

Номер 6

ISSN 1028-0960

Июнь 2024



ПОВЕРХНОСТЬ

*Рентгеновские, синхротронные
и нейтронные исследования*



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 6, 2024

Вихревое движение на поверхности мелкой и глубокой воды <i>А. В. Поплевин, А. А. Левченко, А. М. Лихтер, С. В. Филатов, Л. П. Межов-Деглин</i>	3
Использование возможностей машинного обучения для прогнозирования двойных фосфатных систем для биомедицинских применений <i>Е. Р. Коломенская, В. В. Бутова, Ю. В. Русалев, Б. О. Проценко, А. В. Солдатов, М. А. Бутакова</i>	13
Исследование особенностей структуры высокодисперсного NiO–SiO ₂ катализатора рентгенографическим методом анализа функции распределения атомных пар <i>М. Д. Михненко, С. В. Черепанова, А. Н. Шмаков, М. В. Алексеева, Р. Г. Кукушкин, В. А. Яковлев, В. П. Пахарукова, О. А. Булавченко</i>	23
О сдвиге максимума полярного углового распределения распыленных атомов в МД-модели распыления грани (001) Ni <i>А. И. Мусин, В. Н. Самойлов</i>	31
Определение потенциала взаимодействия ион–твердое тело из эксперимента и его влияние на профили имплантированных частиц <i>А. Н. Зиновьев, П. Ю. Бабенко, В. С. Михайлов, Д. С. Тенсин</i>	38
Эволюция нанотвердости двухкомпонентных растворов на основе титана при наложении кручения под высоким давлением <i>Ю. Д. Заворотнев, Г. С. Давдян, В. Н. Варюхин, А. Г. Петренко, Е. Ю. Томашевская, Б. Б. Страумал</i>	44
Влияние постоянного магнитного поля на плотность стареющего сплава бериллиевой бронзы БрБ-2 <i>Ю. В. Осинская, С. Г. Магамедова, С. Р. Макеев</i>	50
Управление хиральностью магнитных вихрей в системе ферромагнитный диск–нанопроволока <i>Д. А. Татарский, Е. В. Скороходов, О. Л. Ермолаева, В. Л. Миронов, А. А. Фраерман</i>	56
Эффект скорости при синтезе нанопор с некруговым поперечным сечением методом травления треков быстрых тяжелых ионов в оливине <i>С. А. Горбунов, П. А. Бабаев, А. Е. Волков, Р. А. Воронков, Р. А. Рымжанов</i>	62
Формирование покрытий из ускоренных ионов фторированного фуллерена C ₆₀ (CF ₃) ₁₂ <i>В. Е. Пуха, А. А. Бельмесов, Е. Н. Кабачков, Г. В. Нечаев, И. Н. Лукина, Е. И. Дроздова, О. П. Черногорова</i>	70
Методика изготовления и характеристика ван-дер-ваальсовых гетероструктур <i>А. Ф. Шевчун, М. Г. Прокудина, С. В. Егоров, Е. С. Тихонов</i>	80
Новые полиморфные разновидности нитрида бора с алмазоподобными фазами ТА-типа <i>Д. С. Ряшенцев, В. А. Бурмистров</i>	87
Накопление и стирание радиационно-индуцированного заряда в МОП-структурах <i>Д. В. Андреев</i>	93
Спектрометрия по времени замедления нейтронов в свинце II: данные сечений ²⁴³ Cm(<i>n, f</i>), ²⁴⁴ Cm(<i>n, f</i>), ²⁴⁵ Cm(<i>n, f</i>), ²⁴⁶ Cm(<i>n, f</i>), ²⁴⁷ Cm(<i>n, f</i>), ²⁴⁸ Cm(<i>n, f</i>) при энергии до 100 кэВ <i>Э. А. Коптелов</i>	99

Contents

No. 6, 2024

Vortex Motion on the Surface of Shallow and Deep Water <i>A. V. Poplevin, A. A. Levchenko, A. M. Likhter, S. V. Filatov, L. P. Mezhev-Deglin</i>	3
Using of Machine Learning Capabilities to Predict Double Phosphate Structures for Biomedical Applications <i>E. R. Kolomenskaya, V. V. Butova, Yu. V. Rusalev, B. O. Protsenko, A. V. Soldatov, M. A. Butakova</i>	13
Structural Features Investigation of a Highly Dispersed NiO–SiO ₂ Catalyst by X-Ray Analysis of the Atomic Pair Distribution Function <i>M. D. Mikhnenko, S. V. Cherepanova, A. N. Shmakov, M. V. Alekseeva, R. G. Kukushkin, V. A. Yakovlev, V. P. Pakharukova, O. A. Bulavchenko</i>	23
On the Shift of the Maximum of the Polar Angular Distribution of Sputtered Atoms in the MD Model of the (001) Ni Face Sputtering <i>A. I. Musin, V. N. Samoilov</i>	31
Determination of the Ion–Solid Interaction Potential from the Experiment and Its Influence on the Profiles of Implanted Particles <i>A. N. Zinoviev, P. Yu. Babenko, V. S. Mikhailov, D. S. Tensin</i>	38
Evolution of Nanohardness of Binary Titanium-Based Solutions under High-Pressure Torsion <i>Yu. D. Zavorotnev, G. C. Davdjan, V. N. Varyukhin, A. G. Petrenko, E. Yu. Tomashevskaya, B. B. Straumal</i>	44
Influence of the Constant Magnetic Field on the Density of an Aging Alloy of Beryllium Bronze BrB-2 <i>Yu. V. Osinskaya, S. G. Magamedova, S. R. Makeev</i>	50
Chirality Control of Magnetic Vortices in Ferromagnetic Disk–Nanowire System <i>D. A. Tatarskiy, E. V. Skorokhodov, O. L. Ermolaeva, V. L. Mironov, A. A. Fraerman</i>	56
Velocity Effect in Synthesis of Noncircular Nanopores by Etching Tracks of Swift Heavy Ions in Olivine <i>S. A. Gorbunov, P. A. Babaev, A. E. Volkov, R. A. Voronkov, R. A. Rymzhanov</i>	62
Formation of coatings from accelerated ions of fluorinated fullerene C ₆₀ (CF ₃) ₁₂ <i>V. E. Pukha, A. A. Belmesov, E. N. Kabachkov, G. V. Nechaev, I. N. Lukina, E. I. Drozdova, O. P. Chernogorova</i>	70
Procedure for Fabrication and Characterization of Van-der-Waals Heterostructures <i>A. F. Shevchun, M. G. Prokudina, S. V. Egorov, E. S. Tikhonov</i>	80
New Polymorphic Varieties of Boron Nitride with Diamond-Like TA-Type Phases <i>D. S. Ryashentsev, V. A. Burmistrov</i>	87
Accumulation and Erase of Radiation-Induced Charge in MOS Structures <i>D. V. Andreev</i>	93
Lead Slowing-Down Neutron Spectrometry II: Cross-Section Data for ²⁴³ Cm(<i>n, f</i>), ²⁴⁴ Cm(<i>n, f</i>), ²⁴⁵ Cm(<i>n, f</i>), ²⁴⁶ Cm(<i>n, f</i>), ²⁴⁷ Cm(<i>n, f</i>), ²⁴⁸ Cm(<i>n, f</i>) at Energies up to 100 keV <i>E. A. Koptelov</i>	99

УДК 532.5

ВИХРЕВОЕ ДВИЖЕНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕЛКОЙ И ГЛУБОКОЙ ВОДЫ

© 2024 г. А. В. Поплевин^{a, b, *}, А. А. Левченко^{a, b}, А. М. Лихтер^c, С. В. Филатов^{a, b},
Л. П. Межов-Деглин^a

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

^bИнститут теоретической физики имени Л.Д. Ландау РАН, Черноголовка, 142432 Россия

^cАстраханский государственный университет имени В.Н. Татищева, Астрахань, 414056 Россия

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

Поступила в редакцию 14.12.2023 г.

После доработки 10.02.2024 г.

Принята к публикации 10.02.2024 г.

Исследовано затухание вихревого движения на поверхности мелкой и глубокой воды. Вихревое течение формировалось двумя взаимно перпендикулярными волнами, возбуждаемыми плунжерами на частоте 6 Гц (длина волны $\lambda = 5.6$ см) на поверхности воды размерами 70×70 см и глубиной h . После достижения стационарного состояния в вихревой системе накачка волн выключалась, и регистрировалось затухание поверхностного течения. На поверхности мелкой воды, $\lambda/2\pi \approx h$, когда характерный размер вихрей L превосходит глубину жидкости, $L \gg h$, зависимость от времени энергии вихревого течения $E(t)$ описывается экспоненциальной функцией при всех уровнях накачки, а зависимость энстрофии $\Phi(t) = \Omega^2(t)$ имеет экспоненциальную зависимость только в диапазоне волновых векторов $0-0.3 \text{ см}^{-1}$. На поверхности глубокой воды $\lambda/2\pi < h$, $L \approx h$ зависимости $E(t)$ и $\Phi(t)$ далеки от экспоненциальных во всех диапазонах волновых чисел. При высоких амплитудах волн накачки зависимости $E(t)$ и $\Phi(t)$ немонотонны, что можно связать с влиянием объемных течений.

Ключевые слова: нелинейные поверхностные волны, вихри, турбулентность, мелкая вода, глубокая вода, затухание, спектр энергии.

DOI: 10.31857/S1028096024060015, EDN: DWCPXU

ВВЕДЕНИЕ

Вихри и волны на поверхности жидкости затухают в силу вязких потерь в объеме, в результате трения о стенки и дно экспериментальной ванны [1]. Вязкие потери волны в объеме доминируют в случае глубокой воды, когда глубина жидкости h превосходит величину $\lambda/2\pi$, где λ — длины волн. При условии $h < \lambda/2\pi$ доминирующим становится трение волн о дно — мелкая вода. Отметим, что также возможна передача энергии вихрей в систему волн, распространяющихся по поверхности [2]. В экспериментах [3] было показано, что при распространении волн на поверхности жидкости в ее объеме наблюдаются вихри с различно направленной завихренностью, т. е. объемные вихревые течения могут взаимодействовать с поверхностными вихрями.

В наших экспериментах вихревые течения формируются волнами, распространяющимися по поверхности воды перпендикулярно друг к другу [4]. После включения накачки на поверхности формируется решетка вихрей [5] с периодом равным длине волны λ . Затем при высоких уровнях накачки в результате нелинейного взаимодействия волн и вихрей формируются большие вихри с размерами D близкими к длине стороны экспериментальной ванны L — устанавливается обратный поток энергии [6].

Поэтому в наших экспериментах реализуются две различные ситуации. Глубокая вода: глубина жидкости в ванне, равная 19 см, превосходит величины $\lambda/2\pi$ и $D/2\pi$, так как на частоте накачки 6 Гц длина волны равна 5.2 см, а размер вихрей

D близок к 30 см. При глубине воды равной 2 см для больших вихрей жидкость является мелкой, а для волн частотой 6 Гц остается переходной от глубокой к мелкой воде, т.е. волны частотой 6 Гц хорошо распространяются по поверхности и могут формировать вихревые течения [4].

В настоящих экспериментах мы сосредоточились на исследованиях процессов затухания в системе вихрей. Особенности стационарных вихревых состояний были рассмотрены ранее [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Исследования проводились на экспериментальной установке, схема которой изображена на рис. 1. В установке используется ванна под номером 5, размерами $70 \times 70 \times 20$ см, изготовленная из стекла толщиной 10 мм. Она размещена на виброизолирующем столе Standa с пневмонической подвеской. Ванна заполняется дистиллированной водой, уровень воды изменялся от 2 см до 19 см. Сверху ванна закрывается крышкой из оргстекла, плотно прилегающая к ванне во избежание попадания внутрь пыли, которая образует пленку на поверхности воды и значительно искажает результаты эксперимента [8]. На рамную конструкцию монтируются волнопродукторы, состоящие их привода 2 и плунжера 3 и необходимые для возбуждения волн. Камера 1 устанавливается сверху на расстоянии около 1 метра от поверхности воды. Плунжеры изготовлены из тонкостенной трубки нержавеющей стали диаметром 10 мм и длиной 68 см. Они располагаются параллельно стенкам ванны на расстоянии около 20 мм от них. Приводами служили сабвуферы TS-W254R фирмы Pioneer с номинальной мощностью 250 Вт, на которые подавался синусоидальный сигнал, задающийся двуканальным генератором Agilent 35022B. Разница фаз сигналов составляла 90° . Частоты колебаний волнопродукторов задавались в программе MATLAB и выбирались из условий создания стоячих волн.

Для визуализации течения жидкости применяли порошок полиамида белого цвета со средним диаметром гранул около 30 мкм, который насыпали на поверхность воды. Плотность частиц близка к плотности воды, поэтому частицы полностью увлекаются потоками жидкости в вязком подслое, так как глубина вязкого подслоя, равная 0.016, превосходит размер частиц. Частицы на поверхности подсвечиваются светодиодами, расположенными по периметру ванны. Запись колеблющейся поверхности осуществлялась фотоаппаратом Canon EOS 70D с частотой 24 кадра в секунду. Такая

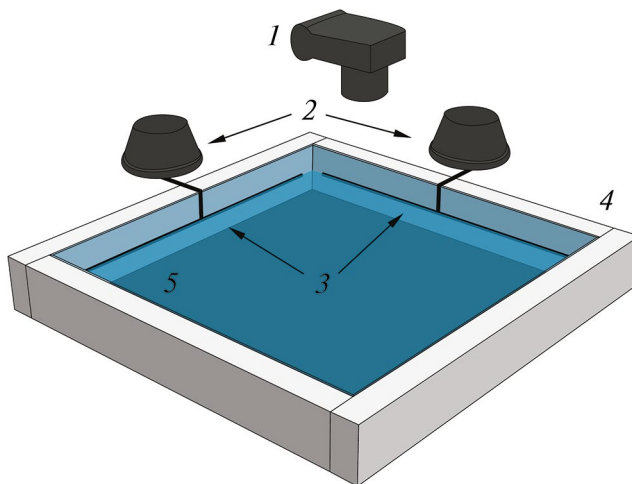


Рис. 1. Схема установки: 1 – видеокамера, 2 – приводы плунжеров, 3 – плунжеры, 4 – вода, 5 – ванна.

частота съемки позволяет выбрать снимки колеблющейся поверхности, находящейся в одной фазе волны и исключить из дальнейшей обработки осциллирующую составляющую перемещения пробной частицы, плавающей на поверхности. Снимки затем суммируются для выявления треков движения частиц на поверхности.

Съемка камерой и генерация волн волнопродукторами синхронизируется. Варьировать параметры накачки и съемки (амплитуда волн, частота накачки, частота съемки) можно было в программе MATLAB.

При обработке полученного видеоизображения используется пакет PIVlab [9] для MATLAB, позволяющий методом кросскорреляционной обработки двух изображений получать поле смещений между этими изображениями и рассчитывать скорость течения жидкости v и $\text{rot}v$. Процесс обработки видеосъемки, а также алгоритм обработки представлен в работе [10].

Энергия вихревых течений на поверхности воды вычислялась по формуле [7]:

$$E_s = \int V^2 dS, \quad (1)$$

где V – скорость течения жидкости.

Энтрофия вихревых течений рассчитывали по формуле

$$\Phi = E_s = \int \Omega^2 dS, \quad (2)$$

где $\Phi(t) = \Omega^2$, а $\Omega = \frac{\partial V_x}{\partial y} - \frac{\partial V_y}{\partial x}$, V_x и V_y – скорости течения жидкости по координатам X и Y .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мелкая вода

На рис. 2а представлены фотографии треков полиамидных частиц, полученные через 1200 секунд после включения переменного напряжения, подаваемого на приводы плунжеров на частоте 6 Гц. Время накачки было много больше вязкого времени для возбуждаемой волны $\tau = (2\nu k^2)^{-1} = 25$ с [1], где ν — коэффициент кинематической вязкости, k — волновой вектор волны частотой 6 Гц. Таким образом, перед выключением накачки состояние вихревого движения можно полагать стационарным. Амплитуда волн на поверхности воды глубиной 2 см составляла 0.21 мм. На рис. 2б показаны треки частиц через 60 секунд, а на рис. 2в — через 100 секунд после выключения накачки. Отметим, что перед выключением на поверхности воды сформировался один большой вихрь с диаметром близким к длине стороны ванны L . Диаметр вихря много больше глубины жидкости $D \gg h$, то есть вихрь сформировался на поверхности “мелкой воды” и при движении трется о дно ванны. На рис. 2а видны также малые вихри, сформировавшиеся на масштабе накачки.

Глубокая вода

На рис. 2 показаны треки полиамидных частиц в стационарном состоянии (г), через 60 секунд (д) и через 100 секунд (е) после выключения накачки на поверхности воды глубиной 19 см. Характерный размер вихрей D , на котором наблюдается скорректированное соленоидальное движение, близок к половине длины стороны стенки ванны $D = L/2$. Диаметр вихрей D близок также к глубине жидкости, залитой в ванну. Нужно отметить, что в стационарном состоянии на поверхности наблюдаются два больших вихря и много малых вихрей с характерным размером $\lambda/2$. Характерный размер больших вихрей D близок к половине длины стороны стенки ванны $D \approx L/2$ и к глубине воды h , залитой в ванну.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ПО ВОЛНОВОМУ ЧИСЛУ k

Давайте теперь рассмотрим распределение энергии по волновому вектору $E(k)$ для вихревых состояний, представленных на рис. 2.

Мелкая вода

Рис. 3а накачка, отмеченная на рисунке стрелкой, производится на волновом числе $1.3 \times \sqrt{2}$ см⁻¹. Однако видно, что энергия сосредоточена,

в основном, на волновом числе 0.1 см⁻¹. Можно заключить, что энергия из области накачки масштаба $\lambda/2$ передается в большие масштабы. Характерные пики на распределении $E(k)$ связаны с формированием вихревого движения поверхностными резонансными модами, которые возникают в результате нелинейного взаимодействия волн [6]. Таким способом энергия передается в область больших масштабов, спектр вихревых движений является дискретным. Это связано, по-видимому, с сильным затуханием волн на поверхности мелкой воды, за исключением нескольких резонансных мод. Отметим, что в диапазоне волновых чисел 0.2–0.3 см⁻¹ наблюдается локальный минимум энергии, а энергии сосредоточена, в основном, в пике с максимумом на волновом числе близким к 0.1 см⁻¹.

Через 60 секунд после выключения накачки (рис. 3а, кривая 2) полностью исчез пик на волновом числе $1.3 \times \sqrt{2}$ см⁻¹, и энергия уменьшилась более, чем в 10 раз в диапазоне волновых чисел 0.3–5.0 см⁻¹. В то же время высота пика на волновом числе 0.1 см⁻¹ изменилась всего в два раза. Видно, что через 100 секунд после выключения накачки (рис. 3а, кривая 3) исчезло вихревое течение с волновыми числами более 0.6 см⁻¹. Таким образом, можно заключить, что после выключения накачки каскад вихревой энергии затухает со стороны больших волновых чисел. В диапазоне волновых чисел 0.2–0.3 см⁻¹ наблюдается локальный минимум энергии на всех временах затухания. На распределении энтропии (рис. 4а, кривая 2) по волновому числу нужно обратить внимание на наличие локального минимума в диапазоне волновых чисел 0.2–0.25 см⁻¹. Таким образом, можно заключить, что в этом диапазоне отсутствуют значительные вихревые движения.

Глубокая вода

На рис. 3б представлено распределение энергии $E(k)$ на поверхности глубокой волны. В стационарном состоянии до выключения накачки, когда энергия вводится в систему вихрей (рис. 3б кривая 1) отчетливо виден пик на k , равный волновому вектору накачки, умноженному на $\sqrt{2}$. На рисунке он отмечен стрелкой. Однако основная энергия сосредоточена в пике, с максимумом на волновом числе приблизительно равном 0.1 см⁻¹, т. е. энергия из области накачки передается в область малых волновых векторов. Через 60 секунд после выключения накачки (рис. 3б, кривая 2) пик на волновом числе накачки полностью исчез. Причиной этого является полное затухание волны частотой 6 Гц. Характерное время затухания энергии такой волны на поверхности воды состав-

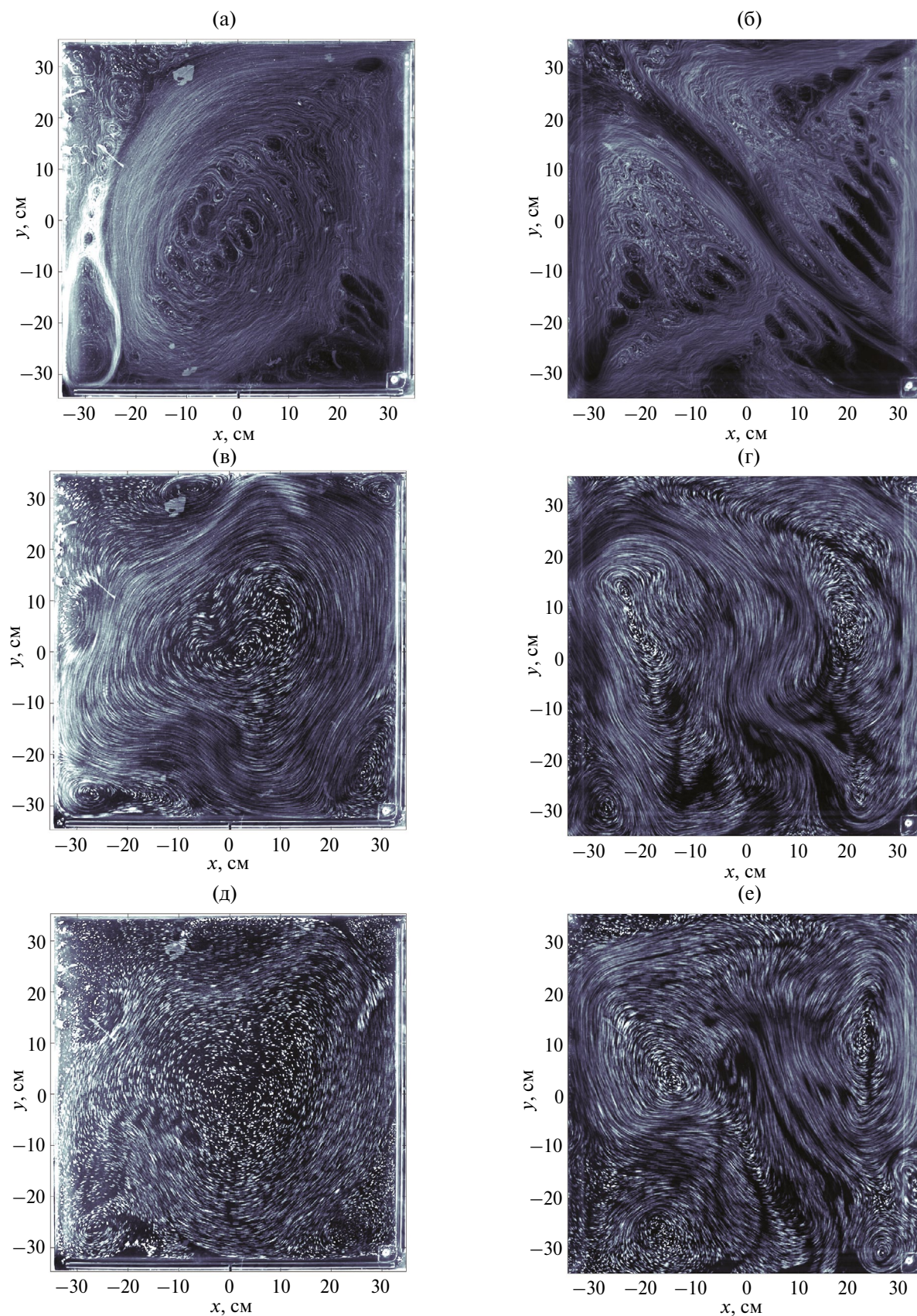


Рис. 2. Треки полиамидных частиц на поверхности воды глубиной 2 см (а), (в), (д) и 19 см (б), (г), (е). Рис. (в) и (г) получены через 60, (д) и (е) 100 секунд после выключения накачки.

ляет $\tau/2 = (4\nu k^2)^{-1} = 12.5$ с, где ν — коэффициент кинематической вязкости. То есть к 60 секунде поверхностная волна практически полностью затухает. Однако мы наблюдаем каскад энергии в диапазоне волновых чисел $0.1 \text{ см}^{-1} - 5 \text{ см}^{-1}$. Можно предположить в этот промежуток времени в системе вихрей на поверхности воды устанавливается прямой каскад энергии. Энергия передается от больших вихрей в малые, где и затухает из-за вязкого трения. На 100-ой секунде (рис. 3б, кривая 3) наблюдается затухание каскада со стороны больших волновых чисел.

На рис. 4 показаны спектры энстрофии $\Phi(t)$ на мелкой (а) и глубокой воде (б) в стационарном состоянии, кривые 1, и через 60 (кривые 2) и 100 (кривые 3) после выключения накачки. В стационарном состоянии наблюдается пик на волновом числе накачки. На мелкой воде присутствует минимум энстрофии в диапазоне $0.2-0.3 \text{ см}^{-1}$, также, как и зависимостях $E(k)$. Через 60 секунд после выключения накачки пик на масштабе накачки исчез, но энстрофия сосредоточена на волновых векторах более 1 см^{-1} . Через 100 секунд после выключения накачки энстрофия на

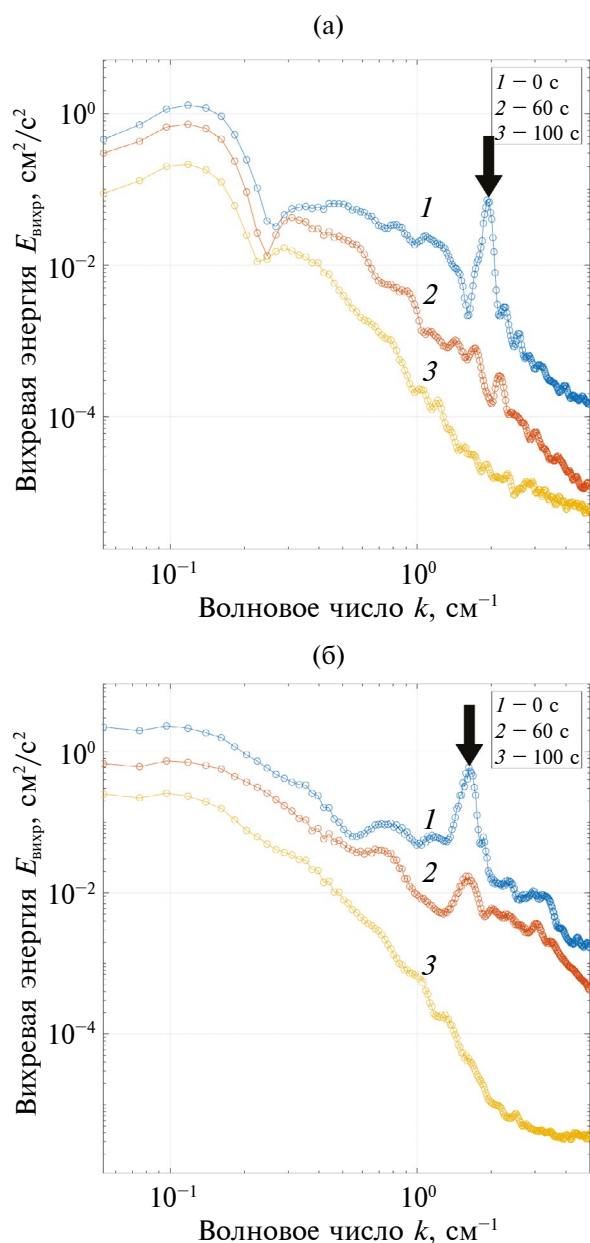


Рис. 3. Распределение энергии по волновому числу на поверхности воды глубиной 2 см (а) и 19 см (б). Кривые 2 и 3 получены через 60 и 100 секунд после выключения накачки.

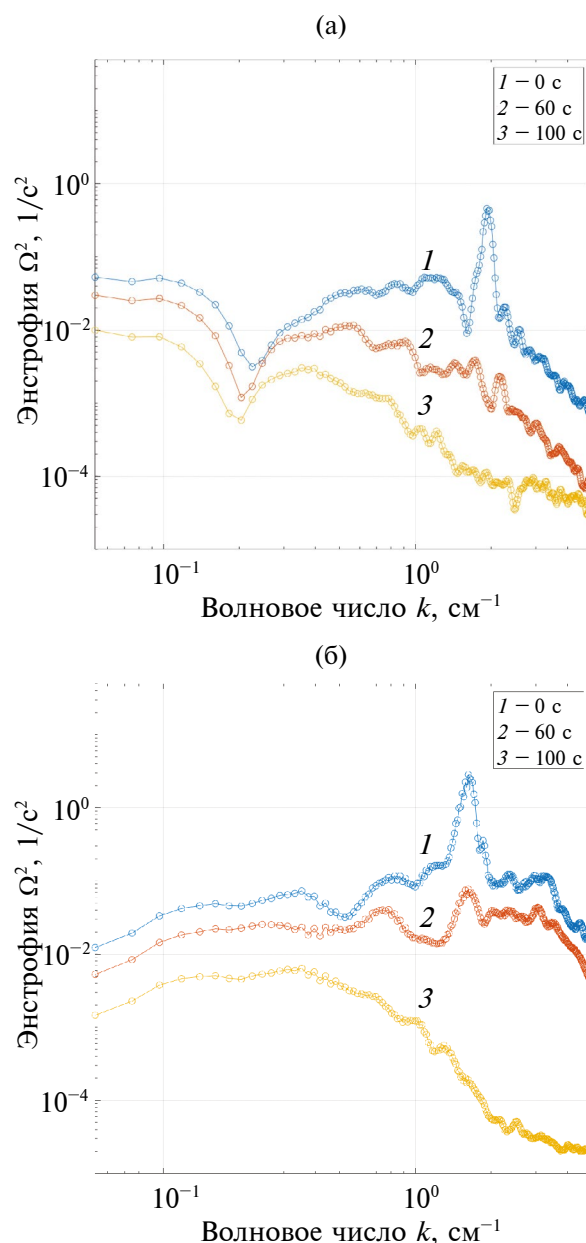


Рис. 4. Спектры энстрофии на поверхности воды глубиной 2 см (а) и 19 см (б). Кривые 1 — стационарное состояние. Кривые 2, 3 получены через 60 и 100 секунд после выключения накачки.

масштабах $>1 \text{ см}^{-1}$ полностью затухла, что связано с сильной диссипацией, в первую очередь, мелко-масштабных течений. Это наблюдение согласуется со спектром энергии $E(k)$ на рис. 3, кривая 3.

Еще раз обратим внимание на наличие минимума в спектрах энергии $E(k)$ и энтропии $\Phi(k)$ в узком диапазоне волновых чисел $0.2\text{--}0.3 \text{ см}^{-1}$ на поверхности мелкой воды. Причина появления этой особенности заключается, по-видимому, в формировании на мелкой воде кольцеобразного вихря. Такой вихрь виден на рис. 2б. Он занимает площадь всей ванны. На рис. 5а приведено распределение энергии течения мелкой жидкости на прямых линиях, проходящих через центр вихря. В стационарном состоянии энергия распределена по всему диаметру, вдали от центра энергия выше, чем в центре. На глубокой воде (рис. 5б) энергия сосредоточена в центре ванны и в ее углах. Через 60 секунд после выключения накачки на мелкой

воде наблюдаются два максимума энергии в распределении по диагонали, рис. 5в, которые соответствуют большому кольцеобразному вихрю. В середине ванны амплитуда энергии значительно меньше. Характерный масштаб этого пятна примерно $20\text{--}25 \text{ см}$, что соответствует волновому числу около 0.25 см^{-1} , при котором наблюдается минимум на рис. 4а. Этот вихрь не является когерентным, так как не имеет постоянного распределения энергии по радиусу [11, 12, 13].

На глубокой воде после выключения накачки, рис. 5г, на распределении наблюдаются четыре максимума, которые соответствуют двум вихрям на рис. 2д. Хорошо видно, что энергия сосредоточена в центре ванны и на периферии. Два минимума энергии, которые соответствуют кору (центральная область) вихрей располагаются по обе стороны от центра ванны. Ширина минимумов составляет $10\text{--}15 \text{ см}$, или $0.4\text{--}0.6 \text{ см}^{-1}$ в обрат-

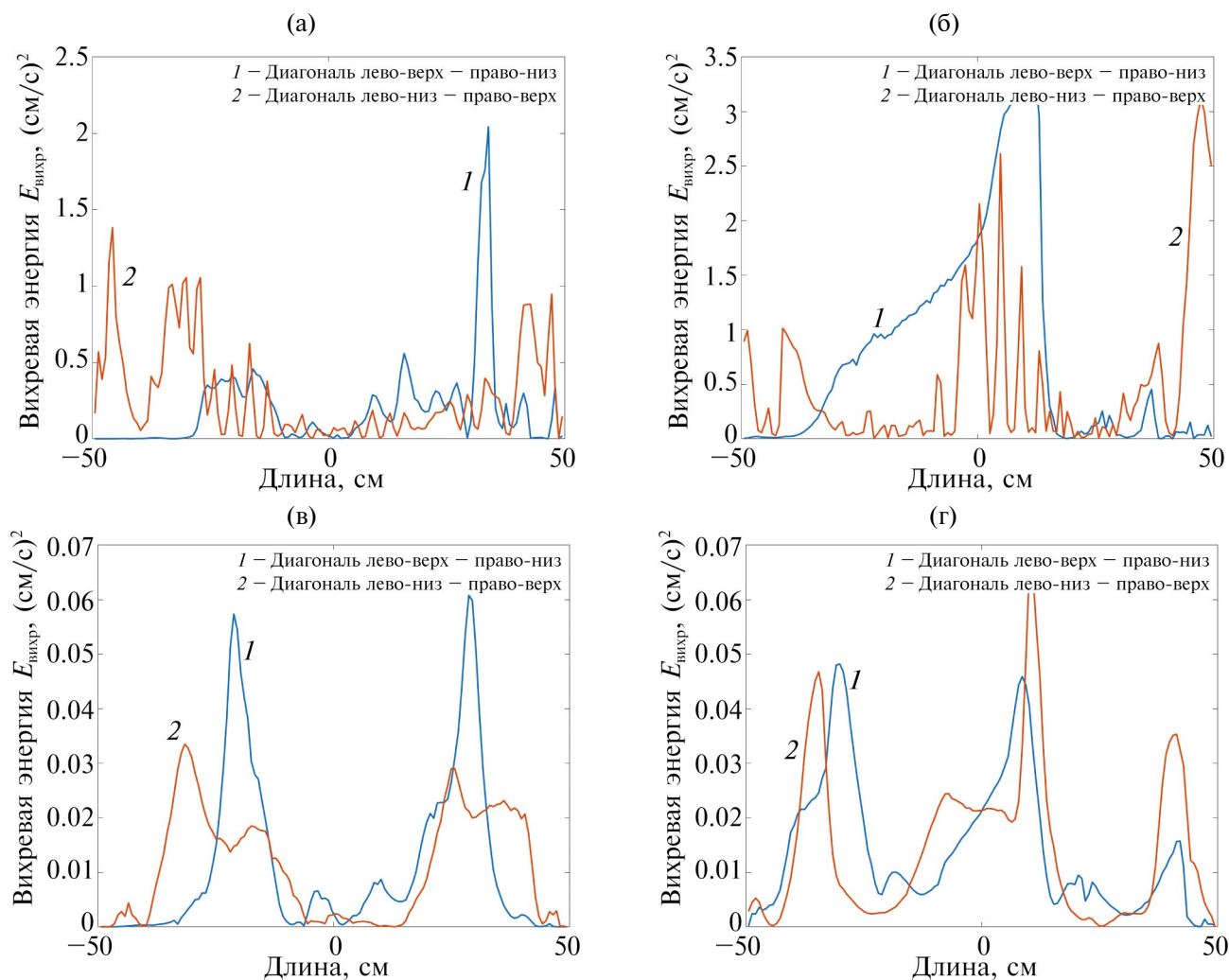


Рис. 5. Распределения вихревой энергии по диагонали ванны на поверхности мелкой (а), (в) и глубокой (б), (г) воды. Рис. а, б — стационарное состояние при включенной накачке, рис. в, г — через 60 с после выключения накачки.

ном пространстве. Примерно в этом интервале на распределении $E(k)$ (рис. 4б) и наблюдаются небольшие особенности.

ЗАТУХАНИЕ ЭНЕРГИИ И ЭНСТРОФИИ ПОСЛЕ ВЫКЛЮЧЕНИЯ НАКАЧКИ

Обратимся теперь к зависимостям от времени энергии и энтропии вихревого движения и после выключения накачки. Полные исходные зависимости были приведены в работе [7].

Мелкая вода

На рис. 6а показана зависимость энергии вихревого движения в диапазоне волновых чисел $0-5 \text{ см}^{-1}$ от времени $E_k(t)$ после выключения накачки при разных амплитудах волн накачки. Нужно отметить, что энергия вихревого движения затухает по экспоненциальному закону с характерным временем, равным $\tau_z \approx 58 \text{ с}$ при всех амплитудах накачки. Это время превосходит в 16 раз время затухания энергии волны в результате вязких потерь в объеме жидкости. При малой амплитуде волн зависимость $E_k(t)$ также близка к экспоненциальной.

В диапазоне волновых чисел $0-0.3 \text{ см}^{-1}$ наблюдается экспоненциальная зависимость $E_k(t)$ с характерным временем близким к $\tau_z \approx 58 \text{ с}$. В диапазоне больших волновых чисел $0.3-5 \text{ см}^{-1}$ энергия также затухает по экспоненциальному закону с характерным временем близким к $\tau_z \approx 49 \text{ с}$. Отметим, что абсолютные значения энергии в этом диапазоне в несколько раз меньше, чем в диапазоне $0-0.3 \text{ см}^{-1}$, т.е. энергия сосредоточена на больших масштабах. Сравнение экспериментальных графиков, представленных на рис. 6,

позволяет заключить, что на поверхности мелкой воды энергия вихревого движения сосредоточена, в основном, в больших вихрях. Они же, как видно, доминируют на рис. 2. Можно сделать вывод, что затухание вихревого движения на мелкой воде в наших экспериментах обусловлено трением о дно ванны. Это довольно удивительно: вихри на поверхности мелкой жидкости живут много дольше волн, которые их сформировали.

Глубокая вода

На поверхности глубокой воды затухание энергии вихревого движения кардинально отличается от экспоненциального процесса на поверхности мелкой воды. На рис. 7 приведены зависимости от времени затухания энергии в трех диапазонах волновых чисел: $0-5 \text{ см}^{-1}$, $0-0.3 \text{ см}^{-1}$ и $0.3-5 \text{ см}^{-1}$ при разных уровнях исходной накачки. Во-первых, отчетливо видно, что затухание энергии не носит экспоненциальный характер, зависимости $E_k(t)$ немонотонны и пересекаются. Во-вторых, зависимости $E_k(t)$ в диапазонах волновых чисел $0-5 \text{ см}^{-1}$ и $0-0.3 \text{ см}^{-1}$ подобны и близки по абсолютным значениям. Можно констатировать, что затухающая энергия также сосредоточена на больших масштабах. В диапазоне $0.3-5 \text{ см}^{-1}$ при амплитуде волн накачки равной 0.5 мм можно видеть процессы возрастания энергии в двух временных интервалах. Причиной этому могут быть вихревые течения в объеме жидкости, которые отдают часть своей энергии поверхностным структурам в результате нелинейного взаимодействия.

Рассмотрим теперь затухание энтропии после выключения накачки.

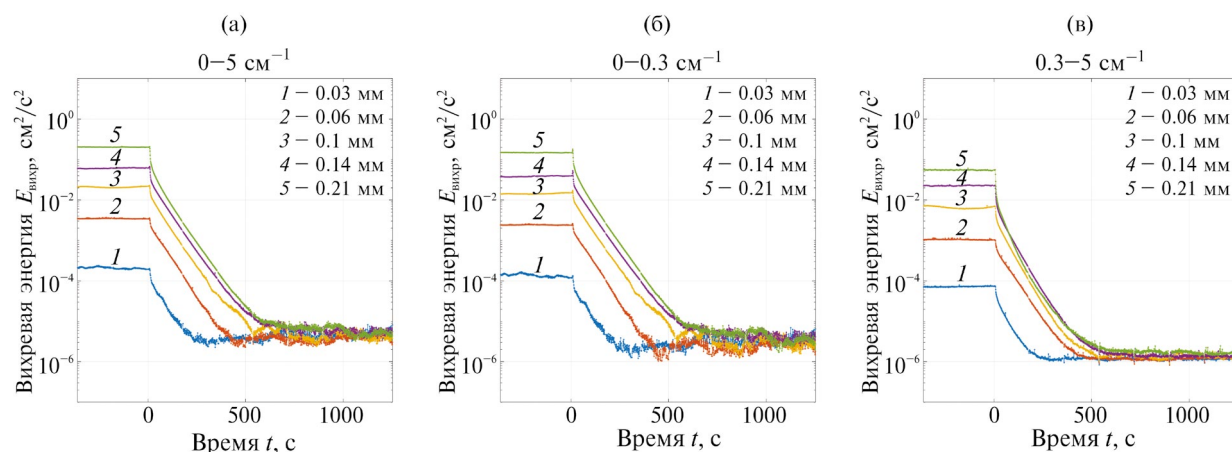


Рис. 6. Зависимость энергии вихревого движения в диапазоне волновых чисел $0-5 \text{ см}^{-1}$ (а), $0-0.3 \text{ см}^{-1}$ (б) и $0.3-5 \text{ см}^{-1}$ (в) от времени $E_k(t)$ при постоянной накачке волнами разной амплитуды и после ее выключения на глубине 2 см . Выключение накачки происходит на нулевой минуте.

Мелкая вода

На рис. 8а показана зависимость энтропии $\Phi(t)$ в диапазоне волновых векторов $0-5 \text{ см}^{-1}$ от времени $\Phi(t)$ после выключения накачки при разных амплитудах волн. Нужно отметить, что зависимость затухания энтропии $\Phi(t)$ не может быть описана экспоненциальной функцией во всем диапазоне волновых чисел. Однако в диапазоне $0-0.3 \text{ см}^{-1}$ экспериментальные кривые хорошо аппроксимируются экспоненциальной функцией с характерным временем близким к $\tau_\Phi \approx 59 \text{ с}$, рис. 8б. Это время существенно превосходит время вязкого затухания волны τ и близко к характерному времени затухания энергии τ_ϵ . Отметим также, что абсолютные значения энтропии в диапазоны волновых векторов $0-0.3 \text{ см}^{-1}$ более чем в 10 раз меньше аналогичных значений в диапазонах $0-5 \text{ см}^{-1}$ и $0.3-5 \text{ см}^{-1}$ и затухают они

не экспоненциально. То есть можно заключить, что энтропия сосредоточена на масштабах волновых чисел более 0.3 см^{-1} , а экспоненциальный характер зависимости $\Phi(t)$ относится только к вихрям большого масштаба. Отметим, что больших же вихрях и сосредоточена энергия. Поэтому, время затухания энтропии и энергии равны, так как $\Phi = \Omega^2 \sim V^2 \sim E$.

В диапазоне волновых векторов $0.3-5 \text{ см}^{-1}$ (масштаб вихрей менее длины стороны ванны) наблюдается более быстрое затухание завихренности по закону отличном от экспоненциального. Такое поведение естественно, так как малые вихри затухают быстрее больших в силу вязких потерь в объеме жидкости.

Глубокая вода

На рис. 9а представлена зависимость от времени энтропии $\Phi(t)$ на поверхности глубокой

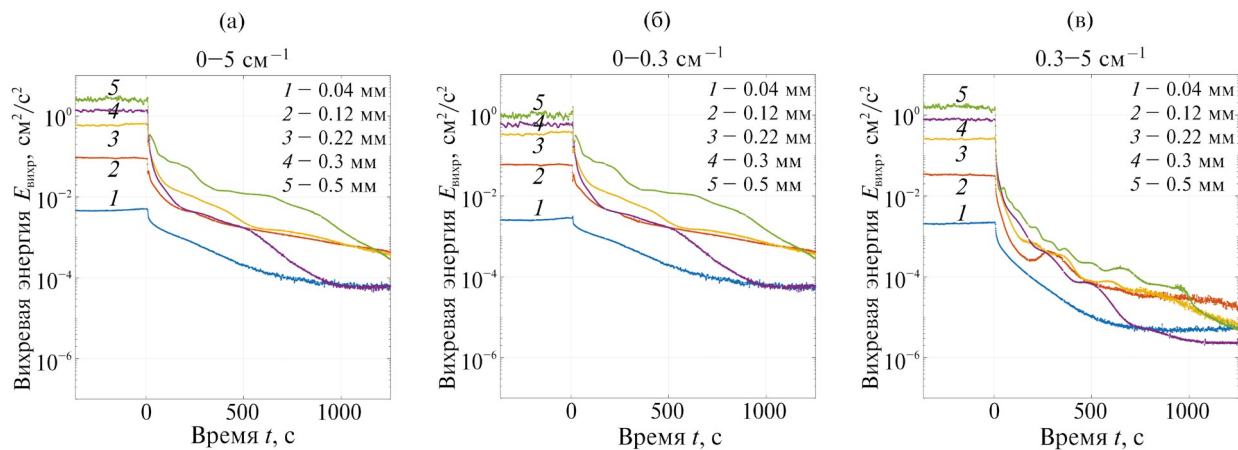


Рис. 7. Зависимость энергии вихревого движения в диапазоне волновых чисел $0-5 \text{ см}^{-1}$ (а), $0-0.3 \text{ см}^{-1}$ (б) и $0.3-5 \text{ см}^{-1}$ (в) от времени $E_k(t)$ при постоянной накачке волнами разной амплитуды и после ее выключения на глубине 19 см. Выключение накачки происходит на нулевой минуте.

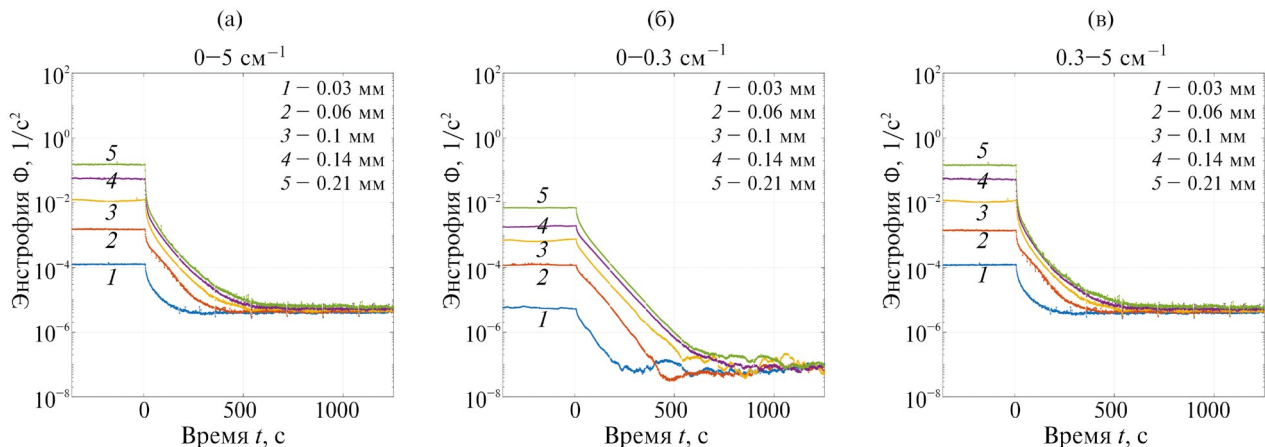


Рис. 8. Зависимость энтропии вихревого движения в диапазоне волновых чисел $0-5 \text{ см}^{-1}$ (а), $0-0.3 \text{ см}^{-1}$ (б) и $0.3-5 \text{ см}^{-1}$ (в) от времени $\Phi(t)$ при постоянной накачке волнами разной амплитуды и после ее выключения на глубине 2 см. Выключение накачки происходит на нулевой минуте.

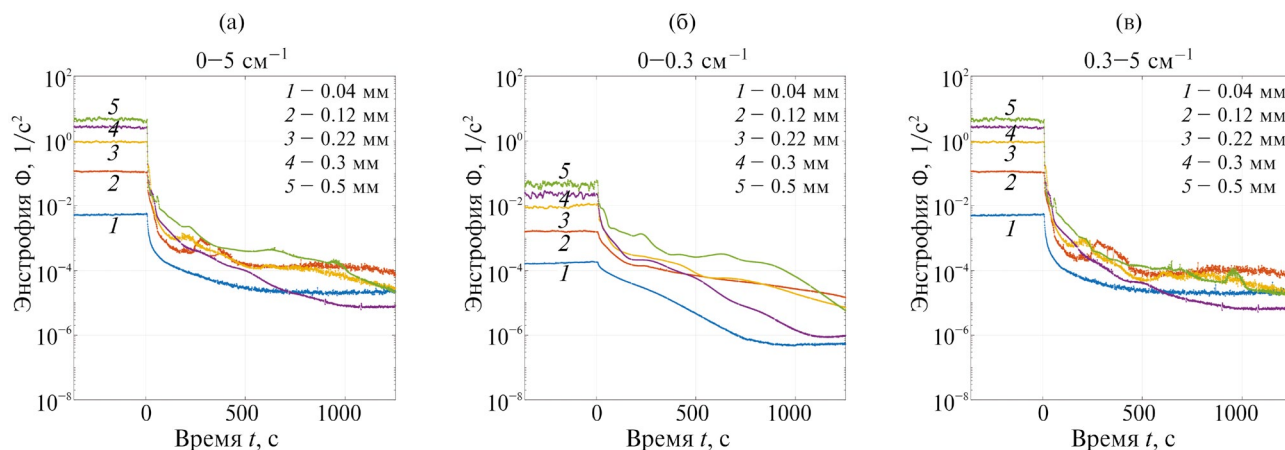


Рис. 9. Зависимость энтропии вихревого движения в диапазоне волновых чисел $0-5 \text{ см}^{-1}$ (а), $0-0.3 \text{ см}^{-1}$ (б) и $0.3-5 \text{ см}^{-1}$ (в) от времени $\Phi(t)$ при постоянной накачке волнами разной амплитуды и после ее выключения на глубине 19 см. Выключение накачки происходит на нулевой минуте.

воды в диапазоне волновых векторов $0-5 \text{ см}^{-1}$. После выключения накачки наблюдается резкое монотонное уменьшение энтропии за время около 10 с. Затем процесс затухания проходит очень медленно. В диапазоне волновых чисел $0-0.3 \text{ см}^{-1}$ (рис. 9б) при малой амплитуде волн на поверхности, экспериментальная кривая 1 может претендовать на экспоненциальную зависимость и качественно близка к зависимостям $\Phi(t)$ на поверхности мелкой воды (рис. 8б). Однако при больших амплитудах волн видно, что зависимости $\Phi(t)$ довольно далеки от экспоненциальных и отличаются от зависимостей $\Phi(t)$ полученных на мелкой воде. В диапазоне волновых чисел $0.3-5 \text{ см}^{-1}$ зависимости $\Phi(t)$ близки с зависимостями, представленными на рис. 9а. Нужно отметить, что значение энтропии в диапазоне $0-0.3 \text{ см}^{-1}$ почти на два порядка меньше, значения энтропии в диапазоне $0.3-5 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, можно заключить, что энтропия сосредоточена, в основном, на малых масштабах (в малых вихрях). Немонотонное поведение энтропии во всем диапазоне волновых чисел $0-5 \text{ см}^{-1}$ обусловлено взаимодействием крупномасштабных поверхностных вихревых течений с вихрями в объеме жидкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что затухание энергии и энтропии на поверхности мелкой и глубокой воды существенно отличаются. На поверхности мелкой воды при накачке волнами формируется один большой вихрь. После выключения накачки затухание

вихревого движения обусловлено трением о дно экспериментальной ванны, а зависимости $E(t)$ и $\Phi(t)$ при всех уровнях накачки экспоненциальные не имеют точек пересечения.

