного сплава на основе AlZnMgCu, полученных методом порошковой металлургии, пришлось учесть дополнительное упрочнение волокнами [8].

Очевидно, что для проверки корректности соотношения (1) необходимы систематические исследования деформированных образцов модельных материалов с хорошо установленными структурными параметрами. К числу таких объектов относятся прежде всего чистые металлы, количество механизмов упрочнения в которых ограничено. Однако даже анализ механизмов упрочнения образцов чистого алюминия, деформированных аккумулярующей многократной прокаткой, показал, что сумма вкладов зернограничного и дислокационного механизмов (190 МПа) значительно ниже экспериментально измеренного предела текучести (260 МПа) [9]. Наблюдаемое различие прочности авторы связывают с наличием дополнительных механизмов упрочнения, оценка вклада которых требует дальнейших исследований.

Учитывая важность задачи установления количественных связей прочностных характеристик со структурными параметрами для разработки материалов с контролируемым уровнем механических свойств, интересно провести такой анализ для образцов, деформированных одним из наиболее эффективных методов интенсивной пластической деформации — кручением под высоким давлением [3]. Целью настоящей работы была количественная оценка вкладов зерногра-

ничного и дислокационного механизмов в экспериментально установленное повышение твердости образцов Al, полученных консолидацией фольг методом кручения под высоким давлением [10, 11]. Проведенные рентгенографические исследования показали, что существенное (в три–четыре раза) увеличение твердости консолидированных образцов обусловлено диспергированием блоков мозаики и увеличением уровня микронапряжений (плотности дислокаций). Оцененные в [10, 11] структурные параметры деформированных образцов были использованы в соответствующих моделях для расчета вкладов различных механизмов упрочнения в общее изменение прочностных свойств.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе проанализирована связь между структурой и твердостью дисков, полученных консолидацией пакетов из 12 слоев пищевой алюминиевой фольги (чистотой 99.0 мас. % и более) толщиной 8 мкм. Консолидацию осуществляли неограниченным методом кручения под высоким давлением [1] 2 и 4 ГПа путем поворота пакета фольг на 1, 2 и 4 об. между плоскими наковальнями. Полученные таким методом диски диаметром 5 мм и толщинами в диапазоне 72–105 мкм имели утолщенную в центральной части форму, характерную для использованного метода консолидации [3]. Твердость $H\mu$ фольг и дисков измеряли на приборе ПМТ-3 со временем экспозиции 10 с под нагрузками 5 и 20 гс для фольг Al и консолидированных дисков соответственно. Твердость поверхности дисков измеряли с шагом ~0.25 мм по линиям диаметров с последующим усреднением результатов.

Структуру образцов изучали методами рентгеноструктурного анализа с использованием автоматизированного стандартного дифрактометра ДРОН-3М с фокусировкой по Брэггу–Брентано (CoK_{α} -излучение). Полные дифракционные картины от пары дисков регистрировали с шагом 0.1° , а профили отдельных рефлексов — с шагом 0.02° . В качестве эталона использовали деформированную пластинку чистого Al (марки A99), подвергнутую рекристаллизационному отжигу (30 мин при 523 К), обеспечившему минимальную ширину рефлексов. Структурные состояния деформированных образцов характеризовались размерами областей когерентного рассеяния (ОКР) и плотностью дислокаций, пропорциональной уровню микронапряжений. Их определяли с помощью полнопрофильной подгонки дифракционных максимумов методом аппроксимации [12], при-

меняемой для дифрактограмм, полученных с использованием немонахроматического излучения. Схема этого метода, подробно описанная в [10, 13] для анализа структуры алюминиевых образцов, заключается в следующем.

На предварительном этапе анализа всех экспериментально измеренных рефлексов Al эталона после корректировки на величину углового множителя $K(\theta)$, учитывающего поляризацию рассеянных рентгеновских лучей и геометрию съемки, и вычитания фона было установлено, что из трех аппроксимирующих функций (Гаусса, Лоренца и псевдо-Войта [14]) их профили наиболее адекватно описываются функцией Гаусса. В рамках этого приближения были рассчитаны профили линий $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ эталона и проведена корректировка их угловых положений, обусловленная отклонением плоскости образца от оси гониометра [12]. Полученные таким образом ширины рефлексов эталона для конкретных условий съемки были использованы для расчетов физического уширения соответствующих отражений деформированных образцов.

По аналогичной схеме проводился анализ дифрактограмм Al фольги и консолидированных образцов. На этих картинах определяли ширину дифракционных рефлексов 111, 200, 222 и 400, представляющих собой отражения различных порядков от кристаллографических плоскостей (100) и (111). Полученные таким образом значения использовали для определения размеров ОКР $\langle D_{\text{HKL}} \rangle$ и среднеквадратичного уровня микронапряжений $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$. Расчеты проводили в предположении, что гауссова форма профиля каждого рефлекса представляет собой свертку профилей, формируемых микронапряжениями β_s и дисперсными размерами блоков мозаики β_D . В таком случае интегральная ширина рефлекса $K_{\alpha 1}$ образца представляется в виде [13]:

$$\begin{aligned} \theta_1^2 &= \left(\theta_s \right)^2 + \left(\theta_D \right)^2 + \left(\theta_{\text{ins}} \right)^2, \\ \theta_s &= 4 \operatorname{tg} \left(\theta_1 \right), \quad \theta_1^{2/2} = \frac{2}{\sqrt{2}}, \\ \theta_D &= \frac{1}{D_{\text{HKL}} \cos \left(\theta_1 \right)}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\theta_{\alpha 1}$ – угловое положение рефлекса для линии $K_{\alpha 1}$, а β_{ins} – инструментальное уширение рефлекса, равное интегральной ширине соответствующего рефлекса эталона. Для более удобного сравнения расчетных параметров с экспериментальными величинами микронапряжений рассчитывали плотность дислокаций L_{dis} как [15]:

$$L_{\text{dis}} = \frac{2\sqrt{3}}{D_{\text{XRD}} b} \theta_1^{2/2}, \quad (3)$$