На поверхности глубокой воды при накачке формируются два больших вихря. После выключения накачки экспоненциальная зависимость наблюдается только для энергии $E(t)$ в диапазоне волновых чисел $0-0.3 \text{ см}^{-1}$ при всех амплитудах волн накачки. В остальных диапазонах волновых чисел и при всех уровнях накачки зависимости $E(t)$ и $\Phi(t)$ немонотонны и пересекаются, что свидетельствует о сильном взаимодействии поверхностных вихрей с объемными соленоидальными течениями, которое приводит к перераспределению энергии и энтропии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в Лаборатории “Современная гидродинамика”, созданной в рамках гранта Министерства науки и высшего образования РФ 075-15-2019-1893 в ИТФ им. Л. Д. Ландау РАН, при поддержке гранта Российского научного фонда #22-22-00977

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика, т. 6, Гидродинамика. М.: Физматлит, 2003.

2. *Francois N., Xia H., Punzmann H. et al.* // Physical Review X. 2014. V. 4. No. 2. P. 021021. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.4.021021>
3. *Francois N., Xia H., Punzmann H., Shats M.* // Physical Review Letters. 2013. V. 110. No. 19. P. 194501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.194501>
4. *Filatov S.V., Brazhnikov M.Yu., Levchenko A.A.* // JETP Letters, 2015, V. 102, No. 7, pp. 432–436. <https://doi.org/10.1134/S0021364015190054>
5. *Filatov S.V., Parfenyev V.M., Vergeles S.S., Brazhnikov M.Yu., Levchenko A.A., Lebedev V.V.* // Phys. Rev. Lett. 2016, V. 116. P. 5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.054501>
6. *Filatov S.V., Khramov D.A. & Levchenko A.A.* // JETP Letters, 2017, V. 106, pp. 330–335. <https://doi.org/10.1134/S0021364017170076>
7. *Филатов С.В., Поплевин А.В. и др.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2022, No. 12, стр. 53–64. <https://doi.org/10.31857/S1028096022120123>
8. *Parfenyev V.M., Filatov S.V., Brazhnikov M.Yu., Vergeles S.S., Levchenko A.A.* // Phys. Rev. Fluids. 2019. V. 4. P. 114701. <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.4.114701>
9. *Thielicke W., Stamhuis E.* // J. Open Research Software. 2014. V. 2. No 1. P.30. <https://doi.org/10.5334/jors.bl>
10. *Filatov S.V., Aliev S.A., Levchenko A.A., Khramov D.A.* // JETP Letters, 2016, V. 104, No. 10, pp. 702–708. <https://doi.org/10.1134/S0021364016220082>
11. *Kolokolov I.V., Lebedev V.V. & Tumakova M.M.* // JETP, 2023, V. 136, No. 6, pp. 785–794. <https://doi.org/10.1134/S1063776123060122>
12. *Orlov A.V., Brazhnikov M.Yu. & Levchenko A.A.* // JETP Letters, 2018, V. 107, No. 3, pp. 157–162. <https://dx.doi.org/10.1134/S0021364018030128>
13. *Xia H., Shats M. & Falkovich G.* // Phys. Fluids, 2009, V. 21, 125101. <https://doi.org/10.1063/1.3275861>

Vortex Motion on the Surface of Shallow and Deep Water

A. V. Poplevin^{1,2,*}, A. A. Levchenko¹, A. M. Likhter³, S. V. Filatov¹, L. P. Mezhev-Deglin¹

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

²*Landau Institute for Theoretical Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russian*

³*Tatishchev Astrakhan State University, 414056 Astrakhan, 414056 Russian*

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

The attenuation of vortex motion on the surface of shallow and deep water is investigated. The vortex flow was formed by two mutually perpendicular waves excited by plungers at a frequency of 6 Hz (wavelength $\lambda = 5.6$ cm) on the surface of water measuring 70×70 cm and depth h . After reaching a stationary state in the vortex system, the wave pumping was switched off, and the attenuation of the surface flow was recorded. On the surface of shallow water, $\lambda/2\pi \approx h$, when the characteristic size of the vortices L exceeds the depth of the liquid, $L \gg h$, the time dependence of the energy of the vortex flow $E(t)$ is described by an exponential function at all pumping levels, and the dependence of the enstrophy $\Phi(t) = \Omega^2(t)$ has an exponential dependence only in the range of wave vectors $0-0.3 \text{ cm}^{-1}$. On the surface of deep water $\lambda/2\pi < h$, $L \approx h$ dependence $E(t)$ and $\Phi(t)$ are far from exponential in all ranges of wave numbers. At high pumping levels, the dependencies $E(t)$ and $\Phi(t)$ are nonmonotonic, which can be attributed to the influence of volumetric flows.

Keywords: nonlinear surface waves, vortices, turbulence, shallow water, deep water, attenuation, energy spectrum.

УДК 54.162

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ДВОЙНЫХ ФОСФАТНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

© 2024 г. Е. Р. Коломенская^{a,*}, В. В. Бутова^{a,b}, Ю. В. Русалев^a, Б. О. Проценко^a,
А. В. Солдатов^a, М. А. Бутакова^a

^aМеждународный исследовательский институт интеллектуальных материалов
Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^bИнститут общей и неорганической химии Болгарской академии наук, София, 1113 Болгария
*e-mail: kolomenskaya@sfsedu.ru

Поступила в редакцию 12.12.2023 г.

После доработки 02.02.2024 г.

Принята к публикации 02.02.2024 г.

В быстро развивающейся области биомедицинских исследований поиск новых материалов с улучшенными свойствами имеет решающее значение для продвижения вперед всей области. Двойные фосфаты вызвали значительный интерес в широком спектре областей, начиная от систем доставки лекарств и заканчивая катализаторами биомедицинских реакций, и сферы биомедицины и тканевой инженерии не являются исключением. В этой статье предложен метод поиска новых материалов с двойным фосфатом, основанный на машинном обучении, отборе (screening) и применении данных из структурных баз данных, и мы используем эту методологию в сочетании с химическими знаниями, чтобы предложить несколько перспективных материалов для инженерии костной ткани. Для отобранных кандидатов разработана процедура твердофазного синтеза и измерены физические характеристики для подтверждения результатов. Кроме того, роль морфологии, т.е. пористости каркасов на основе этих материалов, обсуждена с биомедицинской точки зрения; предложено и исследовано несколько искусственных путей настройки этого параметра.

Ключевые слова: машинное обучение, пористые структуры, графовые нейронные сети, предсказание стабильности, костные импланты.

DOI: 10.31857/S1028096024060025, EDN: DVXNGF

ВВЕДЕНИЕ

Соединения с формулой $M_1^{II}M_2^{IV}(PO_4)_2$ интенсивно изучали в течение нескольких десятилетий на предмет их потенциального применения в ядерной промышленности в качестве матрицы для кондиционирования актинидных радиоактивных отходов или в качестве продуктов реакции отработавшего ядерного топлива с трибутилфосфатом при переработке.

Они также оказались интересны как люминесцентные материалы, свойства которых зависят от взаимосвязи между составом и кристаллической структурой [1, 2].

Структура соединений $M_1^{II}M_2^{IV}(PO_4)_2$ происходит из двух разных архетипов: структуры чералита и явапайита. Чералит — безводный фосфатный минерал с химической формулой $CaTh(PO_4)_2$, он изоморфен хаттониту и монациту, ранее был известен как брабантит. Явапайит имеет формулу $KFe(SO_4)_2$, за некоторыми исключениями, которые также описаны в литературе [3–5]. Соотношение радиусов катионов $M1$ и $M2$, по-видимому, является наиболее важным параметром. Соотношение между ионными радиусами двухвалентных и четырехвалентных катионов в производных явапайита приводит к упорядочению этих катио-

нов в хорошо дифференцированные полиэдры (рис. 1), тогда как чералит является единственной неупорядоченной структурой, обнаруженной в соединениях типа $M_1^{II}M_2^{IV}(PO_4)_2$ и явапайтите [3, 6–8].

Явапайтит $KFe^{3+}(SO_4)_2$ кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C2/m$. Катион К связан с десятью анионами кислорода О. Существует разброс расстояний длин связей К–О в диапазоне 2.88–3.17 Å. Катион Fe^{3+} связан с шестью атомами О, образуя октаэдры FeO_6 , которые имеют общие вершины с шестью эквивалентными тетраэдрами SO_4 . Среди этих связей есть две короткие (1.99 Å) и четыре более длинные (2.04 Å) связи Fe–О. Атом серы S связан с четырьмя атомами О, образуя тетраэдры SO_4 , которые имеют общие вершины с тремя эквивалентными октаэдрами FeO_6 . Углы, образованные октаэдрами с общими вершинами, находятся в диапазоне 32°–43°. Так же разброс длин связей S–О наблюдали в диапазоне 1.46–1.51 Å. Кислород занимает три неэквивалентные позиции. В первой позиции атом кислорода образует связь с одним атомом Fe и одним атомом S, образуя угол 150°. Во второй позиции атом кислорода связан в искаженной геометрии с тремя атомами К в эквивалентных позициях и одним атомом серы. В третьей позиции атом кислорода связан с одним атомом К, одним атомом Fe, и одним атомом S [9].

Чералит $CaTh(PO_4)_2$ кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P-1$. Катион Са связан с девятью анионами кислорода О. Длины связей Са–О существуют в диапазоне 2.44–2.93 Å. Th связан с десятью атомами О. Длины связей Th–О варьируются в диапазоне 2.41–2.94 Å. Катион Р имеет две эквивалентные

позиции. В первой атом Р расположен в тетраэдре из атомов кислорода О. Разброс длин связей Р–О — в диапазоне 1.54–1.57 Å. В втором положении атом Р так же связан с четырьмя атомами кислорода О в тетраэдрической координации: три связи короткие (1.55 Å) и одна более длинная (1.57 Å). Атомы кислорода О расположены в восьми неэквивалентных позициях. В двух позициях атом О связан с двумя эквивалентными атомами Са, одним атомом Th и одним атомом Р. В одной позиции О связан с двумя атомами Th в эквивалентных положениях и одним атомом Р. Еще в четырех положениях О образует связь с одним атомом Са, одним атомом Th, и одним атомом фосфора Р. В одной позиции атом О связан с одним Са, двумя атомами Th в эквивалентных положениях и одним атомом Р. В целом, ион трехвалентного железа проявляет октаэдрические искажения, характерные для анионного типа вовлечения. Средняя длина связи между трехвалентным железом и кислородом составляет 2 Å, хотя расстояние между атомами варьируется в диапазоне 1.91–2.24 Å в известных структурах [10].

В семействе чералита соединения с формулой $M^{II}Ge(PO_4)_2$ широко неизвестны, за исключением параметров их ячеек и гипотезе об их пространственных группах, уточнения сделаны на основе дифрактограмм соединений $BaGe(PO_4)_2$ [11], $SrGe(PO_4)_2$ [12] и $CaGe(PO_4)_2$ [1], полученных методом твердофазного синтеза.

Серия фосфатов с общей формулой $A^{II}M^{IV}(PO_4)_2$ (A — щелочноземельные металлы; M — Ti, Zr, Ge, Sn, Mo) [13, 14] потенциально может быть использована в качестве катализаторов, ионообменников, ионных проводников и иммо-

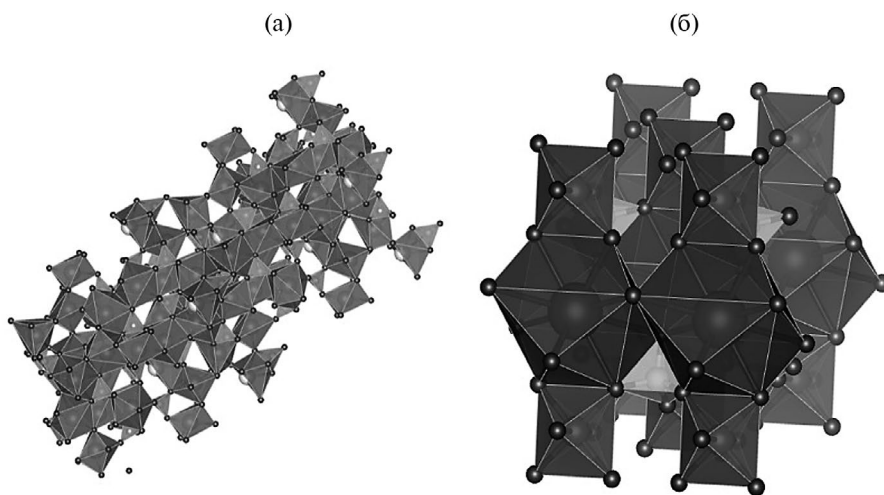


Рис. 1. Общий вид кристаллической структуры $CaTh(PO_4)_2$ (а) и $KFe(SO_4)_2$ (б).

билизации высокоактивных ядерных отходов. Кроме того, их химические свойства и термическая стабильность гарантируют, что соединения этой группы являются потенциальными кандидатами для получения люминесцентных материалов [9].

Бифосфатную керамику используют в качестве различных противоостеопоротических препаратов для заживления переломов [15–17]. В настоящее время известно, что многие лекарственные препараты включают в свой состав стронций, способствующий опосредованному остеобластами образованию кости и ингибированию опосредованной остеокластами резорбции кости, они были широко изучены как *in vitro* так и *in vivo* [16, 18]. Стронций предотвращает резорбцию кости, индуцированную остеокластами, а также дифференцировку остеокластов [19], препараты стронция также используют для стимуляции костеобразующей функции остеобластов и предостеобластной пролиферации/дифференцировки. Они повышают экспрессию коллагена I типа и остеопонтина (OPN), которые являются важным компонентом органического костного матрикса [20].

$\text{SrGe}(\text{PO}_4)_2$ имеет две фазы. Низкотемпературная $\alpha\text{-SrGe}(\text{PO}_4)_2$ (пространственная группа $C2/c$, количество формульных единиц $Z = 4$) является искаженной производной и $\beta\text{-SrGe}(\text{PO}_4)_2$ ($C2/m$, $Z = 2$) полностью изотипичен явапайиту [21].

Двойные фосфаты обладают рядом преимуществ в качестве каркасных материалов для инженерии костной ткани. Они имеют структуру, сходную с минеральным компонентом натуральной кости, что делает их биосовместимыми. Кроме того, двойные фосфаты обладают остеокондуктивными свойствами, что означает, что они могут поддерживать прикрепление, пролиферацию и дифференцировку костеобразующих клеток. В контексте инженерии костной ткани каркасы, изготовленные из двойных фосфатов, обеспечивают пористую структуру, которая позволяет проникать клеткам и питательным веществам [22]. Это позволяет регенерировать новые ткани, создавая трехмерную среду, имитирующую естественный внеклеточный матрикс кости. Соединенные поры внутри каркаса облегчают миграцию клеток, обмен питательными веществами и отложение компонентов внеклеточного матрикса. Кроме того, химический состав двойных фосфатов может быть подобран таким образом, чтобы повысить их биологическую активность и механические свойства, способствуя лучшей интеграции в окружающую ткань хозяина [23]. Для изменения поверхностных свойств двойных

фосфатных каркасов могут быть использованы различные методы, такие как покрытие их биоактивными молекулами или включение факторов роста для стимуляции формирования кости.

Тканевая инженерия породила новые надежды для регенерации кости с помощью комбинации клеток, каркасов и биореакторов. Синтезированный костный каркас (scaffold) представляет собой трехмерную матрицу, которая позволяет и стимулирует прикрепление и пролиферацию остеиндуцированных клеток на своих поверхностях. При разработке костных каркасов необходимо учитывать следующие факторы: биосовместимость с точки зрения прикрепления и пролиферации клеток, а также отсутствие токсичности и воспалительных реакций; способность к биологическому разложению для запрограммированной безопасной замены материала каркаса путем отложения остеонидов; механические свойства, позволяющие выдерживать нагрузку в период восстановления; правильная структура с точки зрения пористости и размера пор для проникновения клеток, переноса питательных веществ и отходов и ангиогенеза; стерильность без потери биологической активности; контролируемая доставка биологически активных молекул или лекарственных препаратов [24–29].

Размер пор каркаса является критическим параметром, который существенно влияет на свойства каркаса и производительность в тканевой инженерии. Выбор размера пор может повлиять на клеточную инфильтрацию, диффузию питательных веществ, механическую целостность и результаты регенерации тканей [30]. Размер пор каркаса напрямую влияет на прикрепление, миграцию и пролиферацию клеток. Слишком маленькие поры могут препятствовать проникновению клеток и ограничивать диффузию питательных веществ и кислорода, потенциально приводя к гибели клеток и плохой регенерации тканей. И наоборот, слишком большие поры могут не обеспечивать достаточной структурной поддержки для прикрепления клеток и формирования тканей [31]. Следовательно, оптимальный размер пор важен для облегчения взаимодействия клеток с каркасом и обеспечения однородного распределения клеток по всему каркасу. Размер пор также влияет на механические свойства каркасов. Меньшие размеры пор, как правило, повышают механическую прочность и жесткость каркаса, что может быть выгодно при применении с нагрузкой. С другой стороны, большие размеры пор могут снижать механические свойства, но обеспечивают повышенную гибкость и сжимаемость. Крайне важно найти баланс между структурной целостно-

стью и механическими свойствами, исходя из конкретных требований регенерируемой ткани. Кроме того, размер пор влияет на потенциал васкуляризации каркаса [32]. Поры меньшего размера могут ограничивать образование кровеносных сосудов, препятствуя поступлению кислорода и питательных веществ в регенерирующую ткань. Поры большего размера, с другой стороны, могут способствовать врастанию кровеносных сосудов и неоваскуляризации, способствуя лучшей интеграции тканей и функциональности. Следовательно, определение подходящего размера пор имеет важное значение для стимулирования васкуляризации и обеспечения успешной регенерации тканей [33, 34]. Что касается изготовления каркасов, размер пор можно контролировать с помощью различных методов, таких как сублимационная сушка, электроспиннинг или трехмерная печать [34–38]. Выбор метода изготовления может позволить точно варьировать размер пор и их распределение внутри каркасной конструкции.

Традиционно открытие и разработка этих соединений в значительной степени основывались на длительных экспериментах и методах проб и ошибок. Однако с появлением машинного обучения появился новый многообещающий путь ускорения процесса обнаружения новых материалов. Алгоритмы машинного обучения в сочетании с огромными объемами данных могут эффективно предсказывать структурные характеристики и энергию образования двойных фосфатов и обеспечивать целенаправленный синтез. Это сочетание вычислительной мощности и аналитических данных обладает огромным потенциалом для революционной разработки новых материалов, таких как двойные фосфаты, тем самым способствуя прорывам в различных областях биомедицинских приложений. В настоящей статье обсуждено применение методов машинного обучения для прогнозирования двойных фосфатных структур в биомедицинских целях. Мы исследуем основополагающие принципы, методологии и проблемы, связанные с этим подходом.

Материалы и производство каркаса

В качестве метода создания образцов мы выбрали твердофазный синтез. Метод синтеза прост в исполнении, не требует дополнительных реагентов и дает хороший выход продукта [39]. Для формирования керамики требуется быстрый нагрев до 600°C и последующий отжиг в течение 5 ч. Вторая стадия синтеза — отжиг при температуре 1000°C в течение 5 ч для полного перехода оксида германия в искомую керамику SrGeP_2O_8 .

В качестве реагентов для синтеза фосфата

стронция-германия были использованы: карбонат стронция (SrCO_3 , молярная масса (M_w) = 147.63 г/моль, 98%, Сигма-Олдрич), оксид германия (IV) (GeO_2 , M_w = 104.61 г/моль, 99%, Сигма-Олдрич), дигидроортофосфат аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, M_w = 115.03 г/моль, 98%, Сигма-Олдрич). Для создания пористого каркаса были использованы порообразователи: кофеин ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$, M_w = 194.19 г/моль, 99%, Сигма-Олдрич), и измельченная люффа (лат. *Luffa aegyptiaca*).

Способность каркаса адсорбировать белки является одним из основных свойств, влияющих на пролиферацию имплантата. Пролиферация — это разрастание ткани организма путем размножения клеток делением. Также способность к адсорбции влияет на дифференцировку клеток, а в будущем — и на выживаемость. Вот почему изучение адсорбции каркасного материала является важной задачей. В качестве белка для исследования был выбран альбумин. Сывороточный альбумин синтезируется в печени, содержится в крови человека и составляет большинство всех сывороточных белков, (около 55%), содержащихся в плазме крови [40]. Чтобы провести измерения, в настоящей работе отвесили по 100 мг образцов с кофеином и люффой в качестве порообразователя, затем в каждый стакан добавили по 10 мл свежеприготовленного раствора альбумина [41]. После этого засекли время и отбирали по 2 мл раствора с помощью пипетки Мора через 30, 60, 90 и 120 мин. Отобранные образцы необходимо убрать в холодильник.

Измерение концентрации аминокислот обычно проводят с помощью нингидрина. Нингидрин является сильным окислителем. Он взаимодействует со всеми α -аминокислотами в диапазоне pH от 4 до 8, образуя комплекс фиолетового цвета [42].

Такую же реакцию дают первичные амины, аминокислоты и аммиак, без выделения CO_2 ; аминокислоты пролин и гидроксипролин также взаимодействуют с нингидрином, но полученный комплекс имеет желтый цвет (рис. 2). Фиолетовый комплекс (пурпур Руэмманна) можно обнаружить с помощью фотоколориметрии при длине волны 550 нм, а желтый комплекс — при длине волны 440 нм.

Реакция с нингидрином обладает высокой чувствительностью, позволяя определять содержание аминокислот на хроматограммах, а также столбчатые фракции с точностью до нескольких мкг.

С отобранными образцами была проведена реакция с нингидрином [43]. Измерения оптической плотности полученного раствора проводили на фотоколориметре “КФК-2”, использовали

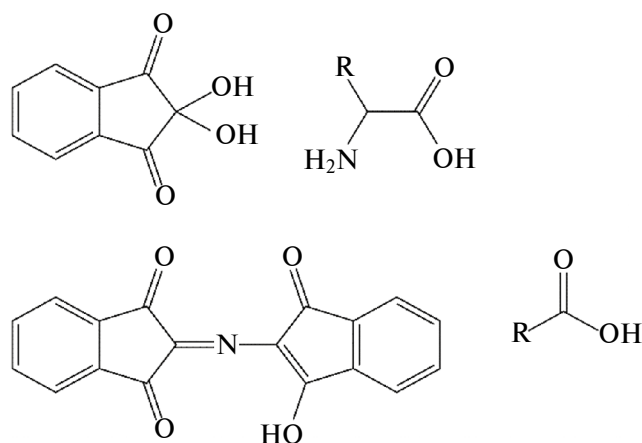


Рис. 2. Схема реакции нингидрина с аминогруппой анализируемого вещества образует соединение, сходное с дикетогидразином.

разные длины волн 540 и 590 нм, на основе полученных данных строили калибровочный график зависимости оптической плотности от количества альбумина в относительных единицах.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Порошковая рентгеновская дифракция

Картины дифракции рентгеновских лучей (XRD) регистрировали на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser Advance (Bruker, США) с использованием излучения CuK_α ($\lambda = 0.1542$ нм), работающем при 40 кВ и 30 мА. Дифракционные картины собирали при температуре 25°C в диапазоне углов от 20° до 70° с шагом 0.05° и временем выдержки 12 с в каждом положении.

Низкотемпературная сорбция N_2

Анализ удельной площади поверхности материалов определяли с помощью изотерм адсорбции/десорбции азота при температуре –196°C с помощью ускоренного анализатора площади поверхности ASAP 2020 и порозиметрического анализатора (Micromeritics Instruments Corp., США). Перед измерением образцы активировали при температуре 250°C в течение 10 ч в динамическом вакууме. В качестве адсорбирующего газа использовали азот.

Рентгенофлуоресцентный анализ

Неразрушающий элементный анализ образца был проведен на BRUKER M4 TORNADO. Выбранные элементы (Ge, Sr и P) были обнаружены при напряжении 50 кВ и токе 300 мкА.

Машинное обучение и вычислительные методы

Отталкиваясь от исходных структур явапайита и чералита, были созданы две группы материалов-кандидатов путем изоэлектронного замещения атомов в подрешетках этих двух материалов. Первая группа была образована заменой одного атома Ca на следующие: Mg, Sr, Zn, Ba, Be, Eu, Sm, Pb в структуре чералита. Вторая группа была создана путем одновременной замены нескольких атомов в структуре явапайита, а именно атомов Fe, K и S на Ge, Sr и P соответственно. Имея разные ионные радиусы, эти катионы должны вносить изменения в структуру, особенно в случае множественных замен.

Чтобы выяснить стабильность двух групп данных соединений, мы рассчитали профиль разности энергий для набора релаксированных замещенных структур, учитывая, что значение энергии над кривой стабильности фаз (energy above Hull, EAH) для экспериментально наблюдаемых исходных соединений близко к нулю. Ради хорошего баланса между точностью и вычислительными затратами для расчета энергий и сил была использована суррогатная модель машинного обучения для межатомного потенциала. Графовая нейронная сеть с универсальным межатомным потенциалом взаимодействия трех тел (M3GNet) [44], основанная на массивном наборе данных проекта Materials, была выбрана в качестве современного универсального потенциала для релаксации структуры соединения после замещения атомов и расчета энергии, приходящейся на атом для каждого из них (рис. 3). Определены экспериментально приемлемые материалы и оценены их структурные особенности. Релаксацию структуры

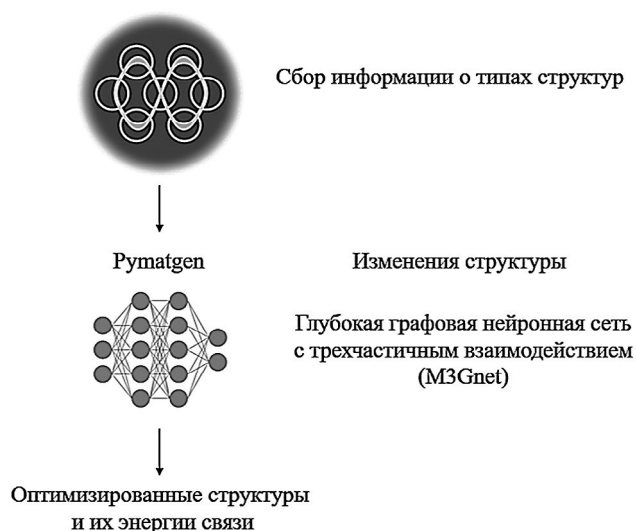


Рис. 3. Схематическое изображение конвейера для отбора материалов с использованием машинного обучения, предложенного в исследовании для нахождения двойных модификаций структуры фосфатов.

проводили методом сопряженного градиента путем одновременного чередования объема ячейки и положения атомов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Графовая нейронная сеть с универсальным межатомным потенциалом взаимодействия трех тел (M3GNet) позволила вычислить энергию замещенных соединений. В качестве метрики стабильности соединения принято строить график энтальпии образования в зависимости от состава, строя выпуклый многоугольник через фазы, обладающие меньшей энергией, чем любые другие фазы или их линейная комбинация при данном составе. Фазы, лежащие на этом выпуклом многоугольнике (convex hull), термодинамически стабильны, а те, что выше него, либо метастабильны, либо нестабильны. Величина разницы энтальпии образования соединения и точки выпуклого многоугольника при том же составе (энергия над кривой стабильных фаз) количественно характеризует устойчивость неорганического соединения. На основании этих данных можно говорить об их стабильности и предпочтительных замещениях в составе. Наглядно показано (рис. 4) расположение соединений по энергиям. Можно сделать вывод, что система со Sr в качестве замещающего атома является оптимальной по энергии.

Все образцы были исследованы методом порошковой рентгеновской дифракции. Дифрактограмма образца, использованного в качестве

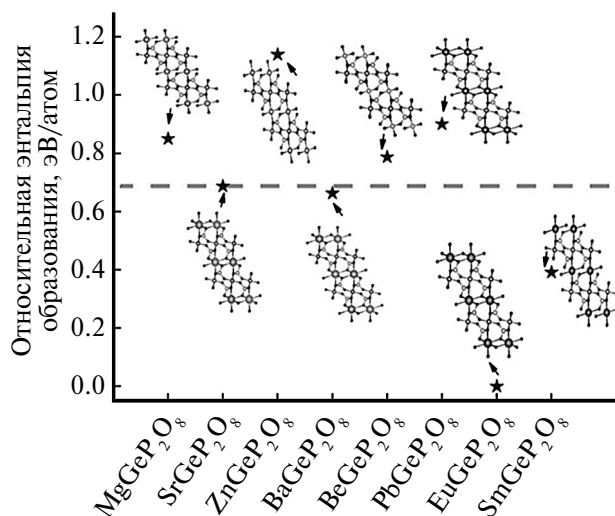


Рис. 4. Распределение замещенных соединений по энергии энтальпии образования с изображением общего вида структуры каждого из них; пунктиром показан уровень энергии над кривой стабильности фаз 0 эВ.

основного материала, показан на рис. 5а (кривая 2). Данные были проанализированы в программе Jana2006 [45]. В результате было обнаружено, что материал содержит SrGeP_2O_8 в качестве основной фазы (рис. 5б). Согласно данным (запись в COD 1563127) [4] структура этого соединения относится к моноклинной симметрии, пространственной группе $C12/m1$ (12). Были определены параметры элементарной ячейки, которые составили $a = 7.8611(10) \text{ \AA}$, $b = 5.0397(7) \text{ \AA}$, $c = 7.3511(8) \text{ \AA}$, $\beta = 93.833(12)^\circ$.

Кроме того, образец основного материала содержит небольшую примесь оксида германия, который использовали в качестве источника Ge

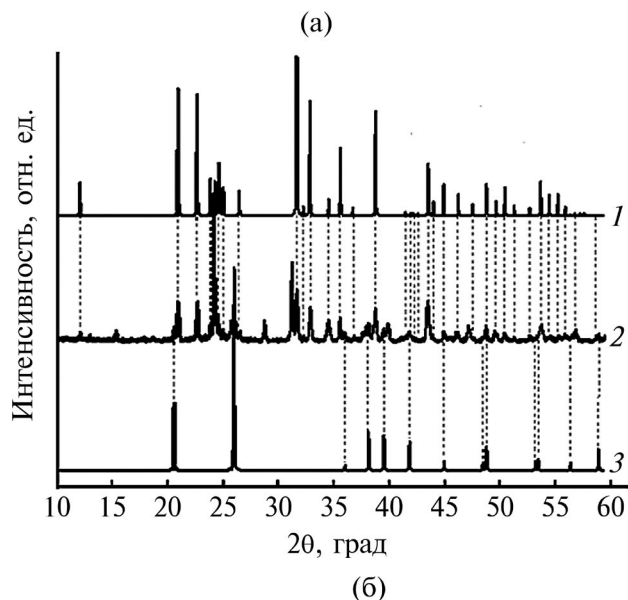


Рис. 5. (а) — Дифрактограммы синтезированного SrGeP_2O_8 (2), для сравнения приведены рассчитанные профили оксида германия (3) и SrGeP_2O_8 (1). (б) — Модель элементарной ячейки структуры SrGeP_2O_8 , крупные сферы представляют Sr, тетраэдры представляют PO_4 , а серые октаэдры представляют GeO_6 .

при синтезе керамики. Фаза была идентифицирована как тригональная, пространственная группа $P3_121$ (152), параметры ячейки были $a = b = 4.9811(10)$ Å, $c = 5.6273(19)$ Å.

После добавления порообразователей образцы исследовали с помощью рентгеновской дифракции. Стоит отметить, что разные порообразователи оказали разное влияние на химический состав исходной керамики. На рис. 6 приведены дифрактограммы; как можно увидеть, в случае с кофеином состав керамики изменился, появился яркий пик от оксида германия при $2\theta = 26^\circ$. Образец с люфтой не повлиял на состав керамики.

Был также проведен анализ низкотемпературных изотерм сорбции азота для определения доступного объема пор и удельной площади поверхности синтезированных материалов.

Для образцов были измерены изотермы сорбции азота. Для этого навеска соответствующего образца была на первом этапе выдержана при 250°C в течение 15 ч в условиях динамического вакуума для удаления гостевых молекул из пор. Далее изотермы адсорбции-десорбции азота были измерены при температуре -196°C .

Обе полученные изотермы относятся к типу II, согласно классификации ИЮПАК [46]. При низких давлениях изотерма сорбции ведет себя подобно изотерме первого типа, т.е. происходит мономолекулярная адсорбция на активных участках поверхности сорбента. Постепенно формируются дополнительные слои молекул адсорбата, и изотерма выходит на плато. Это означает, что поверхность сорбента насыщена молекулами адсорбата и дополнительные слои уже не приводят к значительному увеличению объема адсорбции. Изотермы второго типа характерны для материалов с мезопорами (порами с размерами от 2 до 50 нм). Кроме того, обратимая изотерма II типа без выраженной ступеньки в области низких давлений — это типичная форма изотермы непористых или макropористых (размером до 1 нм) материалов.

Для расчета удельной площади поверхности

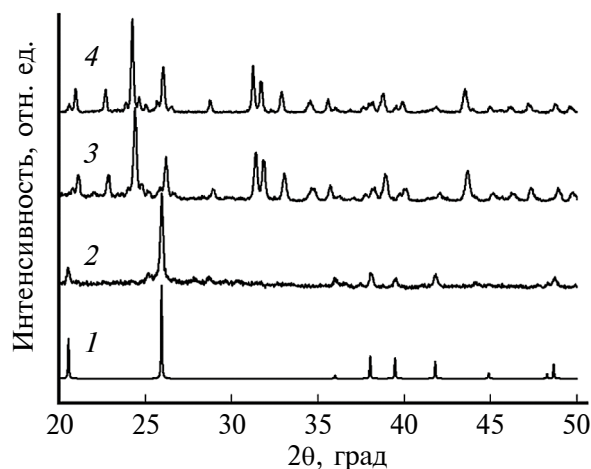


Рис. 6. Дифрактограммы образцов: исходная керамика (4), образцы с порообразователями люффа (3), кофеин (2), оксид германия (1).

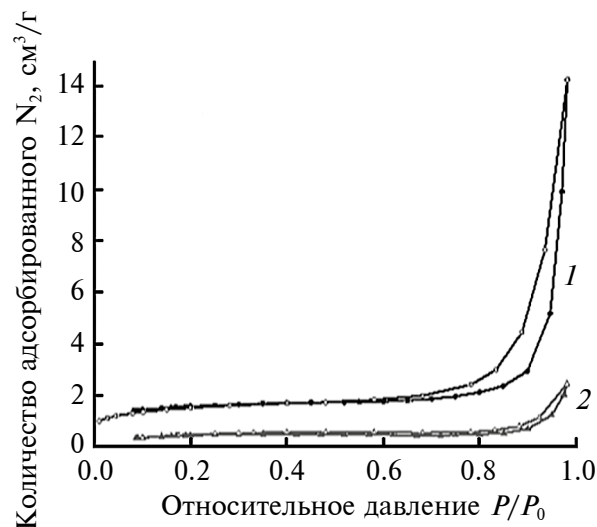


Рис. 7. Изотермы адсорбции-десорбции N_2 образцов с кофеином (1) и люфтой (2).

использовали модель Ленгмюра. Хотя, согласно измеренным изотермам, полученные материалы могут содержать мезо- и макropоры, вмещающие несколько слоев молекул азота, положения плато насыщения указывают на низкую пористость керамики. Таким образом, формированием

Таблица 1. Данные, рассчитанные по изотермам адсорбции синтезированных образцов. Объем пор приведен для относительного давления $P/P_0 = 0.975$. Удельная площадь поверхности рассчитана согласно модели Ленгмюра

Порообразователь	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Константа Ленгмюра b , $(\text{мм. рт. ст.})^{-1}$	Емкость адсорбционного монослоя Q_m , $\text{см}^3/\text{г}$	Коэффициент корреляции
Кофеин	0.0153	7.6	0.060	1.75	0.99976
Люффа	0.0031	2.62	0.019	0.60	0.99934

мультислоев сорбированных молекул N_2 можно пренебречь. Это делает модель Ленгмюра более подходящей для расчета удельной площади поверхности рассматриваемых материалов (рис 7).

Было выявлено, что образец, где в качестве порообразователя использовали кофеин, продемонстрировал более высокую пористость, чем образец с люфтой.

Для более полной картины был проведен рентгенофазовый анализ полученных материалов. Данные о процентном содержании элементов представлены (табл. 2). Из данных элементного анализа видно, что материалы идентичны по химическому составу и порообразователь не оказывает существенного влияния на элементный состав керамики.

Изучение адсорбции белка на поверхности материала позволяет сделать вывод о возможностях применения материала. Так как исследование направлено на разработку материалов для имплантов, адсорбцию белка стоит рассматривать, как важную характеристику. Этот параметр оказывает существенное влияние на пролиферацию тканей пациента на поверхности импланта. Помимо этого, способность адсорбировать белок на поверхности влияет на приживаемость импланта, сможет ли он обеспечить возможность прикрепления клеток на поверхности. График зависимости адсорбции белка в зависимости от времени представлен на (рис. 8).

Как видно из графика образец с кофеином адсорбирует белок в достаточно большом количестве, в зависимости от времени концентрация адсорбированного белка растет. В случае с люфтой ситуация совсем другая: материал не адсорбирует белок в течении первых 1.5 ч, после чего происходит резкий скачок адсорбции белка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью графой нейронной сети M3GNet были найдены наиболее стабильные замещенные структуры минералов явапайт и чаролит. Наиболее стабильной оказалось структуры, в которой К заменили на Sr, а Fe заменили на Ge. Благодаря теоретическому исследованию стабильности данная система была выбрана для твердофазного синтеза керамики для биоприменений. Кроме того, Sr в составе биокерамики оказывает положительное влияние на процесс восстановления. Препараты со стронцием активно применяются для лечения костных дефектов. Методом твердофазного синтеза в работе был получен $SrGeP_2O_8$. Так же на его основе были синтезированы материалы с добав-

Таблица 2. Результаты элементного анализа для материалов с порообразователем

Порообразователь	Содержание, %		
	Sr	Ge	P
Кофеин	30.04	28.76	41.2
Люффа	31.12	29.86	39.2

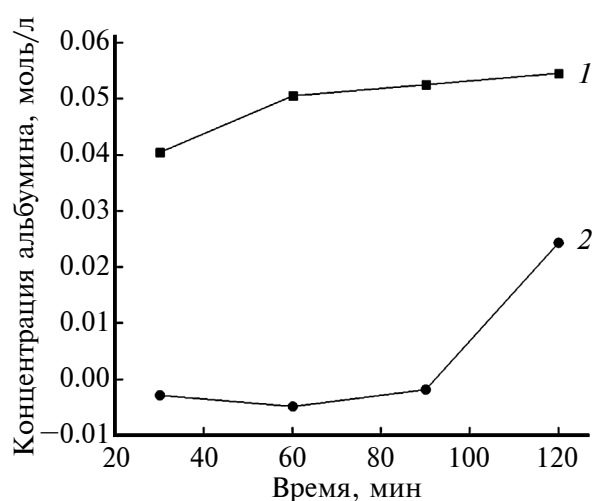


Рис. 8. График зависимости адсорбции альбумина образцами с кофеином (1) и люфтой (2) от времени.

лением порообразователей. Структура соединений была изучена с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции. Дифракция образцов с порообразователем позволила выяснить, что в зависимости от порообразователя состав исходной керамики может меняться. Добавление кофеина в качестве порообразователя позволило получить материал с удельной площадью поверхности $7.6 \text{ м}^2/\text{г}$, что в 3 раза превышает площадь поверхности материала с люфтой. Образец с кофеином обладает хорошим показателями по адсорбции белка на поверхности. Это показал эксперимент по адсорбции белка, материал накапливает белок постепенно, увеличивая накопление во времени. Из этих данных можем сделать вывод, что материал является перспективным для практического применения в качестве керамики для медицинских имплантов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 23-21-00331).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bregiroux D., Popa K., Wallez G. // J. Solid State Chem. 2015. V. 230. P. 26.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jssc.2015.06.010>
2. Tudorache F., Popa K., Mitoseriu L., Lupu N., Bregiroux D., Wallez G. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 9127.
3. Etude de la dissolution de britholites et de solutions solides monazite / brabantite dop'ees avec des actinides. / Kerdaniel E.D.F.d., Universit'e Paris Sud, 2007.
4. Popa K., Wallez G., Bregiroux D., Loiseau P. // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. Iss. 10. P. 2629.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jssc.2011.07.037>
5. Tabuteau A., Pagès M., Livet J., Musikas C. // J. Mater. Sci. Lett. 1988. V. 7. № 12. P. 1315.
<https://www.doi.org/10.1007/BF00719969>
6. Popa K., Wallez G., Raison P.E., Bregiroux D., Apostolidis Ch., Lindqvist-Reis P., Konings R.J.M. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 15. P. 6904.
<https://www.doi.org/10.1021/ic100376u>
7. Wallez G., Bregiroux D., Popa K., Raison P.E., Apostolidis Ch., Lindqvist-Reis P., Konings R.J.M., Popa A.F. // Europ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 2011. Iss. 1. P. 110.
<https://www.doi.org/10.1002/ejic.201000777>
8. Zhang Z.-J., Chen H.-H., Yang X.-X., Zhao J.-T., Zhang G.-B., Shi Ch.-Sh. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 105503.
<https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/41/10/105503>
9. Ganose A.M., Jain A. // MRS Comm. 2019. V. 9. № 3. P. 874.
<https://www.doi.org/10.1557/mrc.2019.94>
10. Pies W., Weiss A. References for Vol. III/7. // Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter 7G. / Ed. Hellwege K.-H., Hellwege A.M. SpringerMaterials, 1971–1972. P. 425.
https://www.doi.org/10.1007/10201585_20
11. Morin E., Wallez G., Jaulmes S., Couturier J.C., Quarton M. // J. Solid State Chem. 1998. V. 137. Iss. 2. P. 283.
<https://www.doi.org/10.1006/jssc.1997.7735>
12. Popa K., Konings R. J. M., Bouëxière D., Popa A.F., Geisler T. // Adv. Sci. Technol. 2006. V. 45. P. 2012.
<https://www.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.45.2012>
13. Huang Y., Cao Y., Jiang Ch., Shi L., Tao Y., Seo H.J. // Jpn. J. Appl. Phys. 2008. V. 47. P. 6364.
<https://www.doi.org/10.1143/jjap.47.6364>
14. Popa K., Konings R. J. M., Beneš O., Geisler T., Popa A.F. // Thermochimica Acta. 2006. V. 451. № 1–2. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1016/j.tca.2006.08.011>
15. Larsson S., Fazzalari N.L. // Archives of Orthopaedic and Trauma Surgery. 2014. V. 134. № 2. P. 291.
<https://www.doi.org/10.1007/s00402-012-1558-8>
16. Marie P.J. // Bone. 2007. V. 40. № 5. P. 5.
<https://www.doi.org/10.1016/j.bone.2007.02.003>
17. Querido W., Rossi A.L., Farina M. // Micron. 2016. V. 80. № P. 122.
<https://www.doi.org/10.1016/j.micron.2015.10.006>
18. Doublier A., Farlay D., Khebbab M.T., Jaurand X., Meunier P.J., Boivin G. // Europ. J. Endocrinology. 2011. V. 165. № 3. P. 469.
<https://www.doi.org/10.1530/EJE-11-0415>
19. Baron R., Tsouderos Y. // Europ. J. Pharmacology. 2002. V. 450. № 1. P. 11.
[https://www.doi.org/10.1016/s0014-2999\(02\)02040-x](https://www.doi.org/10.1016/s0014-2999(02)02040-x)
20. Rybchyn M.S., Slater M., Conigrave A.D., Mason R.S. // J. Bio. Chem. 2011. V. 286. № 27. P. 23771.
<https://www.doi.org/10.1074/jbc.M111.251116>
21. Bellefqih H., Fakhreddine R., Tigha R., Aatiq A. // Mediterranean J. Chem. 2020. V. 10. № 8. P. 1.
<https://www.doi.org/10.13171/mjc10802108201448hb>
22. Shepherd J.H., Best S.M. // JOM. 2011. V. 63. № 4. P. 83.
<https://www.doi.org/10.1007/s11837-011-0063-9>
23. Hench L.L., Polak J.M. // Science. 2002. V. 295. № 5557. P. 1014.
<https://www.doi.org/10.1126/science.1067404>
24. Amin S., Achenbach S.J., Atkinson E.J., Khosla S., Melton L.J. III // J. Bone Mineral Res. 2014. V. 29. № 3. P. 581.
<https://www.doi.org/10.1002/jbmr.2072>
25. McCabe G.P., Badylak S.F. // Biomaterials. 2009. V. 30. Iss. 8. P. 1482.
<https://www.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.11.040>
26. Hutmacher D.W. // Biomaterials. 2000. V. 21. Iss. 24. P. 2529.
[https://www.doi.org/10.1016/s0142-9612\(00\)00121-6](https://www.doi.org/10.1016/s0142-9612(00)00121-6)
27. Kokubo T., Kim H.M., Kawashita M. // Biomaterials. 2003. V. 24. Iss. 13. P. 2161.
[https://www.doi.org/10.1016/s0142-9612\(03\)00044-9](https://www.doi.org/10.1016/s0142-9612(03)00044-9)
28. Porter J.R., Ruckh T.T., Popat K.C. // Biotechnol. Prog. 2009. V. 25. № 6. P. 1539.
<https://www.doi.org/10.1002/btpr.246>
29. Rho J.Y., Kuhn-Spearing L., Zioupos P. // Med. Eng. Phys. 1998. V. 20. № 2. P. 92.
[https://www.doi.org/10.1016/s1350-4533\(98\)00007-1](https://www.doi.org/10.1016/s1350-4533(98)00007-1)
30. Gao C., Deng Y., Feng P., Mao Zh., Li P., Yang B., Deng J., Cao Y., Shuai C., Peng Sh. // Int. J. Mol. Sci. 2014. V. 15. Iss. 3. P. 4714.
<https://www.doi.org/10.3390/ijms15034714>
31. Liu F.-H. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2012. V. 64. № 3. P. 704.
<https://www.doi.org/10.1007/s10971-012-2905-5>
32. Preethi Soundarya S., Haritha Menon A., Viji Chandran S. u dp. // Int J Biol Macromol. 2018. V. 119. № P. 1228.
<https://www.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.056>
33. Seok J. M., Rajangam T., Jeong J. E., Selvamurugan N. // J. Mater. Chem. B. 2020. V. 8. P. 951.
<https://www.doi.org/10.1039/c9tb02360g>
34. Zadpoor A.A. // Biomater. Sci. 2015. V. 3. № 2. P. 231.
<https://www.doi.org/10.1039/c4bm00291a>
35. Chen X., Fan H., Deng X., Wu L., Yi T., Gu L., Zhou Ch., Fan Y., Zhang X. // Nanomaterials. 2018. V. 8. Iss. 11.
<https://www.doi.org/10.3390/nano8110960>
36. Javadzadeh Y., Hamedeyazdan S. Floating Drug Delivery Systems for Eradication of Helicobacter pylori in Treatment of Peptic Ulcer Disease. // Trends in Helicobacter pylori Infection. / Ed. Roesler B.M. InTech, 2014.
<https://www.doi.org/10.5772/57353>

37. Mabrouk M., El-Bassouini T.G., Beherei H., Kenawy S.H. Inorganic additives to augment the mechanical properties of 3D-printed systems 4. // *Advanced 3D-Printed Systems and Nanosystems for Drug Delivery and Tissue Engineering*. Elsevier Inc., 2020. P. 83.
38. Tripathi G., Basu B. // *Ceram. Int.* 2012. V. 38. Iss. 1. P. 341.
<https://www.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.07.012>
39. Pramanik S., Agarwal A. K., Rai K. N., Garg A. // *Ceram. Int.* 2007. V. 33. Iss. 3. P. 419.
<https://www.doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.10.025>
40. Merli G.J., Weitz H.H. *Medical Management of the Surgical Patient*. Elsevier Inc., 2008. 864 p.
41. Hao Y.I. // *Vox Sanguinis*. 2009. V. 36. № 5. P. 313.
<https://www.doi.org/10.1111/j.1423-0410.1979.tb04441.x>
42. Jeong S., Jeon Y., Mun J., Jeong S.M., Liang H., Chung K., Yi P.-I., An B.-S., Seo S. // *Chemosensors*. 2023. V. 11. Iss. 1. P. 49.
<https://www.doi.org/10.3390/chemosensors11010049>
43. Lasky F.D., Li Z.M.C., Shaver D.D., Savory J., Savory M.G., Willey D.G., Mikolak B.J., Lantry Ch.L. // *Clinical Biochemistry*. 1985. V. 18. Iss. 5. P. 290.
[https://doi.org/10.1016/S0009-9120\(85\)80034-5](https://doi.org/10.1016/S0009-9120(85)80034-5)
44. Chen C., Ong S.P. // *Nature Computational Science*. 2022. V. 2. № 11. P. 718.
<https://www.doi.org/10.1038/s43588-022-00349-3>
45. Peřříček V., Dušek M., Palatinus L. // *Zeitschrift für Kristallographie*. 2014. V. 229. № 5. P. 345.
<https://www.doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
46. Sing K.S.W. // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. № 4. P. 603.
<https://www.doi.org/10.1351/pac1985570-40603>

Using of Machine Learning Capabilities to Predict Double Phosphate Structures for Biomedical Applications

E. R. Kolomenskaya^{1,*}, V. V. Butova^{1,2}, Yu. V. Rusalev¹, B. O. Protsenko¹,
A. V. Soldatov¹, M. A. Butakova¹

¹*International Research Institute of Intelligent Materials of the Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

²*Institute of General and Inorganic Chemistry of the Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, 1113 Bulgaria*

*e-mail: kolomenskaya@srfedu.ru

In the rapidly developing field of biomedical research, the search for new materials with improved properties is crucial to moving the entire field forward. Double phosphates have generated significant interest in a wide range of applications, ranging from drug delivery systems to catalysts for biomedical reactions, and the fields of biomedicine and tissue engineering are no exception. In this article, we propose a method for finding new double phosphate materials based on machine learning, screening and applying data from structural databases, and we use this methodology combined with chemical knowledge to propose several promising materials for bone engineering. For the selected candidates, we develop a solid-phase synthesis procedure and apply physical characteristics to confirm the results. In addition, the role of microstructure, i.e. The porosity of frameworks based on these materials is discussed from a biomedical point of view, and several synthetic ways to adjust this parameter are proposed and investigated.

Keywords: machine learning, porous structures, graph neural networks, stability prediction, bone implants.

УДК 548.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО NiO–SiO₂ КАТАЛИЗАТОРА РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ АНАЛИЗА ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМНЫХ ПАР

© 2024 г. М. Д. Михненко^{a, b, *}, С. В. Черепанова^a, А. Н. Шмаков^{a, c}, М. В. Алексеева^a,
Р. Г. Кукушкин^a, В. А. Яковлев^a, В. П. Пахарукова^{a, b}, О. А. Булавченко^{a, b}

^aФИЦ “Институт катализа им. Г.К. Борескова” СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирский Национальный Исследовательский Государственный Университет, Новосибирск, 630090 Россия

^cЦКП “СКИФ”, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Кольцово, 630559 Россия

*e-mail: m.mikhnenko@catalysis.ru

Поступила в редакцию 30.12.2023 г.

После доработки 18.02.2024 г.

Принята к публикации 18.02.2024 г.

В настоящей работе были исследованы NiO и NiO–SiO₂ методами рентгеновской дифракции и радиального распределения атомных пар. Методом рентгенофазового анализа было определено, что размеры частиц NiO имеют область когерентного рассеяния более 100 нм, в то время как у образца NiO–SiO₂ размеры частиц около 2–3 нм. Однако полнопрофильное моделирование методом Ритвелда не позволило описать эффекты, наблюдаемые при дифракции: асимметрию пиков, появление дополнительного “плеча” пика 111 в области малых углов, поэтому для анализа структуры применяли метод радиального распределения атомных пар. В ходе моделирования экспериментальной кривой радиального распределения атомных пар использовали 3 различных модели: чистый NiO, смесь NiO и Ni₂SiO₄, а также модифицированная модель NiO с встраиванием Si в кристаллическую решетку. Последняя модель была создана на основе предположения о встраивании кремния в структуру NiO, о чем могут говорить данные рентгеновской дифракции. По результатам моделирования кривой радиального распределения атомных пар именно последняя модель дает наилучшее описание наблюдаемых эффектов: существенно увеличенный параметр элементарной ячейки, в сравнении с образцом без добавления SiO₂, а также уменьшенные расстояния катион–кислород в структуре, в то время как расстояния между катионами увеличены.