где b – модуль вектора Бюргерса (0.286 нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографические исследования структуры исходной алюминиевой фольги (рис. 1) подтвердили ее однофазный состав и выявили преимущественную кристаллографическую ориентацию. В частности, максимальную интенсивность, приблизительно в два раза выше, чем 111, имеет рефлекс 311, хотя в структуре с ГЦК-решеткой наибольшую интенсивность имеет отражение 111, а в эталонном образце, использованном в настоящей работе, отношение интенсивностей I_{311}/I_{111} составляло 0.13. Следует отметить, что аналогичную, но еще более сильно выраженную текстуру имели прокатанные ленты промышленного низколегированного сплава марки 3037 системы Al–Mn–Fe–Si после обжата на 88% и более и полного отжига при 623 К [6]. Учитывая малую толщину (8 мкм) исследованной в работе фольги и стандартные методы производства таких фольг (прокатка + отжиг), логично предположить, что текстура деформации [311] в сплаве 3037 и чистом Al имеют общую природу. Обработка профилей отражений 111, 200, 222 и 400 показала, что в исходной фольге размеры ОКР составляют 123 ± 16 нм,

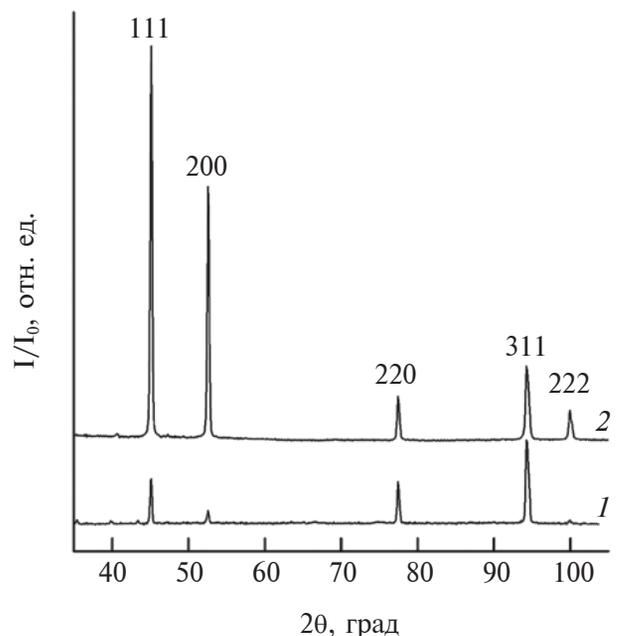


Рис. 1. Дифрактограммы Al фольги в исходном состоянии (1) и после деформации – поворота на 1 об. под давлением 2 ГПа (2).

а уровень микронапряжений — $(0.82 \pm 0.1) \times 10^{-3}$. Твердость образца с такими структурными параметрами составила 0.29 ± 0.3 ГПа, что заметно выше твердости чистого отожженного алюминия (0.19–0.23 ГПа [16]).

Деформация пакета фольг под давлением 2 ГПа на 1 об. приводит к полной консолидации фольг, практически полному исчезновению текстуры (рис. 1) и значительному увеличению твердости не только на краях дисков с максимальной степенью деформации, но и в центральной части (рис. 2). Значительные различия твердости центральной части дисков и их периферии, типичные для образцов, деформированных методом кручения под высоким давлением [17], являются результатом существенных градиентов деформации. Поскольку дифрактограммы консолидированных дисков содержат усредненную информацию о структуре, их твердости характеризовались средними значениями. Полученные значения составили $(8.6 \pm 0.6) \times 10^8$ и $(8.0 \pm 0.7) \times 10^8$ ГПа для образцов, подвергнутых кручению на один оборот под давлением 2 и 4 ГПа соответственно и $(1.2 \pm 0.1) \times 10^9$ ГПа для образца, деформированного при четырех оборотах под давлением 4 ГПа. Как следует из этих данных, деформация приводит к трех–четырекратному увеличению твердости, а основной эффект упрочнения консолидированных дисков определяется степенью деформации, а не приложенным внешним давлением. Следует отметить, что значительное деформационное упрочнение характерно для чистого Al, в частности, многократная аккумулярующая прокатка приводила к возрастанию предела текучести от ~80 до 267 МПа [18], что обусловлено измельчением зерен.

Для более подробного анализа причин изменения твердости образцов Al, консолидированных методом кручения под высоким давлением, был проведен анализ профилей дифракционных отражений консолидированных дисков. Полнопрофильный анализ показал, что кручение приводит не только к уменьшению размеров ОКР по сравнению с исходной фольгой, но и к немотонному изменению уровня микронапряжений (табл. 1). При давлении 2 ГПа происходит большее диспергирование структуры, но возникают меньшие микронапряжения по сравнению с аналогичной деформацией под давлением 4 ГПа, что в итоге обеспечивает примерно одинаковый уровень твердости консолидированных дисков. Более однозначное влияние на структурные параметры и на упрочнение оказывает степень деформации: образец, подвергнутый кручению на 4 об., имеет более дисперсную структуру, более высокий уро-

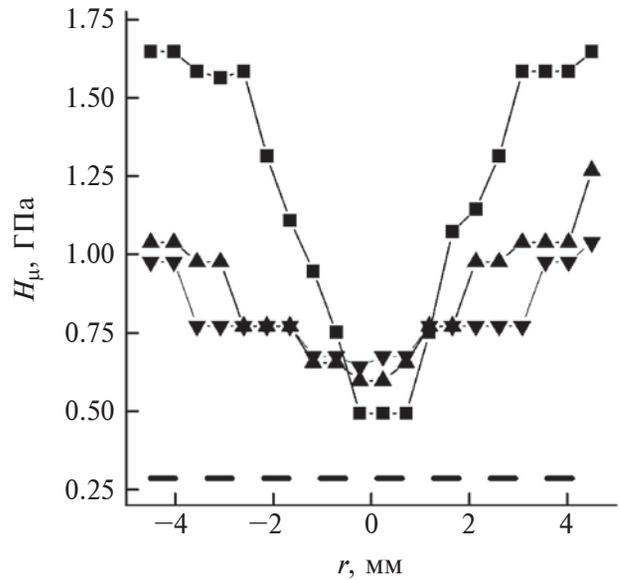


Рис. 2. Влияние режима консолидации на твердость Al дисков: \blacktriangle — 2 ГПа, 1 об.; \blacktriangledown — 4 ГПа, 1 об.; \blacksquare — 4 ГПа, 4 об. Штриховой линией показана твердость исходной фольги.