Ключевые слова: структура, дефекты, метод радиального распределения атомных пар, дифракция, оксид никеля, синхротронное излучение, моделирование.

DOI: 10.31857/S1028096024060039, **EDN:** DVWGZA

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в научном сообществе растет интерес к катализаторам на основе никеля. Это связано с широкой доступностью никеля в земной коре, высокой активностью в реакциях переноса водорода и низкой стоимостью. Кроме того, катализаторы на основе никеля интенсивно используют в промышленных процессах, таких как нефтепереработка, паровая конверсия, тонкий органический синтез и т.д. [1–6]. В частности, их активно исследуют для применения в переработке различных видов органического сырья: различных видов биотоплива [7, 8], растительных масел

[9–11], липидов микроводорослей, а также многочисленных модельных органических соединений [12–15].

Никельсодержащие катализаторы условно можно разделить на несколько типов: нанесенные катализаторы; смешанные оксиды, например, перовскиты [16], алюминаты [17], оксиды со структурой на основе структуры флюорита [18]; катализаторы с высоким содержанием Ni [4, 8, 15, 19, 20]. Последние системы активно изучают, чтобы применять для гидрооблагораживания биотоплива [7, 8, 15, 20] и разложения метана [19]. Для получения высокого содержания никеля необходимо

использовать определенные подходы к синтезу. В работе [19] приготовили никелевые катализаторы с высокой загрузкой гетерофазным золь–гель методом, для стабилизации активного компонента применяли текстурные промоторы (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 и ZrO_2). Наиболее дисперсные частицы никеля достигаются при добавлении 10 мас. % SiO_2 . Такие катализаторы NiO-SiO_2 показали свои преимущества по сравнению с нанесенными катализаторами на Al_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ в реакции гидродеоксигенации гваякола [8, 20]. Высокопроцентный катализатор NiO-SiO_2 характеризуется высокой удельной поверхностью и малыми размерами частиц, в то же время его дифракционная картина отличается от рентгенограммы от оксида никеля [8, 20]. Оценка размера наночастиц NiO на основе уравнения Шеррера показала значение 2–3 нм [20]. Следует подчеркнуть, что наблюдаемые дифракционные особенности не объяснимы только “размерным” эффектом и, по-видимому, связаны с присутствием модифицирующей добавки SiO_2 . Поэтому в случае высокодисперсного катализатора NiO-SiO_2 применение традиционных методов рентгеновской дифракции, основанных на анализе положения и интенсивности пиков, неприменимо. Необходимо использовать специальные подходы, направленные на анализ аморфных и нанокристаллических материалов, такие как рентгенографический метод анализа функции распределения атомных пар (PDF – pair distribution function) [21]. Поэтому целью настоящей работы является определение структурных особенностей катализаторов NiO-SiO_2 методами рентгеновской дифракции и методом анализа распределения атомных пар. Определение структуры NiO-SiO_2 позволит уточнить механизм модификации оксида никеля кремнием и стабилизации малых размеров частиц.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Подготовка образца

Твердый основной гидрат карбоната никеля (II) был смешан с необходимым количеством водного раствора аммиака (25% NH_3) и дистиллированной воды. Затем к раствору добавляли этилсиликат (с содержанием SiO_2 32 мас. %). Полученную суспензию сушили на воздухе в течение 12 ч при 115°C, а затем прокаливали при 400°C в течение 4 ч. Для получения образца без добавления SiO_2 карбонат никеля разлагался сразу при 400°C. Полученные образцы далее имеют обозначения NiO-SiO_2 и NiO соответственно.

Рентгенофазовый анализ

Данные порошковой дифракции получены на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия)

с использованием дублетного медного излучения $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ без использования монохроматора ($\lambda_1 = 1.54056$, $\lambda_2 = 1.54439$ Å). Дифрактометр оснащен линейным детектором LynxEye 1D (Bruker, Germany). Съемка проведена в диапазоне углов 2θ от 15° до 78° с шагом 0.05° и временем накопления в одной точке равным 3 с. Уточнение параметров решетки и средних размеров областей когерентного рассеивания (ОКР) выполняли методом Ритвельда с использованием программы TOPAS [22]. Инструментальное уширение описывали с использованием стандарта кремния (NIST SRM 640c). Средние размеры ОКР были оценены по значению усредненной по объему высоты столбца, рассчитанной по интегральной ширине (volume averaged column height calculated from the integral breadth, LVol-IB). *R*-фактор расходимости модели с экспериментальными данными рассчитывали после вычитания фона (R'_{wp} в программе TOPAS).

БЭТ

Измерение удельной площади поверхности образцов проводили на приборе Quadrasorb evo (Quantachrome Instruments, США) при температуре жидкого азота (77 К). Дегазация образца проведена при комнатной температуре, после этого образец нагревали до 300°C со скоростью 100°C/ч, выдерживали в течение 16 ч, затем нагревали до 350°C и выдерживали еще 3 ч, после чего охлаждали, и к образцу напускали азот. Непосредственно расчет площади поверхности производили методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с использованием полученных изотерм адсорбции азота.

Получение функции радиального распределения атомных пар

Связь между функцией распределения атомных пар $G(r)$ и когерентным рассеянием рентгеновских лучей определена через Фурье-преобразование:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q i(Q) \sin(Qr) dQ,$$

где: $Q = (4\pi \sin\theta)/\lambda$ – модуль волнового вектора, λ – длина волны излучения, $i(Q)$ – интерференционная часть интенсивности рассеяния.

Съемку кривой рассеяния рентгеновских лучей проводили в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ, ИЯФ СО РАН, Новосибирск) на станции “Жесткая рентгенокопия” канала ВЭПП-4 [23]. Измерения проведены при длине волны

$\lambda = 0.17918 \text{ \AA}$ в геометрии на просвет. Для расчета функции $G(r)$ использован программный пакет PDFgetX2 [24], а моделирование полученных кривых $G(r)$ проводили в программе PDFgui [25]. В ходе расчета модельных кривых $G(r)$ также учитывали осцилляции, полученные от волн “обрыва”, которые связаны с ограниченностью дифракционных данных [26, 27]. Программа позволяет проводить уточнение ряда структурных параметров модели путем минимизации разницы между экспериментальной и модельной кривыми $G(r)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифракционные картины от образцов NiO и NiO–SiO₂. В обоих случаях наблюдаются пики, расположенные при $2\theta = 37^\circ$, 43° , 62° и 75° , соответствующие рефлексам 111, 200, 220 и 311 фазы NiO (запись в базе PDF [28] номер 47-1049). Дифракционные максимумы на рентгенограмме образца NiO–SiO₂ существенно уширены, по сравнению с NiO, а также наблюдается смещение рефлексов в область малых углов. Так, например, положение максимума рефлекса 111 смещено с 37.16° до 36.75° по 2θ , что свидетельствует об увеличении параметров элементарной ячейки. Определенный для NiO–SiO₂ параметр элементарной ячейки составил $4.228(3) \text{ \AA}$, что существенно больше, чем значение параметра немодифицированного оксида NiO, полученного при той же температуре синтеза, $a = 4.185(3) \text{ \AA}$ и литературных данных для NiO $a = 4.179 \text{ \AA}$. Кроме этого, при введении кремния наблюдается уменьшение средних размеров ОКР от 13.5 до 2.5 нм. Если же рассчитать ожидаемые величины удельной поверхности для этих образцов по формуле для сферических частиц $S_{\text{уд}} = 6/\rho d$, где d – наблюдаемые размеры ОКР частиц, приняв $\rho = 6.7 \text{ г/см}^3$, то получим значения 66 и $358 \text{ м}^2/\text{г}$ для NiO и NiO–SiO₂ соответственно. Это коррелирует с ростом удельной площади поверхности от 96 до $320 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 1) при добавлении кремния, измеренной методом БЭТ. Наблюдаемые расхождения могут быть связаны с эффектом формы либо с отличием плотности от известной из литературы, поскольку оксид кремния имеет другую плотность.

Таблица 1. Характеризация образцов методами рентгенофазового анализа и БЭТ, R'_{wp} – фактор расходимости данных, A_s – удельная площадь поверхности

Образец	Параметр решетки, $\text{\AA}$	Средний размер ОКР, нм	R'_{wp} , %	A_s , $\text{м}^2/\text{г}$
NiO	4.185(3)	13.5	17	96
NiO–SiO ₂	4.228(3)	2.5	35	320

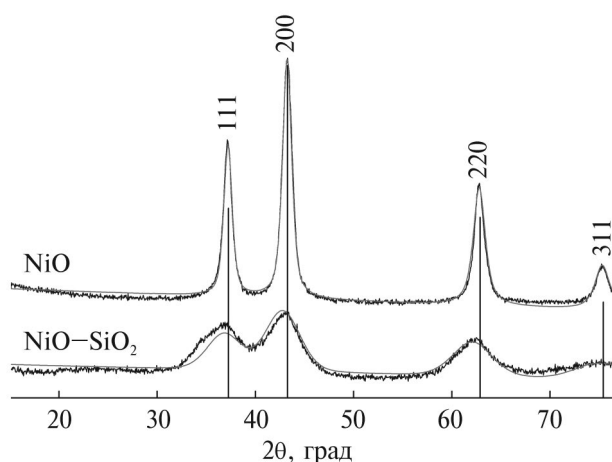


Рис. 1. Дифракционные картины от образцов NiO и NiO–SiO₂ (черным цветом), полученные на лабораторном дифрактометре, а также рассчитанные методом Ритвельда (серым цветом). Указаны индексы Миллера рефлексов и штрих-диаграмма для структуры NiO (PDF# 49-1105).

На рис. 1 приведены рассчитанные методом Ритвельда рентгенограммы для структуры NiO. Видно, что для оксида никеля наблюдается достаточно хорошее соответствие между экспериментом и моделью ($R'_{\text{wp}} = 17\%$). Однако для NiO–SiO₂ модель структуры NiO не описывает дифракционную картину удовлетворительно ($R'_{\text{wp}} = 35\%$). Наблюдаются несоответствия в положениях максимумов рефлексов 111 и 220, их асимметрия, присутствует дополнительное “плечо” пика 111 в области ближних углов ($2\theta = 34.8^\circ$, рис. 1).

Функция распределения атомных пар была рассчитана из кривых, представленных на рис. 2. Нижняя кривая представляет собой зависимость, полученную от пустого капилляра, использованного для съемки, а верхняя – от образца. В ходе обработки данных в программе PDFgetX2 нижнюю кривую вычитали из верхней, чтобы устранить влияние капилляра на полученные данные рассеяния от образца (в результате получена разностная кривая).

На рис. 3 приведена функция распределения атомных пар $G(r)$ для образца NiO–SiO₂. Видно, что

стоянию Ni–O, смещен относительно модельной кривой на 0.05 Å в область меньших расстояний, а пик на 2.99 Å, соответствующий расстоянию Ni–Ni, наоборот, смещен в область больших расстояний на 0.03 Å. Также наблюдаются несоответствия интенсивностей и положений координационных максимумов функции $G(r)$ в области 6–7 Å. На разностной кривой эти несоответствия проявляются в виде пика при 3.13 Å. Это указывает на наличие дополнительных координационных пиков. Проведенный анализ возможных смешанных соединений никеля и кремния показал, что близкие по значению межатомные расстояния характерны для структуры шпинели Ni_2SiO_4 (запись в базе ICSD [29] номер 40992). В данной структуре есть межатомные расстояния $r = 2.06$ Å (Ni–O), 1.66 Å (Si–O) и 3.34 Å (Ni–Si). По этой причине далее рассматривали модель II, представляющую собой двухфазную систему и содержащую NiO и смешанный оксид со структурой шпинели Ni_2SiO_4 .

Так как основные несоответствия наблюдаются на коротких расстояниях, то для корректного анализа ближней структуры далее проводили моделирование функции $G(r)$ в диапазоне расстояний от 1 до 10 Å. Стоит также обратить внимание на координационный пик при 1.6 Å (рис. 3). В силу появления волн “обрыва”, а также других ошибок расчета, на экспериментальной кривой $G(r)$ из-за неизбежного ограничения пределов интегрирования при расчете, анализ слабых пиков в области сверхмалых расстояний (до 2 Å) затруднен. Невозможно достоверно сказать, соответствует ли данный максимум межатомным расстояниям в кристалле или же он является артефактом. Поэтому координационный пик при 1.6 Å на экспериментальной кривой не рассматривали при моделировании и последующем анализе.

На рис. 4 представлено сравнение модели II с экспериментом. Видно, что смесь фаз лучше описывает экспериментальную кривую. Добавление шпинели приводит к лучшему описанию координационных максимумов при 2.98 и 5.15 Å за счет вклада в них расстояний Si–Si (2.98 Å) Si–O (5.48 Å). В то же время описание координационных пиков, соответствующих расстояниям 2.05, 6.08 и 6.62 Å, данной моделью меняется несущественно. Тем не менее, происходит уменьшение значения R -фактора от 22 до 19%.

Следующим шагом в моделировании стало создание модели III, со встраиванием тетраэдров SiO_4 в структуру NiO (рис. 5, табл. 2). Кристаллическая структура NiO описывается структурным типом NaCl (пространственная группа $Fm-3m$). Атомы кислорода образуют кубическую плотнейшую упаковку, атомы Ni занимают все октаэдрические пустоты, а тетраэдрические пустоты

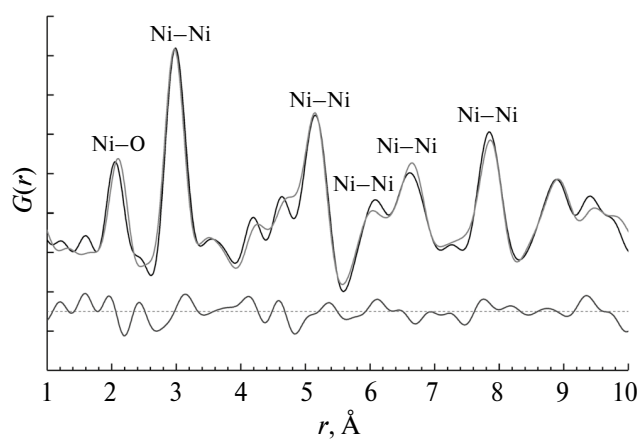


Рис. 4. Экспериментальная (черным цветом) и расчетная (серым цветом) функции $G(r)$ для модели II, представляющая собой смесь NiO и Ni_2SiO_4 . Снизу – разностная кривая.

Таблица 3. Структурные параметры моделей

Модель; состав; пространственная группа	Тип атома	Координата атома			Заселенность позиции
		X/a	Y/b	Z/c	
I, II; NiO; $Fm-3m$	Ni	0.0	0.0	0.0	1.0
	O	0.5	0.5	0.5	1.0
II; Ni_2SiO_4 ; $Fd-3m$	Ni	0.5	0.5	0.5	1.0
	Si	0.125	0.125	0.125	1.0
	O	0.2439	0.2439	0.2439	1.0
III; (Ni,Si)O; $Fm-3m$	Ni	0.0	0.0	0.0	1.0
	Si	0.25	0.25	0.25	0.10
	O	0.5	0.5	0.5	1.0

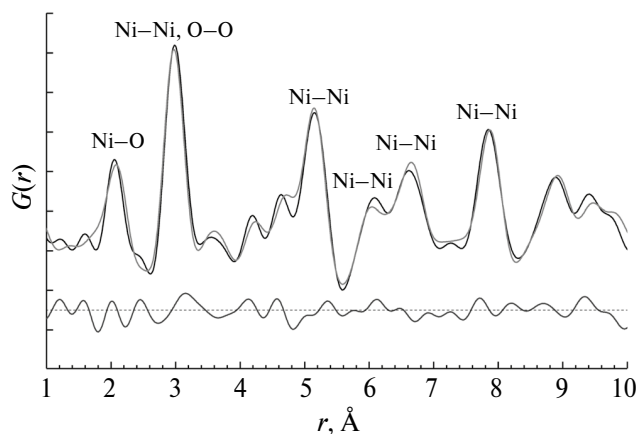


Рис. 5. Экспериментальная (черным цветом) и расчетная (серым цветом) функции $G(r)$ для модели III со встраиванием Si в тетраэдрические позиции структуры NiO в рамках пространственной группы $Fm-3m$. Снизу – разностная кривая.

являются свободными. Для создания модели III использовали следующий подход: в структуру NiO в тетраэдрические позиции добавляли кремний с заселенностью позиций равной 0.01, после чего происходило уточнение заселенности катионов. По итогам уточнения параметры заселенности кремния и никеля были равны 0.1 и 1, соответственно (табл. 3, модель III). Можно заметить, что на модельной кривой пик на 2.08 Å, соответствующий расстоянию Ni–O, асимметричный и имеет “плечо” в области меньших расстояний, что соответствует расстоянию Si–O в тетраэдре при 1.83 Å. Расхождения в интенсивностях пиков на 2.05, 6.08, 6.62 и 7.85 Å становятся меньше, чем при использовании моделей I и II. Значение R для модели III уменьшается до 18%.

Таким образом, добавление SiO_2 при синтезе приводит к уменьшению размера частиц от 14 до 2–3 нм, и, как следствие, увеличению удельной поверхности от 96 до 320 $\text{м}^2/\text{г}$ (табл. 1). Анализ рентгеновской дифракции и функции $G(r)$ показали, что образец NiO– SiO_2 представляет собой дефектный высокодисперсный NiO с размерами кристаллитов ~2.5 нм. Однако моделирование идеальной структурой NiO не позволяет описать экспериментальные данные с достаточной степенью достоверности. Наблюдаются асимметрия пиков на рентгенограмме, появление “плеча” у рефлекса 111 (рис. 1) и несоответствия на кривой $G(r)$ в области координационных пиков Ni–O и Ni–Ni (рис. 3). Кривые $G(r)$, рассчитанные для моделей, содержащих кремний в тетраэдрическом кислородном окружении (NiO + Ni_2SiO_4 – модель II и (Ni,Si)O – модель III), лучше описывают

экспериментальную кривую $G(r)$. Это проявляется как в уменьшении численного показателя R от 22 до 18%, так и в лучшем соответствии в положении координационных пиков. Таким образом, показано, что при гетерофазном золь-гель синтезе происходит встраивание атомов кремния в структуру NiO. По-видимому, в том числе за счет внедрения атомов кремния в оксид никеля происходит стабилизация высокодисперсного состояния катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было проведено исследование NiO с добавлением SiO_2 методом рентгеновской дифракции, а также рентгенографическим методом анализа функции распределения атомных пар. Показано, что образец представляет собой высокодисперсные частицы оксида никеля с размерами частиц 2–3 нм. Дифракционная картина NiO– SiO_2 содержит такие особенности, как асимметрия рефлексов и дополнительное рассеяние в области пика 111, и не может быть описана идеальной структурой NiO (пространственная группа $Fm-3m$), что свидетельствует о дефектности частиц оксида никеля. Поэтому было проведено моделирование локальной структуры методом распределения атомных пар, где рассматривали три модели: NiO, смесь фаз NiO и Ni_2SiO_4 , NiO с добавлением Si в межузельные позиции. Наилучшее соответствие между экспериментальной и расчетной функциями наблюдали при использовании моделей, содержащих катионы кремния в тетраэдрических позициях, что однозначно указывает на внедрение кремния в структуру оксида.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (Проект FWUR-2024-0032). Рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”.

В работе использовано оборудование ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meloni E., Martino M., Palma V. // Catalysts. 2020. № 10. Iss. 3. P. 352.
2. <https://www.doi.org/10.3390/catal10030352>

3. *Pastor-Pérez L., Saché E.L., Jones C., Gu S., Arellano-Garcia H., Reina T.R.* // *Catalysis Today*. 2018. V. 317. P. 108.
<https://www.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.11.035>
4. *Елецкий П.М., Мироненко О.О., Соснин Г.А. и др.* // *Катализ в промышленности*. 2016. № 16. С. 42.
<https://www.doi.org/10.18412/1816-0387-2016-4-42-50>
5. *Alekseeva M.V., Rekhtina M.A., Lebedev M.Y., Zavarukhin S.G., Kaichev V.V., Venderbosch R.H., Yakovlev V.A.* // *Chem. Select*. 2018. № 18. V. 3. Iss. 18. P. 5153.
<https://www.doi.org/10.1002/slct.201800639>
6. *Prikhod'ko S.A., Popov A.G., Adonin N.Y.* // *Molecular Catalysis*. 2018. V. 461. P. 19.
<https://www.doi.org/10.1016/j.mcat.2018.09.022>
7. *Philippov A.A., Chibiryayev A.M., Martyanov O.N.* // *Catalysis Today*. 2020. V. 355. P. 35.
<https://www.doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.033>
8. *Yin W., Venderbosch R.H., He S., Bykova M.V., Khromova S.A., Yakovlev V.A., Heeres H.J.* // *Biomass Conversion Biorefinery*. 2017. V. 7. P. 361.
<https://www.doi.org/10.1007/s13399-017-0267-5>
9. *Bykova M.V., Ermakov D.Y., Kaichev V.V., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Lebedev M.Yu., Yakovlev V.A.* // *Appl. Catalysis B: Environmental*. 2012. V. 113–114. P. 296.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.051>
10. *Chen N., Gong S., Qian E.W.* // *Appl. Catalysis B: Environmental*. 2015. V. 174–175. P. 253.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.011>
11. *Zhang H., Lin H., Zheng Y.* // *Appl. Catalysis B: Environmental*. 2014. V. 160–161. P. 415.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.05.043>
12. *Nepomnyashchiy A.A., Bulachevskiy E.A., Lavrenov A.V., Yurpalov V.L., Gulyaeva T.I., Leont'eva N.N., Talzi V.P.* // *Rus. J. Appl. Chem*. 2017. V. 90. P. 1944.
<https://www.doi.org/10.1134/S1070427217120084>
13. *Santillan-Jimenez E., Morgan T., Loe R., Crocker M.* // *Catalysis Today*. 2015. V. 258. P. 284.
<https://www.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.12.004>
14. *Jin W., Pastor-Pérez L., Shen D. et al.* // *Chem. Cat. Chem*. 2019. V. 11. № 3. P. 924.
<https://www.doi.org/10.1002/cctc.201801722>
15. *Кукушкин Р.Г., Елецкий П.М., Булавченко О.А., Сараев А.А., Яковлев В.А.* // *Катализ в промышленности*. 2019. № 1. С. 40.
<https://www.doi.org/10.18412/1816-0387-2019-1-40-49>
16. *Smirnov A.A., Shilov I.N., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Yakovlev V.A.* // *Chem. Select*. 2019. V. 4. № 24. P. 7317.
<https://www.doi.org/10.1002/slct.201901087>
17. *Thalinger R., Gocyla M., Heggen M., Dunin-Borkowski R., Grünbacher M., Stöger-Pollach M., Schmidmair D., Klötzer B., Penner S.* // *J. Catalysis*. 2016. V. 337. P. 26.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jcat.2016.01.020>
18. *Aghayan M., Potemkin D.I., Rubio-Marcos F., Uskov S.I., Snytnikov P.V., Hussainova I.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. № 50. P. 43553.
<https://www.doi.org/10.1021/acsami.7b08129>
19. *Pakharukova V.P., Potemkin D.I., Stonkus O.A., Kharchenko N.A., Saraev A.A., Gorlova A.M.* // *J. Phys. Chem. C*. 2021. V. 125. № 37. P. 20538.
<https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c05529>
20. *Ermakova M.A., Ermakov D.Y., Kuvshinov G.G., Plyasova L.M.* // *J. Catalysis*. 1999. V. 187. № 1. P. 77.
<https://www.doi.org/10.1006/jcat.1999.2562>
21. *Bykova M.V., Bulavchenko O.A., Ermakov D.Y., Lebedev M.Yu., Yakovlev V.A., Parmon V.N.* // *Catalysis Industry*. 2011. V. 3. P. 15.
<https://www.doi.org/10.1134/S2070050411010028>
22. *Takeshi E., Billinge S.J.L.* // *Pergamon Mater. Series*. 2012. V. 16. P. 55.
<https://www.doi.org/10.1016/B978-0-08-097133-9.00003-4>
23. TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data // *User's Manual*. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2008.
24. *Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V. et al.* // *Phys. Procedia*. 2016. V. 84. P. 19.
<https://www.doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.005>
25. *Qiu X., Thompson J.W., Billinge S.J.L.* // *J. Appl. Cryst.* 2004. V. 37. № 4. P. 678.
<https://www.doi.org/10.1107/S0021889804011744>
26. *Farrow C.L., Juhas P., Liu J.W., Bryndin D., Božin E.S., Bloch J., Proffen Th., Billinge S.J.L.* // *J. Phys.: Cond. Matter*. 2007. V. 19. № 33. P. 335219.
<https://www.doi.org/10.1088/0953-8984/19/33/335219>
27. *Pakharukova V.P., Moroz É.M., Zyuzin D.A.* // *J. Struct. Chem*. 2010. V. 51. P. 274.
<https://www.doi.org/10.1007/s10947-010-0042-y>
28. *Moroz E.M.* // *Rus. Chem. Rev*. 2011. V. 80. P. 293.
<https://www.doi.org/10.1070/RC2011v080n04ABEH004163>
29. *Gates-Rector S., Blanton T.* // *Powder Diffr.* 2019. V. 34. Iss. 4. P. 352.
<https://www.doi.org/10.1017/S0885715619000812>
30. *Zagorac D., Müller H., Ruehl S., Zagorac J., Rehme S.* // *J. Appl. Cryst.* 2019. V. 52. P. 918.
<https://www.doi.org/10.1107/S160057671900997X>

Structural Features Investigation of a Highly Dispersed NiO–SiO₂ Catalyst by X-ray Analysis of the Atomic Pair Distribution Function

M. D. Mikhnenko^{1, 2, *}, S. V. Cherepanova¹, A. N. Shmakov^{1, 3}, M. V. Alekseeva¹,
R. G. Kukushkin¹, V. A. Yakovlev¹, V. P. Pakharukova^{1, 2}, O. A. Bulavchenko^{1, 2}

¹*FRC Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia*

³*SKIF, Boreskov Institute of Catalysis, Kol'tsovo, 630559 Russia*

**e-mail: m.mikhnenko@catalysis.ru*

In the present work NiO and NiO–SiO₂ were investigated by X-ray diffraction and radial atomic pair distribution methods. By X-ray diffraction method, it was determined that the NiO particle sizes have coherent scattering region of more than 100 nm, while the NiO–SiO₂ sample has a particle size of about 2–3 nm. At the same time, full-profile Rietveld simulation does not describe the effects observed on diffraction: the asymmetry of peaks, the appearance of an additional shoulder of peak 111 in the area of small angles, so the radial atomic pair distribution method was used to analyze the structure. During the simulation of the experimental atomic pair distribution curve, 3 different models were used: pure NiO, a mixture of NiO and Ni₂SiO₄, and a modified NiO model with Si embedded in the lattice. The latter model was created based on the assumption of silicon incorporation into the NiO structure, which can be evidenced by X-ray diffraction data. According to the results of radial atomic pair distribution modeling it is the latter model that gives the best description of the observed effects: significantly increased unit cell parameter, compared to the sample without SiO₂ addition, as well as decreased metal cation–oxygen distances in the structure, while cation–cation distances are increased.

Keywords: structure, defects, radial atomic pair distribution method, diffraction, nickel oxide, synchrotron radiation, modeling.

УДК 537.534

О СДВИГЕ МАКСИМУМА ПОЛЯРНОГО УГЛОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАСПЫЛЕННЫХ АТОМОВ В МД-МОДЕЛИ РАСПЫЛЕНИЯ ГРАНИ (001) Ni

© 2024 г. А. И. Мусин^{a, b}, В. Н. Самойлов^{c, *}

^aГосударственный университет просвещения, Мытищи, Московская область, 141014 Россия

^bМосковский государственный технологический университет “СТАНКИН”,

Институт цифровых интеллектуальных систем, Москва, 127994 Россия

^cМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

*e-mail: samoilov@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 28.09.2023 г.

После доработки 30.11.2023 г.

Принята к публикации 30.11.2023 г.

С помощью современной полной молекулярно-динамической модели распыления монокристаллов с учетом падения ионов на поверхность исследованы особенности и механизмы распыления атомов при бомбардировке грани (001) Ni ионами Ag с энергией 200 эВ для двух температур мишени. Впервые показано, что с увеличением энергии распыленных атомов не только максимум их полярного углового распределения в азимутальном направлении на пятна Венера, но и максимум интегрального по азимутальному углу полярного распределения сдвигается сначала в сторону нормали к поверхности, а затем в противоположном направлении. Интегральное по азимутальному углу полярное распределение формируют атомы, вылетающие с поверхности под значительно большими полярными углами, чем в конечном (наблюдаемом) распределении. Оба эффекта объяснены в рамках поверхностного механизма распыления монокристаллов.

Ключевые слова: распыление монокристаллов, распыленные атомы, распределение распыленных атомов по полярному углу, метод молекулярной динамики.

DOI: 10.31857/S1028096024060048, EDN: DVQXZF

ВВЕДЕНИЕ

Применение ионных пучков в научно-исследовательских и прикладных задачах требует понимания процессов взаимодействия ионов с поверхностью твердого тела. В последние годы эффекты, наблюдаемые при взаимодействии пучка ионов с поверхностью, изучали во многих работах. Например, исследовали модификацию поверхности пучком ионов [1] и ионное облучение первой стенки термоядерного реактора [2].

Бомбардировка твердых тел ускоренными ионами приводит к распылению атомов поверхности. Необходимо отметить, что распыление играет заметную роль в современных методах структурного анализа и анализа элементного состава поверхности, таких как вторично-ионная масс-спектрометрия и масс-спектрометрия вторичных нейтральных частиц. Из-за сильного

перераспределения атомов по углам и энергии на финальной стадии распыления — эмиссии с поверхности кристалла — необходимо решать задачу обратного преобразования наблюдаемого распределения распыленных атомов. В этой связи весьма актуальными являются фундаментальные исследования процесса распыления для детального изучения механизмов формирования распределений распыленных атомов по углам и энергии.

В выяснении механизмов формирования распределений вторичных частиц (нейтральных атомов или ионов) по углам и энергии важную роль играет компьютерное моделирование. Можно отметить молекулярно-динамические (МД) расчеты распыления монокристаллов и поликристаллов разной структуры и состава [3–5], поверхности кластерными ионами [6, 7] и кластеров одиночными ионами [8, 9], аналитические и компьютерные расчеты самораспыления [10],

аналитические расчеты и моделирование распыления двухкомпонентных мишеней [11–17].

При распылении монокристаллов наблюдается анизотропия углового распределения распыленных атомов [18–20]. Ее можно использовать для извлечения информации о структуре поверхности, поэтому исследования механизмов формирования углового распределения актуальны.

В [21] был экспериментально обнаружен сдвиг максимума полярного углового распределения атомов, распыленных с поверхности грани (001) Си ионами Аг с энергией 5 кэВ, с увеличением энергии распыленных атомов. При малых энергиях наблюдался выраженный сдвиг максимума в сторону нормали к поверхности, а при средних энергиях — в противоположном направлении.

Подобный немонотонный сдвиг максимума полярного углового распределения наблюдался при распылении грани (001) Ni ионами Аг с энергией 1000 эВ [22] и был изучен методом МД-моделирования при использовании модели 21 атома верхнего слоя поверхности, в которой рассматривали только стадию эмиссии атома с поверхности [23, 24].

Задача настоящей работы — исследовать роль поверхности и механизмы формирования наблюдаемого полярного углового распределения распыленных атомов и изучить его эволюцию с увеличением энергии распыленных атомов в рамках современной полной МД-модели распыления монокристаллов с учетом падения ионов на поверхность.

МОДЕЛЬ РАСЧЕТА

В работе использована МД-модель [25, 26], в рамках которой грань (001) Ni бомбардировали ионы Аг с энергией 200 эВ. Ионы падали по нормали к поверхности. Модельный монокристаллический блок состоял из 14 слоев (всего 4032 атомов), нижний слой атомов закреплен, верхний слой атомов свободен, по бокам применяли периодические граничные условия. Динамику атомов рассчитывали численно с использованием классических уравнений Ньютона, в которые было добавлено слагаемое, отвечающее за перенос энергии от термостата и к нему [27]. Кристалл помещали в термическую “ванну” Берендсена при двух температурах — 300 и 0 К, он предварительно релаксировал в течение 10 пс. Диссипативную константу вычисляли аналогично [28], ее значение составило $8.2 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

Потенциальная энергия атома никеля с номером i равна:

$$U_i = -\sqrt{\rho_i} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V(r_{ij}), \quad (1)$$

где ρ_i — электронная плотность в месте нахождения i -го атома, представленная в виде кубического сплайна. Этот многочастичный потенциал был создан Акландом для благородных металлов, в том числе никеля [29]. Парный потенциал $V(r)$ представляет собой также кубический сплайн, однако для корректного описания упругих столкновений атомов в [30] была предложена его модификация. Таким образом, на малых расстояниях при столкновении атомов в каскаде использовали известный потенциал Зиглера–Бирсака–Литтмарка (ZBL) [31]. Кубический сплайн и потенциал ZBL сшивали с помощью функции:

$$f(r) = \exp(B_0 + B_1 r + B_2 r^2 + B_3 r^3) \quad (2)$$

с четырьмя параметрами B_k так, чтобы обеспечить непрерывность потенциала и его первой производной. Такой составной потенциал ранее успешно применяли для вычисления пороговой энергии смещения, энергии образования объемных вакансий и различных типов межузельных атомов [30, 32, 33]. Взаимодействие Аг–Ni описывали только потенциалом ZBL.

Расчеты выполняли на суперкомпьютере “Ломоносов-2”, было рассчитано около 10^6 событий падения иона на поверхность для каждой температуры кристалла. Ионы падали на поверхность грани (001) Ni в элементарную треугольную область, точки прицеливания выбирали случайным образом с использованием равномерного распределения.

Регистрировали вылетающие с бомбардируемой поверхности атомы на расстоянии $z_1 = 0.3 \text{ \AA}$ и $z_2 = 10 \text{ \AA}$ над усредненной поверхностью кристалла. Записывали три параметра: энергию, полярный и азимутальный углы, характеризующие направление вектора скорости распыленного атома в сферической системе координат. Полярный угол отсчитывали от нормали к поверхности, азимутальный угол $\varphi = 90^\circ$ соответствовал направлению $\langle 010 \rangle$ к центру линзы из двух ближайших к узлу атомов поверхности.

Параметры E_0 , ϑ_0 , φ_0 на высоте z_1 назовем начальными параметрами вылета распыленного атома, а параметры E , ϑ , φ на высоте z_2 — параметрами наблюдения, или конечными параметрами вылета.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пятна Венера в наблюдаемом угловом распределении распыленных атомов

На рис. 1 представлено двумерное угловое распределение распыленных атомов (одномер-

менно по полярному и азимутальному углам), рассчитанное при температуре мишени 300 К. Угловое распределение распыленных атомов представлено в полярных координатах (ρ ; φ), где $\rho \propto \tan \vartheta$.

В двумерном угловом распределении распыленных атомов наблюдается анизотропия, характерная для распыления грани (001) монокристалла с гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК). Наблюдаются четыре ярко выраженных максимума эмиссии (пятна Венеры) в азимутальных направлениях $\varphi = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ и 270° . Как раз в этих направлениях и наблюдаются максимумы эмиссии распыленных атомов (пятна Венеры) в многочисленных экспериментах [18–20, 21, 34].

Эти азимутальные направления совпадают с направлениями к центрам линз, состоящих из двух ближайших к вылетающему атому атомов поверхности. На этих линзах фокусируются распыленные по поверхностному механизму. По полярному углу максимумы эмиссии распыленных атомов наблюдаются вблизи $\vartheta \sim 45^\circ$, т.е. в направлениях, близких к направлениям плотной упаковки атомов $\langle 011 \rangle$, выходящим на поверхность (001) Ni. Детально особенности рассчитанного двумерного углового распределения распыленных атомов будут обсуждены ниже.

Немонотонный сдвиг максимума полярного углового распределения распыленных атомов с увеличением их энергии

Исследовано изменение полярного углового распределения распыленных атомов с увеличением энергии E . На рис. 2 представлены полярные

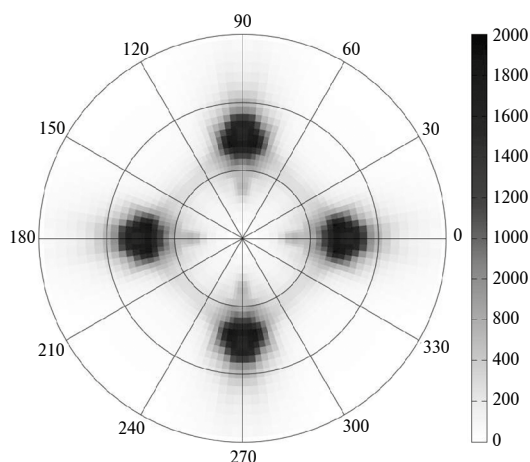


Рис. 1. Пятна Венеры, полученные в МД-модели распыления грани (001) Ni ионами Ag с энергией 200 эВ при температуре мишени 300 К. Количество падающих ионов $\sim 10^6$.

(по $1 - \cos \vartheta$) угловые распределения распыленных атомов с разрешением по энергии E , рассчитанные при температуре мишени 300 К. Отмечено направление 45° , соответствующее плотноупакованному направлению $\langle 011 \rangle$.

При энергии $E = 2.5 \pm 0.5$ эВ максимум полярного углового распределения всех распыленных атомов наблюдается при угле $\sim 53^\circ$ (рис. 2а). С увеличением энергии распыленных атомов до $E = 9.0 \pm 1.0$ эВ максимум смещается в направлении нормали к поверхности до положения $\sim 43^\circ$. С дальнейшим увеличением энергии максимум полярного углового распределения смещается

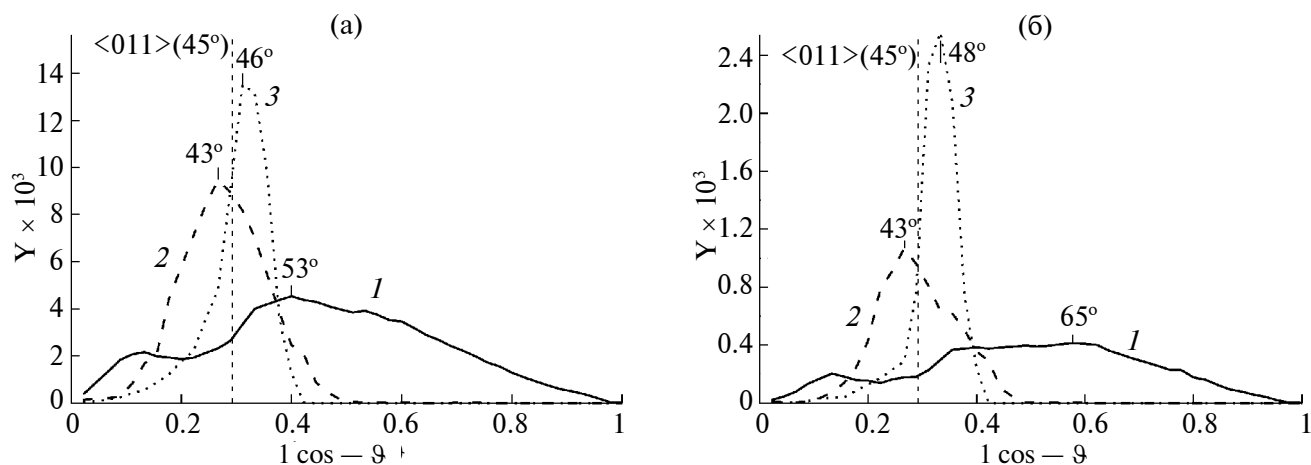


Рис. 2. Распределения атомов, распыленных с грани (001) Ni при бомбардировке ионами Ag с энергией 200 эВ, по $1 - \cos \vartheta$ для энергии 2.5 ± 0.5 (1), 9.0 ± 1.0 (2) и 25 ± 5 эВ (3) для всех атомов (а) и только для наблюдаемых в интервале углов $\varphi = 90.0 \pm 7.5^\circ$ (б). Температура мишени 300 К.

в противоположную сторону, т.е. от нормали к поверхности. При энергии $E = 25 \pm 5$ эВ он уже наблюдается при угле $\sim 46^\circ$. Таким образом, наблюдается немонотонный сдвиг максимума полярного углового распределения распыленных атомов с увеличением энергии E .

При сравнении полярных угловых распределений распыленных атомов с разрешением по энергии, рассчитанных для всех атомов (рис. 2а) и только для наблюдаемых в азимутальных направлениях на пятна Венера при углах $\varphi = 90.0 \pm 7.5^\circ$ (рис. 2б), видна та же тенденция. Наблюдается такой же немонотонный сдвиг максимума полярного углового распределения распыленных атомов с увеличением энергии E и в азимутальных направлениях на пятна Венеры. Этот сдвиг соответствует сдвигу, который наблюдался в эксперименте [21].

Наблюдаемый немонотонный сдвиг максимума полярного углового распределения распыленных атомов обусловлен совместным действием двух конкурирующих факторов. Первый из них — это рассеяние распыленных атомов на атомах поверхности в процессе вылета, т.е. надповерхностное рассеяние в сторону нормали к поверхности вследствие отталкивания при малых расстояниях между вылетающим распыленным атомом и атомами поверхности. Здесь наблюдаются довольно жесткие столкновения распыленного атома в основном с атомами первой координационной сферы, т.е. с ближайшими атомами поверхности. Второй фактор — притяжение вылетающего распыленного атома к поверхности. Это многочастичный эффект притяжения вылетающего распыленного атома сразу большим

числом атомов поверхности при больших расстояниях между распыленным атомом и атомами поверхности. Вследствие этого распыленный атом отклоняется в сторону от нормали к поверхности.

При низкой энергии E распыленных атомов (сравнимой с энергией связи атомов на поверхности) с ее увеличением резко уменьшается притяжение атомов к поверхности в процессе вылета. Этот фактор при низкой энергии доминирующий. Сечение столкновения вылетающего распыленного атома с атомами поверхности при его рассеянии уменьшается с увеличением энергии E . Несмотря на это, вследствие доминирующего уменьшения притяжения атомов к поверхности в процессе вылета наблюдается смещение максимума полярного углового распределения в сторону нормали к поверхности с увеличением E .

При более высокой энергии притяжение атомов к поверхности в процессе вылета становится незначительным. Доминирующим фактором с увеличением энергии становится дальнейшее уменьшение сечения столкновения вылетающего атома с атомами поверхности при его рассеянии. Это приводит к наблюдаемому смещению максимума полярного углового распределения в сторону от нормали к поверхности с увеличением энергии E .

Роль поверхностных механизмов фокусировки атомов в формировании максимумов наблюдаемого углового распределения распыленных атомов

На рис. 3 представлены распределения распыленных атомов по $1 - \cos \vartheta$ и $1 - \cos \vartheta_0$ при температуре мишени 300 К. Заметим, что в обоих распределениях в сумме представлено одинаковое число распыленных атомов.

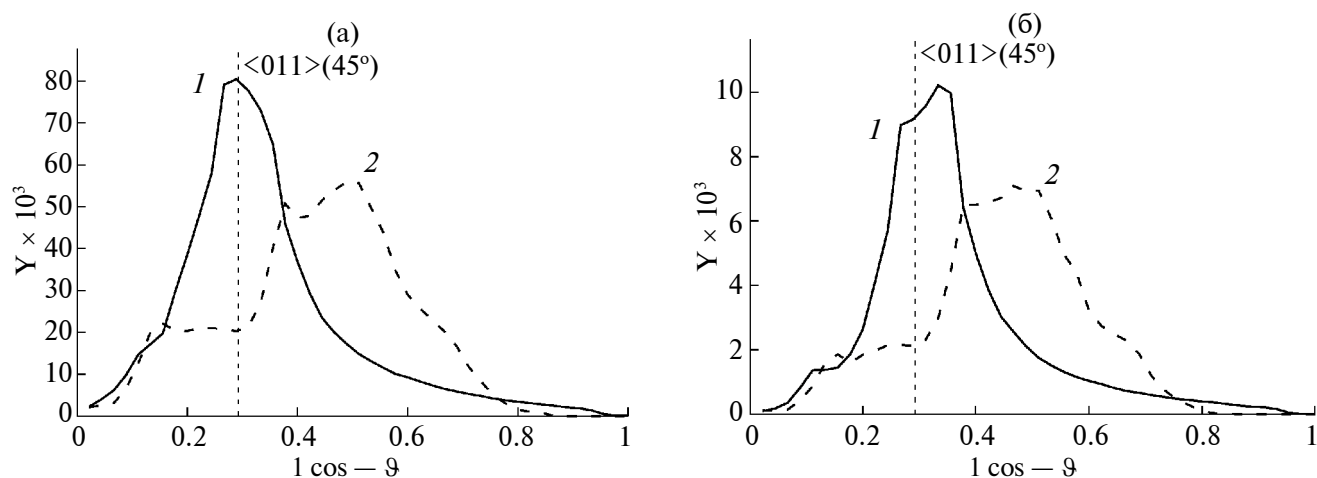


Рис. 3. Распределения атомов, распыленных с грани (001) Ni при бомбардировке ионами Ag с энергией 200 эВ, по полярным углом наблюдения ($1 - \cos \vartheta$) (1) и вблизи поверхности ($1 - \cos \vartheta_0$) (2) для всех атомов (а) и только для наблюдаемых в интервале углов $\varphi = 90.0 \pm 7.5^\circ$ (б). Температура мишени 300 К.

При сравнении полярных угловых распределений распыленных атомов, рассчитанных для всех атомов (рис. 3а) и только для наблюдаемых в азимутальных направлениях к пятнам Венера при углах $\varphi = 90.0^\circ \pm 7.5^\circ$ (рис. 3б), видна та же тенденция сильного сдвига конечного распределения по $1 - \cos \vartheta$ к меньшим полярным углам по сравнению с распределением по $1 - \cos \vartheta_0$.

В распределении распыленных атомов по $1 - \cos \vartheta$ при углах $\varphi = 90.0^\circ \pm 7.5^\circ$ наблюдается максимум в направлении, близком к плотноупакованному направлению $\langle 011 \rangle$, что в целом соответствует экспериментальным данным. Он сдвинут по полярному углу от $\langle 011 \rangle$ на несколько градусов в сторону от нормали к поверхности. Такой результат отвечает данным эксперимента. В частности, эксперименты [20, 21, 34] показывают, что максимум полярного углового распределения (центр пятен Венера) при распылении грани (001) монокристаллов с ГЦК-решеткой соответствует полярному углу $\vartheta \sim 48^\circ - 56^\circ$, т.е. заметно отклоняется от плотноупакованного направления $\langle 011 \rangle$ (45°) в сторону от нормали к поверхности.

В классической модели Силсби [35] этот максимум объяснялся как результат распространения цепочек фокусированных столкновений вдоль плотноупакованного направления $\langle 011 \rangle$. Однако модель Силсби не может объяснить наблюдаемый экспериментально максимум полярного углового распределения распыленных атомов при низких энергиях падающих ионов (несколько десятков электронвольт), когда цепочки фокусированных столкновений не могут образоваться.

МД-моделирование позволяет отслеживать полные траектории всех атомов. Следовательно, можно построить расчетное распределение распыленных атомов по $1 - \cos \vartheta_0$, где ϑ_0 — полярный угол вылета атома вблизи поверхности. Из рис. 3 видно, что в распределении по $1 - \cos \vartheta_0$ максимум в направлении $\langle 011 \rangle$ отсутствует. Максимум этого распределения находится дальше от нормали к поверхности, и он более широкий. Из этого можно заключить, что максимум полярного углового распределения распыленных атомов формируется не из-за процессов фокусировки вдоль плотноупакованных направлений в каскаде столкновений, а из-за сильного перераспределения атомов по углам в процессе эмиссии с поверхности. Влияние поверхностных механизмов фокусировки атомов таково, что максимум сдвигается ближе к нормали к поверхности и становится уже.

На рис. 4 представлены распределения распыленных атомов по $1 - \cos \vartheta$ и $1 - \cos \vartheta_0$ при температуре мишени 0 К. Здесь в целом те же

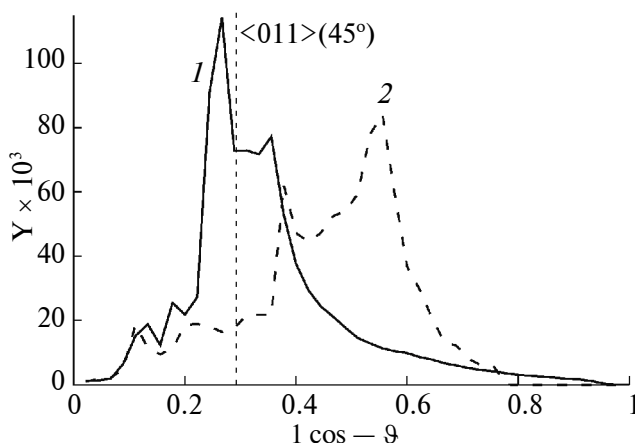


Рис. 4. Распределения атомов, распыленных с грани (001) Ni при бомбардировке ионами Ag с энергией 200 эВ, по полярным углам наблюдения ($1 - \cos \vartheta$) (1) и вблизи поверхности ($1 - \cos \vartheta_0$) (2) для всех атомов. Температура мишени 0 К.

особенности, присущие распределениям на рис. 3. При температуре мишени 0 К выявляются отдельные максимумы в обоих распределениях. По-видимому, два максимума в распределении по начальному полярному углу ($1 - \cos \vartheta_0$) соответствуют разным механизмам распространения импульса в каскаде столкновений, а два максимума в распределении по конечному полярному углу ($1 - \cos \vartheta$), очевидно, отвечают распылению различных групп атомов по различным механизмам.

Полученные результаты показывают, что использованная в работе современная полная МД-модель с падением ионов, в которой учтены и каскадные процессы, и поверхностные, показывает доминирующую роль поверхностных механизмов в формировании угловых распределений распыленных атомов. Распределения, представленные на рис. 3, 4, показывают, что с физической точки зрения оправдано использование модели 21 атома поверхности (без падения ионов, рассмотрение только стадии эмиссии с поверхности) [23, 24] для получения угловых распределений распыленных атомов. Это обусловлено тем, что указанная модель корректно учитывает поверхностные механизмы фокусировки распыленных атомов при эмиссии атомов с поверхности грани (001) монокристалла с ГЦК-решеткой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью современной полной МД-модели распыления монокристаллов с учетом падения ионов на поверхность исследованы особенности и механизмы распыления атомов при бомбардировке поверхности грани (001) Ni ионами Ag с

энергией 200 эВ для двух температур мишени.

Впервые показано, что с увеличением энергии распыленных атомов не только максимум их полярного углового распределения в азимутальном направлении на пятна Венера, но и максимум интегрального по азимутальному углу полярного распределения сдвигается сначала в сторону нормали к поверхности, а затем в противоположную сторону. Интегральное распределение формируют атомы, вылетающие с поверхности под значительно большими полярными углами, чем в конечном (наблюдаемом) распределении.

Факт, что полярное угловое распределение распыленных атомов в азимутальном направлении на пятна Венера формируют атомы, вылетающие с поверхности под значительно большими полярными углами, чем в конечном (наблюдаемом) распределении, был установлен ранее [36]. Расчеты были проведены в рамках более простой МД-модели с меньшим блоком атомов и значительно меньшим числом ионов, бомбардировавших поверхность. Показано, что вклад в распыление цепочек фокусированных столкновений в направлении $\langle 011 \rangle$ полностью отсутствовал в случае падения ионов Ag с энергией 50 эВ на грань (001) Ni вдоль нормали к поверхности. Проведенные в настоящей работе расчеты по современной МД-модели с учетом многочастичного потенциала показали корректность выводов, полученных ранее.