вень микронапряжений и, соответственно, более высокую среднюю твердость (1.2 ГПа).

Учитывая комплексный характер влияния дисперсности структуры (границ зерен) и микронапряжений на твердость, интересно разделить вклады этих механизмов в упрочнение и связать их с условиями внешних воздействий. Для решения этой проблемы в настоящей работе была предпринята попытка по аналогии с [6, 8, 9, 18] использовать структурные параметры деформированных образцов для расчета вкладов различных механизмов упрочнения и сравнить полученный результат с экспериментальными данными. Расчеты проводили в рамках уравнения (1), в котором для чистого Al остаются три слагаемых, учитывающих предел текучести чистого Al (σ_0), зернограничное (σ_{gb}) и дислокационное упрочнение (σ_{dis}) [19]. Следует отметить, что модели, по которым рассматривали вклады зернограничного и дислокационного механизмов в предел текучести, в цитированных выше работах близки в качественном и количественном (значения параметров) отношениях. Поэтому, учитывая оценочный характер приведенных ниже расчетов, их проводили с константами, приведенными в [5], а в качестве характеристики дисперсности структуры образцов D по аналогии с [6] были взяты размеры ОКР, определенные по результатам рентгенографических исследований.

В таком случае зернограничный вклад рассчитывали по соотношению Холла–Петча [20]:

$$\sigma_{gb} = KD^{-1/2}, \quad (4)$$

где K – коэффициент Холла–Петча, взятый равным 0.07 МПа м^{1/2} [21].

Вклад дислокационного упрочнения оценивался по формуле Тэйлора [22]:

$$\sigma_{dis} = M GbL_{dis}^{1/2}, \quad (5)$$

где $M = 3.06$ – фактор Тейлора, $\alpha = 0.33$ – параметр междислокационного взаимодействия, а G – модуль сдвига Al, равный 26 ГПа. Как и в [5, 23], за предел текучести чистого Al σ_0 была взята величина 10 МПа.

Рассчитанные по соотношениям (3)–(5) плотность дислокаций, вклады зернограничного и дислокационного механизмов, а также суммарное теоретическое значение предела текучести σ_{th} исходной алюминиевой фольги и дисков, консолидированных методом кручения под высоким давлением в различных режимах, приведены в табл. 1. Для сравнения с экспериментальными данными по расчетным значениям σ_{th} с использованием широко распространенного соотношения между пределом текучести и твердостью металлов и сплавов $H/\sigma_{0.2} = 3$ [24] рассматривали теоретические значения твердости H_{th} . Как следует из приведенных в табл. 1 результатов, теоретически рассчитанные значения твердости деформированных образцов хорошо согласуются с экспериментальными данными, что может свидетельствовать о корректности использованных моделей упрочнения, однако величина H_{th} исходной алюминиевой ленты оказалась почти в три раза выше H_{exp} .

Одной из вероятных причин значительного различия расчетных и экспериментальных значений для исходной ленты является наличие текстуры. Как следует из рентгенографических данных, основной отражающей плоскостью исходной фольги является плоскость (311), ретикулярная плотность (и, соответственно, твердость) которой в ГЦК-решетке ($0.6/a^2$) значительно ниже, чем ретикулярная плотность плоскостей (100) и (111) – $2/a^2$ и $2.31/a^2$ соответственно. Подтверждением корректности этого предположения может служить тот факт, что в группе прокатанных текстурированных образцов сплава 3307 наиболее низкие (почти в два раза) значения предела текучести наблюдались в образцах с наибольшими отношениями I_{311}/I_{111} [6]. Дополнительной причиной отличия расчетной твердости исходной фольги от экспериментальной могут быть некорректные значения структурных параметров, обусловленные неравноосной формой зерен, характерной для прокатанных образцов.

Дополнительным подтверждением корректности проведенного анализа вкладов различных механизмов упрочнения является хорошее согласие значения плотности дислокаций в дисках, деформированных кручением на 4 об. под давлением 4 ГПа ($2.7 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$) (табл. 1), с оценкой $1.33 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$, полученной по данным электронно-микроскопических исследований образцов Al после шести циклов аккумуляющей прокатки [9]. Кроме этого, приведенные в табл. 1 расчетные значения предела текучести σ_{th} консолидированных кручением под высоким давлением алюминиевых дисков (290–420 МПа) находятся

Таблица 1. Структурные параметры и прочностные характеристики фольг Al в исходном и консолидированном методом кручения под высоким давлением состояниях

$\sigma_{gb}, 10^8 \text{ Па}$	$L_d, 10^{13} \text{ м}^{-2}$	$\sigma_{dis}, 10^7 \text{ Па}$	$\sigma_t^{0.2}, 10^8 \text{ Па}$	$H_t, 10^8 \text{ Па}$	$H_{exp}, 10^8 \text{ Па}$
Исходная, $D = 123 \pm 16 \text{ нм}$, $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = (0.8 \pm 0.1) \times 10^{-3}$					
2	7.9	6.7	2.8	8.3	2.9 ± 0.3
2 ГПа/1 об., $D = 69 \pm 1 \text{ нм}$, $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = (0.3 \pm 0.1) \times 10^{-4}$					
2.7	0.53	1.7	2.9	8.8	8.6 ± 0.6
4 ГПа/1 об., $D = 107 \pm 4 \text{ нм}$, $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = (0.3 \pm 0.1) \times 10^{-3}$					
2.1	2.9	4.1	2.6	7.9	8.0 ± 0.7
4 ГПа/4 об., $D = 58 \pm 3 \text{ нм}$, $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = (1.3 \pm 0.1) \times 10^{-3}$					
2.9	27	12	4.2	13	12 ± 1
4 ГПа/4 об. (состаренный), $D = 57 \pm 1 \text{ нм}$, $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = (0.7 \pm 0.1) \times 10^{-3}$					
2.9	16	9.4	4.0	12	9.8 ± 0.5

в разумном согласии с приведенными в литературе экспериментальными значениями предела прочности образцов Al после аккумуляющей прокатки: 287 [18] и 350 МПа [9].

Как было установлено ранее [10], консолидированные из фольг алюминиевые диски склонны к естественному старению, которое сопровождается снижением твердости. Проведенные в настоящей работе измерения твердости поверхности диска, деформированного кручением на 4 об. под давлением 4 ГПа и состаренного в течение года, показали (рис. 3), что распределение твердости становится более однородным за счет снижения H на периферии и подрастания в центральной части. Среднее значение твердости снижается от 1.2 до 0.98 ГПа.

Результаты рентгенографических исследований состаренных образцов (табл. 1) показали, что наблюдаемые изменения твердости обусловлены снижением уровня микронапряжений (уменьшением плотности дислокаций от 2.7×10^{14} до $1.6 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$), в то время как размеры ОКР остаются неизменными (57 нм). Подстановка этих значений в уравнения (3)–(5) дает более низкое значение H_{th} (1.2 ГПа), которое в пределах погрешности согласуется с экспериментальной оценкой.

Из анализа приведенных в табл. 1 результатов расчетов в рамках использованной в работе модели следует, что, хотя основной (от 70 до 93%) вклад в упрочнение образцов, консолидированных методом кручения под высоким давлением из Al фольг, обусловлен дисперсным характером структуры, с увеличением степени деформации вклад дислокационного механизма упрочнения растет. В свете полученных результатов было интересно оценить вклады зернограничного и дислокационного механизмов в упрочнение образцов сплава $\text{Al}_{95.8}\text{Mn}_{3.8}\text{Fe}_{0.4}$, полученных консолидацией быстро охлажденных лент методом кручения под высоким давлением. Как установлено в [11], существенное увеличение твердости от 1.23 до 2.7 ГПа обусловлено измельчением ОКР (от 250 до 49 нм), увеличением микронапряжений от $(0.7 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ до $(3.5 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ ГПа и вариациями постоянной решетки. Расчеты показали, что суммарный вклад зернограничного и дислокационного механизмов в твердость исходной ленты составляет 44.7%, т.е. основной вклад вносят механизмы твердорастворного упрочнения и упрочнения частицами вторичной фазы. Однако в консолидированных образцах доминирующую роль в упрочнении играют зернограничный и дислокационный механизмы, вклад которых в зависимости от режимов консолидации варьируется от 77.7 до 60%.

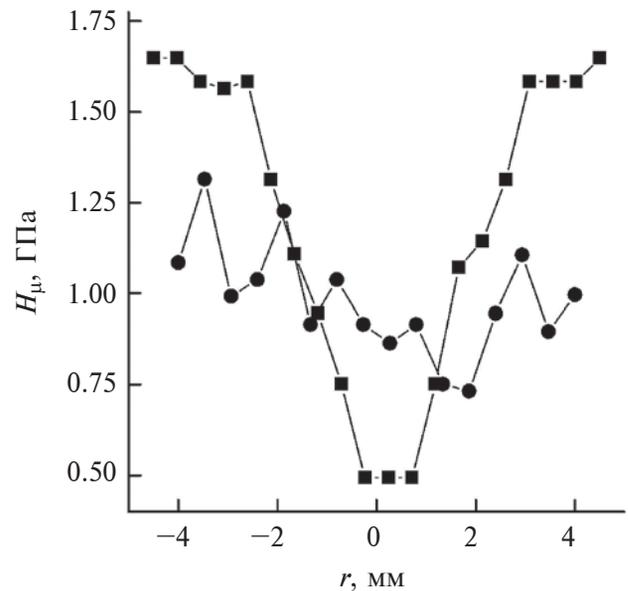


Рис. 3. Влияние естественного старения на твердость Al диска, консолидированного в режиме 4 ГПа, 4 об.: ■ — после деформации; ● — после годичного выдерживания.

Следует отметить, что, несмотря на разумное согласие с экспериментальными данными, результаты расчета несут предварительный характер, поскольку базируются только на рентгенографических оценках структурных параметров, входящих в модели, описывающие вклады дислокаций и границ зерен в упрочнение. Очевидно, что условием для однозначного утверждения о применимости той или иной модели является соответствие экспериментальных параметров ее требованиям. В частности, для оценки зернограничного вклада по соотношению Холла–Петча необходимы прямые структурные оценки размеров зерен, как было сделано в [5, 7, 25]. Однако отличительной особенностью процесса кручения под высоким давлением по сравнению с другими методами интенсивной пластической деформации является наличие больших градиентов деформации, формирующих неоднородную структуру с широким спектром особенностей (с высокоугловыми и малоугловыми границами зерен, дислокациями внутри зерен и на границах зерен и блоков). Соответственно, для строгого описания их вкладов в упрочнение нужны более сложные модели (например, [17]) с увеличенным числом структурных параметров, что значительно усложняет анализ. Также не исключено, что эффективным параметром, характеризующим сложную неоднородную структуру образцов, деформированных методом кручения под высоким давлением, может служить размер ОКР, который использовали для расчета

средних значений механических характеристик. Это предположение нуждается в дополнительной проверке, однако установленное в настоящей работе хорошее согласие значений твердости образцов, которые рассчитаны по усредненным параметрам структуры, полученным методом рентгенографии, без явных признаков текстуры с экспериментальными данными свидетельствуют о перспективности использованного упрощенного подхода для анализа механизмов упрочнения в деформированных образцах.