Оба исследованных эффекта объяснены в рамках поверхностного механизма распыления монокристаллов. Поверхностный механизм распыления (например, [37]) описывает сильное перераспределение распыленных атомов по углам и энергии в процессе вылета с поверхности. В настоящей работе в рамках современной полной МД-модели показано, что этот механизм играет доминирующую роль в формировании полярного углового распределения распыленных атомов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Расчеты были выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова [38, 39]. Авторы благодарны директору НИВЦ МГУ, член-корр. РАН В.В. Воеводину за доступ к суперкомпьютеру “Ломоносов-2”, заведующей кафедрой фундаментальной физики и нанотехнологии Государственного университета просвещения С.А. Холиной и доценту этой же кафедры Н.Н. Барабановой за поддержку исследования. А.И. Мусин выражает благодарность профессору Боуш Г.Д. за консультации по вопросам методологии научных исследований.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Машкова Е.С., Овчинников М.А., Суминов И.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2023. № 4. С. 10. <https://doi.org/10.31857/S1028096023040027>
2. Мелузова Д.С., Бабенко П.Ю., Зиновьев А.Н., Шергин А.П. // Журнал технической физики. 2021. Т. 91. Вып. 12. С. 2038. <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.12.51770.204-21>
3. Юрасова В.Е., Еловигов С.С., Зыкова Е.Ю. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2007. № 6. С. 38.
4. Еловигов С.С., Зыкова Е.Ю., Мосунов А.С., Юрасова В.Е., Рыжов Ю.А., Шкарбан И.И. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термояд. синтез. 2007. № 2. С. 26.
5. Еловигов С.С., Зыкова Е.Ю., Юрасова В.Е. // Изв. РАН. Серия физ. 2010. Т. 74. № 2. С. 147.
6. Иешкин А.Е., Завильгельский А.Д., Беляев М.Е., Назаров А.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. и астр. 2022. № 4. С. 30.
7. Назаров А.В., Завильгельский А.Д. // Прикладная физика. 2019. № 5. С. 60.
8. Широкопад Д.В., Корнищ Г.В., Буга С.Г. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 6. С. 71. <https://doi.org/10.7868/80207352817060178>
9. Широкопад Д.В., Корнищ Г.В., Буга С.Г. // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. Вып. 1. С. 189.
10. Толмачев А.И., Форлано Л. // Журнал технической физики. 2018. Т. 88. Вып. 10. С. 1502. <https://doi.org/10.21883/JTF.2018.10.46492.2611>
11. Бачурин В.И., Никитин А.М., Самойлов В.Н., Татур А.Э., Ястржембский В.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 1994. Т. 58. № 3. С. 102.
12. Самойлов В.Н., Корсакова О.С., Татур А.Э. // Изв. РАН. Сер. физ. 1996. Т. 60. № 7. С. 100.
13. Samoilov V.N., Tatur A.E., Yastrzhembsky V.I. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1996. V. 118. № 1–4. P. 509. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)01479-9](https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)01479-9)
14. Samoilov V.N., Korsakova O.S., Tatur A.E. // Vacuum. 1996. V. 47. № 12. P. 1443. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(96\)00209-6](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(96)00209-6)
15. Korsakova O.S., Samoilov V.N., Dekhtyar K.V., Gurko I.B. // Proc. 7th Eur. Conf. on Applications of Surface and Interface Analysis, Göteborg, Sweden: Wiley and Sons Publ., 1997. P. 860.
16. Samoilov V.N., Tatur A.E., Yastrzhembsky V.I. // Radiat. Eff. Defects Solids. 1997. V. 142. № 1–4. P. 323. <https://doi.org/10.1080/10420159708211617>
17. Самойлов В.Н., Ананьева Н.Г. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 8. С. 106. <https://doi.org/10.1134/S0207352819080146>
18. Wehner G.K. // J. Appl. Phys. 1955. V. 26. № 8. P. 1056. <https://doi.org/10.1063/1.1722136>
19. Юрасова В.Е., Плешивцев Н.В., Орфанов И.В. // ЖЭТФ. 1959. Т. 37. Вып. 4. С. 966.

20. *Rübesame D., Niedrig H.* // Radiat. Eff. Def. Solids. 1996. V. 138. № 1–2. P. 49.
<https://doi.org/10.1080/10420159608211508>
21. *Van Veen A.* Sputtering and Scattering by Interaction of Low Energy Noble Gas Ions with Monocrystalline Metal Surfaces. Ph. D. Thesis. Univ. Utrecht, Utrecht, the Netherlands. 1979.
22. *Samoilov V.N., Tatur A.E., Kovaleva N.A., Kozhanov A.E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1999. V. 153. № 1–4. P. 319.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00216-5](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00216-5)
23. *Самойлов В.Н., Мусин А.И.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 2. С. 171.
<https://doi.org/10.7868/S0367676518020084>
24. *Самойлов В.Н., Мусин А.И., Ананьева Н.Г.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 2. С. 122.
<https://doi.org/10.7868/S0367676516020289>
25. *Kornich G.V., Betz G.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1998. V. 143. № 4. P. 455.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(98\)00410-8](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(98)00410-8)
26. *Kornich G.V., Betz G., Bazhin A.I.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1999. V. 153. № 1–4. P. 383.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00218-9](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00218-9)
27. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., DiNola A., Haak J.R.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 8. P. 3684.
<https://doi.org/10.1063/1.448118>
28. *Karetta F., Urbassek H.M.* // J. Appl. Phys. 1992. V. 71. № 11. P. 5410.
<https://doi.org/10.1063/1.350563>
29. *Ackland G.J., Tichy G., Vitek V., Finnis M.W.* // Phil. Mag. A. 1987. V. 56. № 6. P. 735.
<https://doi.org/10.1080/01418618708204485>
30. *Gao F., Bacon D.J., Ackland G.J.* // Phil. Mag. A. 1993. V. 67. № 2. P. 275.
<https://doi.org/10.1080/01418619308207158>
31. *Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U.* // Charge States and Dynamic Screening of Swift Ions in Solids. Proc. of the U.S.-Japan Seminar on Charged-Particle Penetration Phenomena, 25–29 January 1982, Honolulu, Hawaii, U.S.A. The Oak Ridge National Laboratory Publ., Oak Ridge, Tennessee, U.S.A. 1983. P. 88.
32. *Gao F., Bacon D.J.* // Phil. Mag. A. 1993. V. 67. № 2. P. 289.
<https://doi.org/10.1080/01418619308207159>
33. *Bacon D.J., Deng H.F., Gao F.* // J. Nucl. Mater. 1993. V. 205. P. 84.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(93\)90074-9](https://doi.org/10.1016/0022-3115(93)90074-9)
34. *Weijssensfeld C.H.* Yield, Energy and Angular Distribution of Sputtered Atoms. Ph. D. Thesis. Univ. Utrecht, Utrecht, the Netherlands. 1966.
35. *Silsbee R.H.* // J. Appl. Phys. 1957. V. 28. № 11. P. 1246.
<https://doi.org/10.1063/1.1722626>
36. *Samoilov V.N., Korsakova O.S., Rodionova E.L., Nikitin A.M., Bachurin V.I.* // Ion Beam Modification of Materials / Eds. Williams J.S. et al. Amsterdam: Elsevier, 1996. P. 710.
37. *Корсакова О.С., Алешкевич В.А., Самойлов В.Н., Никитин А.М.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 1997. № 2. С. 77.
38. *Воеводин Вл.В., Жуматий С.А., Соболев С.И., Антонов А.С., Брызгалов П.А., Никитенко Д.А., Стефанов К.С., Воеводин Вад.В.* // Открытые системы. СУБД. 2012. № 7. С. 36.
39. *Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V., Opanasenko V.* // Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale. Boca Raton: CRC Press, 2013. P. 283.

On the Shift of the Maximum of the Polar Angular Distribution of Sputtered Atoms in the MD Model of the (001) Ni Face Sputtering

A. I. Musin^{1,2}, V. N. Samoilov^{3,*}

¹State University of Education, Mytishchi, Moscow Region, 141014 Russia

²Moscow State University of Technology “STANKIN”, Moscow, 127994 Russia

³Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: samoilov@poly.phys.msu.ru

Using an up-to-date full molecular dynamics model of sputtering of single crystals, taking into account the incidence of ions on the surface, the peculiarities and mechanisms of atom sputtering during bombardment of the (001) Ni face with 200 eV Ar ions are studied for two target temperatures. It is shown for the first time that with an increase in the energy of sputtered atoms, not only the maximum of their polar angular distribution in the azimuthal direction toward the Wehner spots, but also the maximum of the polar angular distribution integrated over the azimuthal angles shifts first toward the normal to the surface, and then in the opposite direction. The polar distribution integrated over the azimuthal angle is formed by atoms ejecting from the surface at much larger polar angles than in the final (observed) distribution. Both effects are explained in terms of the surface mechanism of single crystal sputtering.

Keywords: single crystal sputtering, sputtered atoms, polar angular distribution of sputtered atoms, molecular dynamics simulation method.

УДК 537.534.9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОН—ТВЕРДОЕ ТЕЛО ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ПРОФИЛИ ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ

© 2024 г. А. Н. Зиновьев^{а,*}, П. Ю. Бабенко^а, В. С. Михайлов^а, Д. С. Тенсин^а

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

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

Поступила в редакцию 28.12.2023 г.

После доработки 19.02.2024 г.

Принята к публикации 19.02.2024 г.

На основе анализа угловых распределений частиц, прошедших сквозь тонкие пленки золота, получены параметры потенциала, наилучшим образом описывающего эксперимент. Полученный потенциал отличается от потенциала, описывающего столкновения в газовой фазе заметным изменением константы экранирования. Проанализировано влияние энергии соударения, выбора потенциала и модели электронных тормозных потерь на распределение по глубине имплантированных частиц.

Ключевые слова: угловые распределения, тонкие пленки, потенциалы межатомного взаимодействия, электронные тормозные потери, ионная имплантация, поверхности частиц.

DOI: 10.31857/S1028096024060059, EDN: DVQGTR

ВВЕДЕНИЕ

Бомбардировка поверхности ионными пучками широко используется для создания новых материалов методом ионной имплантации. Для моделирования создаваемых структур применяются расчетные методы. Многие исследования посвящены взаимодействию плазмы со стенкой Токамака реактора. Получаемые результаты сильно зависят от выбора потенциалов взаимодействия частиц, учета структуры образца, и моделей для описания потерь энергии при торможении частиц пучка на электронах мишени. Широко используются экранированные кулоновские потенциалы: Мольера [1], ZBL [2], Ленца—Йенсена [3, 4], Кг—С [5]. В работе [6] были проанализированы данные экспериментов по рассеянию частиц в газовой фазе, и был предложен потенциал, который наилучшим образом описывает эксперименты. Данные экспериментов также хорошо согласуются с расчетами [7], выполненными в приближении функционала плотности (DFT). Эти потенциалы можно улучшить, введя поправки на спектроскопические данные о параметрах потенциальной ямы. Такое приближение было успешно использовано для определения коэффициентов отражения частиц от различных мише-

ней (Мелузова и др. [8]) и для расчета тормозной способности ядер (Зиновьев и др. [9]). При использовании методов молекулярной динамики применяются более сложные модели потенциалов для описания распыления мишеней ионными пучками [10–12]. В работе (Брукнер и др. [13]) отмечалась необходимость варьирования константы экранирования в потенциале для лучшего описания эксперимента. При изучении эффекта радужного рассеяния атомов на поверхности кристаллов металлов (Бабенко и др. [14]) из экспериментальных данных было получено большое количество потенциалов, заметно отличающихся от потенциалов, применяемых для описания рассеяния в газовой фазе. Данное отличие авторы связали с влиянием потенциала, обусловленного наведенным зарядом при приближении атомов к поверхности металлов. В нашей работе [15] была предпринята попытка по получению данных о потенциале из анализа энергетических спектров обратно рассеянных от поверхности частиц. В данной работе ставилась задача получения параметров потенциала взаимодействия ион—твердое тело, используя угловые зависимости частиц, прошедших сквозь тонкую пленку золота.

Еще одной задачей работы было проанализировать влияние выбора модели потенциала и

других параметров на описание распределений по глубине имплантированных частиц в веществе.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

В разработанной нами программе для описания взаимодействия частиц в твердом теле использовался метод Монте-Карло. Расчет велся в приближении бинарных соударений. В этом приближении рассеяние атомных частиц в твердом теле рассматривается как последовательность парных соударений с атомами твердого тела. При этом траектория движения частицы заменяется асимптотами траектории. Приближение бинарных соударений позволяет значительно ускорить проведение расчетов. В данной работе анализировалось до 50 млн. траекторий частиц, что позволяло иметь хорошую статистику при анализе энергетических и угловых распределений как отраженных от поверхности частиц, так и для прошедших сквозь тонкую пленку.

В качестве мишени рассматривался поликристалл золота, состоящий из микрокластеров размером в одну постоянную решетки случайно ориентированных в пространстве. При последующем соударении ориентация кластера в пространстве разыгрывается заново.

Потери энергии при рассеянии на атомах решетки (ядерные тормозные потери) рассчитываются точно, если известен потенциал взаимодействия. Потери энергии при торможении на электронах учитываются при каждом соударении путем умножения значения электронной тормозной способности при конкретной энергии на длину траектории между соударениями. Экспериментальные данные об электронных тормозных потерях для различных снарядов и мишеней собраны в базе данных [16]. Для системы Н—Au экспериментальные данные приведены в работах [17–23]. При энергиях менее 10 кэВ эксперимент дает существенно разные значения неупругой потери энергии. Как было показано в нашей работе [24], это различие можно устранить путем учета поправки на многократность рассеяния. В данной работе мы использовали аппроксимацию $dE/dx[\text{эВ}/\text{Å}] = 1.632E[\text{кэВ}]^{0.722}$, которая основана на данных эксперимента по обратному рассеянию частиц [21]. Эта зависимость заметно отличается от рекомендаций пакета SRIM [25], $dE/dx[\text{эВ}/\text{Å}] = 2.992E[\text{кэВ}]^{0.5}$. В используемой программе имеется возможность варьировать потенциал взаимодействия и модель для описания зависимости электронных тормозных потерь от энергии. Учитываются тепловые колебания атомов мише-

ни. Также фиксируется слой, до которого дошла частица. Более детальное описание алгоритма можно найти в работе [26]. При расчете пробега частиц в твердом теле расчет траектории прекращался, когда энергия частицы уменьшается до заданного предела (в нашем случае — 2 эВ). Правильность выбора минимальной энергии остановки движения частиц, определялся из критерия независимости результатов расчета профиля от выбора данного параметра.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ИЗ ДАННЫХ ОБ УГЛОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯХ ЧАСТИЦ, ПРОШЕДШИХ СКВОЗЬ ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

В нашей работе [27], где проводился анализ энергетических спектров и угловых зависимостей водородных частиц (учитывались и атомы, и ионы), отраженных от поверхности золота было установлено, что для оптимального описания экспериментальных данных необходима коррекция потенциала взаимодействия, в частности изменение константы экранирования на 10–15%.

С целью проверки этого результата мы перешли к анализу экспериментальных данных [19, 22] о прохождении водородных частиц сквозь тонкие пленки золота с толщиной порядка 150 Å. В этих случаях в энергетических спектрах наблюдается пик гауссовой формы. Сдвиг пика относительно начальной энергии бомбардирующих частиц отражает потери энергии после прохождения частиц через пленку. В работах [19, 22] измерялись энергетические спектры вылетевших частиц для различных углов вылета. При увеличении угла регистрации прошедших пленку частиц пик сдвигается, потери энергии возрастают в связи с увеличением эффективной толщины пленки.

Полуширина пика определяется эффектом страгглинга, т.е. тем, что процесс потери энергии носит случайный характер как из-за случайного характера изменения заряда налетающей частицы при пролете в твердом теле, так из-за неравномерного распределения плотности электронов в образце. В это уширение вносит также вклад разброс энергетических потерь при упругих соударениях налетающей частицы с атомами решетки. Таким образом, энергетические спектры дают информацию о значениях электронных тормозных потерь и данных о страгглинге, но практически не несут информации о потенциале взаимодействия. Угловые распределения частиц как раз связаны, в основном, с многократным рассеянием налетающей частицы на атомах решетки и могут нести нужную информацию.

Угловое распределение частиц, прошедших пленку при моделировании чувствительно к выбору потенциала взаимодействия. На рис. 1 показано измеренное [22] угловое распределение протонов с начальной энергией 9 кэВ, прошедших через пленку Au толщиной $d = 143 \text{ \AA}$.

При расчетах использовались два типа потенциалов: потенциал Зиновьева и степенной потенциал. Потенциал Зиновьева [6]:

$$U(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \exp\{-B(x)x\}, \quad B(x) = \frac{c_1}{1 + c_2 x^{1/2} + c_3 x},$$

$$x = \frac{R}{a_f}, \quad c_1 = 1.575, \quad c_2 = 0.719 \quad \text{и} \quad c_3 = -0.01.$$

В качестве длины экранирования использовался параметр, предложенный Фирсовым [28]:

$$a_f = 0.88534 a_B \left(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2} \right)^{-2/3}, \quad a_B = 0.529 \text{ \AA}.$$

Как видно из рис. 1, при использовании потенциала Зиновьева с длиной экранирования, равной a_f , видна существенная разница с экспериментом. Для согласования с экспериментом потребовалось добавить в потенциал Зиновьева дополнительный член при $R_1 < (1/6) \text{ \AA}$ — $U = U_{\text{zin}} \exp[-4(R_1 - R)]$ и варьировать константу экранирования a . Наилучшее согласие достигается при $a = 1.18 a_f$.

Чтобы избавиться от необходимости введения дополнительных членов в потенциал, проводился также расчет при варьировании константы экранирования в зависимости от межъядерного расстояния, а также использовался степенной потенциал.

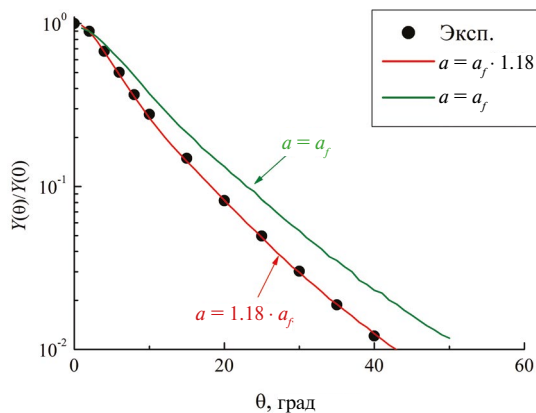


Рис. 1. Угловое распределение ионов, прошедших сквозь пленку. Данные нормированы при $\theta = 0^\circ$. Точки — экспериментальные данные. Линии — расчет с использованием потенциала Зиновьева [6] со значениями длины экранирования $a = a_f$ и $a = 1.18 a_f$.

Для проверки методики мы определили потенциал из независимых измерений, проведенных в работе [19] для столкновений протонов с энергией 10 кэВ с пленкой из золота толщиной $153 \text{ \AA}$. Условия экспериментов Фама и Арчуби весьма похожие, однако имеются небольшие различия в поведении угловой зависимости при углах рассеяния, больше 25° , это влияет на получаемый потенциал. В целом, разброс кривых на рис. 2 характеризует имеющиеся ошибки в получении параметров потенциала при анализе экспериментов по прохождению частиц сквозь тонкие пленки.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ О ПОТЕНЦИАЛАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦА — ТВЕРДОЕ ТЕЛО

На рис. 3 сравниваются результаты определения потенциала из данных по прохождению частиц сквозь тонкие пленки с полученными ранее [27] результатами моделирования эксперимента по обратному рассеянию водородных частиц поверхностью твердого тела. Мы предполагали, что при рассеянии протонов в твердом теле достигается равновесное распределение частиц по заряду в пучке, но оно может быть различным для разных начальных энергий. Поэтому параметры потенциала для разных энергий определялись независимо. Как видно из рис. 3, данные для разных энергий близки, что еще раз подтверждает устойчивость методики определения параметров потенциала. Полученные нами потенциалы для

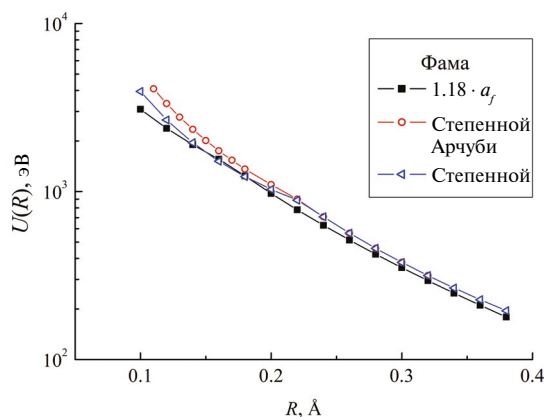


Рис. 2. Сравнение данных о потенциале, полученных при применении различных формул потенциалов при обработке экспериментов. Эксперимент [22] потенциал Зиновьева с $a = 1.18 a_f$ — квадраты. Эксперимент [22] степенной потенциал — кружки. Эксперимент [19] степенной потенциал — треугольники.

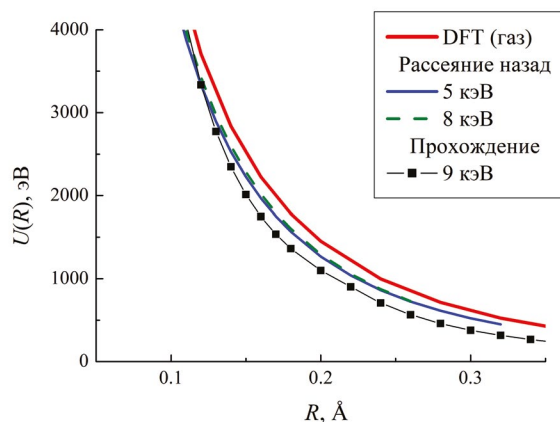


Рис. 3. Потенциалы, полученные из эксперимента по обратному рассеянию для различных энергий соударения, и потенциалы, полученные из данных по прохождению частиц через тонкие пленки. Для сравнения приведен потенциал DFT для столкновений частиц в газовой фазе.

обоих типов эксперимента в твердой фазе существенно отличаются от потенциала DFT (газовая фаза). При этом наблюдаемое различие для потенциала, полученного из анализа экспериментов по прохождению тонких пленок несколько больше.

Проведенный анализ показал, что результирующие потенциалы, полученные при обработке данных по обратному рассеянию, характеризуются увеличением функции экранирования (или уменьшением длины экранирования) на 10–15%. Для потенциалов, полученных из анализа угловых распределений частиц, прошедших сквозь тонкую пленку, разница составляет $18 \pm 2\%$ для $R = 0.3 \text{ Å}$ и уменьшается до 6% для $R = 0.08 \text{ Å}$, т.е. разница уменьшается для более тесных соударений. Таким образом при уменьшении межъядерного расстояния значения потенциалов для газовой и твердой фаз сближаются.

Возможны несколько причин отличия полученных потенциалов от потенциалов для газовой фазы. Одной из причин может быть поляризация облака электронов проводимости налетающей частицей. Другой причиной может быть отличие реальной кристаллической структуры поликристалла от структуры, рассматриваемой при моделировании. Напомним, мы считали поликристалл состоящим из микрокристаллов с размером в одну постоянную решетки, случайно ориентированных в пространстве. Если увеличить размеры такого микрокристалла могут возникнуть эффекты, связанные с проявлением эффекта каналирования. Они могут повлиять на траектории частиц и получаемые угловые распределения. При анализе потока обратно рассеянных частиц эти эффекты

должны проявляться слабее. Это может объяснять различие полученных потенциалов для двух типов эксперимента.

Таким образом, для уточнения получаемых результатов нужно точное знание структуры образцов.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ТОРМОЗНЫХ ПОТЕРЬ, ПОТЕНЦИАЛА И ЭНЕРГИИ СОУДАРЕНИЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ГЛУБИНЕ ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ

На рис. 4 показан профиль имплантированных частиц, рассчитанный нашей программой с использованием потенциала ZBL [2] для двух моделей электронных тормозных потерь: данные эксперимента [21] и модель, применяемая в пакете SRIM [25]. Используемая модель оказывает сильное влияние на распределение по глубине имплантированных частиц. Наша программа в отличие от пакета SRIM позволяет легко менять эту модель. Видно, что при использовании экспериментальных данных Маркина [21] профиль уширяется, а средний пробег частиц увеличивается.

Далее мы будем приводить результаты с использованием экспериментальных данных [21] об электронных тормозных способностях. На рис. 5 представлены профили, полученные с использованием потенциалов ZBL, Зиновьева, и DFT (теоретического потенциала, полученного в рамках приближения функционала плотности), а также модельного потенциала, полученного из

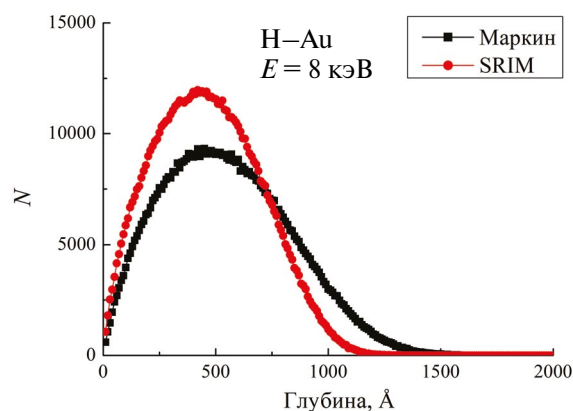


Рис. 4. Распределение по глубине имплантированных частиц для системы H—Au с начальной энергии 8 кэВ. Расчет нашей программой с использованием потенциала ZBL [2] для двух моделей электронных тормозных потерь: данные эксперимента Маркина [21] и модель, применяемая в пакете SRIM [25].

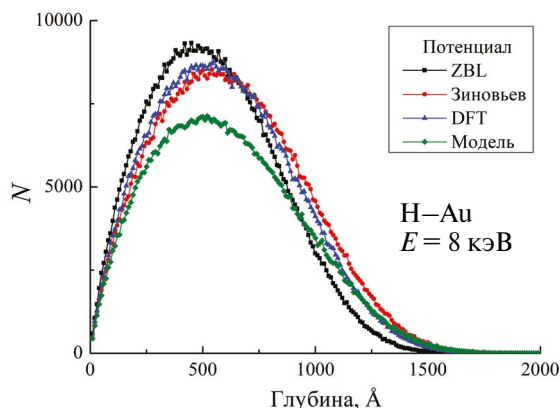


Рис. 5. Распределения имплантированных частиц по глубине, рассчитанные при использовании потенциалов ZBL, Зиновьева, и DFT, а также модельного потенциала, полученного из анализа экспериментальных данных о рассеянии в твердом теле.

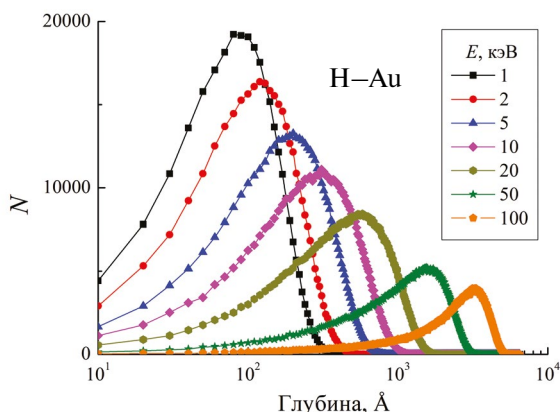


Рис. 6. Зависимость профиля (распределения по глубине) имплантированных частиц от начальной энергии.

анализа экспериментальных данных при столкновении частиц с твердым телом. Как видно, потенциал ZBL занижает средний пробег. Потенциалы Зиновьева и DFT дают близкие результаты. При использовании модельного потенциала наблюдается некоторое уширение профиля и уменьшение числа имплантированных частиц, связанное с увеличением отражения частиц от поверхности.

На рис. 6 представлено изменение профиля имплантированных частиц при изменении энергии соударения. При моделировании использовался потенциал Зиновьева [6]. Как видно из рис. 6, при уменьшении энергии имплантированных частиц можно ожидать существенного уменьшения толщины, затрагиваемого имплантацией слоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан пакет программ, позволяющий описывать характеристики частиц, рассеянных от

поверхности твердого тела, а также прошедших сквозь тонкие пленки. Пакет дает возможность моделировать пробеги частиц, распределение имплантированных частиц по глубине и энергывыделение.

На основе анализа угловых распределений частиц, прошедших сквозь тонкие пленки золота, определены параметры потенциала, наилучшим образом описывающего эксперимент. Полученный потенциал отличается от потенциала, описывающего столкновения в газовой фазе заметным изменением константы экранирования и подтверждает ранее полученный такой же результат, основанный на анализе энергетических и угловых спектров обратно рассеянных частиц.

Показано, что выбор модели, описывающей торможение частиц в веществе и типа потенциала влияет на получаемые профили имплантированных частиц.

Продемонстрировано, что уменьшение энергии соударения приводит к значительному изменению толщины имплантированного слоя. Сам результат очевиден. Однако проведенное моделирование позволяет перейти к количественным характеристикам.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Бабенко П.Ю., Михайлов В.С. и Тенсин Д.С. благодарят за финансовую поддержку грант Российского научного фонда № 22-22-20081, <https://rscf.ru/project/22-22-20081/>, а также грант Санкт-Петербургского научного фонда в соответствии с соглашением от 14 апреля 2022 г. № 22/2022

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moliere G.* // *Z. Naturforsch. A* 1947. V. 2. P. 133. <https://doi.org/10.1515/zna-1947-0302>
2. *Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U.* The Stopping and Range of Ions in Solids, the Stopping and Range of Ions in Matter, V. 1. New York: Pergamon, 1985, 321p.
3. *Lenz W.* // *Z. Phys.* 1932. V. 77. P. 713. <https://doi.org/10.1007/BF01342150>
4. *Jensen H.* // *Z. Phys.* 1932. V. 77. P. 722. <https://doi.org/10.1007/BF01342151>
5. *Wilson W.D., Haggmark L.G., Biersack J.P.* // *Phys. Rev. B* 1977. V. 15. P. 2458. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.2458>
6. *Zinov'ev A.N.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 2011. V. 269. P. 829. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.11.074>
7. *Zinov'ev A.N., Nordlund K.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 2017. V. 406. P. 511.

- <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.03.047>
8. Meluzova D.S., Babenko P.Yu., Shergin A.P., Nordlund K., Zinoviev A.N. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 2019. V. 460. P. 4.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.03.037>
 9. Zinoviev A.N., Babenko P.Yu., Nordlund K. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 2021. V. 508. P. 10.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2021.10.001>
 10. Agrawal A., Mishra R., Ward L., Flores K.M., Windl W. // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2013. V. 21. P. 085001.
<https://doi.org/10.1088/0965-0393/21/8/085001>
 11. Bjorkas C., Juslin N., Timko H., Vortler K., Nordlund K., Henriksson K., Erhart P. // J. Phys.: Condens. Matter 2009. V. 21. P. 445002.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/44/445002>
 12. Marinica M.-C., Ventelon L., Gilbert M.R., Provill L., Dudarev S.L., Marian J., Bencteux G., Willaime F. // J. Phys.: Condens. Matter 2013. V. 25. P. 395502.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/39/395502>
 13. Bruckner B., Strapko T., Sortica M.A., Bauer P., Primetzhofer D. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 2020. V. 470. P. 21.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2020.02.018>
 14. Бабенко П.Ю., Мелузова Д.С., Солоницына А.П., Шергин А.П., Зиновьев А.Н. // ЖЭТФ 2019. Т. 155. С. 612.
<https://doi.org/10.1134/S0044451019040047>
 15. Бабенко П.Ю., Зиновьев А.Н., Тенсин Д.С. // ЖТФ. 2022. Т. 92. С. 1643.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2022.11.53436.151-22>
 16. 3. NDS — Database.
<https://www-nds.iaea.org>
 17. Blume R., Eckstein W., Verbeek H. // Nucl. Instr. Meth. 1980. V. 168. P. 57.
[https://doi.org/10.1016/0029-554X\(80\)91231-8](https://doi.org/10.1016/0029-554X(80)91231-8)
 18. Morita K., Akimune H., Suita T. // J. Phys. Soc. Japan 1968. V. 25. P. 1525.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.25.1525>
 19. Archubi C.D., Eckardt J.C., Lantschner G.H., Arista N.R. // Phys. Rev. A 2006. V. 73. P. 042901.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.73.042901>
 20. Valdes J.E., Martínez-Tamayo G., Lantschner G.H., Eckardt J.C., Arista N.R. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 1993. V. 73. P. 313.
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(93\)95744-P](https://doi.org/10.1016/0168-583X(93)95744-P)
 21. Markin S.N., Primetzhofer D., Prusa S., Brunmayr M., Kowarik G., Aumayr F., Bauer P. // Phys. Rev. B 2008. V. 78. P. 195122.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.195122>
 22. Fama M., Lantschner G.H., Eckardt J.C., Denton C.D., Arista N.R. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 2000. V. 164-165. P. 241.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)01086-1](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)01086-1)
 23. Andersen H.H., Csete A., Ichioka T., Knudsen H., Moller S.P., Uggerhoj U.I. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 2002. V. 194. P. 217.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)00692-4](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)00692-4)
 24. Зиновьев А.Н., Бабенко П.Ю. // ПЖЭТФ 2022. Т. 115. С. 603.
<https://doi.org/10.31857/S1234567822090105>
 25. SRIM — The Stopping and Range of Ions in Matter — code.
<http://srim.org>
 26. Мелузова Д.С., Бабенко П.Ю., Шергин А.П., Зиновьев А.Н. // Поверхность 2019. В. 4. С. 74.
<https://doi.org/10.1134/S0207352819040127>
 27. Бабенко П.Ю., Зиновьев А.Н., Михайлов В.С., Тенсин Д.С., Шергин А.П. // ПЖТФ. 2022. Т. 48. С. 10.
<https://doi.org/10.21883/PJTTF.2022.14.52862.19231>
 28. Firsov O.B. // Sov. Phys. JETP 1958. V. 7. P. 308.

Determination of the Ion—Solid Interaction Potential from the Experiment and Its Influence on the Profiles of Implanted Particles

A. N. Zinoviev¹*, P. Yu. Babenko¹, V. S. Mikhailov¹, D. S. Tensin¹

¹Ioffe Institute St. Petersburg, St. Petersburg, 19402 Russia

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

Based on the analysis of the angular distributions of particles passing through thin gold films, the parameters of the potential that best describes the experiment are obtained. The resulting potential differs from the potential describing collisions in the gaseous phase by a noticeable change in the screening constant. The influence of the collision energy, the choice of potential, and the model of electron bremsstrahlung on the depth distribution of implanted particles is analyzed.

Keywords: angular distributions, thin films, interatomic interaction potentials, electronic stopping, ion implantation.

УДК 539.5

ЭВОЛЮЦИЯ НАНОТВЕРДОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА ПРИ НАЛОЖЕНИИ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2024 г. Ю. Д. Заворотнев^а, Г. С. Давдян^б, В. Н. Варюхин^а, А. Г. Петренко^а,
Е. Ю. Томашевская^с, Б. Б. Страумал^{б, *}

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

^бИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черногловка, 142432 Россия

^сДонецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского, Донецк, 283048 Россия

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

Поступила в редакцию 12.01.2024 г.

После доработки 02.03.2024 г.

Принята к публикации 02.03.2024 г.

На основе феноменологической теории в приближении Ландау разработана модель для описания экспериментов по измерению нанотвердости двухкомпонентных растворов на основе титана при наложении кручения под высоким давлением. Определены возможные механизмы появления в эксперименте несимметричности этой величины относительно середины радиуса цилиндрического образца. Дополнительно изучено поведение радиальной и угловой составляющих нанотвердости при наличии точечного дефекта в изучаемом материале.

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

DOI: 10.31857/S1028096024060066, EDN: DVQFOK

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в промышленности широко применяются титановые сплавы [1–4]. Характеристики этих соединений можно целенаправленно менять с помощью различных легирующих элементов [5–7]. Однако сегодня увеличивается потребность в принципиально новых конструкционных материалах [8–10]. Например, упрочненные жаропрочные сплавы уже не могут в полной мере удовлетворять требованиям авиакосмической техники. Поэтому возникает потребность исследования сплавов с другими возможными добавками. В [11] были измерены нанотвердость (H) и модуль Юнга (E) для трех сплавов – Ti–2.5 мас. % Ni, Ti–2 мас. % Cr и Ti–2.2 мас. % Fe, предварительно отожденных в двухфазной области фазовой диаграммы (α Ti + интерметаллид) и подвергнутых затем кручению под высоким давлением. Титановый сплав с добавлением никеля показал самые высокие значения H и E , они изменяются равномерно от центра к краю образца, и после кручения под высоким давлением сплав содержал две фазы – α и ω . Нанотвердость сплава Ti–2.5 мас. % Ni

вдоль радиуса образца по поверхности меняется незначительно – от минимального 4.8 ГПа до максимального значения 5.2 ГПа, как и модуль Юнга (от 121 до 155 ГПа). Максимумы значений H и E приходятся на середину радиуса образца. Сплав Ti–2.2 мас. % Fe ведет себя по-другому: наличие в нем четырех фаз – α , β , ω и TiFe – приводит к сильному разбросу измеряемых значений H и E : от 4.4 до 2.0 ГПа и от 131 до 12 ГПа соответственно. Обработка диаграмм P – h (здесь P – величина нагрузки, h – глубина отпечатка) позволила связать нанотвердость материала с его ползучестью. Однако эта работа носит сугубо экспериментальный характер, и, следовательно, возникает необходимость теоретического осмысления полученных результатов. В настоящей работе поставленная задача рассмотрена с помощью феноменологической теории Ландау.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Теория Ландау показала неплохие результаты при изучении двухкомпонентных растворов на основе меди [12–18] за пределами области упругости. Удовлетворительное согласие с экспе-

риментом было получено при изучении сдвигов фазовых границ при наложении неразрушающего кручения под высоким давлением, изменении параметров решетки, распространении кинка. В указанных работах зависимость момента кручения от числа оборотов аппроксимирована гиперболическим тангенсом. Поскольку в настоящей работе не исследуется зависимость наблюдаемых параметров от момента, соответствующая величина не будет фигурировать явно и будет включена в феноменологические константы. Кроме этого, в потенциал не будут включены инварианты Лифшица, которые ответственны за образование спиральной структуры с вектором распространения по оси OZ , поскольку рассматриваются эффекты, возникающие в перпендикулярной плоскости XOY . Как указано выше, это будет распределение параметра порядка по радиусу и углу в плоскости XOY , а также нанотвердости в идеальном кристалле и в кристалле с одним точечным дефектом.

В [19] отмечено, что двухкомпонентные растворы фактически не являются кристаллами, поскольку они не имеют решеточного строения. Однако, если применить приближение виртуального кристалла [20], то восстанавливается трансляционная инвариантность и можно ввести обобщенный векторный параметр порядка, который характеризует изменение линейных размеров и формы элементарной ячейки виртуальной решетки при некоторых воздействиях. В эксперименте это выражается в изменении межплоскостного расстояния в кристаллической решетке и изменении ее параметров [21, 22]. Следовательно, при рассмотрении поставленной задачи можно применить феноменологическую теорию Ландау. Запишем неравновесный термодинамический потенциал в виде:

$$\begin{aligned} \Phi_0 = & \gamma_1 \left(\left(\frac{\partial q(x, y)}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial q(x, y)}{\partial y} \right)^2 \right) + \\ & + \frac{\alpha_1}{2} q^2(x, y) + \frac{\alpha_2}{4} q^4(x, y) + \frac{\alpha_3}{6} q^6(x, y) + \\ & + \sum_{i=1}^2 \gamma_2 \left(x, x + (-1)^i \Delta x, y \right) q^2(x, y) q^2 \left(x + (-1)^i \Delta x, y \right) + \\ & + \sum_{i=1}^2 \gamma_2 \left(x, y, y + (-1)^i \Delta y \right) q^2(x, y) q^2 \left(x, y + (-1)^i \Delta y \right), \end{aligned} \quad (1)$$

где α_i, γ_i ($i = 1, 2, 3$) — феноменологические параметры, слагаемые с производными описывают неоднородности структуры в плоскости XOY , две последние суммы ответственны за взаимодействие с ближайшими соседями, $q(x, y)$ — параметр порядка.

В эксперименте, описанном в [11], фактически на образец действуют два вращающих момента, направленных в разные стороны. Эти моменты приводят к разным знакам деформации края и центра образца. В результате, как указано в [11], в случае идеального, без примесей, образца на половине радиуса происходит аннигиляция, и деформация отсутствует. Фактически имеет место антисимметричное относительно невозмущенного состояния распределение параметра порядка и максимальная прочность образца на половине радиуса. Однако присутствие какого-либо дефекта приводит к нарушению симметрии и искажению распределения параметра порядка по радиусу.

Пусть к образцу мгновенно приложены два противоположных момента. Рассмотрим временное распределение параметра порядка по радиусу и углу. Временная зависимость параметра порядка в процессе наложения кручения под высоким давлением описывается с помощью уравнения Ландау–Халатникова в виде:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = -\gamma_{ij} \frac{\delta \Phi}{\delta q_j}, \quad (i = x, y), \quad (2)$$

где Φ — функционал свободной энергии,

$$\frac{\delta \Phi}{\delta q} = \sum_k (-1)^k \frac{d^k}{dz^k} \frac{\partial \Phi}{\partial \left(\frac{\partial^k q}{\partial z^k} \right)}$$

— функциональная производная, t — время, γ_{ij} ($i = x, y$) — матрица кинетических коэффициентов, характеризующей скорость релаксации системы в положение равновесия, q_i — компоненты векторного параметра порядка системы. В дальнейшем будем предполагать, что кинетические коэффициенты γ_{ij} ($i = x, y$) постоянны и для простоты пренебрежем перекрестными эффектами между различными компонентами параметра порядка $\gamma_{xy} = \gamma_{yx} = 0$. Параметр порядка представляет собой линейную комбинацию смещений атомов в процессе фазового перехода. В эксперименте это выражается в изменении межплоскостного расстояния в кристаллической решетке и ее параметров [21, 22].

Поскольку при постановке эксперимента использовался цилиндрический образец, рассмотрим задачу в цилиндрической системе координат, после перехода в которую получаем:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial q}{\partial t} = & -\gamma_{ii} \left(-\gamma_1 \left(\frac{\partial^2 q(r, \varphi)}{\partial r^2} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial q(r, \varphi)}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 q(r, \varphi)}{\partial \varphi^2} \right) + \\
& + \alpha_1 q(r, \varphi) + \alpha_2 (q(r, \varphi))^3 + \alpha_3 (q(r, \varphi))^5 + \\
& + 2 \sum_{i=1}^2 \gamma_2 \left(r, r + (-1)^i \Delta r, \varphi \right) q(r, \varphi) q^2 \left(r + (-1)^i \Delta r, \varphi \right) + \\
& + 2 \sum_{i=1}^2 \gamma_2 \left(r, \varphi, \varphi + (-1)^i \Delta \varphi \right) q(r, \varphi) q^2 \left(r, \varphi, \varphi + (-1)^i \Delta \varphi \right),
\end{aligned} \quad (3)$$

где r, φ — полярные координаты, характеризующие положение атома, $\Delta r, \Delta \varphi$ — радиальное и угловое расстояния до ближайших соседей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим две ситуации: идеальный кристалл; кристалл, в котором на некотором расстоянии от центра находится точечный дефект. В первом случае в отсутствие проскальзывания при решении уравнения (3) краевые условия должны быть одинаковыми по модулю и разными по знаку. По аналогии с результатами [13–15] можно предположить, что при разных температурах отжига имеют место разные величины искажений элементарной ячейки. Также при некоторой температуре отжига должно быть стационарное состояние, при котором отсутствует деформация элементарной ячейки, что подтверждают полученные в [3–5] результаты. То есть такое состояние обладает наибольшей нанотвердостью, и при наложении кручения под высоким давлением теоретически никаких изменений не происходит. Отсюда следует вывод, что все графики зависимости нанотвердости от радиуса должны иметь общую точку максимума, соответствующую стационарному состоянию. Результаты вычисления представлены на рис. 1 и качественно показывают распределение параметра порядка по радиусу в различные моменты времени при условии, что имеет место высокая температура отжига и, соответственно, малое начальное искажение. На рис. 2 приведены соответствующие распределения значений нанопрочности HP по радиусу, которое вычисляли по формуле:

$$HP = R \frac{a}{a + |q|}, \quad (4)$$

где a — параметр недеформированной решетки, q — отклонение параметра решетки от идеального, которое фактически совпадает с введенным ранее параметром порядка, R — несущественный для качественного рассмотрения параметр.

Видно, что в соответствии с приведенными выше рассуждениями в середине радиуса иска-

жения равны нулю (рис. 1). Следовательно, здесь находится и максимум твердости (рис. 2). Однако в конечном состоянии поведение графика HP отличается от данных эксперимента (рис. 2, [11]). По-видимому, такое расхождение вызвано малым числом измерений. Как известно из статистики, для надежной интерпретации любой кривой необходимо иметь точек измерений на три больше, чем параметров кривой. В частности, прямая линия имеет два параметра. Поэтому для того, чтобы выборка экспериментальных измерений была репрезентативной для надежной интерпретации линейной зависимости, необходимо иметь минимум пять экспериментальных точек. Любая кривая имеет большее число параметров, и, следовательно, необходимо иметь больший объем выборки. В [11] кривая прочности на рис. 2 построена на основе трех точек, что

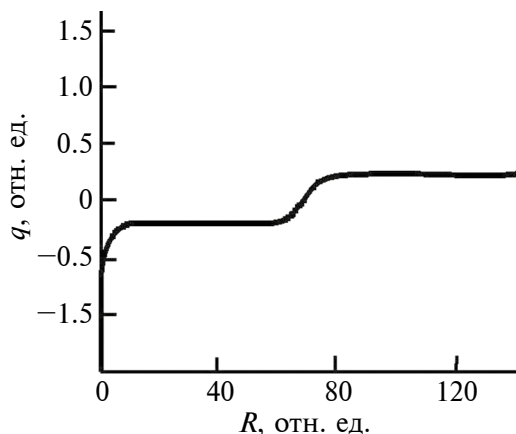


Рис. 1. Конечное по времени распределение параметра порядка по радиусу.

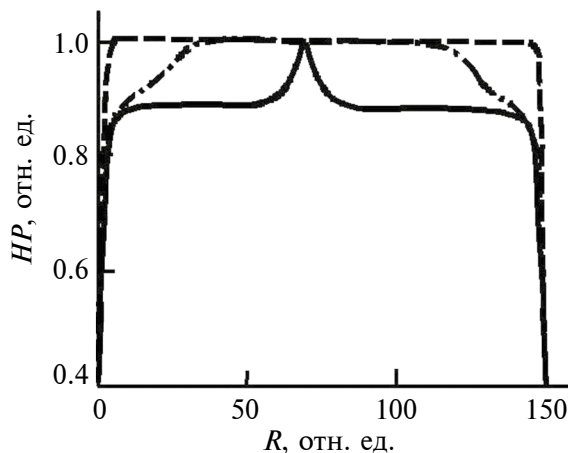


Рис. 2. Распределение твердости образца по радиусу: штриховая, штрихпунктирная, сплошная линии — начальный момент времени, промежуточное временное значение, конечное состояние соответственно.

явно недостаточно для надежной интерпретации поведения HR . Еще одной возможной причиной может быть приближение ближайших соседей. В реальном кристалле во взаимодействии участвует большое число атомов. Нельзя исключать и вероятность того, что теория не полна и не учитывает некоторые важные механизмы, влияющие на поведение параметра порядка при кручении.

Представляет интерес исследование поведения параметра порядка и HR в условиях проскальзывания образца, которое может осуществляться как в центре, так и на краях. В этом случае стационарного состояния можно не достичь. Следует различать два вида проскальзывания: сильное, при котором деформации в центре и на краях одного знака и различны по модулю; слабое, при котором деформации в центре и на краях различны по знаку и по модулю. В случае сильного и слабого проскальзывания графики временной зависимости HR представлен на рис. 3, 4. В случае сильного проскальзывания на графике зависимости твердости отсутствует центральный пик (рис. 3) и кривая качественно совпадает с соответствующей зависимостью для Ti–2.2 мас. % Fe (рис. 2, [11]).

На рис. 5 приведена зависимость HR в случае, когда значения параметра порядка в центре и на краю примерно равны стационарному и меньше, но различны по модулю. Видно, что отсутствует максимум внутри интервала значений радиуса, и кривая качественно соответствует экспериментальной кривой для Ti–2 мас. % Cr (рис. 2, [11]). В случае, если параметр порядка в центре примерно равен стационарному и больше, чем его значение на краю, появляется локальный максимум (рис. 6), что свидетельствует о достижимости стационарного состояния.

Предположим, что при некотором значении радиуса, не равном середине, и при некотором угле находится точечный дефект, который характеризуется определенным значением параметра порядка. На рис. 7 представлена временная эволюция распределения параметра порядка по радиусу в направлении дефекта. Очевидно, что аномалия вносит существенное возмущение в распределение. В точке нахождения дефекта наблюдается локальный минимум нанопрочности. Также имеет место локальный максимум, что свидетельствует о пересечении стационарного состояния. Представляет интерес распределение нанопрочности по углу в окрестности точки нахождения дефекта. На рис. 8 представлена зависимость параметра порядка по углу, а на рис. 9 – соответствующая зависимость нанопрочности. Видно, что эти зависимости носят осциллирующий характер. Ввиду того, что кривая параметра порядка четыре раза обращается в нуль, имеются четыре симметричные точки максимума нанотвердости (рис. 9).

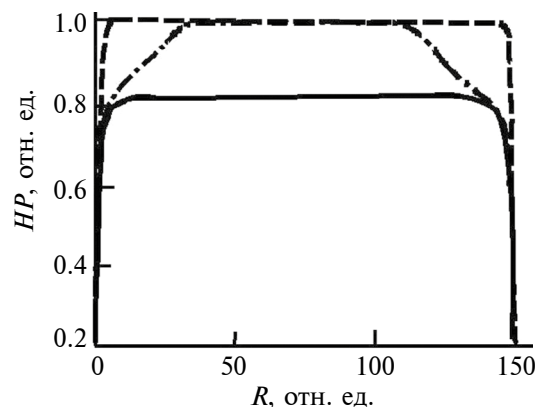


Рис. 3. Распределение твердости образца по радиусу в случае сильного проскальзывания: штриховая, штрихпунктирная, сплошная линии – начальный момент времени, промежуточное временное значение, конечное состояние соответственно.

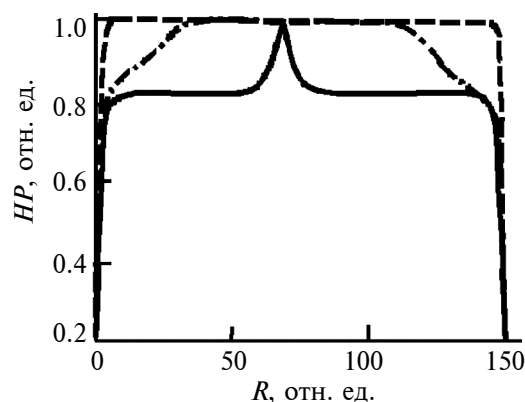


Рис. 4. Распределение твердости образца по радиусу в случае слабого проскальзывания: штриховая, штрихпунктирная, сплошная линии – начальный момент времени, промежуточное временное значение, конечное состояние соответственно.

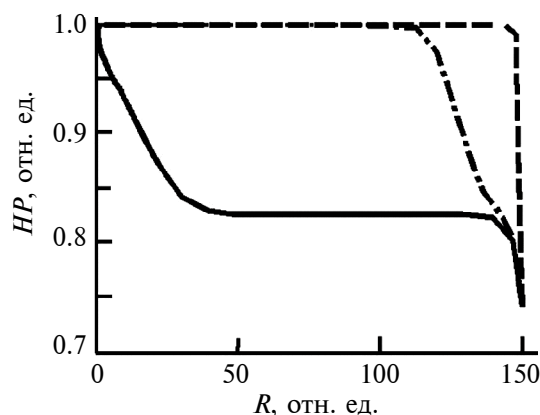


Рис. 5. Распределение твердости образца по радиусу в случае сильного проскальзывания: штриховая, штрихпунктирная, сплошная линии – начальный момент времени, промежуточное временное значение, конечное состояние соответственно. Параметр порядка в центре меньше стационарного.