ВЫВОДЫ

Проведен количественный анализ экспериментально установленного эффекта повышения твердости образцов, полученных консолидацией методом кручения под высоким давлением двенадцатислойных пакетов фольг чистого Al. С использованием размеров областей когерентного рассеяния, определенных методом рентгенографии, и уровня микронапряжений рассчитаны вклады зернограничного и дислокационного механизмов в твердость исходной фольги и консолидированных дисков. Установлено, что расчетная твердость исходной фольги примерно в три раза превышает экспериментально измеренную, в то время как значения твердости консолидированных дисков в пределах погрешности совпадают с экспериментальными данными. Высказано предположение, что вероятной причиной низкой твердости исходной фольги является доминирующее положение в плоскости прокатки плоскости (311) с пониженной ретикулярной плотностью. Установлено, что основной (от 70 до 93%) вклад в упрочнение образцов, консолидированных методом кручения под высоким давлением из Al фольг, обусловлен дисперсным характером структуры, но с увеличением степени деформации вклад дислокационного механизма упрочнения растет. Естественное старение в течение одного года приводит к снижению твердости (от 1.2 до 1.0 ГПа), что обусловлено снижением плотности дислокаций от 2.7×10^{14} до $1.6 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Оценка суммарного зернограничного и дислокационного вкладов в твердость исходной быстро охлажденной ленты сплава $\text{Al}_{95.8}\text{Mn}_{3.8}\text{Fe}_{0.4}$ показала, что они составляют примерно половину (44.7%), но резко возрастают до 60–77% в консолидированных методом кручения под высоким давлением дисках.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. // *Progr. Mater. Sci.* 2000. V. 45. P. 103. [https://www.doi.org/10.1016/s0079-6425\(99\)00007-9](https://www.doi.org/10.1016/s0079-6425(99)00007-9)
2. Estrin Y., Vinogradov A. // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 782. <https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.038>
3. Alexandrov I.V., Zhu Y.T., Lowe T.C., Islamgaliev R.K., Valiev R.Z. // *Nanostruct. Mater.* 1998. V. 10. № 1. P. 45. [https://www.doi.org/10.1016/S0965-9773\(98\)00026-9](https://www.doi.org/10.1016/S0965-9773(98)00026-9)
4. Валиев Р.З., Пушин В.Г., Гундеров Д.В., Попов А.Г. // *ДАН.* 2004. Т. 398. № 1. С. 54.
5. Орлова Т.С., Садыков Д.И., Мурашкин М.Ю., Казыханов В.У., Еникеев Н.А. // *ФТТ.* 2021. Т. 63. Вып. 10. С. 1572. <https://www.doi.org/10.21883/ФТТ.2021.10.51408.104>
6. Михеев В.А., Журавель Л.В. // *Изв. вузов. Цветная металлургия.* 2016. № 3. С. 56. <https://www.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-56-64>
7. Orlova T.S., Mavlyutov A.M., Latynina T.A., Ubyivovk E.V., Murashkin M.Yu., Schneider R., Gerthsen D., Valiev R.Z. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2018. V. 55. P. 92. <https://www.doi.org/10.1515/rams-2018-0032>
8. Adachi H., Osamura K., Ochiai Sh., Kusui J., Yokoe K. // *Scr. Mater.* 2001. V. 44. P. 1489. [https://www.doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)00715-1](https://www.doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00715-1)
9. Huang X., Katikawa N., Hansen N. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. V. 483–484. P. 102. <https://www.doi.org/10.1016/j.msea.2006.10.173>
10. Васильев С.В., Цветков Т.В., Свиридова Е.А., Ткаченко В.М., Лимановский А.И., Саяпин В.Н., Ткач В.И. // *Физика и техника высоких давлений.* 2022. Т. 32. № 1. С. 8.
11. Свиридова Е.А., Цветков Т.В., Ткаченко В.М., Лимановский А.И., Саяпин В.Н., Васильев С.В., Ткач В.И. // *Тр. Кольского науч. центра РАН. Сер. Тех. науки.* 2022. Вып. 6. Т. 13. № 1. С. 223. <https://www.doi.org/10.37614/2949-1215.2022.13.1.039>
12. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Распоргуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 2002. 360 с.
13. Свиридова Е.А., Цветков Т.В., Ткаченко В.М., Лимановский А.И., Саяпин В.Н., Васильев С.В., Ткач В.И. // *Тр. Кольского науч. центра РАН.* 2021. Вып. 5. Т. 12. № 2. С. 219. <https://www.doi.org/10.37614/2307-5252.2021.2.5.045>
14. Sanchez-Bajo F., Ortiz A.L., Cumbreira F.L. // *Acta Mater.* 2006. V. 54. P. 1. <https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2005.08.018>
15. Williamson G.K., Smallman R.E. // *Philos. Mag.* 1956. V. 1. № 1. P. 34. <https://www.doi.org/10.1080/14786435608238074>
16. Самсонов Г.В. Свойства элементов. Справочник. Ч. 1. М.: Металлургия, 1976. 600 с.
17. Zhang J., Gao N., Starink M.J. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. V. 528. P. 2581. <https://www.doi.org/10.1016/j.msea.2010.11.079>
18. Lee S.H., Inagaki H., Utsunomiya H., Saito Y., Sakai T. // *Mater. Trans.* 2003. V. 44. P. 1376. <https://www.doi.org/10.2320/matertrans.44.1376>