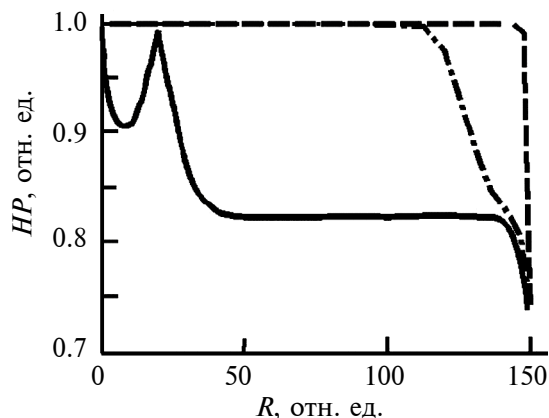


Рис. 6. Распределение твердости образца по радиусу в случае слабого проскальзывания: штриховая, штрихпунктирная, сплошная линии — начальный момент времени, промежуточное временное значение, конечное состояние соответственно. Величины параметра порядка в центре и на краях разных знаков по отношению к стационарному.

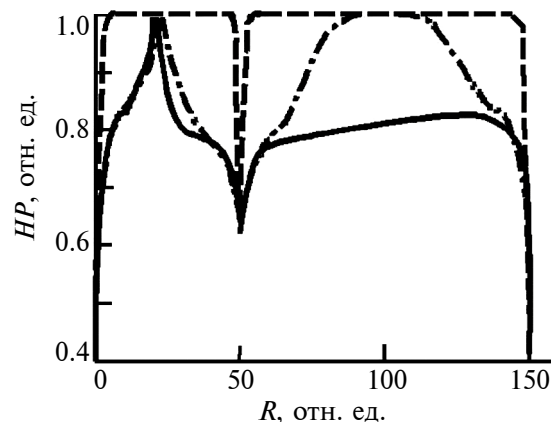


Рис. 7. Распределение нанотвердости образца по радиусу в направлении дефекта: штриховая, штрихпунктирная, сплошная линии — начальный момент времени, промежуточное временное значение, конечное состояние соответственно.

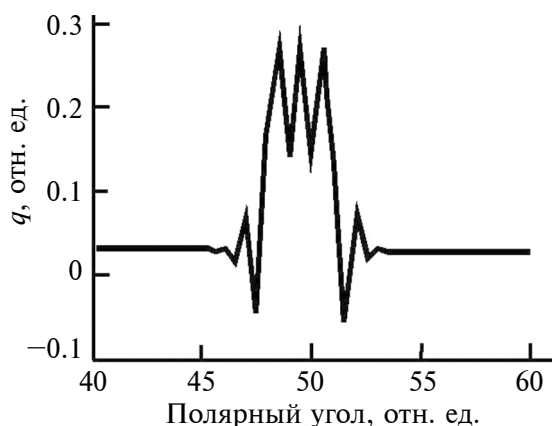


Рис. 8. Распределение параметра порядка по углу в окрестности точки нахождения дефекта.

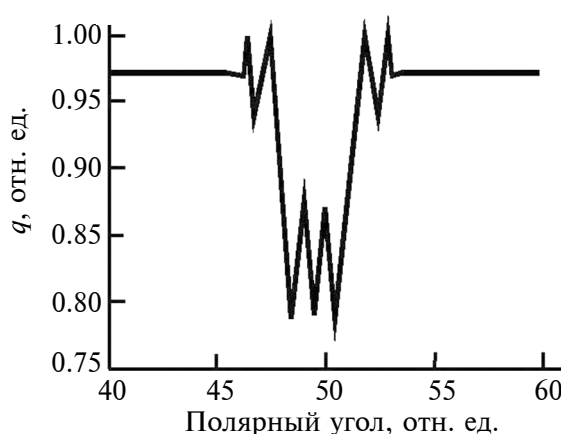


Рис. 9. Распределение нанотвердости по углу в окрестности точки нахождения дефекта.

ВЫВОДЫ

На основе феноменологической теории в приближении Ландау показано, что в идеальном соединении максимум нанотвердости при кручении под высоким давлением находится в середине радиуса цилиндрического образца.

Предположение о возможности проскальзывания образца на краях и в центре позволило объяснить несимметричность значений нанотвердости относительно середины радиуса и сдвиг максимума нанотвердости.

Наличие в некоторой точке образца точечного дефекта приводит к существенному искажению зависимости радиальной и угловой составляющих нанотвердости. В месте нахождения дефекта имеет место локальный минимум нанотвердости, а в бли-

жайшей окрестности радиальная и угловая компоненты приобретают осциллирующий характер.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение 075-15-2023-609, грант № 13.2251.21.0224).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Özyürek D., Tekeli S. // High Temp. Mater. Proc. 2011. V. 30. P. 175. <https://doi.org/0.1515/HTMP.2011.026>
2. Wang M., Lin X., Huang W. // Mater. Technol. 2016. V. 31. P. 90. <https://doi.org/10.1179/1753555715Y.0000000079>

3. Cui C., Hu B.M., Zhao L., Liu S. // *Mater. Design*. 2011. V. 32. P. 1684.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.09.011>
4. Pramanik A., Basak A.K. // *Metals*. 2023. V. 13. P. 1536.
<https://doi.org/10.3390/met13091536>
5. Zhao Z., Ji H., Zhong Y., Han C., Tang X. // *Materials*. 2022. V. 15. P. 8589.
<https://doi.org/10.3390/ma15238589>
6. Hong X.D., Zheng H.R., Liang D. // *Mater. Lett.* 2021. V. 304. P. 130717.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130717>
7. Thomas M., Jackson M. // *Scripta Mater.* 2012. V. 66. P. 1065.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.02.049>
8. Bolzoni L., Herráiz E., Ruiz-Navas E.M., Gordo E. // *Mater. Design*. 2014. V. 60. P. 628.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.04.019>
9. Marković G., Manojlović V., Ružić J., Sokić M. // *Materials*. 2023. V. 16. P. 6355.
<https://doi.org/10.3390/ma16196355>
10. Dai J., Zhu J., Chen C., Fei Weng F. // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 685. P. 784.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.212>
11. Горнакова А.С., Страумал Б.Б., Головин Ю.И., Афоникова Н.С., Пирожкова Т.С., Тюрин А.И. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. Т. 15. № 11. С. 45.
<https://doi.org/10.31857/S102809602111008X>
(Gornakova A.S., Straumal B.B., Golovin Yu.I., Afonikova N.S., Pirozhkova T.S., Tyurin A.I. // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 2021. V. 15. P. 1154.
<https://doi.org/10.31857/S102809602111008X>).
12. Zavorotnev Yu.D., Metlov L.S., Glezer A.M., Zakharov A.Yu., Tomashevskaya E.Yu. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. V. 1658. P. 012080.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1658/1/012080>
13. Korneva A., Kilmametov A., Zavorotnev Yu., Metlov L., Popova O., Baretzky B. // *Mater. Lett.* 2021. V. 302. P. 130386.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130386>
14. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Korneva A., Zieba P., Zavorotnev Y., Metlov L., Popova O., Baretzky B. // *Crystals*. 2021. V. 11. P. 766.
<https://doi.org/10.3390/cryst11070766>
15. Заворотнев Ю.Д., Страумал П.Б., Томашевская Е.Ю., Страумал Б.Б. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2024. № 3. С. 3.
16. Straumal P., Zavorotnev Y., Metlov L. Popova O. // *Materials*. 2022. V. 15. P. 6970.
<https://doi.org/10.3390/ma15196970>
17. Страумал Б.Б., Заворотнев Ю.Д., Метлов Л.С., Страумал П.Б., Петренко А.Г., Томашевская Е.Ю. // Физика металлов и металловедение. 2022. Т. 123. С. 1283.
<https://doi.org/10.31857/S0015323022600964>
(Straumal B.B., Zavorotnev Yu.D., Metlov L.S., Straumal P.B., Petrenko A.G., Tomashevskaya E.Yu. // *Phys. Metal. Metallogr.* 2023. V. 123. P. 1208.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X22601111>)
18. Заворотнев Ю.Д., Метлов Л.С., Томашевская Е.Ю. // ФТТ. 2022. Т. 64. С. 462.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2022.04.52186.263>
19. Шубников А.В. // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. 1956. Т. 85. С. 108.
20. Эренрейх Г., Шварц Л. Электронная структура сплавов. М.: Мир, 1979. 200 с.
21. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Ivanisenko Y., Kurmanaeva L., Baretzky B., Kucheev Y.O., Zieba P., Korneva A., Molodov D.A. // *Mater. Lett.* 2014. V. 118. P. 111.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.12.042>
22. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Baretzky B., Kogtenkova O.A., Straumal P.B., Litynska-Dobrzynska L., Chulist R., Korneva A., Zieba P. // *Acta Mater.* 2020. V. 195. P. 184.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.05.055>

Evolution of Nanohardness of Binary Titanium-Based Solutions under High-Pressure Torsion

Yu. D. Zavorotnev¹, G. C. Davdjan², V. N. Varyukhin¹, A. G. Petrenko¹,
E. Yu. Tomashevskaya³, B. B. Straumal^{2, *}

¹Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk, 283048 Russia

²Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

³Tugan-Baranovskii Donetsk National University of Economics and Trade, Donetsk, 283048 Russia

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

Based on the phenomenological theory in the Landau approximation, a model has been developed to describe experiments on measuring the nanohardness of binary titanium-based solutions under high pressure torsion. Possible mechanisms for the appearance in the experiment of asymmetry of this quantity relative to the middle of the radius of a cylindrical sample are determined. Additionally, the behavior of the radial and angular components of nanohardness in the presence of a point defect in the material under study has been studied.

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

УДК 537.63:539.26

Профессору кафедры физики твердого тела
и неравновесных систем Самарского университета,
д.ф.-м.н. Покоеву Александру Владимировичу
в знак благодарности посвящается.

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПЛОТНОСТЬ СТАРЕЮЩЕГО СПЛАВА БЕРИЛЛИЕВОЙ БРОНЗЫ БрБ-2

© 2024 г. Ю. В. Осинская^{а, *}, С. Г. Магамедова^а, С. Р. Макеев^а

^аСамарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, 443086 Россия
*e-mail: ojbv76@mail.ru

Поступила в редакцию 30.11.2023 г.

После доработки 29.01.2024 г.

Принята к публикации 29.01.2024 г.

В настоящей работе представлены основные экспериментальные результаты измерения плотности бериллиевой бронзы БрБ-2, состаренной в постоянном магнитном поле и в его отсутствии, методом гидростатического взвешивания. Изучены температурные и временные зависимости плотности бериллиевой бронзы БрБ-2 в процессе распада пересыщенного твердого раствора в постоянном магнитном поле напряженностью 557.2 кА/м, при температурах старения 250, 300, 350 и 400°C и длительности старения от 0 до 1 ч и проведен сравнительный анализ их поведения с соответствующими зависимостями микротвердости. Обнаружена корреляция между температурными и временными зависимостями плотности и микротвердости бериллиевой бронзы БрБ-2, так при температуре старения 350°C наблюдается резкий максимум плотности сплава, аналогично в этой же точке достигается и абсолютный максимум микротвердости. Кроме того, установлено, что наложение постоянного магнитного поля на процесс старения при всех режимах термической обработки всегда приводит к увеличению плотности и микротвердости бериллиевой бронзы БрБ-2 по сравнению со значениями плотности сплава, состаренного в его отсутствии. Дана физическая интерпретация наблюдаемым фактам и закономерностям. В дальнейшем планируется нахождение коррелирующей функции между двумя независимыми измеряемыми характеристиками — плотностью и микротвердостью, что важно для физики твердого тела и материаловедения с научной и практической точек зрения.

Ключевые слова: бериллиевая бронза БрБ-2, старение, постоянное магнитное поле, плотность сплава, магнитопластический эффект.

DOI: 10.31857/S1028096024060074, **EDN:** DVNWOB

ВВЕДЕНИЕ

Первые экспериментальные результаты, свидетельствующие о возможности модификации физико-механических свойств бериллиевой бронзы БрБ-2 под действием внешнего постоянного магнитного поля были представлены в работах [1–3]. Действительно, в указанных работах в результате старения образцов бериллиевой бронзы БрБ-2 в постоянном магнитном поле микротвердость исследуемого сплава увеличивалась до 30% по сравнению с образцами, состаренными в отсутствии внешних воздействий. Подобное изменение микротвердости, согласно литературным данным [4–6], получило название “отрицательный магнитопластический эффект”.

Как известно [7], старение при повышенных температурах является фазовым переходом первого рода, в ходе которого происходит преобразование одних фаз в другие и образование новых, а плотность вещества меняется скачком. На самом деле, плотность является одной из важнейших физико-химических характеристик вещества, так как величина плотности вещества зависит от его внутреннего строения (взаимного расположения молекул, расстояния между ними) [8].

В связи с этим, целью настоящей работы являлось исследование влияния постоянного магнитного поля на плотность состаренной бериллиевой бронзы БрБ-2 методом гидростатического взвешивания.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования использовали бериллиевую бронзу БрБ-2 следующего состава (концентрация указана в вес. %, в скобках – в ат. %): 2.08 (13.0) Be, 0.31 (0.29) Ni, 0.09 (0.18) Si, 0.01(0.02) Al, 0.02 (0.04) Mg, Cu – остальное). Режимы старения бериллиевой бронзы БрБ-2 выбирали на основе литературных данных [9] и результатов ранее проведенных исследований процесса старения этого сплава в постоянном магнитном поле [10]: выдержка 30 мин при 800°C, закалка водой 20°C, старение в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па при температурах 250, 300, 350 и 400°C, длительностью отжига от 0 до 1 ч в постоянном магнитном поле напряженностью 557.2 кА/м.

Для изучения кинетики изменения плотности сплава в результате старения в постоянном магнитном поле использовали метод гидростатического взвешивания [11]. В основе этого метода лежит непосредственное взвешивание некоторого количества исследуемого вещества и определение его объема. Так как образец имеет сложную поверхность, то объем вычисляют следующим образом: тело взвешивают в воде и, пользуясь законом Архимеда, определяют массу воды, вытесненную телом. Далее, зная плотность воды, с помощью вычислений находят объем образца.

В настоящей работе плотность бериллиевой бронзы БрБ-2 определяли по следующей методике [11]: определяли массу m исследуемого тела в воздухе с точностью до 0.01 мг; подвесив тело на тонкой проволоке на крючок чашки весов, определяли его массу m_1 вместе с проволокой; устанавливали скамеечку под чашкой весов, на нее помещали стакан с количеством дистиллированной воды, достаточным, чтобы вместить весь образец. При арретированных весах погружали в воду испытуемое тело так, чтобы тело не касалось стенок и дна стакана, и чтобы на поверхности тела не было пузырьков воздуха. Сняв часть гирек с другой чашки весов, приводят весы в равновесие и определяют массу тела с проволокой при погружении в воду m_2 .

Определив экспериментально все необходимые величины и используя формулу:

$$\rho = \frac{\left(m + \frac{W\lambda}{\delta - \lambda}\right)\delta}{W + W\lambda/(\delta - \lambda)} = \frac{m}{W}(\delta - \lambda) + \lambda,$$

получали поправленную плотность тела. Здесь $W = m_1 - m_2$ – масса вытесненной телом воды, δ и λ – плотность воды и воздуха, соответственно,

которые определялись из справочных данных [12] в зависимости от температуры воздуха. Взвешивание проводили на аналитических весах WA–32 с точностью до 0.01 мг. В качестве подвеса использовали вольфрамовую проволоку длиной 10–12 см и диаметром 20 мкм. Поправкой на потерю веса проволоки в воде ввиду ее малости можно пренебречь.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения плотности образцов бериллиевой бронзы БрБ-2 после закалки, термической и термомагнитной обработки в постоянном магнитном поле представлены в табл. 1 и 2. Эти же данные для наглядности представлены на рис. 1 и 2.

Значения плотности каждого из образцов были получены путем усреднения по 5 измерениям. Относительная среднеквадратичная ошибка среднего значения плотности не превышала 0.06% и была вычислена путем нахождения ошибки косвенного измерения. Среднее значение плотности сплава в закаленном состоянии составило 8.2994–0.0038 г/см³. Достоверность полученных данных подтверждена схожестью их значений с литературными данными: по данным одного из источников [13] она составляет 8.230 г/см³. Колебания плотности сплава лежат в пределах 8.3037–8.3477 г/см³, что существенно превышает погрешность измерений.

Полученная температурная зависимость плотности сплава, состаренного при температуре 350°C, имеет резкий максимум (рис. 1), значение которого составляет 8.3477 г/см³, что на ~0.6% больше плотности закаленного образца. Появление данного максимума подтверждено несколькими независимыми измерениями. Положение максимума одинаково, как для образца, состаренного в постоянном магнитном поле, так и в его отсутствие. В этой же точке, согласно ранее полученным данным [1], достигается абсолютный максимум микротвердости сплава БрБ-2 при старении без поля и в постоянном магнитном поле равный 3989 и 4194 МПа соответственно.

В остальных режимах старения сплава влияние температуры отжига более заметно. Следует отметить, что значение плотности сплава в постоянном магнитном поле всегда выше, чем соответствующее значение плотности в его отсутствие: различие в значениях плотности сплава составляет от 0.01 до 0.34%. Последнее представляет интерес для практического получения высокотвердых медно-бериллиевых сплавов.

Таблица 1. Зависимость плотности бериллиевой бронзы БрБ-2 от температуры старения и напряженности постоянного магнитного поля *H* при времени старения 1 ч

<i>T</i> , °С	Время, ч	<i>H</i> , кА/м	$\rho \pm \Delta\rho$, г/см ³	$(\rho_{\mu(H=7)} - \rho_{\mu(H=0)})/\rho_{\mu(H=0)}$, %
Закаленный	—	—	8.2994 ± 0.0038	—
		0	8.3037 ± 0.0051	
		557.2	8.3166 ± 0.0024	
	1	0	8.3084 ± 0.0044	0.16
		557.2	8.3370 ± 0.0047	
		0	8.3467 ± 0.0087	
250	—	0	8.3084 ± 0.0044	0.34
		557.2	8.3370 ± 0.0047	
300	—	0	8.3467 ± 0.0087	0.01
		557.2	8.3477 ± 0.0037	
350	—	0	8.3286 ± 0.0039	0.05
		557.2	8.3327 ± 0.0042	

Таблица 2. Зависимость плотности бериллиевой бронзы БрБ-2 от времени старения и напряженности постоянного магнитного поля *H* при температуре старения 350°С

<i>T</i> , °С	Время, ч	<i>H</i> , кА/м	$\rho \pm \Delta\rho$, г/см ³	$(\rho_{\mu(H=7)} - \rho_{\mu(H=0)})/\rho_{\mu(H=0)}$, %
Закаленный	—	—	8.2994 ± 0.0038	—
		0	8.3269 ± 0.0031	
		557.2	8.3387 ± 0.0014	
	0.17	0	8.3297 ± 0.0044	0.14
		557.2	8.3452 ± 0.0039	
		0	8.3084 ± 0.0044	
300	—	0	8.3084 ± 0.0044	0.19
		557.2	8.3452 ± 0.0039	
350	—	0	8.337 ± 0.0047	0.34
		557.2	8.337 ± 0.0047	

Такое поведение плотности сплава в процессе термомагнитной обработки образцов бериллиевой бронзы БрБ-2 можно объяснить уменьшением их удельного объема [14, 15] по сравнению с закаленным состоянием. В свою очередь, уменьшение объема обусловлено фазовыми превращениями, происходящими в процессе старения. После закалки структура сплава двухфазная и состоит из матричного α-твердого раствора на основе меди с ГЦК-решеткой и β-фазы типа BeCu₂ [14–16]. Содержание β-фазы определяется количеством не растворившихся атомов бериллия [14]. Последующая термическая обработка приводит к непрерывному распаду α-твердого раствора и образованию дисперсных частиц γ'-фазы. По данным дифракционного анализа [16], эти частицы представляют собой соединения CuBe с тетрагональной кристаллической решеткой [15, 17]. Одновременно с этим наблюдается также и прерывистый распад твердого раствора с выделением γ-фазы, которая представляет собой соединения CuBe типа CsCl с ОЦК-решеткой [18].

В результате распада α-твердого раствора на основе меди возникают внутренние напряжения.

При нагреве образцов до 250°С увеличиваются остаточные напряжения, что, по-видимому, связано с распадом и образованием γ'-фазы, которое приводит к уменьшению объема. При температурах 300 и 350°С наблюдается очень сильное изменение объема. Это можно объяснить, тем, что в данном интервале температур начинает очень быстро и неравномерно выделяться γ'-фаза, что вызывает возникновение внутренних напряжений, существенно превосходящих предел упругости, имеющих низкое значение при этих температурах. При температуре 400°С происходит уменьшение объема образцов, что связано, видимо, с процессами релаксации внутренних напряжений и формировании стабильной структуры материала [16].

Рассмотрим временную зависимость плотности сплава при температуре 300°С (рис. 2). Выбор такой температуры не случаен, согласно литературным данным [9] эта температура является одной из тех, при которой достигаются наилучшие физико-механические свойства.

Идентичный характер поведения значений плотности и микротвердости наблюдается и

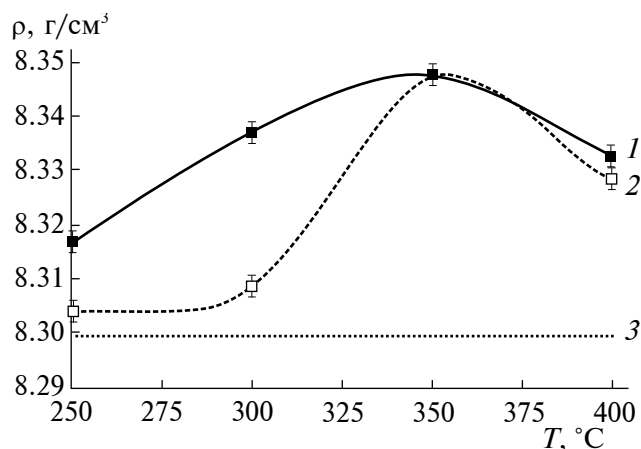


Рис. 1. Зависимость средней плотности бериллиевой бронзы БрБ-2 от температуры старения при времени старения 1 ч: $H = 0$ (1); $H = 557.2$ кА/м (2); после закалки (3).

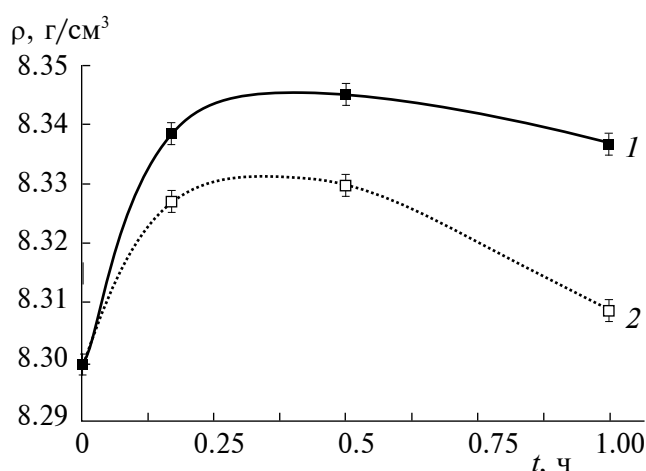


Рис. 2. Временная зависимость плотности сплава при температуре старения 300°C: $H = 0$ (1); $H = 557.2$ кА/м (2).

при сравнении временных зависимостей ([1] и рис. 2). При наложении постоянного магнитного поля значения плотности состаренного сплава всегда больше плотности сплава в его отсутствие, различие достигает 0.34%.

Наблюдаемые изменения характеристик, несомненно, связаны с изменением фазового состава и структуры сплава [15–17] в процессе старения. При сравнительно низких временах отжига, порядка 10 мин, было зафиксировано образование γ' -фазы, при 30 мин отжига происходит завершение основной доли процесса старения, наблюдается переход γ' -фазы в равновесное состояние — γ -фазу с меньшим объемом. При времени отжига 1 ч возникает стабильная структура, когда все фазовые превращения закончены.

Таким образом, объемные изменения в бериллиевой бронзы БрБ-2, приводящие к изменению

плотности образцов, обусловлены структурными превращениями при выделении дисперсной фазы и являются результатом различия атомного (удельного) объема фазы выделения и матрицы, приводящего к отрицательному объемному эффекту, вследствие чего результирующим является эффект сжатия. Заметим, что наложение постоянного магнитного поля не влияет на стадийность процесса старения, оно, скорее всего, является “катализатором” процесса старения.

Проведем теоретическую оценку разностей плотностей образцов, состаренных в постоянном магнитном поле и без него.

Плотность сплава (в модели Хэма [19]) можно рассчитать по формуле:

$$\rho_{\text{спл}} = n_1 m_1 + n_2 m_2 = n \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_1 + \frac{4}{3} \pi (R_c^3 - r^3) \rho_2 \right),$$

где $n_1 = n_2 = n$ — концентрация фазовых выделений, равная концентрации эквивалентных сфер; m_1 — масса новой фазы; m_2 — масса остаточного твердого раствора; r — радиус фазового выделения; R_c — радиус эквивалентной сферы; ρ_1 — плотность фазы CuBe; ρ_2 — плотность остаточного α -твердого раствора на основе меди.

Сделаем уточнение: индексы 1 обозначают состав новой фазы CuBe, индексы 2 — состав остаточного α -твердого раствора на основе меди. Средневзвешенную плотность фазы CuBe можно оценить из выражения:

$$\rho_{\text{CuBe}} = \rho_{\text{Cu}} C_{\text{Cu}}^{\text{вс}} + \rho_{\text{Be}} C_{\text{Be}}^{\text{вс}},$$

где $C^{\text{вс}}$ — концентрация данного элемента, выраженная в весовых процентах. Предполагаем, что выделившаяся фаза состоит из 50 ат. % Cu и 50 ат. % Be.

Плотность остаточного α -твердого раствор на основе меди можем рассчитать по формуле:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{Cu+Be}}^{H=0} &= \rho_{\text{Cu}} \bar{C}_{\text{Cu}}^{\text{вс}} + \rho_{\text{Be}} \bar{C}_{\text{Be}}^{\text{вс}} = \\ &= \rho_{\text{Cu}} (1 - \bar{C}_{\text{Be}}^{\text{вс}}) + \rho_{\text{Be}} \bar{C}_{\text{Be}}^{\text{вс}}, \end{aligned}$$

где $\bar{C}_{\text{Cu}}^{\text{вс}}$ — концентрация Be в матрице в относительных весовых долях; индекс $H = 0$ указывает на величину напряженности магнитного поля в кА/м. После термомагнитной обработки плотность матрицы изменится, т.к. атомы Be уйдут в обогащенные зоны, и станет равной:

$$\begin{aligned}\rho_{\text{Cu+Be}}^{H=557.2} &= \rho_{\text{Cu}} \bar{C}_{\text{Cu}}^{\text{вс}} + \rho_{\text{Be}} \bar{C}_{\text{Be}}^{H=557.2} = \\ &= \rho_{\text{Cu}} \left(1 - \bar{C}_{\text{Be}}^{H=557.2}\right) + \rho_{\text{Be}} \bar{C}_{\text{Be}}^{H=557.2}.\end{aligned}$$

Подставляя полученные ранее данные рентгенографического анализа [1] в формулы, получаем:

$$\begin{aligned}\rho_{\text{Cu+Be}} &= 8.052 \text{ г/см}^3; \quad \rho_{\text{Cu+Be}} = 8.866 \text{ г/см}^3; \\ \rho_{\text{Cu+Be}}^{H=7} &= 8.876 \text{ г/см}^3.\end{aligned}$$

Найдем плотность сплава до и после термоманитной обработки:

$$\rho_{\text{спл}} = 8.6730 \text{ г/см}^3; \quad \rho_{\text{спл}}^{H=7} = 8.8080 \text{ г/см}^3.$$

здесь взяты $\rho_{\text{Cu}} = 8.93 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{Be}} = 1.84 \text{ г/см}^3$; $n_2 = n_1^{H=0} = 4.93 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $n_2 = n_1^{H=7} = 9.12 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$; $R_e^{H=0} = 790 \text{ Å}$, $r^{H=0} = 370 \text{ Å}$; $R_e^{H=7} = 1380 \text{ Å}$, $r^{H=7} = 680 \text{ Å}$; $\bar{C}_{\text{Be}}^{\text{вс}} = 0,90 \text{ вес. \%}$, $\bar{C}_{\text{Be}}^{H=7} = 0,76 \text{ вес. \%}$.

Различие в рассчитанных значениях плотности сплава до и после термоманитной обработки составляет $(8.8080 - 8.6730)/8.6730 \times 100\% = 1.5\%$, а по экспериментальным данным для тех же режимов термоманитной обработки — $(8.3370 - 8.3084)/8.33084 \times 100\% = 0.34\%$. Полученные разногласия, скорее всего, связаны с несовершенностью модели Хэма, используемой в расчетах. Так как в отличие от положений модели Хэма, выделения в сплаве распределены неравномерно, имеют разную форму и размеры.

Анализ сравнения плотности (рис. 1) и микротвердости из работы [1] в зависимости от температуры старения показывает, что на каждом из этапов процесса старения наблюдается корреляция между данными характеристиками. Так, при температурах старения 250 и 300°C наблюдается их рост, а максимум значений приходится на одну и ту же температуру — 350°C. Дальнейшее увеличение температуры отжига до 400°C приводит к уменьшению, как значений плотности, так и микротвердости, что согласно теории старения подразумевает завершение дисперсионного твердения [19].

Таким образом, сравнение результатов проведенных исследований показывает, что в процессе старения наблюдается корреляция между поведением плотности и микротвердости бериллиевой бронзы БрБ-2 в зависимости от температуры старения и наличия постоянного магнитного поля. Обнаруженная корреляция данных может означать возможную связь между двумя независимыми характеристиками сплава, и нахождение коррелирующей функции является актуальной задачей для физики твердого тела.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении мы хотим отметить, что с течением времени изучение влияния постоянного магнитного поля на физико-механические свойства кристаллов и даже кинетику их роста приобретает все большую популярность.

Результаты экспериментального исследования старения бериллиевой бронзы БрБ-2 показали, что метод гидростатического взвешивания является эффективным для исследования эффекта влияния постоянного магнитного поля на процесс старения этого сплава. Кроме этого, как показывают полученные экспериментальные данные, на каждом из этапов процесса старения наблюдается корреляция между поведением значений плотности и микротвердости бериллиевой бронзы БрБ-2. Сделано предположение, что данные характеристики могут находиться в функциональной зависимости, и сделана попытка объяснения эффекта сжатия сплава после термоманитной обработки на основе модели Хэма.

Обнаруженный в [1] отрицательный магнитоэластический эффект в совокупности с данными, представленными в настоящей статье, показывает перспективность использования целенаправленного легирования для повышения прочности материалов, предназначенных для работы в магнитных полях. С другой стороны, многообещающими представляются возможности, связанные с оптимизацией процессов обработки материалов на основе регулирования их пластичности с помощью внешних магнитных полей.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Осинская Ю.В., Покоев А.В. // Физика и химия обработки материалов. 2003. № 3. С. 18.
2. Осинская Ю.В., Покоев А.В. // Материаловедение. 2005. № 11. С. 2.
3. Осинская Ю.В., Покоев А.В., Петров С.С., Рунов В.В. // Физика твердого тела. 2010. № Т. 52. № 3. С. 486.
4. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Колдаева М.В., Петр-жик Е.А. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 5. С. 838.
5. Моргунов Р.Б. // Вестник РФФИ. 2003. № 2. С. 19.
6. Головин Ю.И., Моргунов Р.Б. // Природа. 2003. № 8. С. 49.
7. Чуистов К.В. Старение металлических сплавов. Киев: Наукова думка, 1985. 230 с.
8. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980, 244 с.

9. Тофнениц Р.Л. Разупрочняющие процессы в стареющих сплавах. Минск: Наука и техника, 1979. 184 с.
10. Патент 2401879 (РФ). Способ терромагнитной обработки деталей из бериллиевой бронзы. / Самарский государственный университет. Покоев А.В., Осинская Ю.В. // Б.И. 2010.
11. Физика металлов. Раздел: Физические свойства металлов и сплавов. Лабораторный практикум. Москва: МИСиС, 2000. 202 с.
12. Таблицы физических величин. Справочник. // Ред. Киконин И.К. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
13. Цветные металлы и сплавы, применяемые в электронной промышленности. Справочник. // Научно-исследовательский институт, 1972. 125 с.
14. Пастухова Ж.П., Васильев Н.М. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1979. № 9. С. 49.
15. Гитгарц М.И., Толстой А.В. // Физика металлов и металловедение. 1979. Т. 48. Вып. 2. С. 445.
16. Гитгарц М.И., Толстой А.В. // Физика металлов и металловедение. 1989. Т. 67. Вып. 3. С. 547.
17. Кондратьев В.В., Устюгов Ю.М. // Физика металлов и металловедение. 1993. Т. 76. Вып. 5. С. 51.
18. Чернякова Л.Е., Пацка Р.Ф., Воронцов Н.М. // Физика металлов и металловедение. 1979. Т. 48. Вып. 2. С. 575.
19. Ham F.S. // J. Phys. Chem. Solids. 1958. V. 6. P. 335–351.

Influence of the Constant Magnetic Field on the Density of an Aging Alloy of Beryllium Bronze BrB-2

Yu. V. Osinskaya^{1,*}, S. G. Magamedova¹, S. R. Makeev¹

¹Samara National Research University named after academician S.P. Korolev, Samara, 443086 Russia

*e-mail: oju76@mail.ru

This paper presents the main experimental results of measuring the density of beryllium bronze BrB-2, aged in the constant magnetic field and in its absence, using the hydrostatic weighing method. The temperature and time dependences of the density of beryllium bronze BrB-2 during the decomposition of a supersaturated solid solution in a constant magnetic field of strength 557.2 kA/m were studied, at aging temperatures of 250, 300, 350 and 400°C and aging duration from 0 to 1 hour, and a comparative comparison analysis of their behavior with the corresponding microhardness dependencies was carried out. The correlation was discovered between the temperature and time dependences of the density and microhardness of beryllium bronze BrB-2, so at an aging temperature of 350°C a sharp maximum in the density of the alloy is observed, and similarly, at the same point the absolute maximum microhardness is achieved. In addition, it was found that the application of a constant magnetic field to the aging process under all heat treatment modes always leads to an increase in the density and microhardness of beryllium bronze BrB-2 compared to the density of the alloy aged in its absence. A physical interpretation is given to the observed facts and patterns. In the future, it is planned to find a correlating function between two independent measured characteristics – density and microhardness, which is important for solid state physics and materials science from a scientific and practical point of view.

Keywords: beryllium bronze BrB-2, aging, constant magnetic field, alloy density, magnetoplastic effect.

УДК 537.622.4:537.624.9

УПРАВЛЕНИЕ ХИРАЛЬНОСТЬЮ МАГНИТНЫХ ВИХРЕЙ В СИСТЕМЕ ФЕРРОМАГНИТНЫЙ ДИСК–НАНОПРОВОЛОКА

© 2024 г. Д. А. Татарский^{a, b, *}, Е. В. Скороходов^a, О. Л. Ермолаева^a,
В. Л. Миронов^a, А. А. Фраерман^a

^aИнститут физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, 607680 Россия

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

*e-mail: tatarsky@ipmras.ru

Поступила в редакцию 29.11.2023 г.

После доработки 19.01.2024 г.

Принята к публикации 19.01.2024 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований и микромагнитного моделирования магнитных состояний в одномерном массиве, представляющем собой две цепочки ферромагнитных дисков, сопряженных с ферромагнитной нанопроволокой. Цепочки дисков располагались по разные стороны от нанопроволоки. Методом лоренцевой просвечивающей электронной микроскопии исследованы *in situ* зависимости хиральности магнитных вихрей в дисках от направления магнитного поля, приложенного в плоскости образца вдоль различных направлений. Показано, что при намагничивании образца вдоль нанопроволоки в цепочках дисков, расположенных по разные стороны от нее, реализуются вихревые состояния с противоположной хиральностью. В самой нанопроволоке на границе с дисками формируется антивихрь, так как локальное направление намагниченности в проволоке и в диске антиколлинеарны. При намагничивании перпендикулярно нанопроволоке во всех дисках реализуются состояния с одинаковой хиральностью. В этом случае между дисками в нанопроволоке формируется две взаимно перпендикулярные доменные стенки, а вихрь в диске смещается к одному из краёв вдоль нанопроволоки. Такие массивы с управляемым состоянием хиральности вихрей могут найти применение для создания сфазированных массивов вихревых спин-трансферных наноосцилляторов.

Ключевые слова: магнитный вихрь, хиральность, магнитно-силовая микроскопия, лоренцева просвечивающая электронная микроскопия, численное моделирование.

DOI: 10.31857/S1028096024060089, EDN: DVGASS

ВВЕДЕНИЕ

Вихревое распределение намагниченности в ферромагнитных дисках представляет собой топологический солитон, который характеризуется двумя параметрами: полярностью ядра P (центральная часть магнитного вихря, в которой намагниченность перпендикулярна плоскости диска) и хиральностью оболочки C (периферическая область вихря, намагниченность которой лежит в плоскости диска) [1–4]. В зависимости от этих параметров магнитный вихрь может находиться в четырех различных состояниях с различными комбинациями $P = \pm 1$ и $C = \pm 1$.

В последнее время большое внимание уделяют динамике магнитных вихрей, что связано с разработкой так называемых вихревых спин-трансферных наноосцилляторов (ВСТНО) [5, 6]. В этих устройствах гиротропная мода колебаний магнитного вихря, связанная с прецессией ядра вихря вокруг состояния равновесия, используется для модуляции спин-поляризованного тока через туннельный контакт. Данные устройства являются перспективными для разработки компактных генераторов мегагерцового диапазона частот [7]. Однако для увеличения генерируемой мощности требуется создание массивов, синхронизованных по фазе вихревых спин-трансферных наноосцил-

ляторов, находящихся в одном и том же магнитном состоянии [8]. Поэтому одной из центральных задач является задача управления полярностью и хиральностью магнитных вихрей в больших массивах дисков. Для реализации состояний с одинаковой полярностью применяется процедура перемагничивания дисков в большом перпендикулярном магнитном поле. Управление же хиральностью оболочек представляет собой более трудную задачу. Одним из возможных путей ее решения является использование асимметрии формы дисков. С этой целью изготавливают массивы дисков с обрезанным краем [9–11] или другой несимметричной формы [12]. При намагничивании таких массивов дисков в продольном магнитном поле в них происходит зарождение вихрей с определенной хиральностью оболочек. Однако для применений в вихревых спин-трансферных наноосцилляторах такой способ создания одинаковых состояний не является оптимальным. Дело в том, что несимметричная форма дисков приводит к неизохронности прецессии кора вихря при высоких уровнях накачки [13]. Поэтому есть потребность управления хиральностью оболочек вихрей без существенной деформации формы дисков.

В настоящей работе мы предлагаем для управления хиральностью оболочек вихрей в дисках использовать одномерные массивы дисков, сопряженных с ферромагнитной нанопроволокой (НП). При намагничивании такой системы вдоль нанопроволоки направление оболочек зарождающихся вихрей в дисках задается намагниченностью нанопроволоки, обладающей большой анизотропией формы. В этом случае деформация вихревого состояния незначительна по сравнению с дисками с обрезанным краем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И МИКРОМАГНИТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Массив ферромагнитных дисков, сопряженных с нанопроволокой, изготавливали методами электронной литографии и ионного травления. В качестве подложек использовали пластины Si(100) и мембраны аморфного Si_3N_4 (толщиной 30 нм). Исходный слой пермаллоя $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (Py) толщиной 40 нм выращивали на подложках методом магнетронного осаждения. Затем на поверхность пермаллоя с помощью центрифугирования наносили слой позитивного электронного резиста полиметилметакрилата (ПММА) толщиной 120 нм. Экспонирование резиста производили в растровом электронном микроскопе SUPRA 50 VP с литографической приставкой ELPHY PLUS (Carl Zeiss, Германия). В результате был сформирован массив засвеченных участков в виде

дисков (диаметром 1 мкм), расположенных в контакте с нанопроволокой (ширина 200 нм, длина 10 мкм). После этого незасвеченные участки резиста удалялись в органическом растворителе так, что на поверхности пермаллоя оставалась маска из ПММА. На финальной стадии образец подвергался травлению ионами Ag^+ до полного удаления пермаллоя на незащищенных участках пленки. Скорость травления пермаллоя составляла 4 нм/мин, скорость травления ПММА составляла 10 нм/мин. Изображение участка массива дисков, сопряженных с нанопроволокой, приведено на рис. 1.

Контроль магнитных состояний осуществляли двумя методами: с помощью магнитно-силовой микроскопии (МСМ) и лоренцевой просвечивающей электронной микроскопии (ЛПЭМ). Зондовые измерения проводили с помощью атомно-силового микроскопа SolverPro (NT-MDT Spectrum Instruments). В качестве зондового датчика использовали стандартные кантилеверы NSG-1, покрытые слоем Co толщиной 30 нм. При МСМ-измерениях регистрировали изменение фазы колебаний кантилевера под действием z -компоненты (перпендикулярно поверхности образца) градиента силы F_z , обусловленной магнитостатическим взаимодействием зонда с полем рассеяния образца [14, 15]. Применяли двухпроходную методику, в которой на первом проходе регистрировали рельеф поверхности образца, а на втором проходе – распределение изменения фазы колебаний кантилевера вдоль траектории, огибающей рельеф образца [16].

Направление хиральности магнитных вихрей в дисках исследовали методом ЛПЭМ [17] с использованием микроскопа LIBRA 200 MC (Carl Zeiss, Германия) и аналитического держателя с наклоном вокруг двух осей Gatan Double Tilt Holder. Изображения регистрировали при ускоряющем напряжении 200 кВ в режиме френелевского контраста (метод дефокусировки). В таком режиме магнитная составляющая контраста обуслов-

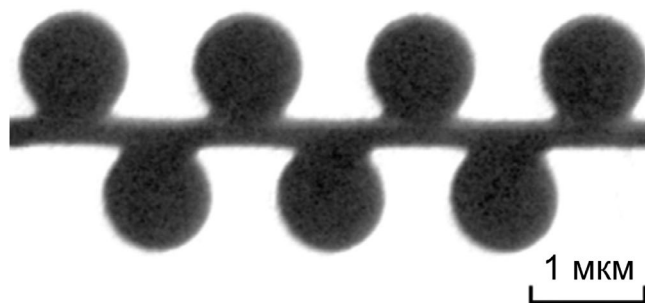


Рис. 1. ПЭМ-изображение участка массива дисков, сопряженных с нанопроволокой, полученное в режиме светлого поля.

лена z -компонентой ротора от распределения намагниченности в образце [18]. Перемагничивание образцов осуществляли за счет возбуждения поля в объективной линзе и наклона образца вокруг той или иной горизонтальной оси [19].

Моделирование магнитных состояний проводили посредством численного решения уравнения Ландау–Лифшица–Гильберта с помощью программного пакета MuMax3 [20]. В расчетах использовали следующие материальные параметры пермаллоя: намагниченность насыщения $M = 800$ кА/м, обменная константа $J = 13 \times 10^{-12}$ Дж/м, константа анизотропии $K = 0$, параметр затухания $\alpha = 1$. Для расчетов использовали прямоугольную сетку размером $512 \times 512 \times 1$ узлов. Размер ячейки составлял $3.25 \times 4.20 \times 40$ нм. Шаг сетки в латеральном направлении меньше обменной длины, которая для выбранных параметров пермаллоя составляет $l_{ex} \approx 5.7$ нм. Моделирование проводили для элементарной ячейки массива (рис. 2) с периодическими граничными условиями по оси x .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально исследовали состояния в цепочке дисков радиусом $R = 0.5$ мкм, расположенных на нанопроволоке шириной $W = 200$ нм (рис. 2). Расстояние от центра дисков до нанопроволоки равнялось радиусу, чтобы диски краем касались нанопроволоки. Диски с разных сторон от нанопроволоки были сдвинуты на расстояние $S = 0.8$ мкм. В исходном состоянии хиральность дисков в такой системе распределена случайно.

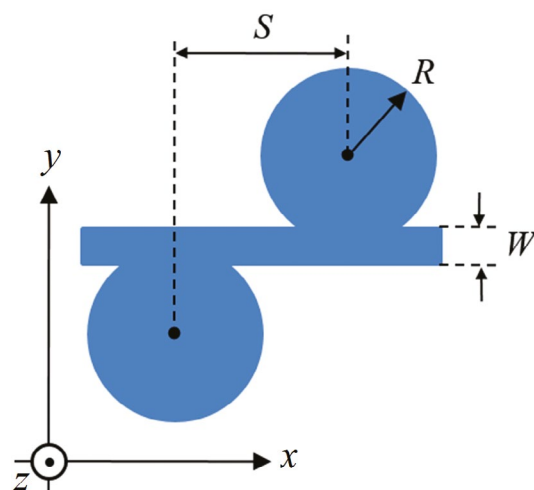


Рис. 2. Эскиз элементарной ячейки одномерного массива дисков, сопряженных с нанопроволокой.

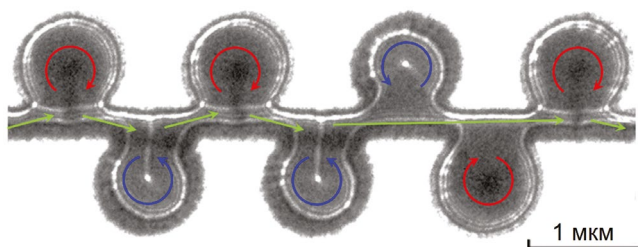


Рис. 3. ЛПЭМ-изображение участка массива дисков с нанопроволокой в исходном состоянии до намагничивания. Стрелками качественно показано распределение намагниченности.

На рис. 3 приведено ЛПЭМ-изображение массива дисков в исходном состоянии до намагничивания. Видно, что часть дисков находится в

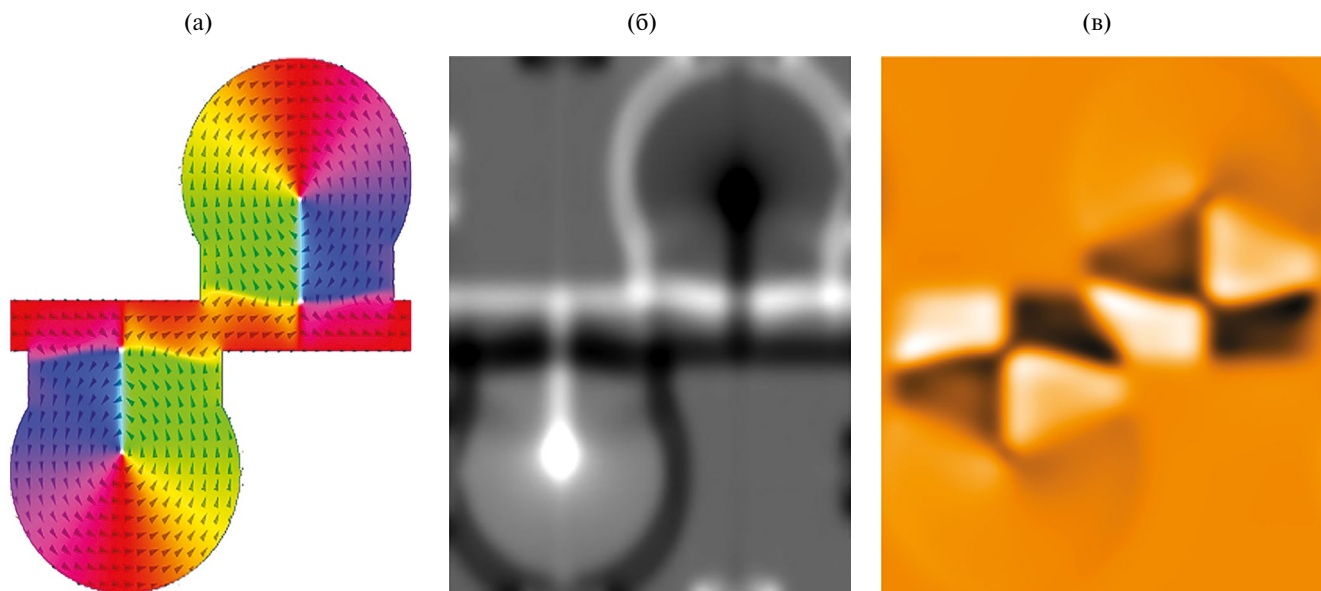


Рис. 4. Модельное распределение намагниченности (а) и соответствующие модельные распределения френелевского (б) и магнитно-силового контрастов (в) в дисках с различной хиральностью вихревых оболочек.

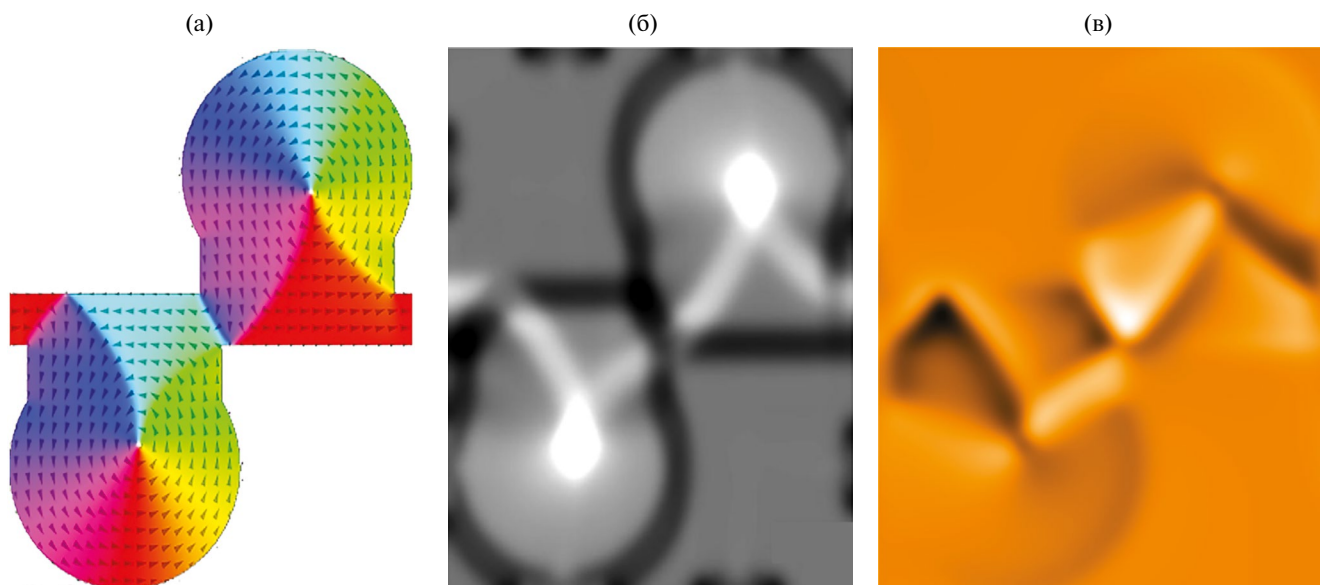


Рис. 5. Модельное распределение намагниченности (а) и соответствующие модельные распределения френелевского (б) и магнитно-силового контрастов (в) в дисках с одинаковой хиральностью вихревых оболочек.