19. *Kamikawa N., Huang X., Tsuji N., Hansen N.* // Acta Mater. 2003. V. 51. P. 4803.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2009.05.017>
20. *Hall E.O.* // Proc. Phys. Soc. B. 1951. V. 64. P. 747.
<https://www.doi.org/10.1088/0370-1301/64/9/303>
21. *Witkin D.B., Lavernia E.J.* // Progr. Mater. Sci. 2006. V. 51. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.04.004>
22. *Hansen N., Huang X.* // Acta Mater. 1998. V. 46. № 5. P. 1827.
<https://www.doi.org/10.1016/s1359-6454%2897%2900365-0>
23. *Myhr O.R., Grong Ø., Andersen S.J.* // Acta Mater. 2001. V. 49. P. 65.
[https://www.doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00301-3](https://www.doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00301-3)
24. *Zhang P., Li S.X., Zhang Z.F.* // Mater. Sci. Eng. A. 2011. V. 529. P. 62.
<https://www.doi.org/10.1016/j.msea.2011.08.061>
25. *Latynina T.A., Mavlyutov A.M., Murashkin M.Yu., Valiev R.Z., Orlova T.S.* // Philos. Mag. 2019. V. 99. № 19. P. 2424.
<https://www.doi.org/10.1080/14786435.2019.1631501>

Mechanisms of Strengthening Aluminum Foils Consolidated by High Pressure Torsion Technique

E. A. Sviridova^{1,2, *}, S. V. Vasiliev^{1,2}, A. I. Limanovskii¹, V. N. Varyukhin¹, V. I. Tkatch¹

¹*A.A. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk, 283048 Russia*

²*Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeyevka, 286123 Russia*

**e-mail: ksvir@list.ru*

The contributions of grain boundary and dislocation mechanisms to the experimentally established strengthening of pure Al samples obtained by consolidation of thin foils by high pressure torsion technique were estimated within the framework of well-known theoretical models using structural parameters (sizes of coherently scattering domains and lattice microstrains) determined by X-ray diffraction. Good agreement between the calculated values and the hardness of deformed and aged samples was found, and possible reasons for their differences for the initial foils were discussed. The influence of deformation and aging on the relative contributions of the analyzed mechanisms to the strengthening of samples consolidated from both Al foils and the rapidly quenched Al_{95,8}Mn_{3,8}Fe_{0,4} ribbons was determined. The structural features of samples processed by high pressure torsion and the relationship between structural parameters and mechanical properties were discussed.

Keywords: Al foil, high pressure torsion, consolidation, coherent scattering domains, microstrains, hardness, strengthening mechanisms.

УДК 621.762.2

УДАРНАЯ МЕЛЬНИЦА

© 2024 г. А. С. Ажгалиева^а, Д. Н. Борисенко^{а, *}, Н. Н. Колесников^а, А. А. Жохов^а

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

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

Поступила в редакцию 22.12.2023 г.

После доработки 10.01.2024 г.

Принята к публикации 10.01.2024 г.

Разработана ударная мельница для получения порошков из стружки тугоплавких металлов способом ударного измельчения для повторного использования в электрометаллургии в устройствах со шнековой подачей, например, в 3D-принтерах. Предложенное устройство позволяет при небольших технических и экономических затратах получить высокую равномерность измельчения с минимальным содержанием пылевой фракции и минимальным содержанием продуктов износа. Результата достигают за счет использования сопла Лавалья, которое работает в режиме формирования сверхзвуковой струи. В области первого диска Маха размещены стержневые отбойники, расположенные каскадом, а отбойная плита расположена в зоне турбулентности и снабжена винглетами с отверстиями для сепарации измельченного металла.

Ключевые слова: порошковая металлургия, сопло Лавалья, диски Маха, отбойная плита, тугоплавкие металлы, стружка, ударное измельчение.

DOI: 10.31857/S1028096024050163, **EDN:** FSTFXD

ВВЕДЕНИЕ

Для измельчения материалов в промышленности используют различные виды мельниц, принцип действия которых обусловлен основными способами разрушения: раздавливанием, истиранием, раскалыванием, ударом и резанием [1–7]. При производстве тонкодисперсных материалов в больших объемах в условиях промышленности эти способы остаются практически незаменимыми благодаря высоким показателям надежности оборудования и простоте его обслуживания, несмотря на то, что КПД некоторых мельниц довольно невысок и измельчение – достаточно энергоемкий процесс. Поэтому правильный выбор оборудования и требования, предъявляемые к технологии, во многих отраслях промышленности стимулируют поиск новых способов и подходов к решению проблем, связанных с измельчением различных по прочности материалов.

Идея использования сжатой струи газа для измельчения твердого материала получила достаточно много вариантов конструктивного оформления [8]. Принцип работы таких мельниц заключается в следующем: измельчаемый материал

подается в помольную камеру, где подхватывается струями газа-энергонесителя и разгоняется до высоких скоростей. Движущиеся с большой скоростью частицы сталкиваются либо друг с другом, либо с отбойной плитой, в результате происходит их интенсивное разрушение. Дополнительное измельчение осуществляется при трении частиц друг о друга и о стенки помольной камеры. Отсутствие мелющих тел позволяет получать дисперсный материал с низким и даже нулевым содержанием продуктов износа [9]. Размеры частиц готового продукта можно регулировать в широком диапазоне, причем ударную мельницу обычно снабжают классификатором [10]. Во время работы сжатый газ подают в камеру измельчения через сопла. Сопла имеют два варианта исполнения – конические и сопла Лавалья [11]. Конические сопла обычно применяют для непрочных материалов, а также в спиральных струйных мельницах. Режим работы сопла Лавалья в мельницах ударного действия отличается от расчетного и не дает тех преимуществ сверхзвукового течения струи, которое повышает эффективность размолла, особенно в случае измельчения тугоплавких металлов. Специальные ударные мельницы имеют сопла

для формирования встречных потоков материала [12]. В этом случае ожидаемый результат в виде повышения эффективности не подтверждается практически – при встрече потоков наблюдается большая область стагнации, и такой принцип ударного размола оказывается неэффективным при измельчении тугоплавких металлов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для количественного определения распределения частиц по размерам использовали поляризационный микроскоп Meiji MT-9930 проходящего и отраженного света в комплекте со встроенным программным обеспечением Thixomet Lite, позволяющим использовать указанный в [13] металлографический метод случайных секущих.