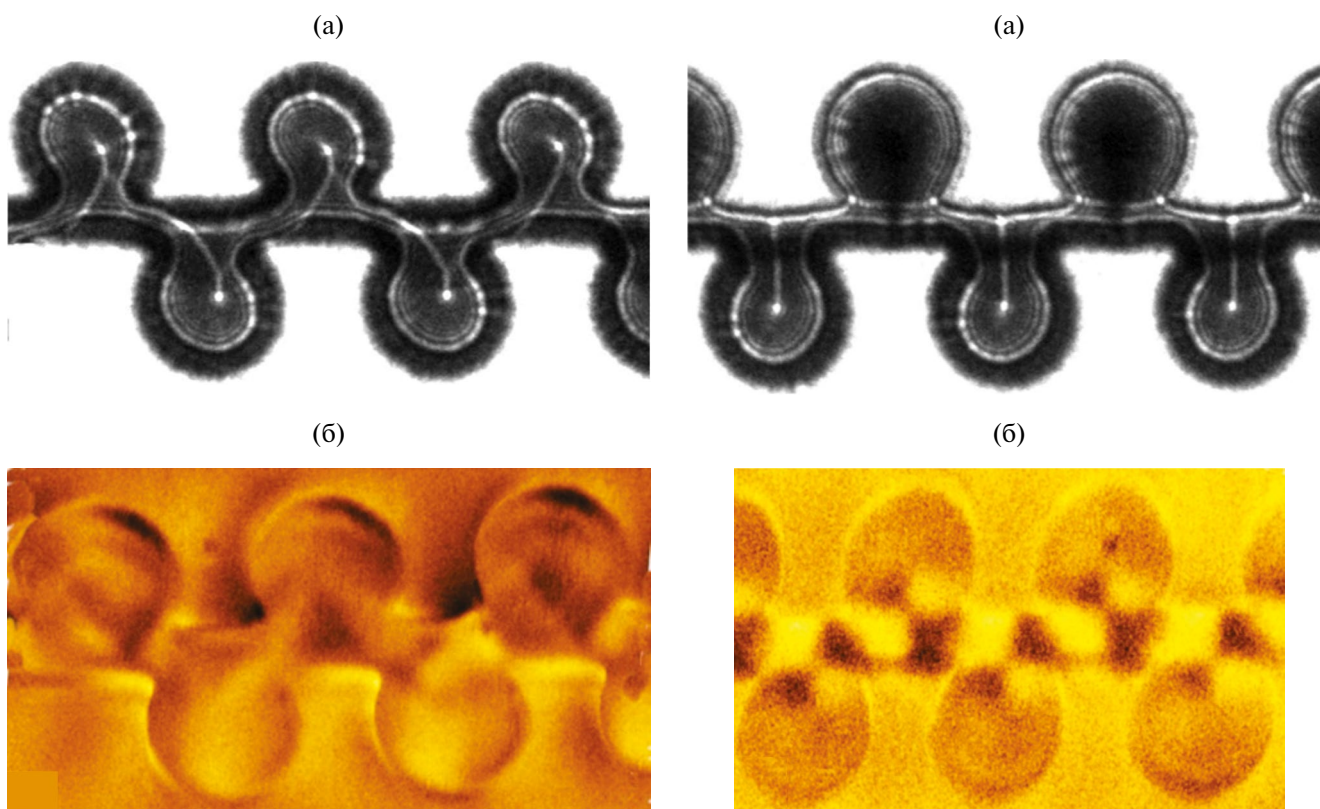


Рис. 6. ЛПЭМ- (а) и МСМ-изображения (б) участка цепочки дисков с нанопроволокой после намагничивания вдоль оси Y .

Рис. 7. ЛПЭМ- (а) и МСМ-изображения (б) участка цепочки дисков с нанопроволокой. после намагничивания вдоль оси X .

состоянии с “правой” хиральностью, в то время как другая часть — с “левой” хиральностью. На рис. 4 и 5 приведены модельные распределения

намагниченности во фрагментах массива и соответствующие модельные ЛПЭМ- и МСМ-изображения.

В эксперименте образец намагничивали полем объективной линзы просвечивающего электронного микроскопа. Поле объективной линзы направлено по нормали к образцу, вдоль оптической оси микроскопа. Для намагничивания вдоль нанопроволоки или перпендикулярно ей необходимо наклонить образец вокруг одной или другой оси в плоскости образца. Следует отметить, что, помимо компоненты внешнего магнитного поля в плоскости образца, всегда существует нормальная компонента, которая дополнительно снимает вырождение по полярности ядер вихрей. В дальнейшем будем считать, что ось x направлена вдоль проволоки, а ось y ей перпендикулярна и находится в плоскости образца (рис. 2). После намагничивания по оси y диски переходят в состояние, в котором магнитные вихри с разных сторон нанопроволоки имеют одинаковую хиральность оболочки. ЛПЭМ- и МСМ-изображения такого массива приведено на рис. 6. Распределение контраста в дисках показывает, что все вихри закручены против часовой стрелки. На МСМ-изображении (рис. 6б) виден слабый контраст в виде чуть более светлых или темных треугольников, который находится в качественном соответствии с расчетным (рис. 5в).

С другой стороны, после намагничивания по оси x диски переходят в состояние, в котором магнитные вихри с разных сторон нанопроволоки закручены в разные стороны. На границе между диском и нанопроволокой формируется “антивихрь”. ЛПЭМ- и МСМ-изображения, соответствующие этому состоянию приведены на рис. 7. Распределение МСМ контраста имеет характерный для “антивихря” вид и существенную интенсивность (рис. 4в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы провели экспериментальные исследования и микромагнитное моделирование магнитных состояний в одномерном массиве, состоящем из ферромагнитных дисков, сопряженных с нанопроволокой. Показано, что в данной системе хиральностью оболочек магнитных вихрей можно управлять с помощью внешнего магнитного поля, приложенного в плоскости образца. При намагничивании вдоль нанопроволоки в дисках, расположенных по разные стороны от нанопроволоки, реализуются вихревые состояния с противоположной хиральностью. При намагничивании в направлении поперек нанопроволоки во всех дисках реализуются состояния с одинаковой хиральностью. Подобные системы могут быть использованы при создании массивов вихревых

спин-трансферных наноосцилляторов, находящихся в одном и том же магнитном состоянии, что важно с точки зрения фазовой синхронизации автоколебаний в таких устройствах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-12-00271). Измерения проведены на оборудовании ЦКП “Физика и технология микро- и наноструктур” (ИФМ РАН).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Usov N.A., Peschany S.E.* // J. Magn. Magn. Mater. 1994. V. 12. P. 13.
[https://www.doi.org/10.1016/0304-8853\(93\)90428-5](https://www.doi.org/10.1016/0304-8853(93)90428-5)
2. *Gusliencko K.Y., Novosad V., Otani Y., Shima H., Fukamichi K.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 65. P. 024414.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.65.024414>
3. *Metlov K.L., Gusliencko K.Y.* // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 242–245. P. 1015.
[https://www.doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)01360-9](https://www.doi.org/10.1016/S0304-8853(01)01360-9)
4. *Cowburn R.P., Koltsov D.K., Adeyeye A.O., Welland M.E., Tricker D.M.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. P. 1042.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.1042>
5. *Pribiag V., Krivorotov I., Fuchs, G., Braganca P., Oza-tay P., Sankey J., Ralph D., Buhrman R.* // Nat. Phys. 2007. V. 3. P. 498.
<https://www.doi.org/10.1038/nphys619>
6. *Skirdkov P., Belanovsky A., Zvezdin K.A., Zvezdin A.K., Locatelli N., Grollier J., Cros V.* // SPIN. 2012. V. 2. P. 1250005.
<https://www.doi.org/10.1142/S2010324712500051>
7. *Dussaux A., Georges B., Grollier J., Cros V., Khvalkovskiy A.V., Fukushima A., Konoto M., Kubota H., Yakushiji K., Yuasa S., Zvezdin K.A., Ando K., Fert A.* // Nat. Comms. 2010. V. 1. P. 8.
<https://www.doi.org/10.1038/nphys619>
8. *Ruotolo A., Cros V., Georges B., Dussaux A., Grollier J., Deranlot C., Guillemet R., Bouzehouane K., Fusil S., Fert A.* // Nat. Nanotech. 2009. V. 4. P. 528.
<https://www.doi.org/10.1038/nnano.2009.143>
9. *Schneider M., Hoffmann H., Zweck J.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 3113.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1410873>
10. *Kimura T., Otani Y., Masaki H., Ishida T., Antos R., Shibata J.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 132501.
<https://www.doi.org/10.1063/1.2716861>
11. *Dumas R.K., Gredig T., Li C.-P., Schuller I.K., Liu K.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 014416.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.014416>
12. *Udalov O., Sapozhnikov M., Karashtin E., Gribkov B., Gusev S., Skorohodov E., Rogov V., Klimov A., Fraerman A.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 094416.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.094416>

13. Татарский Д.А., Миронов В.Л., Фраерман А.А. // ЖЭТФ. 2023. Т. 163. С. 366.
<https://www.doi.org/10.31857/S0044451023030082>
14. Rugar D., Mamin H.J., Guethner P., Lambert S.E., Stern J.E., McFadyen I., Yogi T. // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. P. 1169.
<https://www.doi.org/10.1063/1.346713>
15. Thiaville A., Miltat J., Garcia J.M. Magnetic Microscopy of Nanostructures. Berlin: Springer Verlag, 2005.
16. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2004.
17. Schneider M., Hoffmann H., Zweck J. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. P. 2909.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1320465>
18. McVitie S., Cushley M. // Ultramicroscopy. 2006. V. 106. P. 423.
<https://www.doi.org/10.1016/j.ultramic.2005.12.001>
19. Tatarskiy D.A., Gusev N.S., Gusev S.A. // Ultramicroscopy. 2023. V. 253. P. 113822.
<https://www.doi.org/10.1016/j.ultramic.2023.113822>
20. Vansteenkiste A., Leliaert J., Dvornik M., Helsen M., Garcia-Sanchez F., van Waeyenbergh B. // AIP Adv. 2014. V. 4. P. 107133.
<https://www.doi.org/10.1016/j.ultramic.2023.113822>

Chirality Control of Magnetic Vortices in Ferromagnetic Disk–Nanowire System

D. A. Tatarskiy^{1, 2, *}, E. V. Skorokhodov¹, O. L. Ermolaeva¹, V. L. Mironov¹, A. A. Fraerman¹

¹*Institute for physics of microstructures, Nizhny Novgorod, 607680 Russia*

²*Lobachevsky University, Nizhny Novgorod, 603950 Russia*

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

The results of experimental studies and micromagnetic modeling of magnetic states in a one-dimensional array are presented. The array has the form of a chain of ferromagnetic disks coupled with a ferromagnetic nanowire made of the same material. The disks are located on opposite sides of the nanowire, which makes it possible to obtain distributions when the chiralities of the magnetic vortex shells in neighboring disks alternate, which can find application in vortex spin nanooscillators. Using the application in situ of a magnetic field to an excited objective lens using Lorentz transmission electron microscopy, it is shown that in this system it is possible to control the chiralities of the shells of magnetic vortices, which is realized by magnetization in the sample plane along various azimuthal directions. When wire magnetized along a nanowire, vortex states with opposite chiralities are realized in disks located on opposite sides of it. An antivortex is formed in the nanowire itself at the boundary with the disk, since the local direction of magnetization in the wire and in the disk are anticollinear. When magnetized perpendicular to the nanowire, states with the same chirality are realized in all disks. In this case, two perpendicular domain walls are formed between the disks in the nanowire, and the vortex in the disk is shifted to one of the edges along the nanowire.

Keywords: magnetic vortex, chirality, magnetic force microscopy, Lorentz transmission electron microscopy, numerical simulation.

УДК 538.971

ЭФФЕКТ СКОРОСТИ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОПОР С НЕКРУГОВЫМ ПОПЕРЕЧНЫМ СЕЧЕНИЕМ МЕТОДОМ ТРАВЛЕНИЯ ТРЕКОВ БЫСТРЫХ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ В ОЛИВИНЕ

© 2024 г. С. А. Горбунов^{а, *}, П. А. Бабаев^а, А. Е. Волков^а, Р. А. Воронков^а, Р. А. Рымжанов^б

^аФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991 Россия

^бОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

*e-mail: gorbunovsa@lebedev.ru

Поступила в редакцию 30.11.2023 г.

После доработки 12.01.2024 г.

Принята к публикации 12.01.2024 г.

Исследован эффект скорости при синтезе нанопор с некруговым поперечным сечением методом травления треков быстрых тяжелых ионов в оливине. Разработанная атомистическая модель травления оливина, облученного быстрыми тяжелыми ионами, предсказывает возможность синтезировать в нем нанопоры с некруговым поперечным сечением. Модель состоит из связанных блоков, описывающих последовательные стадии формирования и травления трека. Модель Монте-Карло TREKIS описывает начальные электронное и решеточное возбуждения в наноразмерной окрестности траектории налетающего иона. Эти результаты используют в качестве начальных условий для молекулярно-динамического моделирования структурных изменений вдоль траектории. Полученные координаты атомов после остывания структурно-поврежденной области служат исходными данными для оригинальной атомистической модели травления треков в оливине. Результаты применения модели показывают, что можно управлять поперечным сечением этих пор, изменяя ориентацию кристалла относительно направления облучения. Представленные результаты моделирования для ионов Хе демонстрируют, что размер получаемых пор зависит от скорости налетающего иона, а не только от его линейных потерь энергии.

Ключевые слова: быстрый тяжелый ион, трек, травление, анизотропия, оливин, нанопора, некруговое сечение.

DOI: 10.31857/S1028096024060098, EDN: DVBBOO

ВВЕДЕНИЕ

Химическое травление материалов, облученных быстрыми тяжелыми ионами ($E > 1$ МэВ/нуклон, $M > 20$ а.е.м.), является перспективным инструментом для производства полимерных фильтров, нанопроволок и нанотрубок, нано- и микроструктурированных пленок [1] и поверхностей [2]. С использованием этой методики можно синтезировать поры длиной до десятков микрон [3]. К дополнительным достоинствам этого подхода стоит отнести высокую скорость производства: плотность потока тяжелых ионов на ускорителях может составлять до 10^{12} ион·с⁻¹ [4]. Однако, как правило, в этих технологиях используют изотропные материалы, например полимеры [5] или стекла [6], что ограничивает

форму полученных нанопор круговым поперечным сечением.

Нанопоры с полигональными поперечными сечениями также представляют технологический интерес [7–9]. Например, от формы нанопоры существенным образом могут зависеть ее адсорбционные [7] или транспортные свойства [8]. В настоящее время нанопоры с некруговыми сечениями синтезируют при помощи электронно-лучевой литографии [7], направленного электронного пучка просвечивающего электронного микроскопа [9] или направленного ионного пучка [10]. Недостатком этих методов является низкая скорость производства, высокая стоимость и ограничение толщины обрабатываемого образца. В [11] была продемонстрирована возможность синтеза

пор с некруговым сечением методом травления треков быстрых тяжелых ионов в анизотропных материалах.

В настоящей работе использована оригинальная мультимасштабная модель для исследования влияния скорости на формирование наноразмерных пор с некруговым поперечным сечением в кристаллическом оливине. Оливин был выбран как достаточно дешевый и доступный материал, для которого отработаны технология травления треков тяжелых ионов [12, 13] и модель формирования структурно измененных треков вдоль всей траектории быстрых тяжелых ионов [14].

Модель состоит из связанных блоков, описывающих последовательные стадии формирования и травления трека [15]. Модель Монте-Карло TREKIS [16] описывает начальные электронное и решеточное возбуждения в наноразмерной окрестности траектории налетающего иона. Эти результаты используют в качестве начальных условий для молекулярно-динамического моделирования структурных изменений вдоль траектории [17]. Полученные координаты атомов после остывания структурно-поврежденной области служат исходными данными для оригинальной атомистической модели травления треков быстрых тяжелых ионов в оливине [18].

В [11] было экспериментально продемонстрировано влияние скорости быстрых тяжелых ионов на формирование в слюде при травлении пор микронного размера. Однако влияние скорости на формирование нанопор исследовано не было, что и послужило мотивацией для выполнения настоящей работы.

НАЧАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ МОДЕЛИ ТРАВЛЕНИЯ

Для исследования эффекта скорости были выбраны ионы Хе с энергией 156 и 950 МэВ (рис. 1). Они доступны на ускорителях быстрых тяжелых ионов [19], что упрощает задачу экспериментальной проверки представленных результатов.

Для описания возбуждения и релаксации электронной подсистемы оливина применили модель Монте-Карло TREKIS [16]. Описание деталей моделирования, таких как, например, кривые энергетических потерь ионов в оливине, оптические коэффициенты, и процедуры получения сечений, учитывающие коллективную реакцию электронов и решетки на вносимое возбуждение, можно найти в [14].

На рис. 2 приведены рассчитанные с использованием TREKIS радиальные распределения энергии, передаваемые в решетку оливина. Структурно-фазовые изменения, стимулируемые пролетом быстрых тяжелых ионов, описывали с помощью этих распределений в качестве начальных условий при помощи молекулярно-динамического пакета LAMMPS [17]. При моделировании использовали межатомный потенциал типа Матсуи [20]. Результаты моделирования представлены на рис. 3.

АТОМИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЖИДКОСТНОГО ТРАВЛЕНИЯ

В работе исследовали безжелезистую модификацию оливина, форстерит Mg_2SiO_4 . Кристаллическая решетка форстерита состоит из тетраэдров SiO_4 , соединенных между собой ионами магния.

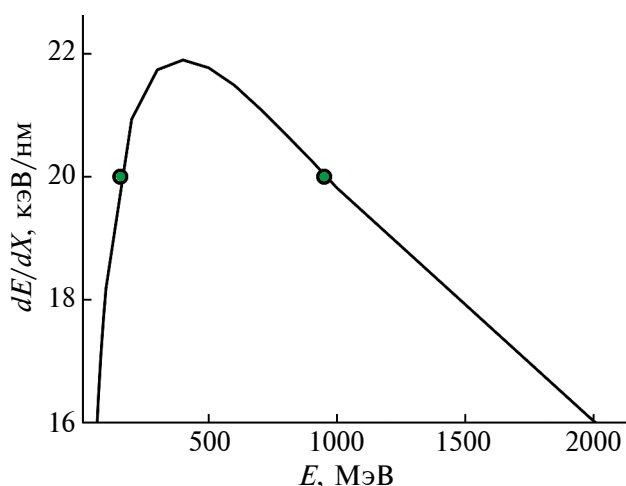


Рис. 1. Линейные потери иона Хе в оливине.

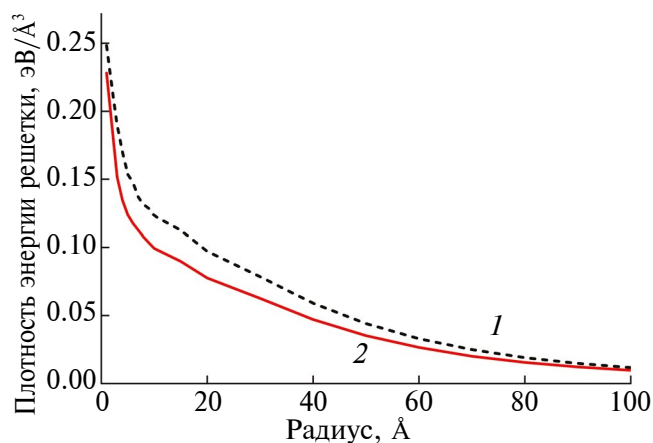


Рис. 2. Радиальные распределения энергии, передаваемой в решетку оливина при пролете ионов Хе с энергией 156 (1) и 950 МэВ (2).

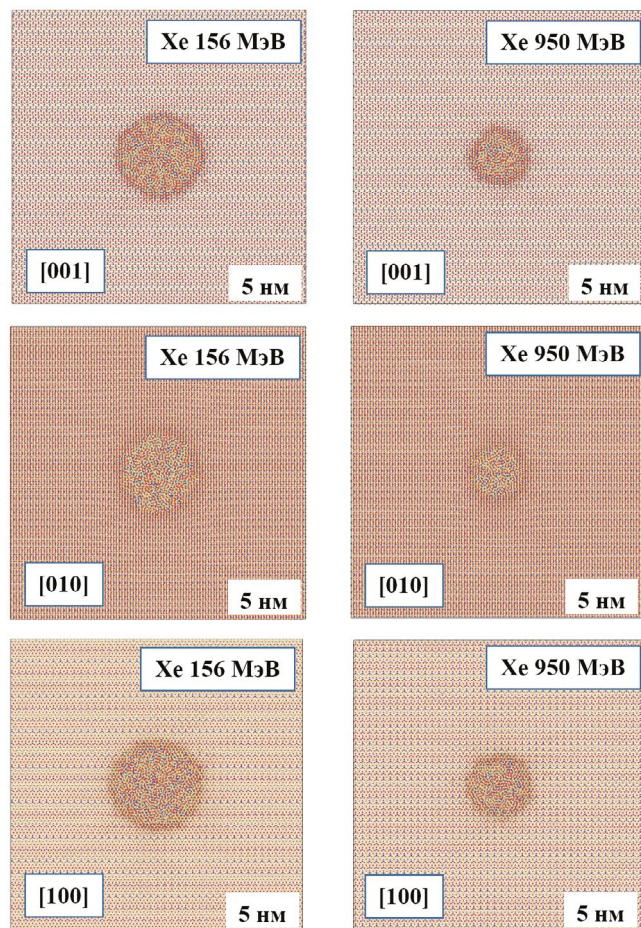


Рис. 3. Структурно-фазовые изменения, стимулируемые пролетом ионов Xe с энергией 156 и 950 МэВ, в оливине вдоль различных осей кристалла.

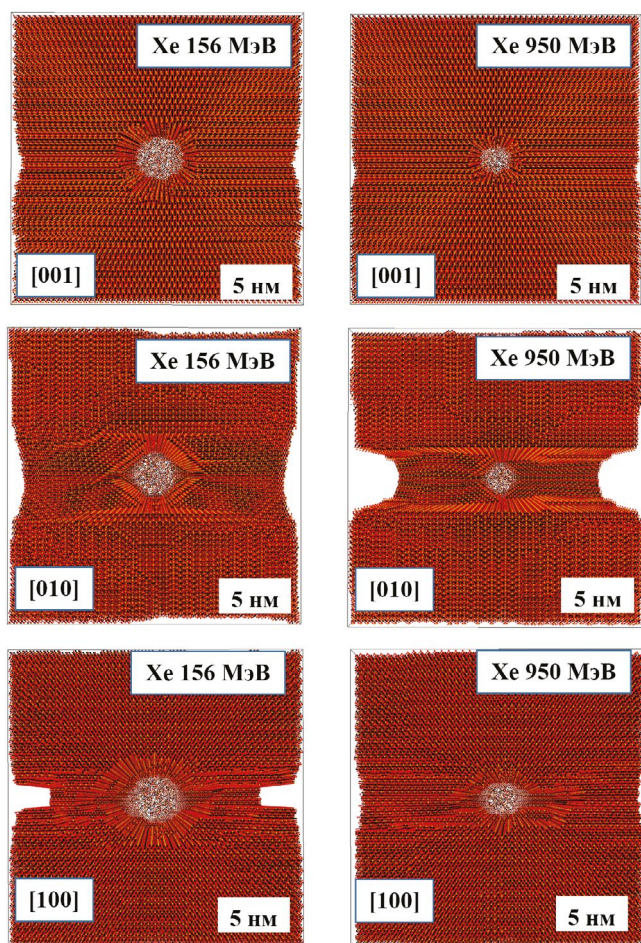


Рис. 4. Ячейки, полученные в результате моделирования травления треков ионов Xe 156 и 950 МэВ, в оливине вдоль различных осей кристалла.

Использованная в работе модель травления описана в [18]. Ее особенностью является молекулярно-динамический подход — поэтапное описание изменения подверженной травлению поверхности, что позволяет учитывать анизотропию формирования трека травления в кристалле. Модель реализует следующую последовательность действий.

На первом шаге оригинальный алгоритм [18] определяет атомы, принадлежащие поверхности образца, т.е. той части материала, которая соприкасается с травителем.

Поскольку применяемый для травления треков быстрых тяжелых ионов в оливине раствор состоит из смеси кислот, один из вероятных механизмов жидкостного травления — выталкивание атомов магния катионами водорода, входящими в состав травителя, с последующим разрушением химических связей [21, 22]. Поэтому на втором этапе среди поверхностных выбирается атом

магния, слабее всех связанных с решеткой, т.е. обладающий наибольшей потенциальной энергией. Этот атом удаляется.

На третьем этапе удаляются тетраэдры SiO_4 , у которых либо одна, либо ни одной связи с атомами магния. Затем процедура поиска поверхностных атомов и расчет значений энергии связи, соответствующих новой конфигурации (после удаления), повторяются.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Ячейки, полученные в результате моделирования травления треков Xe 156 и 950 МэВ, изображены на рис. 4. Результаты расчетов показаны для различных кристаллографических ориентаций относительно направления налетающего иона после удаления 400000 атомов.

Поверхности травления, полученные в разные моменты времени (после удаления 200000, 300000 и 400000 атомов), показаны на рис. 5–7. Рисунки

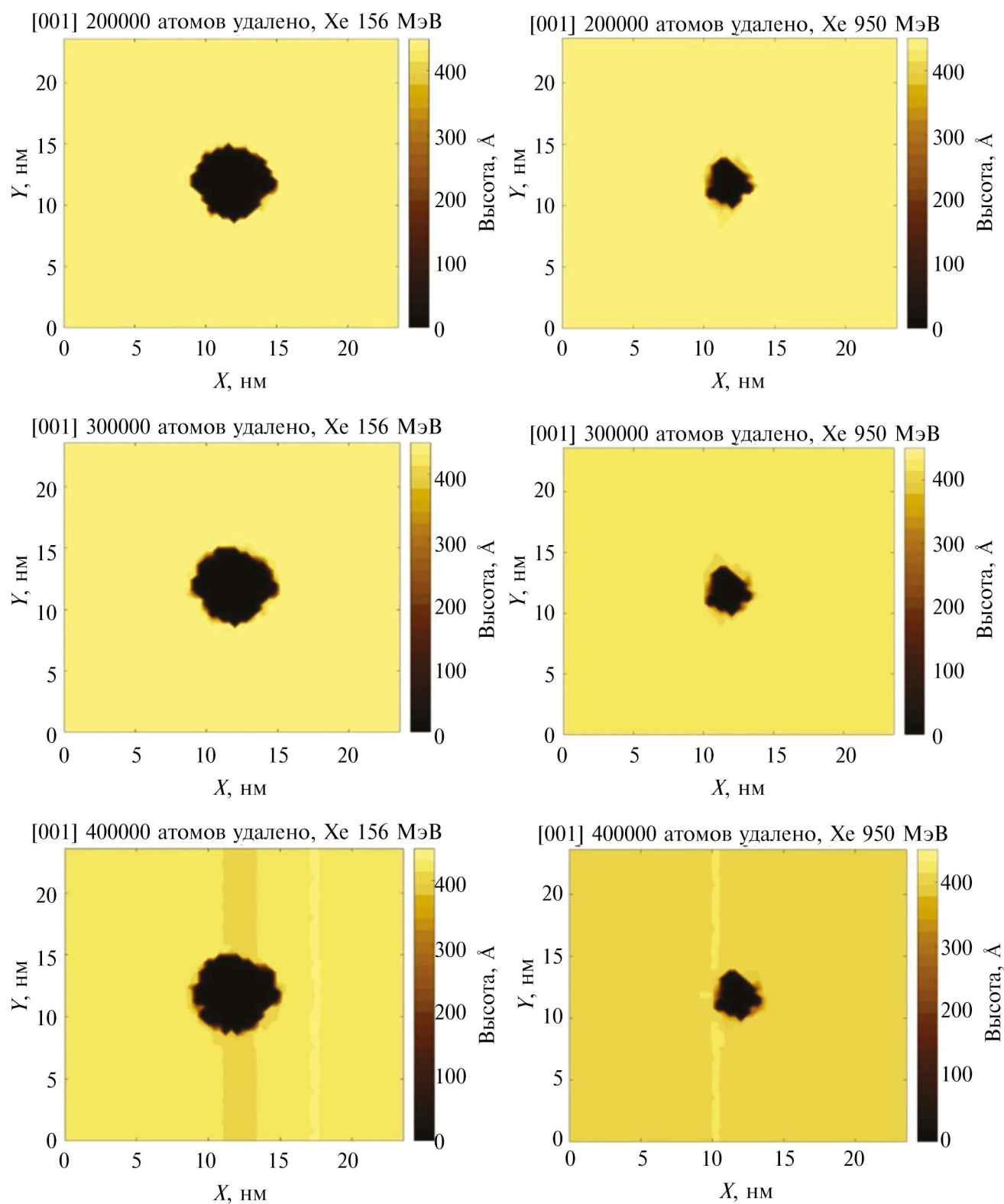


Рис. 5. Поверхность травления треков ионов Хе 156 и 950 МэВ в оливине вдоль кристаллографической оси [001].

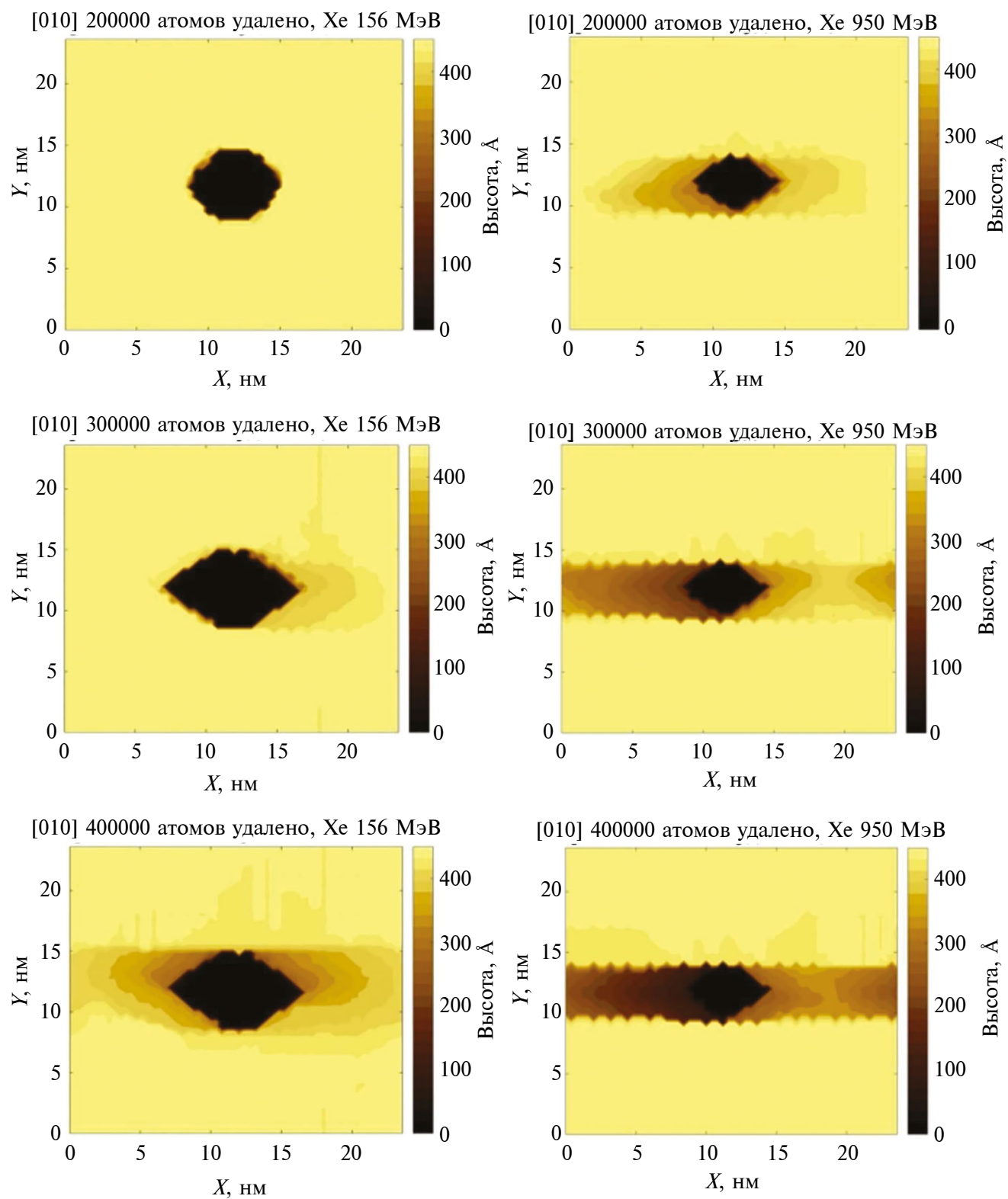


Рис. 6. Поверхность травления треков ионов Хе 156 и 950 МэВ в оливине вдоль кристаллографической оси [010].

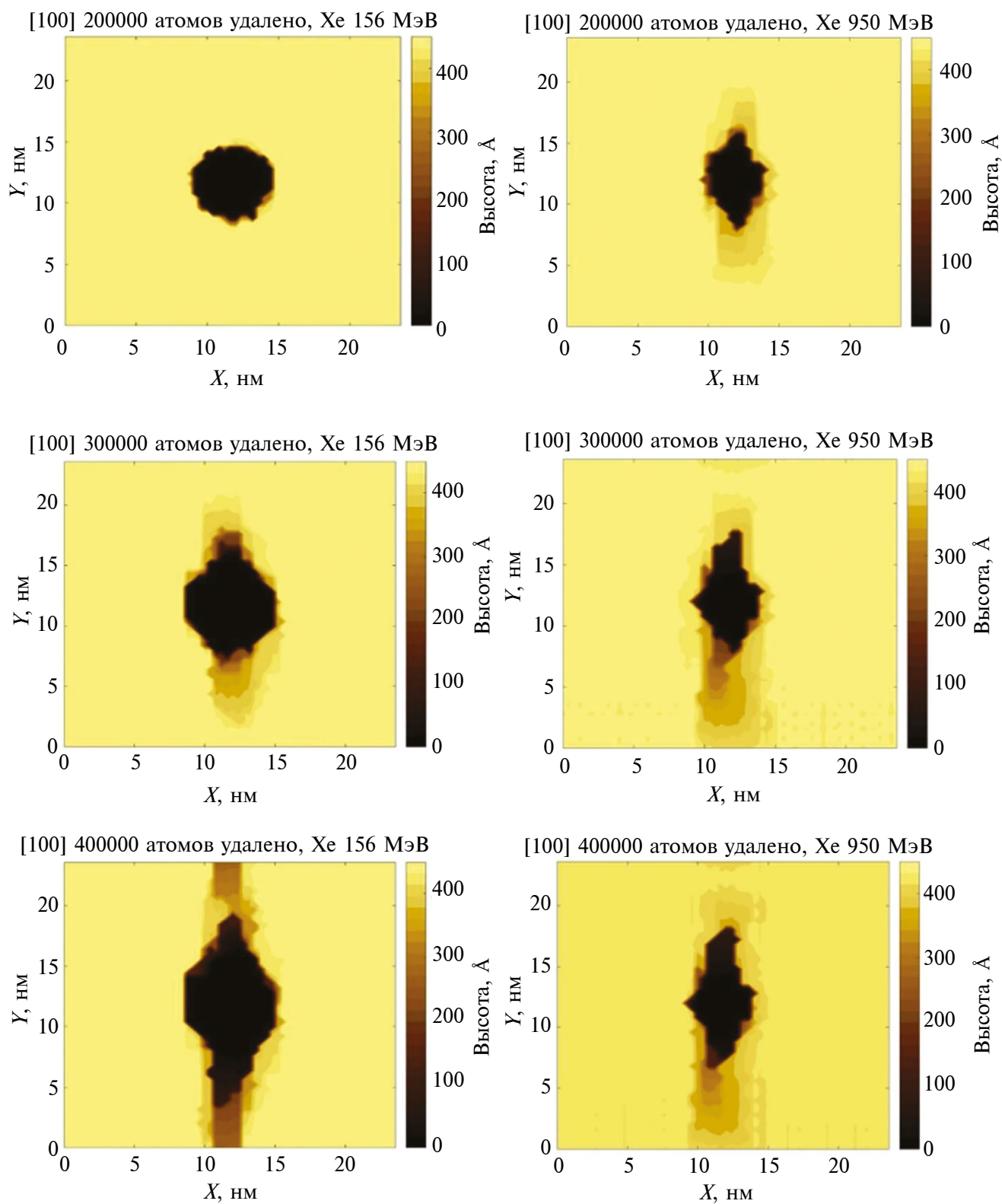


Рис. 7. Поверхность травления треков ионов Хе 156 и 950 МэВ в оливине вдоль кристаллографической оси [100].

демонстрируют, что размер полученных пор существенным образом зависит от скорости налетающего иона при одинаковых линейных потерях энергии вдоль траектории. Однако формы пор травления слабо зависят от скорости налетающего иона. По всей видимости, наибольшую роль в формировании пор в оливине на таких масштабах играют не начальные структурные изменения, а особенности структуры неповрежденной решетки вдоль разных кристаллографических осей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты применения оригинальной атомистической модели травления для описания формирования нанопор в оливине, облученном быстрыми тяжелыми ионами. Результаты моделирования показывают, что форма пор зависит от ориентации осей кристалла относительно налетающего пучка. Исследован эффект скорости. Модель демонстрирует существенное различие размеров пор, полученных в результате травления треков ионов Хе 156 и 950 МэВ, характеризующихся одинаковыми линейными потерями энергии, но разными скоростями (находящимися по разные стороны от брэгговского пика линейных потерь энергии). Однако форма поперечного сечения пор слабо зависит от скорости налетающего иона.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-22-00676, <https://rscf.ru/project/22-22-00676/>). Вычисления проводили на кластере НИЦ “Курчатовский институт”, <http://ckp.nrcki.ru>.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Komarov F.F. // *Physics-Uspekhi*. 2017. V. 60. P. 435.
2. Kozhina E.P., Bedin S.A., Nechaeva N.L., Podoinitsyn S.N., Tarakanov V.P., Andreev S.N., Grigoriev Y.V., Naumov A.V. // *Appl. Sci*. 2021. V. 11. P. 1375. <https://doi.org/10.3390/AP11041375>
3. Apel P. // *Radiat. Meas. Pergamon*. 2001. V. 34. № 1–6. P. 559. [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(01\)00228-1](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(01)00228-1)
4. Barth W., Bayer W., Dahl L., Groening L., Richter S., Yaramyshev S. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*. 2007. V. 577. № 1–2. P. 211. <https://doi.org/10.1016/J.NIMA.2007.02.054>
5. Apel P.Y. // *Radiat. Phys. Chem*. 2019. V. 159. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.01.009>
6. Hadley A., Notthoff C., Mota-Santiago P., Hossain U.H., Kirby N., Toimil-Molares M.E., Trautmann C., Kluth P. // *Nanotechnology*. 2019. V. 30. № 27. P. 274001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab10c8>
7. Bruschi L., Mistura G., Prasetyo L., Do D.D., Dipalo M., De Angelis F. // *Langmuir*. 2018. V. 34. № 1. P. 106. <https://doi.org/10.1021/ACS.LANGMUIR.7B03695>
8. Wu K., Chen Z., Li X. // *Chem. Eng. J*. 2015. V. 281. P. 813. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.07.012>
9. Prakash S., Pinti M., Bellman K. // *J. Micromechan. Microeng*. 2012. V. 22. № 6. P. 067002. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/22/6/067002>
10. Patterson N., Adams D.P., Hodges V.C., Vasile M.J., Michael J.R., Kotula P.G. // *Nanotechnology*. 2008. V. 19. № 23. P. 235304. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/23/235304>
11. Lang M., Voss K., Neumann R., Al E. // *GSI Sci. Rep*. 2005. 2006. V. 3. P. 343.
12. Alexeev V., Bagulya A., Chernyavsky M., Gippius A., Goncharova L., Gorbunov S., Gorshenkov M., Kalinina G., Konovalova N., Liu J. et al. // *Astrophys. J*. 2016. V. 829. № 2. P. 120. <https://doi.org/10.3847/0004-637x/829/2/120>
13. Bagulya A.V., Kashkarov L.L., Konovalova N.S., Okat'eva N.M., Polukhina N.G., Starkov N.I. // *JETP Lett*. 2013. V. 97. № 12. P. 708. <https://doi.org/10.1134/S0021364013120047>
14. Rymzhanov R.A., Gorbunov S.A., Medvedev N., Volkov A.E. // *Nucl. Instrum Methods Phys. Res. B*. 2019. V. 440. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.11.034>
15. Medvedev N., Volkov A.E., Rymzhanov R., Akhmetov F., Gorbunov S., Voronkov R., Babaev P. // *J. Appl. Phys*. 2023. V. 133. № 10. P. 100701. <https://doi.org/10.1063/5.0128774>
16. Medvedev N.A., Rymzhanov R.A., Volkov A.E. // *J. Phys. D*. 2015. V. 48. № 35. P. 355303. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/35/355303>
17. Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R., Bolintineanu D.S., Brown W.M., Crozier P.S., in't Veld P.J., Kohlmeyer A., Moore S.G., Nguyen T.D., Shan R., Stevens M.J., Tranchida J., Trott C., Plimpton S.J. // *Comput. Phys. Commun*. 2022. V. 271. P. 108171. <https://doi.org/10.1016/J.CPC.2021.108171>
18. Gorbunov S.A., Babaev P.A., Rymzhanov R.A., Volkov A.E., Voronkov R.A. // *J. Phys. Chem. C*. 2023. V. 127. № 10. P. 5090. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c07236>
19. Gulbekyan G., Gikal B., Kalagin I., Kazarinov N. // *Phys. Part. Nucl. Lett*. 2010. V. 7. № 7. P. 511. <https://doi.org/10.1134/S1547477110070186>
20. Matsui M. // *Geophys. Res. Lett*. 1996. V. 23. № 4. P. 395. <https://doi.org/10.1029/96GL00260>
21. Luce R.W., Bartlett R.W., Parks G.A. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1972. V. 36. № 1. P. 35. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(72\)90119-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(72)90119-6)
22. Pokharel R., Gerrits R., Schuessler J.A., von Blanckenburg F. // *Chem. Geol*. 2019. V. 525. P. 18. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2019.07.001>

Velocity Effect in Synthesis of Noncircular Nanopores by Etching Tracks of Swift Heavy Ions in Olivine

S. A. Gorbunov^{1, *}, P. A. Babaev¹, A. E. Volkov¹, R. A. Voronkov¹, R. A. Rymzhanov²

¹*Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

²*Joint institute of Nuclear Researches, Dubna, 141980 Russia*

**e-mail: gorbunovsa@lebedev.ru*

The velocity effect was studied in the synthesis of nanopores with a noncircular cross section by etching tracks of swift heavy ions in olivine. The developed atomistic model for the etching of olivine irradiated with swift heavy ions predicts the possibility of synthesizing nanopores with a noncircular cross section in it. The model consists of connected blocks that describe the sequential stages of track formation and etching. The TREKIS Monte Carlo model describes the initial electronic and lattice excitations in the nanoscale vicinity of the trajectory of an incident ion. These results are used as initial conditions for molecular dynamics simulation of structural changes along the ion trajectory. The obtained atomic coordinates after cooling of the structurally damaged area serve as the initial data for the original atomistic model of track etching in olivine. The results of the model application show that it is possible to control the cross section of these pores by changing the orientation of the crystal relative to the direction of irradiation. The presented simulation results for Xe ions demonstrate that the size of the resulting pores depends on the velocity of the incident ion, and not only on its linear energy loss.

Keywords: swift heavy ion, track, etching, anisotropy, olivine, nanopore, non-circular cross section.

УДК 539.21

ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ УСКОРЕННЫХ ИОНОВ ФТОРИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}(CF_3)_{12}$

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

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

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

^cИнститут физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432 Россия

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

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

Поступила в редакцию 30.11.2023 г.

После доработки 20.01.2024 г.

Принята к публикации 20. 01.2024 г.

Представлены первые результаты осаждения покрытий из ускоренных ионов фторированного фуллерена $C_{60}(CF_3)_{12}^+$. Покрытия формировали на подложке Si при комнатной температуре из пучка однозарядных ионов $C_{60}(CF_3)_{12}^+$ с энергией 5 кэВ, а также из пучка ионов, содержащего также двухзарядные ионы $C_{60}(CF_3)_{12}^{2+}$ и некоторое количество ионизированных фрагментов молекул. Свойства и структуру покрытий, полученных из ускоренных ионов фторированного фуллерена, сравнивали со свойствами и структурой покрытий, полученных из ускоренных ионов фуллерена C_{60} , в тех же условиях. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии покрытия, полученные из ионов фторированного фуллерена, содержат около 4% фтора. Исследование структуры и химических связей методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и комбинационного рассеяния показало, что присутствие фтора приводит к снижению содержания sp^3 -гибридизованных связей в покрытии и образованию из атомов, между которыми сформировались связи с sp^2 -гибридизацией, графитоподобной структуры. Твердость покрытия (H) и модуль Юнга (E) по сравнению с покрытиями, полученными из ионов C_{60} , снижаются с 34 до 18 ГПа и с 245 до 133 ГПа соответственно. Следует отметить, что отношение H/E осталось тем же (~ 0.14). Трибологические испытания показали для всех покрытий коэффициент трения близкий к 0.1. Также было показано, что для всех покрытий характерен очень низкий износ, менее 10^{-7} мм³/Н·м. Для покрытий, полученных из ионов $C_{60}(CF_3)_{12}$, контактный угол равен $\sim 76^\circ$ – 78° . При отсутствии фтора в покрытии, полученном из C_{60} ионов, он составляет $\sim 90^\circ$.

Ключевые слова: углеродные покрытия, ускоренные ионы, структура пленок, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, комбинационное рассеяние, механические свойства, смачивание, коэффициент трения, износ.

DOI: 10.31857/S1028096024060106, EDN: DUXGFU

ВВЕДЕНИЕ

Покрытия из алмазоподобного углерода (АП, тетраэдрального аморфного углерода, ta-C) широко применяют для уменьшения трения и износа деталей машин и механизмов в промышленности [1, 2]. Кроме того, алмазоподобные покрытия являются отличными кандидатами для использования в качестве износостойких покрытий на биомедицинских имплантатах благодаря низкому коэффициенту трения и превосходной биосовместимости [3]. Они могут служить эффек-

тивным барьером, предотвращающим диффузию ионов металлов из имплантатов в окружающие ткани, а также не вызывают коагуляцию крови, что обеспечивает возможность использования их в медицине [4, 5]. Несмотря на широкое применение алмазоподобных покрытий, состоящих только из углерода, используют также введение других элементов, таких как Si, F, N и металлов [2]. Добавление карбидообразующих металлов (например, Cr, Ti, и W) [6–8] может приводить к образованию нанокompозитных систем с углеродом. 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.

В особый класс можно выделить покрытия, получаемые из ускоренных молекулярных ионов фуллерена C_{60} с энергией в диапазоне 1–10 кэВ, поскольку они обладают рядом уникальных свойств, обычно не характерных для сверхтвердых алмазоподобных покрытий, полученных из элементарных ионов углерода. Это сверхтвердые углеродные (СТУ) покрытия с твердостью $H \sim 50$ ГПа, имеющие относительно низкое содержание sp^3 -гибридизованных связей (отношение количества связей с гибридизацией sp^3 к sp^2 — от 0.5 до 1.5 в зависимости от условий осаждения [9–11]), и аморфную либо композитную структуру, в которой нанокристаллы графита внедрены в алмазоподобную матрицу.

К особым свойствам сверхтвердых углеродных покрытий относятся высокое отношение твердости H к модулю Юнга E ($H/E \sim 0.13$ и выше [10]), высокая проводимость, на несколько порядков превышающая проводимость сверхтвердых алмазоподобных покрытий. Проводимость сверхтвердых углеродных покрытий, осажденных на подложки при высоких температурах (300–400°C) и имеющих нанокompозитное строение, близка к проводимости графита [12]. Следует отметить, что в отличие от атомарно-гладких алмазоподобных, сверхтвердые углеродные покрытия имеют свой поверхностный рельеф высотой не более 1 мкм [13], обладают не только биосовместимостью, но и биоактивностью (возникает прилегающая межповерхностная связь материала и живой ткани) [14]. Как и алмазоподобные, сверхтвердые углеродные покрытия являются гидрофобными и подходят для ряда трибологических приложений, поскольку обладают низким коэффициентом трения (0.1 и ниже) и высокой износостойкостью [10, 14, 15].

Существенное отличие структуры и свойств сверхтвердых углеродных покрытий, полученных из ускоренных ионов C_{60} , по сравнению с алмазоподобными покрытиями, в первую очередь, связано с процессами, происходящими при передаче энергии от многоатомной молекулы к поверхности растущего покрытия. Если атомарный ион углерода передает энергию поверхностным слоям в парных столкновениях с атомами покрытия (глубина пробега при энергии иона 100 эВ составляет 1–1.5 нм [16]), то при ударе ускоренного кластера или большой молекулы энергия

передается сразу многими атомами налетающей частицы поверхностным атомам покрытия. В результате такого коллективного взаимодействия в ограниченной области возникают высокое давление и температура, а также возможно появление ударной волны, которая распространяется вглубь вещества [17]. Формирование структуры покрытия в этих условиях будет зависеть как от энергии и атомной массы налетающей молекулы, так и от химической природы составляющих ее атомов. Также важна атомная плотность молекулы, которая обеспечивает высокую концентрацию энергии в месте удара. С этой точки зрения для формирования новых материалов, кроме фуллерена C_{60} , интересны его соединения, в частности, фторированный фуллерен $C_{60}(CF_3)_{12}$. Это компактная молекула (12 групп CF_3 присоединены к каждому второму атому углерода фуллереновой “корзины” C_{60} [18]) с молекулярной массой 1548, не разлагается при испарении и легко ионизируется с минимальным количеством фрагментов [19]. Как показано в работах [19, 20], после ионизации фуллерена электронным ударом в масс-спектре максимальным пиком является сигнал, соответствующий однозарядному молекулярному иону $C_{60}(CF_3)_{12}^+$. Потенциал ионизации для образования однозарядного иона (8.7 эВ) близок к потенциалу ионизации C_{60} (7.57 эВ). Энергетический сдвиг между энергией ионизации $C_{60}(CF_3)_{12}$ и появлением первого фрагмента иона $C_{60}(CF_3)_n$ составляет 8.8 эВ для однозарядных и 8.3 эВ для двухзарядных ионов [20]. Таким образом, $C_{60}(CF_3)_{12}$ является стабильным соединением, молекулярная масса которого более чем в два раза превышает молекулярную массу фуллерена C_{60} , и из которого можно сформировать пучок ускоренных ионов для осаждения покрытий.

Отдельно необходимо рассмотреть присутствие фтора, которого в молекуле $C_{60}(CF_3)_{12}$ более 33 ат. %. По сравнению с другими элементами фтор имеет особые химические свойства. Фтор проявляет чрезвычайно высокую реакционную способность и самую высокую электроотрицательность среди всех элементов периодической таблицы. Введение фтора в углеродную матрицу существенно влияет на структуру и свойства алмазоподобных покрытий, так как фтор может образовывать только одинарную связь с углеродом [21]. В частности, алмазоподобные покрытия, легированные фтором, можно рассматривать, фактически, как сверхтвердый фторопласт. Такое покрытие может стать оптимальным материалом на основе углерода для узлов трения во многих областях техники, включая автомобильную, аэрокосмическую и медицинскую [22, 23].

В настоящей работе представлены первые результаты по получению покрытий из ускоренных ионов $C_{60}(CF_3)_{12}^+$. Определены механические свойства покрытий и контактный угол смачивания. Проведено сравнение структуры и свойств покрытий, полученных из ионов фторированного фуллерена, и покрытий, полученных из ускоренных ионов C_{60} в тех же условиях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы

Фторированный фуллерен $C_{60}(CF_3)_{12}$ был синтезирован на химическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова. Для сравнительных экспериментов был использован порошок фуллерена C_{60} (чистота 99.5%; НПК “НеоТекПродакт”, Санкт-Петербург, Россия). В качестве подложек использовали кремниевые шайбы КЭФ 7.5/7.5 с ориентацией поверхности параллельно кристаллографической плоскости (100).

Осаждение покрытий

Осаждение покрытий проводили в вакуумной установке с гетероионной откачкой и базовым давлением 5×10^{-6} Па. Для генерации ионных пучков использовали ионный источник с седловидным электрическим полем. Схема осаждения покрытий приведена на рис. 1. Соединение $C_{60}(CF_3)_{12}$ загружали в два испарителя ионного источника типа эффузионных ячеек. Пары фторированного фуллерена $C_{60}(CF_3)_{12}$ из двух испарителей подавали через отверстия в аноде непосредственно в седловидную область электрического поля. При подаче напряжения 6 кВ на электроды источника поджигали электрический разряд, из которого формировали два противоположно направленных пучка ионов. Один из пучков формировали электростатическими линзами, он проходил через систему щелей и магнитный масс-спектрометр и направлялся на подложку. В этом случае покрытия формировались из ионов $C_{60}(CF_3)_{12}^+$ с энергией 5 кэВ. Второй пучок после выхода из ионного источника направляли на электростатическое зеркало (отражатель), с помощью которого была исключена нейтральная компонента пучка (незаряженные частицы), и после этого пучок попадал на подложку. При использовании первого и второго пучков одновременно, кроме ионов $C_{60}(CF_3)_{12}^+$, в потоке, попадающем на подложку, присутствовали двухзарядные ионы $C_{60}(CF_3)_{12}^{2+}$ и некоторое количество ионизированных фрагментов молекул. Осаждение проводили на подложки при комнатной температуре в вакууме не хуже 5×10^{-5} Па.