Для исследований структуры и элементного состава поверхности частиц применяли растровый электронный микроскоп DualBeam VERSA 3D HighVac. Анализ энергодисперсионных спектров проводили с помощью фирменного программного обеспечения, позволяющего в качестве выходных данных получать химический состав образцов, включая расчет погрешностей измерений и статистическую обработку данных.

Рентгенофазовый анализ порошков проводили с использованием дифрактометра Rigaku SmartLab SE (CuK_α -излучение), снабженного полупроводниковым 1D детектором D/Tex Ultra 250 SL с линейной скоростью счета 256×10^6 имп./с. Программное обеспечение Smart Lab, Match3!, Powder Cell с базой данных ICDD PDF2 (2020 г.) позволяет характеризовать материалы методом Ритвельда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В лаборатории физико-химических основ кристаллизации Института физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН) была разработана эффективная ударная мельница, которая позволяла измельчать стружку тугоплавких металлов для повторного использования в электрометаллургии [14]. Благодаря применению “чистого удара” измельченный материал имел характерную осколочную форму, что затрудняло его применение в устройствах со шнековой подачей, например, в 3D-принтерах. Поэтому разработка ударной мельницы для дробления стружки тугоплавких металлов и получения материала с округлой формой частиц, пригодной для равномерного перемещения в шнековом транспортере при подаче в зону плавления, является актуальной задачей. После серии экспериментов конструкция ударной мельницы

была дополнена элементами, представленными на кинематической схеме (рис. 1). Технического результата достигают за счет использования стержневых отбойников, расположенных каскадом в области первого диска Маха, а отбойная плита расположена в зоне турбулентности и снабжена винглетами с отверстиями для сепарации измельченного металла.

Устройство работает следующим образом. Газ-энергоноситель (аргон) подается в сопло Лавала 2 под давлением 1 МПа через входной патрубок 6 и на выходе сопла приобретает скорость ~ 400 м/с. Стружка тугоплавкого металла попадает в сопло по патрубку 7. Приобретая ускорение и разгоняясь до сверхзвуковых скоростей, она сталкивается со стержневыми отбойниками, выполненными из того же тугоплавкого металла и расположенными каскадом в области первого диска Маха. Испытывая многократные соударения с отбойниками, стружка разрушается и попадает в зону турбулентности, где стоит отбойная плита 4. Испытывая вихревое движение вдоль поверхности отбойной плиты, частицы подвергаются абразивному износу и приобретают округлую топологию поверхности, пригодную для равномерного перемещения в шнековом транспортере. Достигая винглетов с отверстиями 5, частицы измельченного металла сепарируются и оседают на дно корпуса 1. Цикл измельчения закончен.

На рис. 2 представлен порошок после однократного размола стружки. Рентгенофазовый анализ порошка показал однофазный состав продукта помола – молибден с кубической объемно-центрированной решеткой типа $\alpha\text{-Fe}$ ($a = 3.14 \text{ \AA}$, $Z = 2$, пространственная группа $Im\bar{3}m$). По данным энергодисперсионного анализа фракционный состав порошка содержит не менее $(70 \pm 3)\%$ основной фракции с характерным

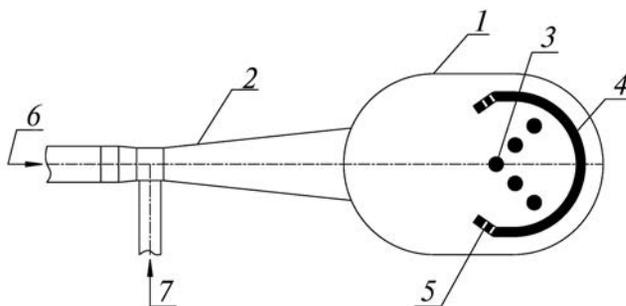


Рис. 1. Кинематическая схема ударной мельницы: 1 – корпус; 2 – сопло Лавала; 3 – стержневые отбойники из молибдена; 4 – отбойная плита из молибдена; 5 – винглеты с отверстиями; 6 – подача газа-энергоносителя; 7 – подача молибденовой стружки.

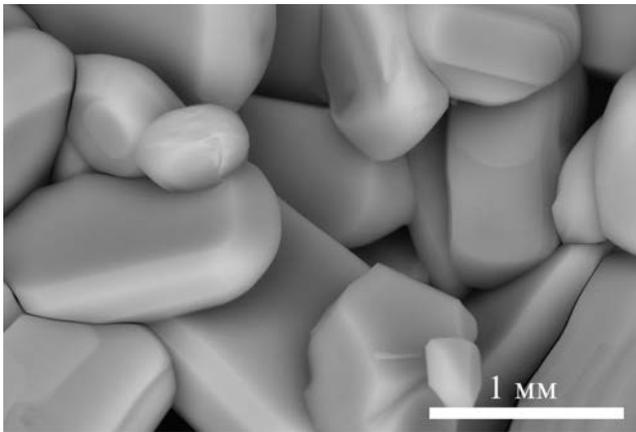


Рис. 2. Порошок после однократного размола стружки.

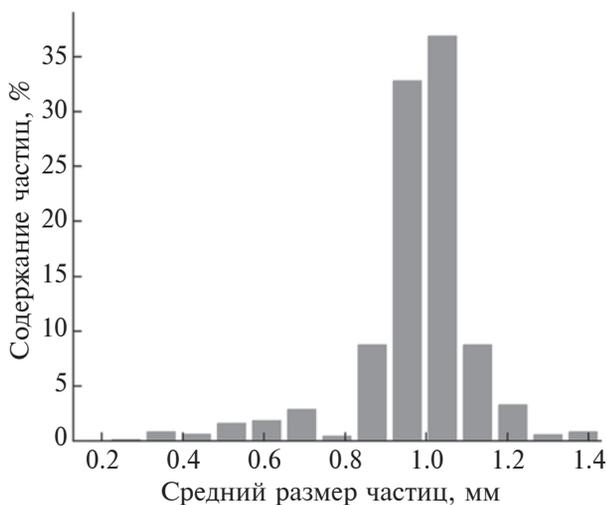


Рис. 3. Фракционный состав порошка.

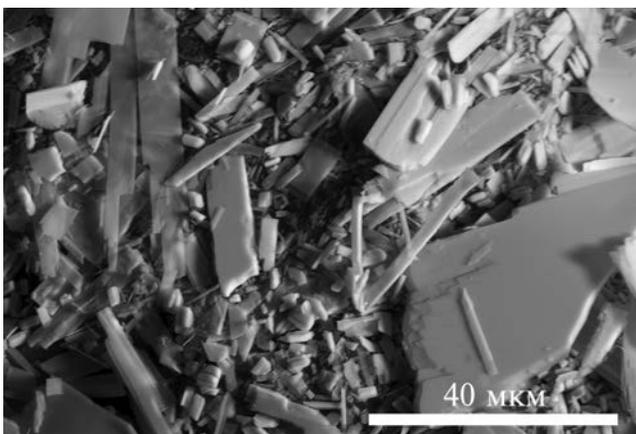


Рис. 4. Изображение пылевой фракции осколочной формы.

размером частиц 1.0 ± 0.2 мм (рис. 3). На рис. 4 представлено изображение пылевой фракции осколочной формы, извлеченной из сепаратора. Отношение массы пылевой фракции к массе основного продукта помола составляет 1 : 9. При анализе энергодисперсионных спектров было обнаружено, что примесный состав по концентрации суммарно не превышает 500 млн^{-1} [15], что соответствует по чистоте марке молибденового порошка ПМ99,95, выпускаемого промышленностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодаря применению предложенной конструкции ударной мельницы измельченный материал имеет однородную структуру с минимальным содержанием пылевой фракции в продукте помола и химическим составом, соответствующим марке молибденового порошка ПМ99,95. Продукт помола пригоден для дальнейшего применения в электрометаллургии в устройствах со шнековой подачей, например, в 3D-принтерах. С помощью предложенного устройства значительно снижаются энергетические затраты и повышается эффективность переработки вторичного сырья.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики твердого тела российской академии наук (ФТТ РАН).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев С.Е., Перов В.А., Зверевич В.Е. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых. М.: Недра, 1980. 415 с.
2. Патент РФ № 2282502. Ударная мельница. / Блинов В.В. Блинов В.В., Коростелев С.Б., Новокшанов Ю.В., Пшеничников Ю.М., Руднев А.В., Чивелев В.Д., Шевченко В.И. // 2003. Бюл. № 24.
3. Патент РФ № 2176933. Ударно-отражательная мельница / “Бюлер АГ”. Крэмер Г., Храпач Е., Храпач В. // 2001. Бюл. № 35.
4. Патент РФ № 2554976. Мельница для ударно-центробежного измельчения материала. / ОАО “НПО Центр”, ЗАО “Урал-Омега”. Бородавко В.И., Воробьев В.В., Гуринович В.В., Иванов Е.Н., Козин А.Ю., Красильников В.А, Таболич А.В., Шиманович П.П. // 2015. Бюл. № 19.
5. Патент РФ № 2559897. Ударно-центробежная мельница. / БГТУ им. В.Г. Шухова. Семикопенко И.А., Вялых С.В., Жуков А.А., Горбань Т.Л., Смирнов Д.В. // 2015. Бюл. № 23.

6. Патент РФ № 69771. Ударно-центробежная мельница. / ОАО "НПК "Механобртехника". Вайсберг Л.А., Арсентьев В.А., Зарогатский Л.П., Пирогова О.А. // 2008. Бюл. № 1.
7. Патент РФ № 2514716. Центробежно-ударная мельница. / Ярославский гос. тех. ун-т. Лебедев А.Е., Зайцев А.И., Капанова А.Б., Чадаев А.И. // 2014. Бюл. № 13.
8. *Постникова И.В., Блиничев В.Н., Кравчик Я.* // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. 2015. № 2 (42). С. 144.
9. *Ходаков Г.С.* Тонкое измельчение строительных материалов. М.: Стройиздат, 1972. 237 с.
10. Патент РФ № 2200626. Кольцевой вибрационный измельчитель с классификатором. / Институт горного дела Севера СО РАН. Изаксон В.Ю., Власов В.Н., Крамсков Н.П., Клишин В.И., Злобин М.Н., Матвеев А.И. // 2003. Бюл. № 8.
11. *Акунов В.И.* Струйные мельницы. Элементы теории и расчета. М.: Машиностроение, 1967. 265 с.
12. *Горобец В.И., Горобец Л.Ж.* Новое направление работ по измельчению. М.: Недра, 1977. 183 с.
13. *Салтыков С.А.* Стереометрическая металлография. М.: Metallurgy, 1976. 270 с.
14. Патент РФ № 2738171. Ударная мельница. / ИФТТ РАН. Борисенко Д.Н., Колесников Н.Н., Майстренко С.П., Редькин Б.С., Хамидов А.М. // 2020. Бюл. № 34.
15. *Романенко И.М., Вирюс (Муханова) А.А., Чуринов В.А., Деянов А.С., Иванов А.С.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 7. С. 72.

Impact Mill

A. S. Azhgalieva¹, D. N. Borisenko^{1,*}, N. N. Kolesnikov¹, A. A. Zhokhov¹

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

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

An impact mill has been developed to produce powders from shavings of refractory metals using impact grinding method for reuse in electrometallurgy in devices with screw feed, for example, in 3D printers. The proposed device provides high uniformity of grinding with a minimum content of dust fraction and impurity content at low technical and economic costs. The result is achieved by using a Laval nozzle, which operates in the supersonic jet formation mode. In the area of the first Mach disk there are rod fenders arranged in a cascade, and the impact plate is located in the turbulence zone and is equipped with winglets with holes for separating crushed metal.

Keywords: powder metallurgy, Laval nozzle, Mach discs, impact plate, refractory metals, shavings, impact grinding.