При загрузке испарителей ионного источника порошком фуллерена C_{60} в тех же условиях, как для фторированного фуллерена, получались чисто углеродные покрытия, которые ниже названы контрольными образцами. Состав пучка ионов фуллерена C_{60} для ионного источника с седловидным электрическим полем приведен в работе [9].

Методы исследования покрытий

Толщину покрытия определяли с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) NT-MDT Solver Open в контактном режиме съемки путем измерения высоты ступеньки, образованной на части подложки за счет затенения Si маской. Состав покрытий и структура химических связей исследованы при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе Specs RHOIBOS 150 MCD (излучение MgK_{α} , энергия 1253.6 эВ). Измерение спектров комбинационного рассеяния света (КР) углеродных фаз проводили на спектрометре inVia Reflex “Renishaw” (объектив с пятидесятикратным увеличением, Nd:YAG DPSS лазер, длина волны излучения 532 нм, мощность менее 0.3 мВт, диаметр пятна около 2 мкм). Механические характеристики определяли с помощью Nano-Hardness Tester фирмы CSM (Швейцария) в соответствии с ГОСТ Р 8.748-2011. Трибологические испытания образцов проводили на воздухе машиной трения фирмы CETR (США), с использованием возвратно-поступательного движения под нагрузкой 0.5 Н по схеме “шарик–пластина”. Параметры испытаний были следующие: длина дорожки 4 мм; максимальная скорость движения 0.40 см/с; пробег – 4000 циклов; контртело – шарик из нержавеющей стали твердостью 8 ГПа, диаметром 6.3 мм. Объем износа материала покрытия опре-

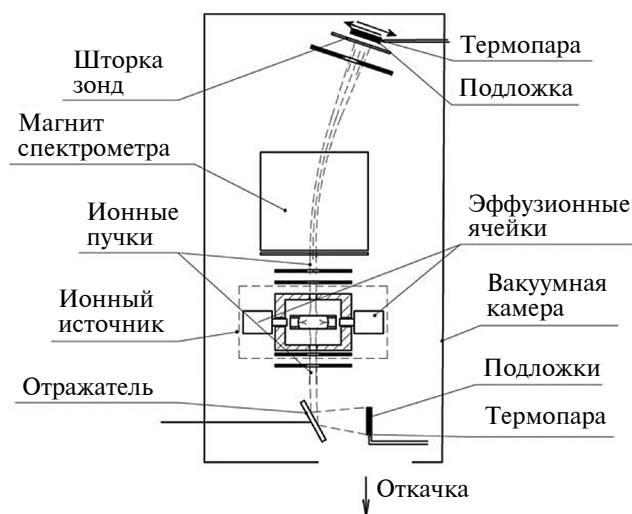


Рис. 1. Схема получения покрытий.

деляли профилометрией образовавшегося трека с помощью лазерного оптического профилометра (WYKO 1100NT, Veeco). Приведенный износ рассчитывали, используя потерю объема материала на величину пробега и приложенную нагрузку.

Для измерения угла смачивания использовали прибор ОСА 20 (Data Physics Instruments GmbH, Германия). Угол смачивания для дистиллированной воды измеряли на воздухе при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование покрытий: режимы испарения и осаждения

На рис. 2 приведена зависимость тока ионов $C_{60}(CF_3)_{12}^+$ на подложку, расположенную после масс-спектрометра, от температуры испарителей ионного источника. Ионный ток в интервале температур 463–543 К экспоненциально зависит от температуры, что показывает пропорциональность тока давлению паров фторированного фуллерена. Измерения толщины покрытий с помощью атомно-силовой микроскопии показало, что она пропорциональна току ионов на подложку. Максимальные толщины покрытий, полученных с использованием масс-сепарированного и не масс-сепарированного пучков, составили ~200 и ~500 нм соответственно.

Состав покрытия и структура химических связей

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Обзорный спектр фотоэлектронов и состав полученных покрытий приведен на рис. 3. Пики азота и кислорода мы связываем с поверхностными загрязнениями при переносе образцов в спектрометр. Они также присутствуют на контрольных образцах покрытий, полученных с помощью пучков ускоренных ионов фуллерена C_{60} . В покрытиях, полученных как из масс-сепарированного пучка, состоящего только из ионов $C_{60}(CF_3)_{12}^+$, так и непосредственно из ионов, генерируемых ионным источником, содержится около 4 ат. % фтора, хотя содержание его в молекуле $C_{60}(CF_3)_{12}$ более 33 ат. %.

Потери фтора, по-видимому, происходят в момент столкновения ускоренной молекулы с поверхностью осаждения. Хотя при столкновении разрушается вся молекула, механизм потерь фтора, возможно, связан с потерей групп CF_3 в начальный момент столкновения и аналогичен процессам, происходящим при ионизации молекул электронным ударом. Этот вопрос требует дальнейшего изучения, кроме того, потери фтора могут сильно коррелировать с энергией молекул.

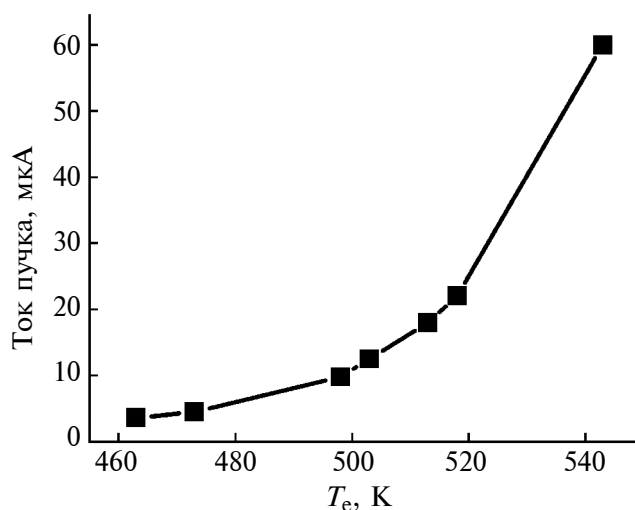


Рис. 2. Зависимость тока пучка от температуры испарителей ионного источника T_e .

Известно, что на свойства углеродных материалов существенно влияет гибридизация связей между его атомами [2]. В частности, проводимость, твердость и модуль Юнга углеродного покрытия во многом определяются концентрацией sp^3 -гибридизованных связей. Для определения соотношения количества связей с гибридизацией sp^3 к sp^2 использовали рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию. Структуру химических связей традиционно определяли деконволюцией пика $C1s$ гауссовыми кривыми. Для углеродных материалов обычно он состоит из двух основных пиков, один из которых расположен вблизи 284.5 эВ и обусловлен связями с sp^2 -гибридизацией, а второй (285.5 эВ) — связями с sp^3 -гибридизацией. Меньшие боковые пики, соответствующие энергии связи около 286.5 и 288 эВ, возникают из-за наличия групп $C-O$ и $C=O$ соответственно [24]. Для фторированных алмазоподобных покрытий появляются дополнительные пики, отвечающие энергии связи 286.6 ($C-CF$), 288.9 ($C-F$) и 291.6 эВ ($C-F_2$) [22, 25].

Деконволюция пика $C1s$ для покрытий, осажденных из фторированного фуллерена, обнаружила присутствие боковых пиков, соответствующих энергии связи $C-CF$, $C-F$, $C-F_2$ (рис. 4а, 4б). Сравнение соотношения количества связей с гибридизацией sp^3 к sp^2 для компонентов $C1s$ пика для покрытий, осажденных из пучков фторированного фуллерена (рис. 4а, 4б), и контрольных образцов, полученных из ускоренных ионов C_{60} (рис. 4в, 4г), показывает, что для фторированного фуллерена это соотношение уменьшается почти в два раза. Так, для пучка ионов C_{60}^+ , пропущенных через масс-спектрометр, это соотношение близко

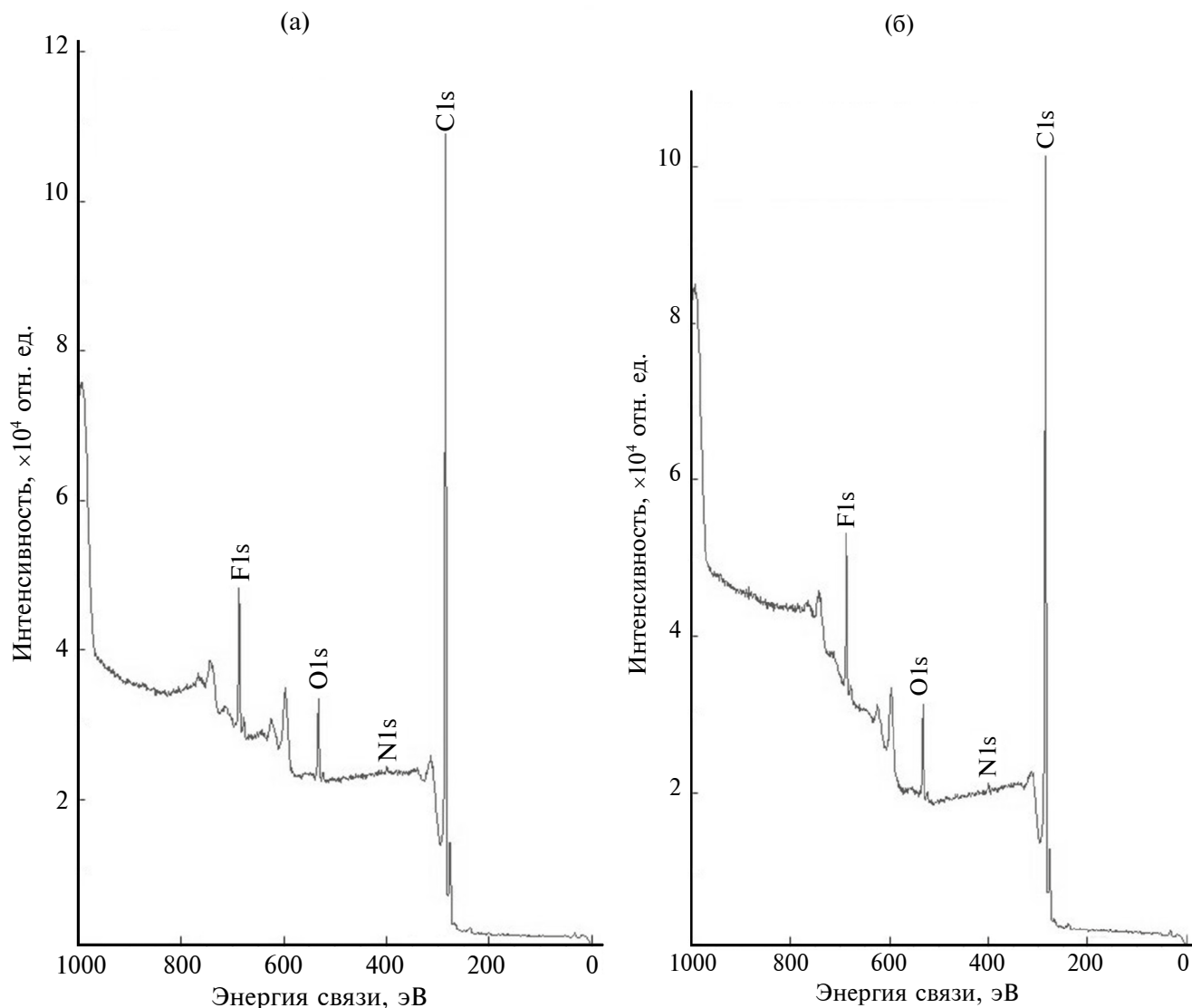


Рис. 3. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры покрытий, полученных из пучков ионов фторфуллере-на после сепарации (а) и без нее (б).

к единице, а для пучка $C_{60}(CF_3)_{12}^+$ ~ 0.56 . Изменения в соотношении количества связей с гибридизацией sp^3 к sp^2 для покрытий, осажденных из пучка $C_{60}(CF_3)_{12}^+$ и из пучка без сепарации весьма существенны (уменьшается от 0.56 до 0.36) и аналогичны изменениям в контрольных образцах. Так, для ионов C_{60} это соотношение уменьшается от единицы до 0.71. Уменьшение соотношения количества связей с гибридизацией sp^3 к sp^2 , по-видимому, связано с присутствием в обоих случаях в несепарированном пучке двухзарядных ионов.

Комбинационное рассеяние. Спектры комбинационного рассеяния для всех покрытий представлены широкой полосой сдвига волнового числа (Δk) от 1000 до 1800 cm^{-1} (рис. 5), которая является

типичным спектром для аморфного углерода [26]. Эта широкая полоса интерпретируется обычно как два пика (известных как *D*- и *G*-компоненты). Для аппроксимации спектров и определения точного положения *D*- и *G*-компонент использовали функцию Гаусса.

Результаты моделирования, включая параметры *D*- и *G*-компонентов для каждого образца, приведены в табл. 1. *D*-компонента в спектре соответствует колебаниям “дышащего” бензольного кольца, в котором изменяется диаметр. *G*-компонента отвечает режиму “растяжения”, который возникает при колебаниях углеродных цепей с sp^2 -гибридизованными связями и бензольных колец, растягивающихся в одном направлении и сжимающихся в другом. Эти процессы связаны с

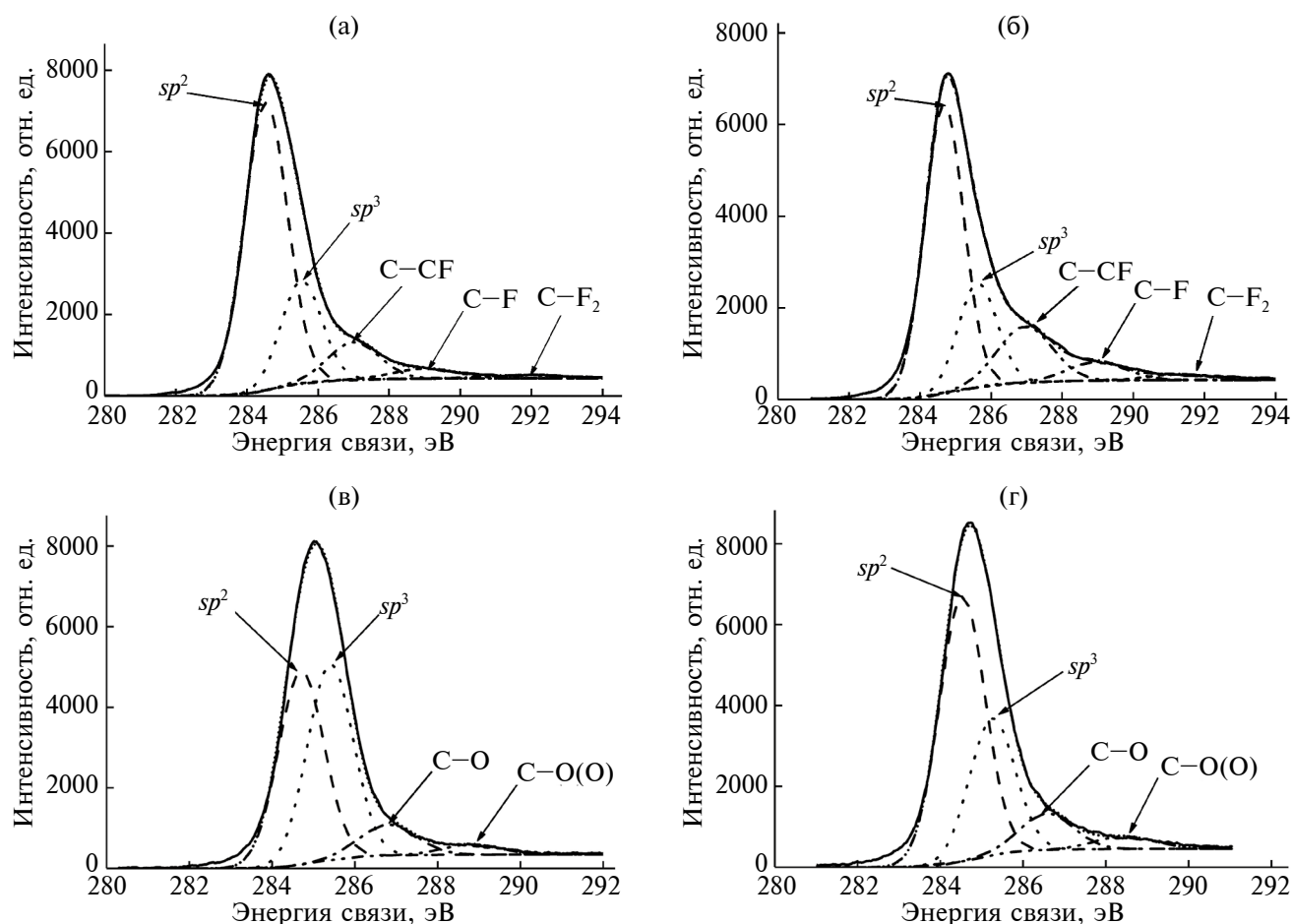


Рис. 4. Деконволюция пика C1s образцов, полученных из пучка ионов фторированного фуллерена $C_{60}(CF_3)_{12}$ (а, б) и из пучка ионов C_{60} (в, г) после сепарации (а, в), без нее (б, г).

Таблица 1. Параметры пиков D и G в спектре комбинационного рассеяния и корреляционная длина L_a . $FWHM(G)$ – полная ширина пика G на половине высоты максимума

Состав ионного пучка	$I(D)$	$I(G)$	Положение G , cm^{-1}	$FWHM(G)$, cm^{-1}	$I(D)/I(G)$	L_a , нм
$C_{60}(CF_3)_{12}^+$	6999	12183	1556	219	0.57	0.95
$C_{60}(CF_3)_{12}^+$, $C_{60}(CF_3)_{12}^{2+}$ и фрагменты $C_{60}(CF_3)_{12}$	12564	13671	1553	178	0.92	1.2
C_{60}^+	1509	4718	1572	221	0.31	0.7
C_{60}^+ , C_{60}^{2+} , C_{60}^{3+} , $(C_{60})_2^+$	4150	8706	1547	218	0.48	0.9

состоянием sp^2 -гибридизации связей. Положение G -пика зависит от нескольких структурных факторов, таких как степень беспорядка, наличие цепей с sp^2 -гибридизованными связями и кластеризации. Эти же факторы связаны с концентрацией sp^3 -гибридизованных связей в алмазоподобных покрытиях, осажденных из ускоренных атомов

углерода при комнатной температуре [26]. В этом случае, основываясь на модели, впервые предложенной Феррари и Робертсоном, концентрацию sp^3 -гибридизованных связей в покрытиях можно было оценить, исходя из соотношения интенсивностей пиков D и G и сдвига положения пика G . В случае покрытий, нанесенных из ионного пучка

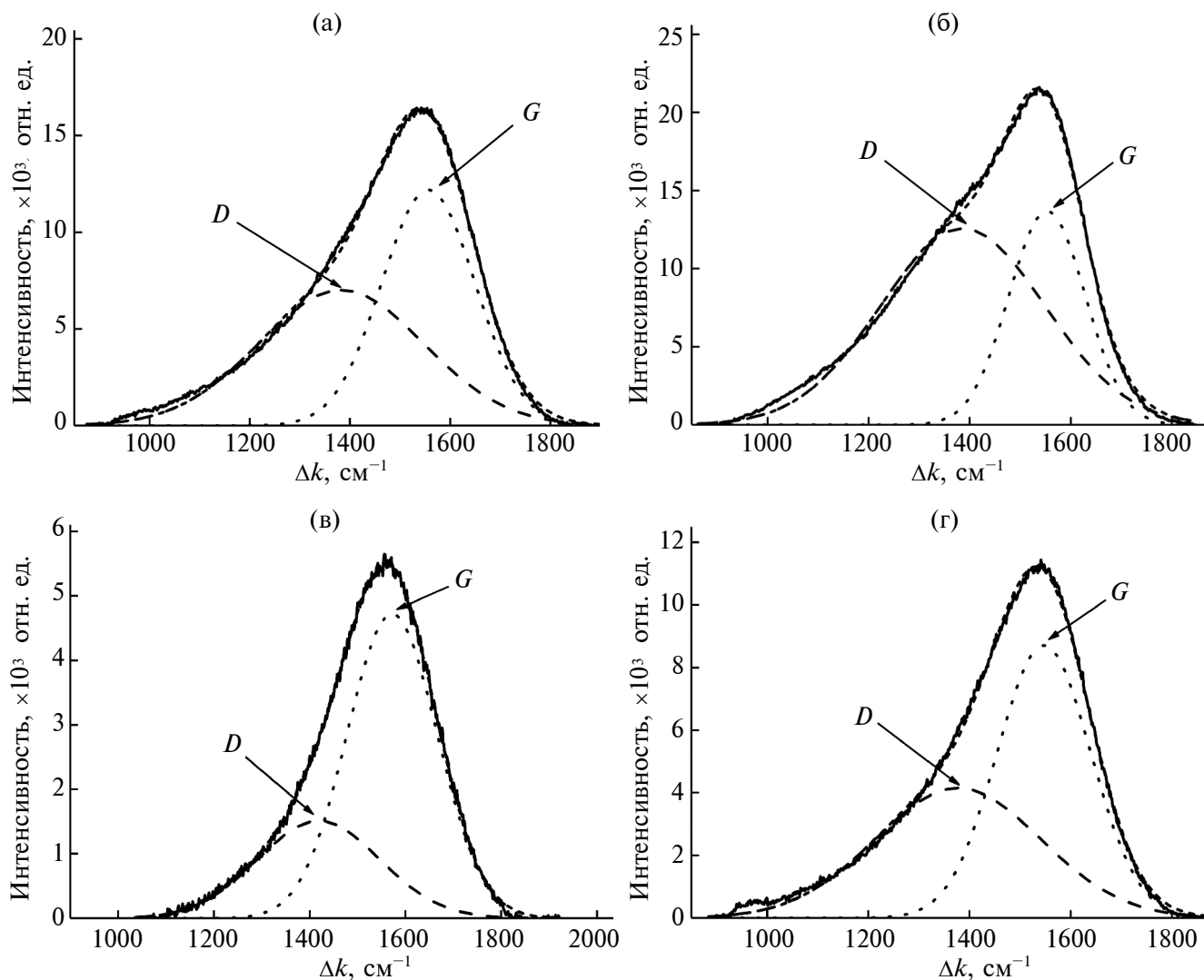


Рис. 5. Деконволюция спектров комбинационного рассеяния образцов, полученных из пучка ионов фторированного фуллерена $C_{60}(CF_3)_{12}$ (а, б) и из пучка ионов C_{60} (в, г) после сепарации (а, в), без нее (б, г).

C_{60} , связь между содержанием sp^3 -гибридизованных связей и параметрами пиков D и G является более сложной и неоднозначной [11].

Для правильной интерпретации полученных результатов необходимо учесть, что при возбуждении видимым светом параметры пиков D и G однозначно характеризуют только состояние фракции с sp^2 -гибридизованными связями. Ширина пика G на половине высоты максимума ($FWHM(G)$) характеризует степень беспорядка в покрытии, и уменьшение этого параметра позволяет говорить о возможной кластеризации sp^2 -гибридизованных связей, формировании и росте нанокристаллов. При значении ширины G -пика на половине высоты свыше 100 см^{-1} корреляционная длина L_a в плоскости нанокристалла графита (диаметр) менее 2 нм [27]. Как показано в [26], размер

L_a в этом случае можно оценить с помощью уравнения:

$$I(D)/I(G) = L_a 2C'(\lambda).$$

Постоянная $C'(\lambda)$ зависит от длины волны возбуждающего лазерного излучения, и ее легко можно вычислить при использовании соотношений, приведенных в [26] и [28]. Для длины волны $\lambda = 532\text{ нм}$ постоянная $C'(532\text{ нм}) = 0.625\text{ нм}^{-2}$. Параметры $I(D)$ и $I(G)$ и результаты расчетов приведены в табл. 1.

Анализ спектров комбинационного рассеяния показывает, что структура покрытий, полученных из фуллерена C_{60} , близка к структуре алмазоподобных покрытий (ширина G -пика на половине высоты максимума $>200\text{ см}^{-1}$ с $L_a \approx 1\text{ нм}$), исследованных в [27]. Присутствие

фтора приводит к увеличению размера L_a и количества графитоподобной составляющей покрытия, что хорошо коррелирует с данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Контактный угол смачивания

На контактный угол смачивания в углеродных материалах в значительной мере оказывает влияние соотношение количества связей с гибридизацией sp^3 к sp^2 . Высокий угол смачивания ($\sim 90^\circ$) характерен для граней алмаза и алмазоподобных материалов с высоким содержанием sp^3 -гибридизованных связей [29]. Легирование фтором для алмазоподобных покрытий также увеличивает угол смачивания. Так, в работе [30] показано, что для алмазоподобного покрытия при повышении содержания фтора от 0 до 4 ат. % контактный угол повышается от 98.8° до 117.5° . С другой стороны, легирование фтором повышает содержание sp^2 -гибридизованных связей, что может понизить угол смачивания в зависимости от образованной структуры покрытия. В нашем случае угол смачивания составляет 76° для покрытия, осажденного из несепарированного ионного пучка, и 78° для покрытия, полученного при использовании ионов $C_{60}(CF_3)_{12}^+$. Для покрытий, созданных с помощью пучков C_{60} , эти углы равны 90° и 87° соответственно. По данным работы [31], угол смачивания высокоориентированного пиролитического графита дистиллированной водой на поверхности, параллельной базальной плоскости, составляет 82° , а на поверхности, расположенной нормально к ней, 54° . Таким образом, угол смачивания лежит в промежутке между этими величинами. Углы смачивания, полученные при осаждении покрытий из фторированного фуллерена, позволяют предположить, что в них присутствуют нанокристаллы графита с ориентацией графеновых плоскостей перпендикулярно поверхности покрытия.

Механические и трибологические свойства покрытий

Механические характеристики удалось определить только у покрытий с большей толщиной, полученных без использования сепарации пучков. Твердость покрытия H и модуль Юнга E по сравнению с покрытиями, полученными из ионов C_{60} , снижается с 34 до 18 ГПа и с 245 до 133 ГПа соответственно. Отношение H/E остается близким к 0.14.

Зависимость коэффициента трения покрытий μ , осажденных только из ионов $C_{60}(CF_3)_{12}^+$ и только из ионов C_{60}^+ , приведены на рис. 6. Зависимость μ от количества циклов для этих покрытий имеет подобный характер. Стадия притирки заканчива-

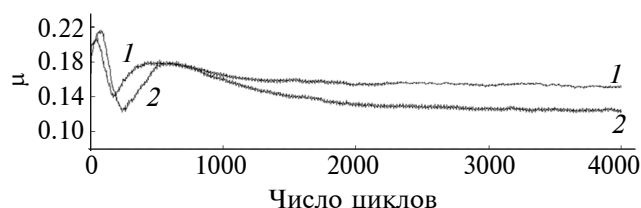


Рис. 6. Зависимость коэффициента трения μ от числа циклов возвратно-поступательного движения в паре трения для образцов, полученных из пучков ионов фторированного фуллерена $C_{60}(CF_3)_{12}^+$ (1) и ионов C_{60} (2) после сепарации.

ется в пределах 1000 циклов при $\mu \sim 0.18$, и затем μ понижается с выходом на постоянную величину ($\mu \sim 0.15$ для покрытий, полученных из пучков ионов $C_{60}(CF_3)_{12}^+$, и $\mu \sim 0.12$ — из ионов C_{60}^+). Покрытия, полученные с помощью несепарированного ионного пучка, ведут себя аналогичным образом, с коэффициентом трения на конечном этапе испытаний $\mu \sim 0.14$ для покрытий из фторированного фуллерена и $\mu \sim 0.13$ — для C_{60} .

Таким образом, трибологические испытания показали для всех покрытий коэффициент трения близкий к 0.1. Также для всех покрытий характерен очень низкий износ, менее 10^{-7} мм³/Н·м.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены покрытия из ускоренных ионов фторированного фуллерена $C_{60}(CF_3)_{12}$ и исследованы их состав, структура и свойства. При средней энергии ионов 5 кэВ значительная часть фтора теряется. В покрытии содержится около 4 ат. % фтора, хотя содержание его в молекуле $C_{60}(CF_3)_{12}$ более 33 ат. %. Так как покрытия формировали из пучка однозарядных ионов $C_{60}(CF_3)_{12}^+$, пропущенных через масс-спектрометр, то потери фтора происходят во время осаждения покрытий. Сравнительные исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии химических связей в покрытиях, осажденных в одинаковых условиях из $C_{60}(CF_3)_{12}^+$ и C_{60}^+ , показали, что для первого соотношение количества связей с гибридизацией sp^3 к sp^2 в покрытии уменьшается почти в два раза. Так, для пучка ионов C_{60}^+ , пропущенных через масс-спектрометр, это соотношение близко к единице, а для пучка $C_{60}(CF_3)_{12}^+$ — к 0.56. Для покрытий, полученных из ионов фторированного фуллерена и ионов C_{60} без сепарации, соотношения количества связей с гибридизацией sp^3 к sp^2 равны 0.36 и 0.71 соответственно. Уменьшение этого соотношения, по-видимому, связано с присутствием в обоих случаях в несепарированном пучке двухзарядных

ионов. Увеличение доли sp^2 -гибридизованных связей в покрытии подтверждается ростом корреляционной длины L_a (диаметра) нанокристаллов графита, обнаруженном при анализе спектров комбинационного рассеяния покрытий, полученных из фторированного фуллерена. Низкие углы смачивания покрытий, полученных при осаждении из фторированного фуллерена (76° и 78° для покрытий, полученных из пучка без сепарации ионов $C_{60}(CF_3)_{12}^+$ и с ней соответственно), позволяют предположить, что эти покрытия содержат в структуре нанокристаллы графита с ориентацией графеновых плоскостей перпендикулярно поверхности покрытия. Трибологические испытания показали перспективы использования для узлов трения покрытий, осажденных из ионов фторированного фуллерена (низкий износ, менее 10^{-7} мм³/Н·м, и коэффициент трения ~ 0.1).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы выражают благодарность Романовой Наталье Андреевне за синтез соединения $C_{60}(CF_3)_{12}$. Исследование выполнено частично в соответствии с Государственным заданием, № государственной регистрации 124013000692-4 (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) и Государственного задания 075-00320-24-00 (ИМЕТ РАН). Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН и Центра коллективного пользования Черноголовского научного центра РАН.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rajak D.K., Kumar A., Behera A., Menezes, P.L. // Appl. Sci. 2021. V. 11 (10). P. 4445. <https://doi.org/10.3390/app11104445>
2. Schultrich B. Tetrahedrally Bonded Amorphous Carbon Films I: Basics, Structure and Preparation. Springer, 2018. P. 263.
3. Bewilogua K., Bräuer G., Dietz A., Gäbler J., Goch G., Karpuschewski B., Syszka B. // CIRP Annals. 2009. V. 58. Iss. 2. P. 608. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2009.09.001>
4. Narayan R. Diamond-based materials for biomedical applications. Elsevier, 2013.
5. Malisz K., Świeczko-Żurek B., Sionkowska A. // Materials. 2023. V. 16 (9). P. 3420. <https://doi.org/10.3390/ma16093420>
6. 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>
7. Zhang, S., Yan, M., Yang, Y., Zhang, Y., Yan, F., Li, H. // Carbon. 2019. V. 151. P. 136. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.031>
8. 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>
9. Belmesov A. A., Nechaev G. V., Pukha V. E., Kabachkov E. N., Khodos I. I., Karasev P. A. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2021. V. 15 (Suppl 1), P. 112. <https://doi.org/10.1134/S1027451022020240>
10. Penkov O., Kim H.J., Kim H.J., Kim D.E. // Int. J. Precision Engineer. Manufact. 2014. V. 15. P. 577. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.11.011>
11. Pukha V.E., Zubarev E.N., Drozdov A.N., Puga-chov A.T., Jeong S.H., Nam S.C. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2012. V. 45 (33). P. 335302. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/33/335302>
12. Pukha V.E., Karbovskii V.L., Rudchenko S.O., Drozdov A.N., Maleev M.V., Starikov V.V., Pugachov A.T. // Mater. Res. Exp. 2014. V. 1 (3). P. 035049. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/3/035049>
13. Pukha V.E., Karbovskii V.L., Drozdov A.N., Puga-chov A.T. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46 (48). P. 485305. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/48/485305>
14. Penkov O.V., Pukha V.E., Starikova S.L., Khadem M., Starikov V.V., Maleev M.V., Kim D.E. // Biomaterials. 2016. V. 102. P. 130. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.06.029>
15. Khadem M., Pukha V.E., Penkov O.V., Khodos I.I., Belmesov A.A., Nechaev G.V., Kabachkov E.N., Karasev P.A., Kim, D.E. // Surf. Coat. Technol. 2021. V. 424. P. 127670. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127670>
16. Lifshitz Y., Kasi S.R., Rabalais J.W., Eckstein W. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41 (15). P. 10468. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.10468>
17. Popok V.N., Barke I., Campbell E.E., Meiwe-Broer K.H. // Surf. Sci. Rep. 2011. V. 66 (10). P. 347. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.05.002>
18. Troyanov S.I., Dimitrov A., Kemnitz E. // Angewandte Chemie. 2006. V. 118 (12). P. 2005. <https://doi.org/10.1002/ange.200503964>
19. Gruzinskaya N.I., Aleshina V.E., Borshchevskii A.Ya., Troyanov S.I., Sidorov L.N. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2007. V. 81. P. 312. <https://doi.org/10.1134/S003602440702029X>
20. Khatymov R.V., Markov V.Y., Tuktarov R.F., Ioffe I.N., Muftakhov M.V., Avdoshenko S.M., Pogulay A.V., Sidorov L.N. // Int. J. Mass Spectrometry. 2008. V. 272. P. 119. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2008.01.007>
21. Wang J., Zhang K., Zhang L., Wang F., Zhang J., Zheng W. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 457. P. 388. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.249>
22. Wang J., Ma J., Huang W., Wang L., He H., Liu, C. // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 316. P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.02.065>
23. Zhang L., Wang F., Qiang L., Gao K., Zhang B., Zhang, J. // RSC Advances, 2015. V. 5(13), P. 9635. <https://doi.org/10.1039/C4RA14078H>

24. *Chen X., Wang X., Fang D.* // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2020. V.28 (12), P. 1048. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1794851>
25. *Lin Y.H., Syue Y.C., Lin H.D., Chen U.S., Chang Y.S., Chen J.R., Shih H.C.* // *Appl. Surf. Sci.* 2008. V. 255. P. 2139. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.084>
26. *Ferrari A.C., Robertson J.* // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. P. 14095. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
27. *Ferrari A.C.* // *Surf. Coat. Technol.* 2004. V. 180. P. 190. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.146>
28. *Mallet-Ladeira P., Puech P., Toulouse C., Cazayous M., Ratel-Ramond N., Weisbecker P., Vignoles G.L., Monthieux M.* // *Carbon*. 2014. V. 80. P. 629. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.006>
29. *Ostrovskaya L.Y.* // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2009. V. 9. P. 3665. <https://doi.org/10.1166/jnn.2009.NS48>
30. *Zhang L., Zong X., Guo F., He B., Yuan X.* // *Coatings*. 2020. V. 10. P. 878. <https://doi.org/10.3390/coatings10090878>
31. *Bhattacharyya D., Depci T., Assemi S., Prisbrey K., Miller J.D.* // *ECS Transactions*. 2015. V. 66 (14). P. 45. <https://doi.org/10.1149/06614.0045ecst>

Formation of coatings from accelerated ions of fluorinated fullerene $C_{60}(CF_3)_{12}$

V. E. Pukha^{1,2,*}, A. A. Belmesov¹, E. N. Kabachkov^{1,3}, G. V. Nechaev¹, I. N. Lukina⁴,
E. I. Drozdova⁴, O. P. Chernogorova⁴

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

³Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

⁴Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Moscow, 119334 Russia

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

The first results of the deposition of coatings from accelerated ions of fluorinated fullerene $C_{60}(CF_3)_{12}$ are presented. The coatings were formed at room temperature on Si substrates from a beam of singly charged $C_{60}(CF_3)_{12}^+$ ions with an energy of 5 keV, as well as from an ion beam, which also contained doubly charged $C_{60}(CF_3)_{12}^{2+}$ ions and a certain amount of ionized fragments of molecules. The properties and structure of coatings obtained from accelerated ions of fluorinated fullerene are compared with the properties and structure of coatings obtained from accelerated C_{60} fullerene ions under the same conditions. According to X-ray photoelectron spectroscopy, fluorinated fullerene coatings contain about 4% fluorine. Investigations of the coatings structure and chemical bonds by X-ray photoelectron spectroscopy and Raman scattering showed that the presence of fluorine leads to decrease in the content of sp^3 bonds and the formation of graphite-like sp^2 structures. Coating hardness (H) and Young's modulus (E) compared to C_{60} ion coatings decrease from 36 to 18 GPa and from 245 to 133 GPa, respectively. The H/E ratio remained the same (~ 0.14). Tribological tests have shown for all coatings a friction coefficient close to 0.1. Also, all coatings are characterized by very low wear, less than 10^{-7} mm³/N·m for coatings obtained from $C_{60}(CF_3)_{12}$ ions, the contact angle is $\sim 76^\circ$ – 78° . In the absence of fluorine, for the coating obtained from C_{60} ions, it is $\sim 90^\circ$.

Keywords: carbon coatings, accelerated ions, film structure, X-ray photoelectron spectroscopy, Raman scattering, mechanical properties, wetting, friction coefficient, wear.

УДК 538.9

МЕТОДИКА ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР

© 2024 г. А. Ф. Шевчук^{а, *}, М. Г. Прокудина^а, С. В. Егоров^а, Е. С. Тихонов^а

^аИнститут физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 25.11.2023 г.

После доработки 09.01.2024 г.

Принята к публикации 09.01.2024 г.

В статье приведено пошаговое описание методики изготовления различных ван-дер-ваальсовых гетероструктур. Получены монослойные и малым количеством слоев объекты (чешуйки) из слоистых материалов, в частности из графита и гексагонального нитрида бора. Показана их сборка в системы с применением разных подходов в зависимости от необходимой структуры. Подробно описана процедура изготовления контактов к этим объектам с приведением параметров для плазмохимии и напыления металлов. Результаты измерения транспортных свойств образцов при различных температурах демонстрируют эффект поля, но ряд особенностей — сильное смещение по затвору точки нейтральности заряда, большое сопротивление вдали от точки нейтральности заряда, малая подвижность носителей заряда — свидетельствуют о низком качестве полученных образцов. Тем не менее, одна из изготовленных систем оказалась хорошего качества: максимальная подвижность оценена в $15000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, магнитопольные зависимости демонстрируют стандартную для качественного графена картину квантового эффекта Холла. Изображения исследованных систем, полученные с помощью электронного микроскопа, неожиданно выявили большое количество загрязнений на поверхности чешуек, с которыми мы связываем соответствующее качество наших образцов. Приведены предварительные результаты очистки чешуек химическими соединениями и температурной обработкой.

Ключевые слова: графен, нитрид бора, ван-дер-ваальсовые гетероструктуры, монослои, поверхность, подвижность, квантовый эффект Холла, послойная сборка, литография, омические контакты.

DOI: 10.31857/S1028096024060117, EDN: DUQYFD

ВВЕДЕНИЕ

Научно-технический прогресс и широкое распространение в лабораториях различного оборудования для работы с объектами микро- и нано- размеров (сканирующих туннельных и атомно-силовых микроскопов, электронных микроскопов и литографов, оптической масочной и безмасочной литографии, установок плазмохимии, различных методов напыления материалов) привели к открытию возможности создания монослоев материалов. Первым и широко изучаемым таким материалом является монослой графита — графен (Gn) [1]. Дальнейшим шагом было широкое изучение монослоев различных материалов, относящихся к классу слоистых кристаллов, иначе называемых ван-дер-ваальсовыми [2] из-за

характера межслоевой связи в них. Монослои и образцы ван-дер-ваальсовых кристаллов с малым числом слоев оказались очень интересными для обнаружения новых физических эффектов, так как появилась возможность изменения концентрации свободных электронов в некотором диапазоне внешним электрическим полем [3, 4]. Но также были обнаружены и диэлектрические, вплоть до монослоя, материалы, одним из которых оказался гексагональный нитрид бора (h-BN). Следующей плодотворной идеей оказалась идея сборки из таких слоев гетероструктур методом последовательного выкладывания их друг на друга. Оказалось, что выложенный на поверхность гексагонального нитрида бора графен обладает гораздо лучшими транспортными

свойствами, чем помещенный на SiO_2 : было обнаружено увеличение подвижности носителей заряда в десятки раз [8, 9]. Метод позволил получить новые системы не только с графеном [8, 9], но и с различными другими слоистыми материалами [6, 7]. Описанию технологии получения таких гетероструктур на основе графена и гексагонального нитрида бора, обсуждению обнаруженных важных деталей процесса изготовления образцов и возникших нерешенных вопросов, результатам изучения физических свойств таких образцов посвящена настоящая статья.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ЧЕШУЕК

В работе применена стандартная методика получения кусочков слоистых материалов на поверхности SiO_2 [12]. Стандартно используют подложки из SiO_2 размером 1×1 см, так как на подложках меньшего размера получается слишком малое для исследования количество чешуек с одним или двумя слоями материала. Подложки очищают в течение 10 мин с помощью ультразвука последовательно в ацетоне, пропаноле и воде. Для увеличения количества монослойных чешуек подложку на 10 мин помещают в кислородную плазму. В зависимости от дальнейшего метода изготовления контактов, подложка может быть новая или с заранее нанесенными координатными метками. Технология получения тонких чешуек предусматривает применение клейкой ленты. В настоящей работе использованы ленты двух типов: синего цвета Nitto spv224 со слабым клеящим составом и белого цвета 3M Magic scotch с липким клеящим составом. Далее, на клейкую ленту помещали слоистый материал и отшелушивали его тонкий слой, после чего 3–4 раза скотч склеивали-расклеивали для уменьшения толщины материала. Подготовленный таким образом скотч с материалом наклеивали на подложку, после этого подложку со скотчем на 2 мин помещали на горячую плитку при температуре $90\text{--}120^\circ\text{C}$. Через сутки резким движением скотч срывали с подложки, оставляя на поверхности кусочки материала разной толщины. Для поиска чешуек с малым количеством слоев материала использовали оптический микроскоп с двухсоткратным увеличением. В среднем на подложке 1×1 см получали около 5 чешуек размером 20×10 мкм с одним или двумя слоями. Довольно редким является получение чешуйки с характерным линейным размером 50 мкм, что резко контрастирует с опытом в [13, 14].

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ ГРАФЕНА НА SiO_2 ДЛЯ КОНТАКТНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Для проведения измерений транспортных свойств графена на SiO_2 нами были изготовлены

образцы по описанной выше технологии. При использовании для изготовления контактов к графену оптической литографии поверхность покрывали слоем резиста AZ 5214 толщиной 1.2 мкм, после чего формировали окна под контакты. В работе использовали безмасочный литограф Heidelberg mMLA (мостик Холла 10 мкм) или масочный литограф Zeiss (мостик Холла 30 мкм). Поиск нужной чешуйки проводили оптически, однако видимость затруднена нанесенным слоем резиста. Поэтому важно заранее подготовить изображения подложки вблизи окрестности искомой частицы графена для ориентации на образце. В установке термического напыления наносили металлические контакты из Cr и Au толщиной, соответственно 2 и 20 нм. Часть образцов была изготовлена с использованием технологии электронного распыления металлов, так были изготовлены контакты из Ti и Al толщиной 2 и 30 нм соответственно. После этого с помощью ацетона удаляли фоторезист и излишки металла (операция lift-off). Для успешного процесса удаления в областях малого размера, т.е. непосредственно на чешуйке, где расстояние между контактами составляет ~ 1 мкм, предпочтительнее использовать негативную фотолитографию с теневым вывешиванием края фоторезиста. После изготовления контактов для формирования мостика Холла по вышеописанной технологии формировали маску из фоторезиста, и образец помещали на 4 мин в кислородную плазму, которая убирает даже толстые слои графита.

Заметим, что подход в обратном порядке — сначала формирование мостика Холла, а затем изготовление контактов — показал себя малорезультативным, так как на этапе проявки фоторезиста (1.5 мин в проявителе AZ 726 MIF и 1 мин в воде) чешуйка с нанесенной на нее маской срывалась со своего места, попадала в жидкость или смещалась по подложке.

При использовании электронной литографии предварительно, по фотографии графена с координатными метками, создавали электронную карту контактов. На поверхность наносили двойной слой резиста PMMA, и формирование контактных областей проводили в электронном литографе. В этом случае размер слоистой системы может быть значительно меньшим, чем при использовании оптической литографии, а также в техпроцессе не используют воду, что может быть важным для некоторых материалов.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ h-BN/GN/h-BN

Основная особенность клейких полимеров, которые используют для сборки слоистых ма-

териалов (стеков), связана со скоростью отрыва соединенных вместе полимера и чешуйки на поверхности SiO_2 — если полимер резко разъединить с поверхностью, то чешуйка поднимается на полимере; если же полимер медленно отсоединять от поверхности, то чешуйка остается на поверхности подложки. Не все материалы удастся поднять даже таким липким полимером, как карбонат полипропилена (ППК): исходя нашего опыта, графен не отрывается полимером от подложки SiO_2 .

По описанной выше технологии на подложке на SiO_2 были получены чешуйки диэлектрического гексагонального нитрида бора. В настоящей работе для создания слоистых образцов не нужен был монослой гексагонального нитрида бора, но мы использовали тонкие полупрозрачные чешуйки, так оказалось легче контролировать однородность толщины. Для переноса применяли композитную сборку, подготовленную следующим образом: после застывания капли полидиметилсилоксана (ПДМС) диаметром 3–5 мм на предметном стекле стекло помещали в кислородную плазму на 10 мин. Сразу после извлечения на ПДМС капали небольшим количеством ППК. При таком подходе капля ПДМС создает выпуклый рельеф, а ППК использован для лучшей адгезии материала к слоистому образцу.

Процедура сборки следующая [15]: подложку с перекладываемым объектом прижимали вакуумной присоской к держателю, температуру которого контролируемым образом можно менять в диапазоне от комнатной до 150°C . Под микроскопом с длиннофокусным объективом при увеличении от пятидесяти- до трехсоткратного держатель с выбранной чешуйкой нагревали до $70\text{--}80^\circ\text{C}$. Композитную сборку, предназначенную для переноса образца, крепили к координатному столику и размещали центральную часть капли над чешуйкой, после чего медленно опускали до контакта с подложкой. Полезно предварительно выяснить, где у капли самая нижняя точка, и подводить к чешуйке именно эту область. Затем композитную сборку резко поднимают, в результате чего чешуйка гексагонального нитрида бора оказывается на капле с ППК. На держатель помещают подложку с графеном, которую нагревают до $70\text{--}80^\circ\text{C}$, кусочек гексагонального нитрида бора на ППК прижимают к графену и каплю медленно отводят. Оставшуюся на подложке сборку из графена и гексагонального нитрида бора нагревают до $120\text{--}130^\circ\text{C}$ [14, 16], после охлаждения до 70°C к ней подводят каплю ППК и резко поднимают с поверхности SiO_2 . Теперь на держатель устанавливают подложку с гексагональным нитридом бора, на которую помещают собранные материалы —

после нагрева до 70°C образец медленно опускают на гексагональный нитрид бора, и медленно отводят каплю, оставляя собранный стек на подложке. При необходимости используют растворитель ППК — анизол.

Так как графен оказывается сверху закрыт слоем гексагонального нитрида бора, обычная технология изготовления контактов должна быть изменена: после открытия окон под контакты необходимо провести плазменное химическое травление в CHF_3 . Мы использовали установку Oxford 100, параметры травления: давление 30 мТорр; потоки CHF_3 20 $\text{см}^3/\text{мин}$ и O_2 10 $\text{см}^3/\text{мин}$; мощность 5 Вт анизотропной части излучения (RF Gen Platen) и 150 Вт изотропного излучения (ICP Gen Coil); время травления 1–3 мин. Скорость травления различных материалов в данном режиме составили 100, 5 и 30 нм/мин для гексагонального нитрида бора, SiO_2 и фоторезиста соответственно. Сразу после окончания травления проводили термическое напыление металлических контактов из Cr толщиной 2 нм и Au — 20 нм. Для формирования мостика Холла создавали маску из фоторезиста с последующим плазменным химическим травлением стека с контактами в CHF_3 .

Заметим, что такой порядок — сначала контакты, а потом формирование мостика Холла — в данном случае важен, потому что обработанный плазменным химическим травлением контур образца в этом случае получается чистым. Если сначала сформировать мостик Холла, а потом попытаться напылить контакты, первая проблема будет связана с дублированием фоторезиста после плазмохимической обработки, который не смывается ацетоном и покрывает образец (при необходимости, его можно удалить помещением в проявитель на сутки), а вторая — в соприкосновении края контакта с различными химическими веществами в процессе фотолитографии.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ h-BN/GN

Для изготовления образца с двумя слоями (полустека), в котором графен лежит на гексагональном нитриде бора, не удастся использовать чешуйки графена на поверхности SiO_2 и придется применять иную технологию получения графена [11]. Сначала слои графита утоняют с помощью скотча, как описано выше, а далее этот скотч приклеивают на лежащий на стекле плоский лист ПДМС размером 2×2 см, и резким движением срывают. С помощью микроскопа на поверхности ПДМС можно обнаружить частички

разной толщины, чешуйки с малым количеством слоев будут наименее контрастными. Для переноса слоев в держателе закрепляли подложку SiO_2 с тонкими чешуйками гексагонального нитрида бора, держатель и подложку нагревали до 70°C . Графен на поверхности ПДМС совмещали с нужной областью гексагонального нитрида бора и медленно опускали до соприкосновения с подложкой, после чего стекло с плоским листом ПДМС медленно поднимали, оставляя графен на гексагональном нитриде бора. Контакты к графену изготовлены по стандартной технологии оптической литографии, лучше по возможности использовать теневое вывешивание края фоторезиста. Далее формирование мостика Холла также проведено по стандартной технологии с применением кислородной плазмы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

После изготовления контактов к чешуйке для характеристики качества получившейся слоистой системы проводили предварительные (на проб-станции) измерения двухконтактным методом зависимости сопротивления от напряжения на затворе. При удовлетворительном качестве образца к контактным площадкам подвели соединения и далее проводили измерения сопротивления между различными контактами по стандартной методике на постоянном токе и на низких частотах ~ 30 Гц по двух- и четырехконтактной схемам в интервале температур от 4.2 до 300 К. При необходимости внутри измерительной установки осуществляли отжиг образцов при температуре 150°C . У части образцов было проведено измерение сопротивления R_{xx} в R_{xy} при $T = 4.2$ К в магнитном поле с индукцией до 8 Тл.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ

На рис. 1 представлены типичные для качественного образца графена на поверхности SiO_2 с контактами Cr/Au результаты измерения четырехконтактным методом зависимости сопротивления от напряжения на затворе при температуре 77 К. Эти результаты получены без формирования мостика Холла на образце и сразу после изготовления. Видна явная зависимость сопротивления от напряжения на затворе с максимумом (точкой нейтральности заряда) при $V_g = 80$ В. Оцененная нами подвижность носителей заряда составила $\mu \sim 10^3 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Также следует заметить, что при большом удалении напряжения на затворе от точки нейтральности заряда значение сопротивления

остается значительным. Если непосредственно в измерительной установке в вакууме нагревать образец до 150°C в течение 10 ч, то напряжение, соответствующее точке нейтральности заряда, уменьшается до 10 В при слабом изменении подвижности носителей заряда. Если же образец оставить на воздухе на сутки, то точка нейтральности заряда возвращается к 80 В.

На рис. 2 представлены результаты аналогичных измерений, типичные для качественного образца графена на поверхности SiO_2 с контактами Ti/Al. Эти результаты также получены без формирования мостика Холла на образце. Видно, что здесь точка нейтральности заряда в образце без отжига составляет $V_g \sim 10$ В; в остальном же — малой подвижностью и значительным сопротивлением вдали от точки нейтральности заряда — они аналогичны образцам с контактами Cr/Au.

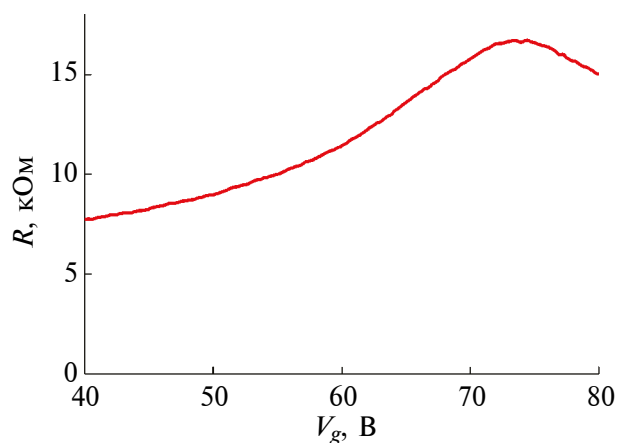


Рис. 1. Зависимость сопротивления от напряжения на затворе образца графена на поверхности SiO_2 с контактами Cr/Au при температуре 77 К.

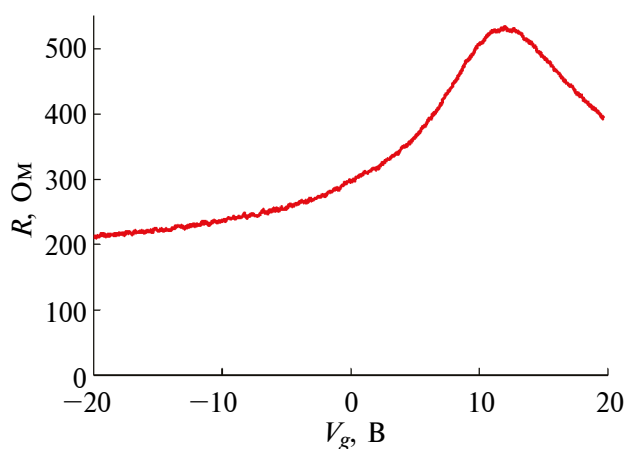


Рис. 2. Зависимость сопротивления от напряжения на затворе образца графена на поверхности SiO_2 с контактами Ti/Al при температуре 77 К.

Зависимость сопротивления от напряжения на затворе у образца стека h-BN/Gn/h-Bn представлена на рис. 3. У таких образцов точка нейтральности заряда оказалась $V_g \sim -10$ В, подвижность носителей заряда на порядок выше таковой в графеновых образцах на поверхности SiO_2 и составила $\mu \sim 10^4 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, сопротивление вдали от точки нейтральности заряда значительно снижается. Подвижность носителей заряда оказалась на порядок ниже ожидаемой, также о плохом качестве образцов свидетельствуют графики зависимостей сопротивления от магнитного поля.

Чтобы улучшить качество образцов и понять, что приводит к низкой подвижности, нами были изготовлены образцы h-BN/Gn [17], в которых графен помещен на поверхность гексагонального нитрида бора, а контакты к графену можно делать по стандартной технологии без привлечения плазмохимической обработки. Такие образцы с тонким слоем графита демонстрируют зависимости сопротивления от напряжения на затворе, подобные изображенным на рис. 2.

Следует отметить, что в работе был получен образец h-BN/Gn, оптическое изображение которого приведено на рис. 4, который продемонстрировал хорошее качество по всем вышеперечисленным параметрам. Из рис. 5 видно, что после изготовления мостика Холла точка нейтральности заряда в этом образце оказалась $V_g \sim -10$ В, подвижность носителей заряда при $T = 4.2 \text{ К}$ $\mu \sim 15 \times 10^3 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, сопротивление вдали от точки нейтральности заряда значительно снижается. Измеренные до изготовления мостика Холла магнитополевые зависимости, изображенные на рис. 6, демонстрируют стандартную для качественного образца графена картину квантового эффекта Холла [18, 19].

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ

При изготовлении чешуек во время одного из этапов приходится наклеивать материал на скотч и далее переносить его на поверхность SiO_2 . Если после этой процедуры посмотреть на поверхность SiO_2 в оптический микроскоп, то хорошо видно большое число загрязнений, связанных с клеевым составом скотча [20]. На рис. 7 приведены полученные с помощью электронного микроскопа изображения чешуек гексагонального нитрида бора на подложке SiO_2 , изготовленные с применением разных клейких лент. На образцах отчетливо видны загрязнения разной формы: синий скотч оставляет вытянутые формирования

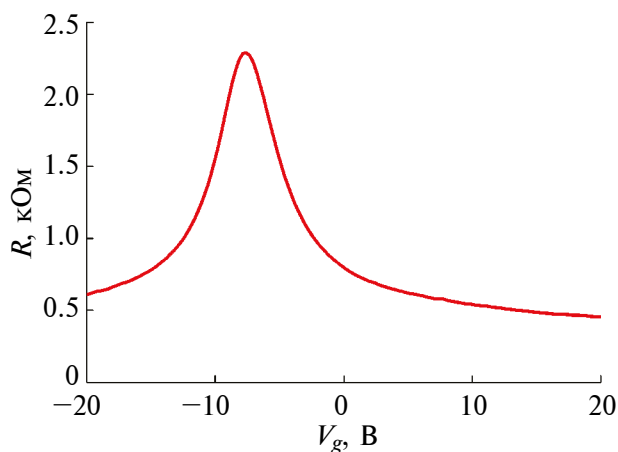


Рис. 3. Зависимость сопротивления, измеренного по двухконтактной схеме, от напряжения на затворе образца h-BN/Gn/h-BN при температуре 300 К.



Рис. 4. Оптическое изображение мостика Холла образца h-BN/Gn. Размер подложки составляет $1 \times 1 \text{ см}$.

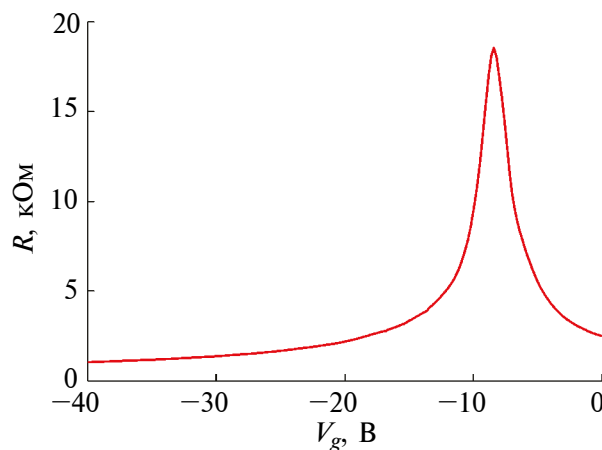


Рис. 5. Зависимость сопротивления от напряжения на затворе образца h-BN/Gn с мостиком Холла при температуре 5 К.

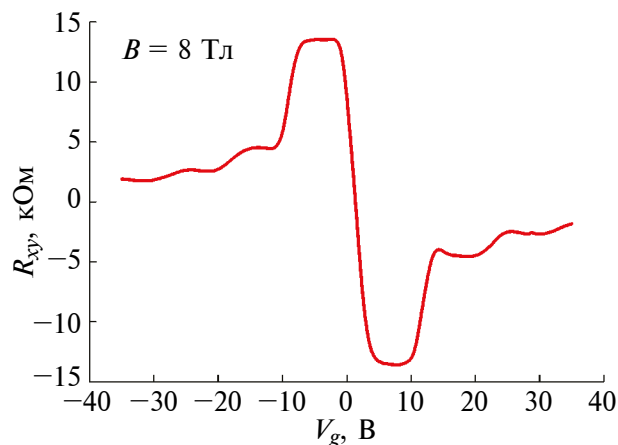


Рис. 6. Зависимость поперечного сопротивления R_{xy} от напряжения на затворе образца h-BN/Gn без мо-
стик Холла при температуре 5 К в магнитном поле 8 Тл.

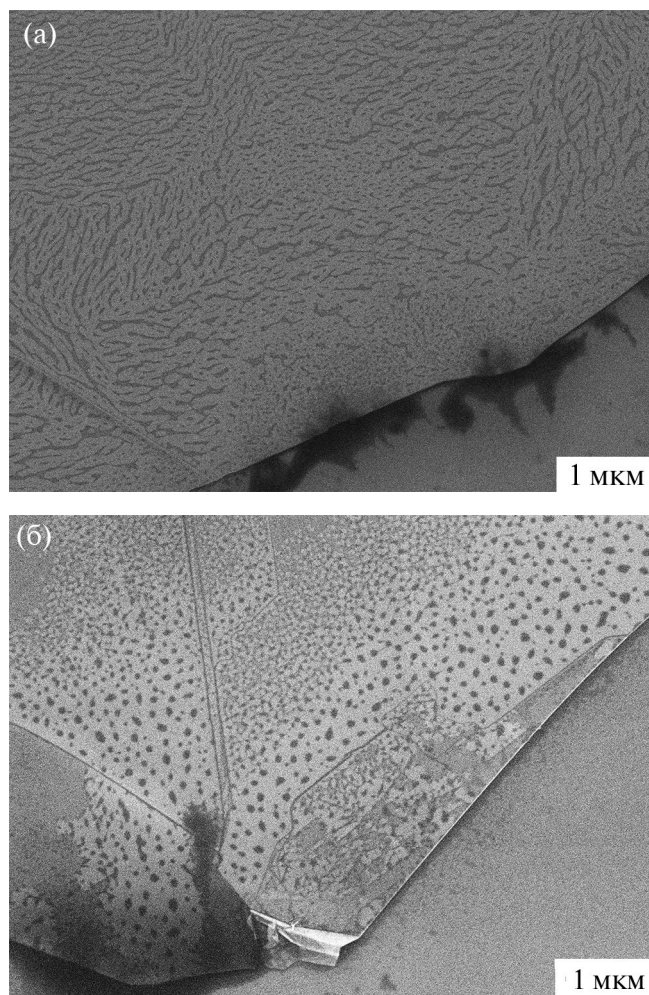


Рис. 7. Изображения поверхности чешуйки гексагонального нитрида бора с загрязнениями от клейкой ленты синего цвета Nitto spv224 (а) и ленты белого цвета 3M Magic scotch (б), полученные с помощью электронного микроскопа.

0.2 × 1 мкм, а белый — точки размером ~0.2 мкм. В обоих случаях края чешуек также покрыты толстым слоем загрязнений. Мы считаем, что это следы клеящего слоя скотча, переходящий после отрыва клейкой ленты от поверхностей чешуек и SiO₂.

Очистка этих загрязнений различными химическими растворителями: ацетоном, пропанолом, проявителем, перекисью водорода, хлороформом, толуолом, азотной кислотой, бензином и уайт-спиритом оказалась безуспешной. Похоже, что клейкий слой на скотче состоит из двух компонент — один легко растворяется, и через 10 мин в этих растворителях видны изменения загрязнений, но есть второй компонент — он остается и не смывается.

Положительный эффект продемонстрировал растворитель NMP при температуре 170°C в течение нескольких десятков часов, но и он не привел к полному растворению клевого слоя с чешуек.

Нагрев в вакууме и инертной среде Ar + H₂ до 400°C не показал изменения у клеевых загрязнений. Нагрев в воздухе свыше 300°C приводит к заметному изменению загрязнений, но при эффективной для удаления загрязнений температуре более 350°C происходит изменение в изображении поверхности гексагонального нитрида бора: на образце появляются трещины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изготовление и измерение ван-дер-ваальсовых гетероструктур — интереснейшее направление современной физики. Прежде чем создавать системы из новых слоистых материалов, мы решили изучить и повторить методики создания таких образцов на примере графена и гексагонального нитрида бора. Метод, включающий использование полимеров ПДМС и ППК при сборке многослойных образцов, продемонстрировал свою эффективность для получения новых материалов. Авторы обнаружили недостаток у широко применяемого метода получения чешуек с малым числом слоев материала — загрязнения на поверхности, связанные с клейким составом скотча.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Фабрикация образцов выполнена при частичной поддержке РФ (проект 22-12-00342).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Katsnelson M.I., Grigorieva I.V., Dubonos S.V., Firsov A.A. // *Nature*. 2005. V. 438. P. 197. <https://www.doi.org/10.1038/nature04233>.
2. Novoselov K.S., Mishchenko A., Carvalho A., Castro Neto A.H. // *Science*. 2016. V. 353. Iss. 6298. <https://www.doi.org/10.1126/science.aac9439>
3. Yankowitz M., Xue J., Cormode D., Sanchez-Yamagishi J.D., Watanabe K., Taniguchi T., Jarillo-Herrero P., Jacquod P., LeRoy B.J. // *Nature Phys.* 2012. V. 8. P. 382. <https://www.doi.org/10.1038/nphys2272>.
4. Shi G., Hanlunmyuang Y., Liu Z., Gong Y., Gao W., Li B., Kono J., Lou J., Vajtai R., Sharma P., Ajayan P.M. // *Nano Lett.* 2014. V. 14. P. 1739. <https://www.doi.org/10.1021/nl4037824>
5. Larentis S., Tolsma J. R., Fallahazad B., Dillen D.C., Kim K., MacDonald A.H., Tutuc E. // *Nano Lett.* 2014. V. 14. P. 2039. <https://www.doi.org/10.1021/nl500212s>
6. Черненко А.В., Бричкин А.С., Голышков Г.М., Шевчун А.Ф. // *Известия РАН. Сер. Физ.* 2023. Т. 87. № 2. С. 189. <https://www.doi.org/10.31857/S0367676522700351>
7. Черненко А.В., Бричкин А.С. // *Известия РАН. Сер. Физ.* 2021. Т. 85. № 2. С. 245. <https://www.doi.org/10.31857/S0367676521020071>
8. Gannett W., Regan W., Watanabe K., Taniguchi T., Crommie M. F., Zettl A. // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. P. 242105. <https://www.doi.org/10.1063/1.3599708>
9. Kim E., Yu T., Song T. S., Yu B. // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. P. 262103. <https://www.doi.org/10.1063/1.3604012>
10. Wang L., Chen Z., Dean C. R., Taniguchi T., Watanabe K., Brus L.E., Hone J. // *ACS Nano* 2012. V. 6. Iss. 10. P. 9314. <https://www.doi.org/10.1021/nn304004s>
11. Dean C.R., Young A.F., Cadden-Zimansky P., Wang L., Ren H., Watanabe K., Taniguchi T., Kim P., Hone J., Shepard K.L. // *Nature Phys.* 2011. V. 207. P. 693. <https://www.doi.org/10.1038/nphys2007>.
12. Новоселов К.С. // *УФН*. 2011. V. 181. P. 1299. <https://www.doi.org/10.3367/UFNr.0181.201112f.1299>
13. Xin N., Lourembam J., Kumaravadivel. P., Kazantsev A.E., Wu Z., Mullan C., Barrier J., Geim A.A., Grigorieva I.V., Mishchenko A., Principi A., Fal'ko V.I., Ponomarenko L.A., Geim A.K., Berdyugin A.I. // *Nature*. 2023. V. 616. P. 270. <https://www.doi.org/10.1038/s41586-023-05807-0>
14. Huang Y., Sutter E., Shi N.N., Zheng J., Yang T., Englund D., Gao H.-J., Sutter P. // *ACS Nano* 2015. V. 9. P. 10612. <https://www.doi.org/10.1021/acsnano.5b04258>
15. Wang L., Meric I., Huang P. Y., Gao Q., Gao Y., Tran H., Taniguchi T., Watanabe K., Campos L.M., Muller A.D., Guo J., Kim P., Hone J., Shepard K.L., Dean C.R. // *Science*. 2013. V. 342. Iss. 6158. P. 614. <https://www.doi.org/10.1126/science.1244358>
16. Pizzocchero F., Gammelgaard L., Jessen B.S., Caridad J.M., Wang L., Hone J., Bøggild B., Booth T.J. // *Nature Comm.* 2016. V. 7. P. 11894. <https://www.doi.org/10.1038/ncomms11894>
17. Dean C.R., Young A.F., Meric I., Lee C., Wang L., Sorgenfrei S., Watanabe K., Taniguchi T., Kim P., Shepard K.L., Hone J. // *Nature Nanotechnology*. 2010. V. 5. P. 722. <https://www.doi.org/10.1038/nnano.2010.172>
18. Geim A.K., Novoselov K.S. // *Nature Mater.* 2007. V. 6. P. 183. <https://www.doi.org/10.1038/nmat1849>
19. Castro Neto A. H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K. // *Rev. Mod. Phys.* 2009. V. 81. P. 109. <https://www.doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
20. Jain A., Bharadwaj P., Heeg S., Parzefall M., Taniguchi T., Watanabe K., Novotny L. // *Nanotechnology*. 2018. V. 29. P. 265203. <https://www.doi.org/10.1088/1361-6528/aabd90>

Procedure for Fabrication and Characterization of Van-der-Waals Heterostructures

A. F. Shevchun^{1,*}, M. G. Prokudina¹, S. V. Egorov¹, E. S. Tikhonov¹

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

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

In this work we provide a step-by-step description of the technique for manufacturing various van der Waals heterostructures. First, we discuss the procedure to obtain monolayer and few-layer flakes from layered materials, in particular from graphite and hexagonal boron nitride. Next, we consider different approaches to the assembly depending on the required final device. Further, we describe in detail the procedure for making ohmic contacts and give the parameters for plasma chemistry and metal deposition. We observe the field effect in transport measurements but a number of features – a strong shift of the charge neutral point from the zero-gate voltage, a large resistance away from the charge neutral point, and low mobility – indicate a problem with the quality of the resulting devices. Nevertheless, one of the fabricated devices demonstrates reasonable quality – the maximum mobility is estimated at $15000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, the magnetic field dependences demonstrate the quantum Hall effect, which is standard for high-quality graphene. Unexpectedly, scanning electron microscope images of the resulting devices reveal a large amount of contamination on the surface of the flakes, which may explain the corresponding quality of our devices. Preliminary results of flakes cleaning with chemical compounds and thermal treatment are given.

Keywords: graphene, boron nitride, Van-der-Waals heterostructures, boron nitride, monolayers, mobility, quantum Hall effect, layer-by-layer structure assembly, lithography, ohmic contact

УДК 538.911; 620.3

НОВЫЕ ПОЛИМОРФНЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ НИТРИДА БОРА С АЛМАЗОПОДОБНЫМИ ФАЗАМИ ТА-ТИПА

© 2024 г. Д. С. Ряшенцев^{а, *}, В. А. Бурмистров^{а, **}

^аЧелябинский государственный университет, Челябинск, 454001 Россия

^{*}*e-mail:* ryashentsev_dmitry@mail.ru

^{**}*e-mail:* burmistrov@csu.ru

Поступила в редакцию 30.12.2023 г.

После доработки 08.01.2024 г.

Принята к публикации 08.01.2024 г.

В работе проведено теоретическое исследование новых полиморфных разновидностей нитрида бора, имеющих алмазоподобные структуры с атомами бора и азота в эквивалентных структурных позициях. Модельное построение новых фаз нитрида бора было выполнено в процессе сшивки наноструктур-предшественников. В качестве предшественников для модельного построения алмазоподобных фаз были выбраны одностенные нанотрубки из нитрида бора с индексами хиральности: (3;0), (4;0) и (6;0). Методом теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении была установлена возможность устойчивого существования трех новых структурных разновидностей нитрида бора с алмазоподобной структурой: BN-TA4, BN-TA5, BN-TA6. Структура алмазоподобной фазы BN-TA7 оказалась неустойчивой и в процессе геометрической оптимизации трансформировалась в исходную структуру — нитридборную нанотрубку (6;0). В качестве структурной характеристики была определена объемная плотность новых полиморфов, которая находится в диапазоне от 2.613 до 3.0836 г/см³. Значение энергии сублимации новых полиморфных разновидностей находится в диапазоне от 17.16 до 17.63 эВ/(BN). Значение ширины запрещенной зоны вблизи энергии Ферми варьируется от 5.37 до 5.74 эВ.

Ключевые слова: нитрид бора, алмазоподобные фазы, нанотрубки, полиморфизм, первопринципные расчеты, теория функционала плотности, кристаллическая структура, полиморфизм.

DOI: 10.31857/S1028096024060122, **EDN:** DUGSCU

ВВЕДЕНИЕ

Соединения нитрида бора являются изоэлектронными и изоструктурными аналогами углеродных соединений [1–9]. Так, структуре алмаза соответствует кубический нитрид бора (с-BN), аналогом вюрцитоподобного нитрида бора (w-BN) является лонсдейлит и структуре гексагонального нитрида бора (h-BN) соответствует графен. Аллотропная разновидность углерода в виде алмаза может иметь множество полиморфных разновидностей [10, 11]. В связи с этим, возможно существование подобных аналогов структурных разновидностей для нитрида бора. Действительно, ранее методом теории функционала плотности (DFT) в обобщенном градиентном приближении (GGA) была доказана возможность устойчивого существования ряда полиморфных

разновидностей нитрида бора с алмазоподобной структурой, образующихся при сшивке стопок слоев гексагонального нитрида бора, таких как: BN-LA3 – BN-LA7 [12, 13]. Алмазоподобные фазы нитрида бора ТА-типа, атомы бора и азота в которых находятся в sp^3 -гибридизованном состоянии, могут быть модельно построены путем совмещения структур-предшественников, атомы которых находятся в состоянии sp^2 -гибридизации [14]. Алмазоподобные соединения нитрида бора, которые имеют в качестве предшественников BN-нанотрубки, называются Т-фазами [15]. Индекс “А” обозначает способ модельного получения данной фазы путем “сшивки” нитридборных нанотрубок. Свойства полиморфных разновидностей могут изменяться в достаточно широких диапазонах, что является важным для синтеза соединений с разнообразными свойствами, требуемых для кон-

клетных практических применений. В связи с чем необходимы исследования новых полиморфных разновидностей на основе нитрида бора и расчет их прогнозируемых свойств. В ходе данного исследования были выполнены расчеты структуры и электронных свойств новых алмазоподобных фаз нитрида бора ТА-типа, являющихся структурными аналогами углеродных алмазоподобных фаз ТА4, ТА5, ТА6 и ТА7.

МЕТОДЫ

Теоретическое исследование соединений нитрида бора с алмазоподобной структурой, изученных в работах [16], показало возможность устойчивого существования новых алмазоподобных фаз нитрида бора, полученных путем сшивки стопок слоев гексагонального нитрида бора, в которых атомы бора и азота находятся в эквивалентных структурных позициях. Кроме того, анализ углеродных соединений, в которых атомы находятся в четырехкоординированном состоянии, модельно построенные в результате сшивки углеродных нанотрубок, показал термодинамическую стабильность этих соединений [17]. Первичные структуры новых полиморфных разновидностей нитрида бора были модельно построены из соответствующих им углеродных аналогов путем замены атомов углерода на атомы бора и азота при условии чередования атомов. Методом теории функционала электронной плотности (DFT) [18] при использовании обобщенного градиентного приближения (GGA) [19] были получены геометрически оптимизированные полиморфные разновидности нитрида бора со структурой ТА-типа. Геометрическая оптимизация структуры новых соединений и расчеты зонной структуры проводились с использованием программного пакета Quantum ESPRESSO [20]. При расчете плотности электронных состояний был использован набор для k -точечных сеток: $12 \times 12 \times 12$. Разложение волновых функций выполняли по усеченному базисному набору плоских волн. В качестве значения, ограничивающее размерность набора базисных функций, было принято значение энергии отсечки по базису плоских волн, которое составило 70 Ридберг, температура при расчетах была принята близкой к температуре абсолютного нуля (0.01 K).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе расчетов геометрически оптимизированных структур новых алмазоподобных фаз нитрида бора ТА-типа методом теории функционала плотности в обобщенном градиентном

приближении были определены оптимальные структуры, которые соответствуют минимуму полной энергии. Устойчивыми фазами оказались BN-ТА4 — BN-ТА6. Изображения элементарных ячеек и геометрически оптимизированных структур полиморфных разновидностей нитрида бора приведены на рис. 1. Структура алмазоподобной фазы BN-ТА7 в процессе геометрической оптимизации трансформировалась в структуру-предшественник — нанотрубки нитрида бора с индексами хиральности (6;0), в дальнейшем данная алмазоподобная фаза не рассматривается.

Элементарные ячейки полиморфных разновидностей нитрида бора BN-ТА4 и BN-ТА5 относятся к тетрагональной сингонии, в то время как элементарная ячейка фазы BN-ТА6 относится к тетрагональной сингонии. Значения векторов элементарных трансляций a и b находятся в промежутке от 7.031 Å (BN-ТА4) до 7.103 Å (BN-ТА6). Значение вектора элементарных трансляций c для данных структур находится в диапазоне от 4.238 Å (BN-ТА6) до 4.432 Å (BN-ТА5). В элементарных ячейках данных полиморфов содержится 24 (BN-ТА4) и 32 (BN-ТА5 и BN-ТА6) атома.

В структурах BN-ТА4 и BN-ТА5 имеются четыре различные длины связей (L_1, L_2, L_3, L_4) и шесть различных неэквивалентных углов ($\varphi_{12}, \varphi_{13}, \varphi_{14}, \varphi_{23}, \varphi_{24}, \varphi_{34}$). В алмазоподобной фазе BN-ТА6 наблюдается три различные длины связи ($L_1, L_2, L_3 = L_4$) и данная полиморфная разновидность характеризуется наличием четырех неэквивалентных углов между связями ($\varphi_{12}, \varphi_{13} = \varphi_{14}, \varphi_{23} = \varphi_{24}, \varphi_{34}$). В таблице 1 представлены расчетные значения длин межатомных связей и углов между ними в геометрически оптимизированных алмазоподобных структурах нитрида бора ТА-типа.

Численные значения структурных параметров и физических величин, характеризующих свойства алмазоподобных структур нитрида бора, представлены в таблице 2. Структурным параметром, который описывает степень деформации структуры является деформационный параметр (Def), который рассчитывали как сумму модулей отклонений от равновесного значения угла между связями 109.47° в структуре алмаза. Для всех алмазоподобных фаз нитрида бора значения деформационного параметра принимают значение отличное от нуля. Наименее деформированной структурой по сравнению со структурой идеального алмаза является фаза BN-ТА6, значение для которой составляет 51.31°. В связи с этим данная фаза должна обладать наибольшей устойчивостью среди рассмотренных.

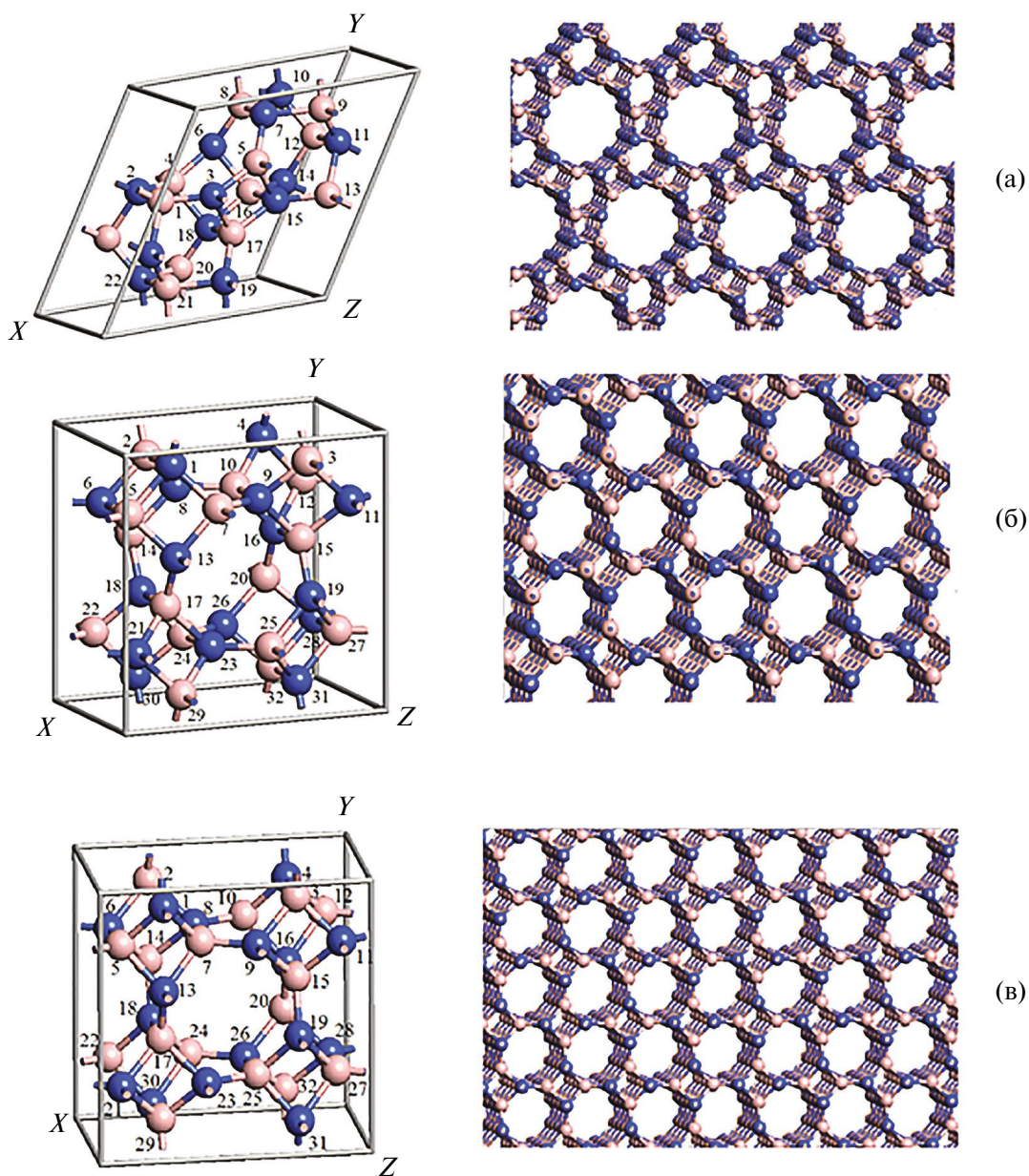


Рис. 1. Элементарные ячейки и объемная структура новых нитридоборных алмазоподобных фаз ТА-типа: (а) BN-TA4; (б) BN-TA5; (в) BN-TA6.

В результате анализа кольцевых параметров Уэллса (Rng) было определено, что в алмазоподобных фазах нитрида бора BN-TA4 и BN-TA5 кольца состоят из четырех, шести и восьми звеньев, в то время как в алмазоподобной фазе BN-TA6 кольца состоят только из четырех и шести звеньев. По-видимому, кристаллическая структура BN-TA6 должна быть наиболее устойчивой, поскольку значение кольцевого параметра наиболее близко к значению параметра Rng для синтезированных фаз нитрида бора: кубического, вюрцитоподобного и графитоподобного ($Rng = 66$).

Расчетные значения объемных плотностей находятся в диапазоне от 2.613 г/см^3 — наблюдается для фазы BN-TA4 — до 3.084 г/см^3 — у фазы BN-TA6, что меньше теоретически рассчитанного значения для кубического нитрида бора (3.438 г/см^3) [12].

В качестве энергетических характеристик были рассчитаны значения полной энергии (E_{total}), приходящиеся на элементарную ячейку и на молекулярную группу (BN), а также значения энергии сублимации (E_{sub}). Максимальное значение энергии сублимации наблюдается для фазы

Таблица 1. Длины межатомных связей и значения углов между ними в геометрически оптимизированных структурах нитрида бора ТА-типа

Атом	Фазы	BN-LA4	BN-LA5	BN-LA6
B	$L_1, \text{\AA}$	1.580	1.577	1.556
	$L_2, \text{\AA}$	1.599	1.629	1.502
	$L_3, \text{\AA}$	1.661	1.498	1.629
	$L_4, \text{\AA}$	1.504	1.598	1.629
	$\varphi_{12}, ^\circ$	93.45	115.24	111.89
	$\varphi_{13}, ^\circ$	114.30	113.06	
	$\varphi_{14}, ^\circ$	113.00	94.06	109.70
	$\varphi_{23}, ^\circ$	137.62	92.02	86.12
	$\varphi_{24}, ^\circ$	105.37	126.92	
	$\varphi_{34}, ^\circ$	91.72	113.37	117.77
N	$L_1, \text{\AA}$	1.5796	1.5765	1.5561
	$L_2, \text{\AA}$	1.5994	1.6291	1.6287
	$L_3, \text{\AA}$	1.5038	1.5980	
	$L_4, \text{\AA}$	1.6612	1.4979	1.5020
	$\varphi_{12}, ^\circ$	86.42	85.85	108.55
	$\varphi_{13}, ^\circ$	116.61	111.96	
	$\varphi_{14}, ^\circ$	110.37	117.63	114.44
	$\varphi_{23}, ^\circ$	88.28	88.018	80.07
	$\varphi_{24}, ^\circ$	104.74	115.49	
	$\varphi_{34}, ^\circ$	146.00	132.46	120.16

Таблица 2. Структурные параметры и физические величины алмазоподобных фаз нитрида бора ТА-типа

Параметры	BN-TA4	BN-TA5	BN-TA6
Сингония	Гексагональная	Тртрагональная	Тетрагональная
$a, b, \text{\AA}$	7.030	7.078	7.103
$c, \text{\AA}$	4.421	4.432	4.238
Rng	426381	426381	4165
N , атом	24	32	32
ρ , г/см ³	2.613	2.969	3.084
$Def, ^\circ$	83.97	74.15	51.31
E_{total} , эВ/(ЭЯ)	−4229.11	−5644.23	−5646.46
E_{total} , эВ/(BN)	−352.43	−352.76	−352.90
E_{sub} , эВ/(BN)	17.16	17.49	17.63
Δ , эВ	5.7444	5.3664	5.5379
E_F , эВ	−3.6648	−3.4777	−3.2640

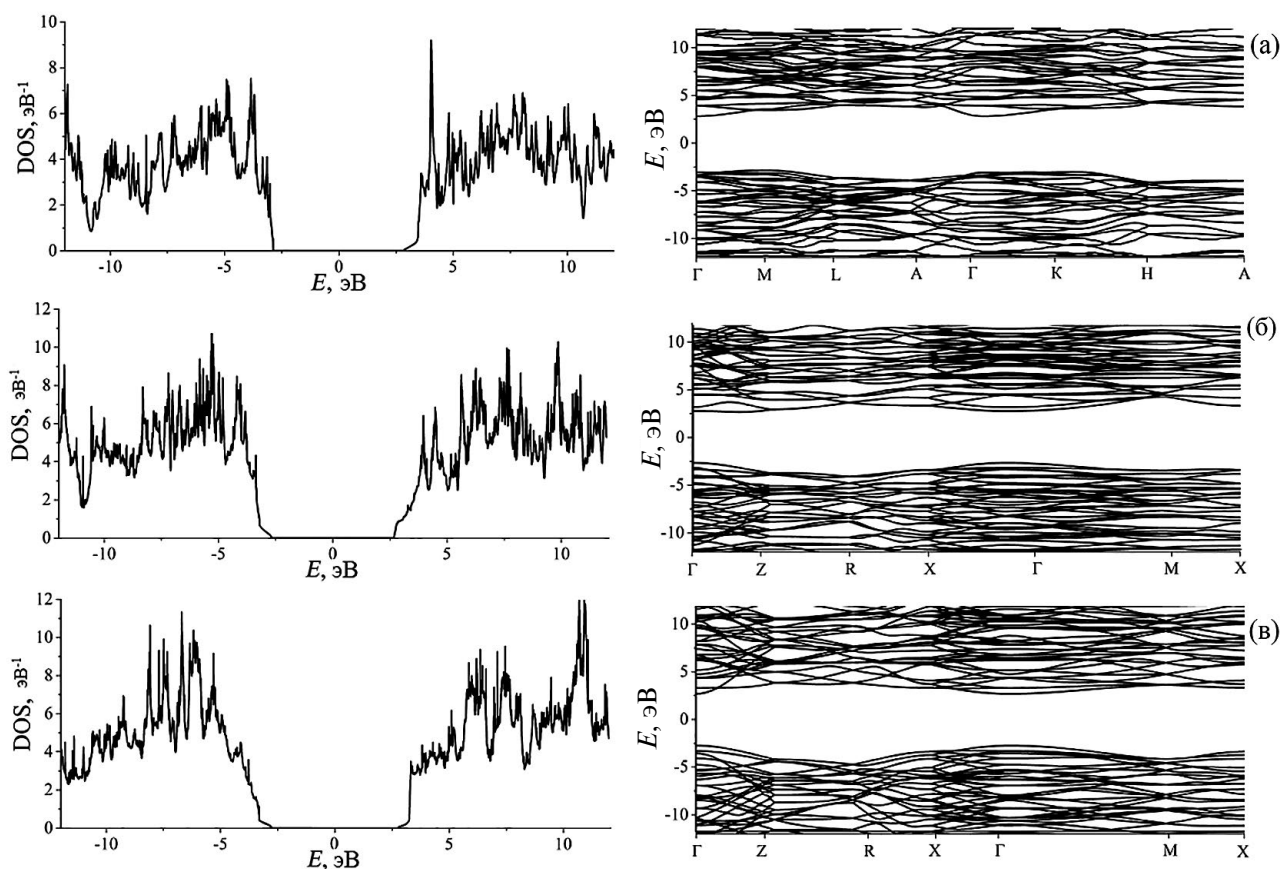


Рис. 2. Графики плотностей электронных состояний и зонной структуры новых нитридоборных алмазоподобных фаз TA-типа: (а) BN-TA4; (б) BN-TA5; (в) BN-TA6.

BN-TA6 и составляет 17.63 эВ/(BN). Однако, энергии сублимации всех алмазоподобных фаз нитрида бора меньше, чем энергия сублимации экспериментально синтезированного кубического нитрида бора (18.14 эВ/(BN)) [12]. По-видимому, это связано с тем, что данные полиморфные разновидности в значительной степени деформированы по сравнению с идеальной структурой алмаза и для деформации структуры необходимо затратить энергию.

Для каждой алмазоподобной фазы были определены численные значения ширины запрещенной зоны в результате расчета плотностей электронных состояний (рис. 2). Для алмазоподобных фаз TA-типа значение ширины запрещенной зоны изменяется в диапазоне от 5.367 эВ (BN-TA5) до 5.744 эВ (BN-TA4), что составляет больше рассчитанного значения ширины запрещенной зоны для кубического нитрида бора (5.28 эВ) [12]. В этой связи нитридоборные фазы с алмазоподобной кристаллической решеткой могут обладать диэлектрическими свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе методом DFT-GGA установлена возможность стабильного существования трех новых фаз нитрида бора: BN-TA4, BN-TA5 и BN-TA6, имеющих структуру, аналогичную структуре соответствующих углеродных алмазоподобных фаз. Кроме того, теоретически исследованы структурные параметры, электронные и энергетические характеристики новых алмазоподобных фаз нитрида бора TA-типа. Относительно высокая энергия сублимации 17.63 эВ/(BN) для фазы BN-TA6 указывает на то, что эта фаза должна иметь стабильную структуру при нормальных условиях. На это также указывает минимальное значение параметра деформации (51.31°). В результате исследования определили, что значения ширины запрещенной зоны новых алмазоподобных фаз можно варьировать в диапазоне от 5.37 до 5.74 эВ, и как следствие этого, возможно изменять электронные свойства за счет формирования структуры различных полиморфных разновидностей с неизменным химическим составом фаз.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 23-23-00140).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wentorf R.H. // The Journal of Chemical Physics. 1957. V. 26. P. 956.
<https://doi.org/10.1063/1.1745964>
2. Wentorf R.H. // The Journal of Chemical Physics. 1962. V. 36. P. 1990.
<https://doi.org/10.1063/1.1732816>
3. Hoffmann D.M., Doll G.L., Eklund P.C. // Physical Review B. 1984. V. 30. P. 6051.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.6051>
4. Robertson J. // Physical Review B. 1984. V. 29. P. 2131.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.2131>
5. Rodríguez-Hernández P., González-Díaz M., Muñoz A. // Physical Review B. 1995. V. 51. P. 14705.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.14705>
6. Kurdyumov A.V., Solozhenko V.L., Zelyavsky W.B., Petrusha I.A. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1993. V. 54. P. 1051.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(93\)90012-G](https://doi.org/10.1016/0022-3697(93)90012-G)
7. Inaba A., Yoshiasa A. // Japanese Journal of Applied Physics. 1997. V. 36. P. 5644.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.36.5644>
8. Xu Y.N., Ching W.Y. // Physical Review B. 1993. V. 48. P. 4335.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.4335>
9. Xiong J., Di J., Zhu W., Li H. // Journal of Energy Chemistry. 2020. V. 40. P. 99.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.03.002>
10. Belenkov E. A., Greshnyakov V. A. // Phys. Solid State. 2016. V. 58. P. 2069.
<https://doi.org/10.1134/S1063783416100073>
11. Belenkov E. A., Greshnyakov V. A. // Phys. Solid State. 2015. V. 57. P. 1229.
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2016-3-159-162>
12. Ryashentsev D. S., Belenkov E. A. // Chelyabinsk Journal of Physics and Mathematics. 2020. V. 5. P. 480.
<https://doi.org/10.47475/2500-0101-2020-15408>
13. Ryashentsev D. S., Belenkov E. A. // Physicochemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. 2020. V. 12. P. 493.
<https://doi.org/10.26456/pcascnn/2020.12.493>
14. Ryashentsev D.S., Burmistrov V.A. // IOP Publishing. 2022. V. 2373. P. 022067.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2373/2/022067>
15. Грешняков В.А., Беленков Е.А. // ЖЭТФ. 2011. Т. 140. С. 99.
16. Беленков Е.А., Грешняков В.А. // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. С. 2069.
17. Беленков Е.А., Грешняков В.А. // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. С. 192.
18. Koch W., Holthausen. M.C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. New York: Wiley-VCH. 2002. 293 p.
19. Langreth D.C., Mehl M.J. // Physical Review B. 1983. V. 28. P. 1809.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.28.1809>
20. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G., Cococcioni M., Dabo I., Corso A., Gironcoli S., Fabris S. // Journal of Physics: Condensed Matter. 2009. V. 21. P. 5502.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>

New Polymorphic Varieties Of Boron Nitride With Diamond-Like Ta-Type Phases

D. S. Ryashentsev^{1, *}, V. A. Burmistrov^{1, **}

¹Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, 454001, Russia

*e-mail: ryashentsev_dmitry@mail.ru

**e-mail: burmistrov@csu.ru

In this work, a theoretical study of new polymorphic varieties of boron nitride, which have diamond-like structures with boron and nitrogen atoms in equivalent structural positions, was carried out. The model construction of new phases of boron nitride was performed in the process of crosslinking precursor nanostructures. Single-walled boron nitride nanotubes with chirality indices (3;0), (4;0), and (6;0) were chosen as precursors for the model construction of diamond-like phases. Using the density functional theory method in the generalized gradient approximation, the possibility of stable existence of three new structural varieties of boron nitride with a diamond-like structure was established: BN-TA4, BN-TA5, BN-TA6. The structure of the BN-TA7 diamond-like phase turned out to be unstable and, in the process of geometric optimization, was transformed into the initial structure, a boron nitride nanotube (6;0). As a structural characteristic, the bulk density of the new polymorphs was determined, which is in the range from 2.613 to 3.0836 g/cm³. The sublimation energy of new polymorphic varieties ranges from 17.16 to 17.63 eV/(BN). The value of the band gap near the Fermi energy varies from 5.37 to 5.74 eV.

Keywords: boron nitride, diamond-like phases, nanotubes, polymorphism, first-principles calculations, density functional theory, crystal structure, polymorphism.

УДК 621.382

НАКОПЛЕНИЕ И СТИРАНИЕ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОГО ЗАРЯДА В МОП-СТРУКТУРАХ

© 2024 г. Д. В. Андреев*

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Калужский филиал, Калуга, 248000 Россия
*e-mail: dmitrii_andreev@bmstu.ru

Поступила в редакцию 28.08.2023 г.

После доработки 30.10.2023 г.

Принято к публикации 30.10.2023 г.

Показано, что при одновременном воздействии на МОП-структуру (МОП – металл–оксид–полупроводник) радиационных излучений и сильнополевой инжекции электронов часть радиационно-индуцированного положительного заряда может стираться при взаимодействии с инжектированными электронами, и плотность поверхностных состояний может увеличиваться. Эти явления необходимо учитывать при эксплуатации МОП-сенсоров радиационных излучений в режимах сильнополевой инжекции заряда. Проанализированы режимы сильнополевой инжекции, используемые для послерадиационного стирания положительного заряда в МОП-сенсорах. Установлено, что для аннигиляции одной дырки (радиационно-индуцированного положительного заряда) необходимо инжектировать в подзатворный диэлектрик $(0.5-2) \times 10^4$ электронов, величина электрического поля практически не влияет на процесс стирания радиационно-индуцированного заряда.

Ключевые слова: МОП-структура, радиационно-индуцированный заряд, МОП-сенсор, подзатворный диэлектрик, сильнополевая инжекция, протонное облучение.

DOI: 10.31857/S1028096024060137, **EDN:** DUFDFC

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для контроля радиационных излучений и особенно поглощенной дозы широко используют сенсоры на основе структур металл–оксид–полупроводник (МОП) [1–10]. В большинстве случаев в качестве таких сенсоров применяют радиационно-чувствительные *p*-канальные МОП-транзисторы, получившие название сенсоров RADFET (Radiation sensing Field Effect Transistor) [1–8]. Под действием ионизирующего излучения в подзатворном диэлектрике таких транзисторов накапливается радиационно-индуцированный положительный заряд в результате захвата дырок, возникающих под действием радиационного излучения. Накопление этого заряда приводит к сдвигу порогового напряжения МОП-транзистора, которое пропорционально поглощенной дозе [2–5]. К достоинствам сенсоров RADFET следует отнести малые размеры, относительно невысокую стоимость, удобство считывания информации, возможность эксплуа-

тации в различных электрических режимах. Эксплуатация таких сенсоров при положительном напряжении на затворе позволяет существенно повысить их дозовую чувствительность [2, 4, 5]. Особый интерес представляет работа МОП-сенсоров в режимах сильнополевой инжекции электронов в подзатворный диэлектрик, при которых существенно расширяются их функциональные возможности, а также появляется возможность стирания радиационно-индуцированного заряда для повторного использования сенсора [4, 11–17]. Вопросы, связанные с изучением накопления и стирания радиационно-индуцированного заряда при совместном или последовательном воздействии радиационного излучения и сильнополевой инжекции электронов, представляют также большой интерес для эксплуатации различных МОП-приборов и интегральных микросхем [18–20].

В настоящей работе изучены процессы накопления и стирания радиационно-индуцированного положительного заряда в МОП-структурах при

одновременном и последовательном воздействии радиационных излучений и сильнополевой инжекции заряда в подзатворный диэлектрик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ

Образцами для исследования служили МОП-структуры, изготовленные на подложке кремния n -типа проводимости с пленками диоксида кремния толщиной 100 нм, имеющие алюминиевый затвор [11, 15]. SiO_2 был получен термическим окислением кремния в атмосфере сухого кислорода при температуре 1000°C с добавлением 3% HCl . Верхние электроды формировали с использованием фотолитографии по алюминиевой пленке, напыленной магнетронным методом. После формирования алюминиевых электродов был проведен отжиг в среде азота при температуре 475°C. Исследуемые МОП-структуры изготавливали промышленным способом, они были совместимы с технологией изготовления интегральных микросхем серии CD4000. Такая технология также используется для изготовления сенсоров RADFET [11].

Сильнополевую туннельную инжекцию электронов проводили в режиме протекания постоянного тока при положительной полярности алюминиевого электрода на экспериментальной установке, основанной на прецизионном генераторе–измерителе тока/напряжения PXIe-4135, который является модулем серии PXI от компании National Instruments. Ключевым параметром, характеризующим изменение зарядового состояния диэлектрической пленки МОП-структуры, был сдвиг напряжения на образце во время инжекции (V_1), определявшийся при постоянной величине инжекционного тока, протекающего через подзатворный диэлектрик [21, 22]. Для получения дополнительной информации об изменении зарядового состояния МОП-структур был использован метод характеристик $C-V$. В качестве информативного параметра, получаемого из кривых $C-V$, в основном использовали пороговое напряжение (V_{th}), соответствующее образованию инверсного слоя.

Облучение протонами проводили на экспериментальной установке, созданной на базе ускорителя, что позволяло использовать потоки протонов с энергией 150–500 кэВ. Один импульс на ускорителе обеспечивал флуенс протонов 10^{10} см^{-2} . Плотность тока протонов составляла $(1-4) \times 10^{-8} \text{ А/см}^2$, что исключало возможность разогрева образцов.

Для исследования влияния α -частиц на МОП-сенсоры образцы подвергали воздействию излучения источника ^{239}Pu . Мощность потока α -частиц составляла $10^{10} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Экспериментальные образцы, как правило, располагались на расстоянии в несколько миллиметров от источника излучения. Для облучения МОП-структур гамма-квантами использовали источник Co^{60} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее на основе проведенных исследований была предложена модель, описывающая накопление радиационно-индуцированного положительного заряда в МОП-структурах при совместном или последовательном воздействии ионизирующих излучений и сильнополевой инжекции электронов в подзатворный диэлектрик [11–15]. Согласно данной модели основной информационный параметр, получаемый от МОП-сенсора радиационных излучений, – сдвиг порогового напряжения, характеризующий изменение зарядового состояния подзатворного диэлектрика в результате радиационных и сильнополевых воздействий [11, 15]:

$$\Delta V_{th} = \frac{q}{\epsilon \epsilon_0} \left[p(d_{ox} - x_p) + n_{it} d_{ox} \right], \quad (1)$$

где V_{th} – пороговое напряжение, определяемое из характеристик $C-V$ или $I-V$ и соответствующее образованию инверсного канала, q – заряд электрона, $\epsilon \epsilon_0$ – диэлектрическая проницаемость диэлектрика, p – плотность дырок, d_{ox} – толщина слоя оксида, x_p – положение центроида (относительно границы Si-SiO_2) положительного заряда в SiO_2 , n_{it} – количество поверхностных состояний, складывающееся из двух составляющих – поверхностных состояний, генерируемых радиационным излучением (n_{it}^{rad}), и поверхностных состояний, возникающих вследствие аннигиляции захваченных в подзатворном диэлектрике дырок с инжектированными электронами ($n_{it}^{e-h} = \gamma_{e-h} J_{inj} q^{-1} \sigma_{ep} p(E, t)$), где γ_{e-h} – вероятность создания поверхностного состояния электронно-дырочной рекомбинацией) [15].

Для определения плотности дырок, накапливаемых в подзатворном диэлектрике при совместном или последовательном воздействии радиационного излучения и сильнополевой инжекции электронов, использовано следующее выражение [12, 15, 23]:

$$q \frac{dp}{dt} = (J_{inj} \alpha + J_{rad}) \sigma_p (N_p - p) - J_{inj} \sigma_{ep} p. \quad (2)$$

Для нахождения плотности тока, создаваемого ионизирующим излучением, применена формула [9–12, 15]:

$$J_{\text{rad}} = qY(E)K_g d_{\text{ox}} I_{\text{rad}}. \quad (3)$$

Для определения плотности сильнополевой инжекционного тока по Фаулеру–Нордгейму использована зависимость [11, 15]:

$$J_{\text{inj}} = AE_c^2 \exp\left(-\frac{B}{E_c}\right), \quad (4)$$

где α – коэффициент ионизации в пленке SiO_2 при сильнополевой инжекции, σ_p – сечение захвата дырочных ловушек, N_p – плотность дырочных ловушек, σ_{ep} – сечение захвата заполненными дырочными ловушками инжектированных электронов (при аннигиляции части положительного заряда), подчиняющееся полевой зависимости $\sigma_{ep} = b_0 E^{-3}$, где b_0 – параметр модели, $Y(E)$ – выход заряда при облучении (доля дырок, избежавших рекомбинации), E – электрическое поле на катоде, K_g – количество электронно-дырочных пар на единицу дозы и объема SiO_2 ($8 \times 10^{12} \text{ см}^{-3} \cdot \text{рад}^{-1}$ (SiO_2 пар)), I_{rad} – интенсивность облучения, $A = 1.54 \times 10^{-6} m_0 / m^* \phi_B^{-1} [\text{A/B}^2]$ и $B = 6.83 \times 10^7 m_0 / m^* \phi_B^{3/2} [\text{B/см}]$ – постоянные туннельной инжекции по Фаулеру–Нордгейму [18], m_0 и m^* – масса электрона в вакууме и эффективная масса электрона в диэлектрике, ϕ_B – высота потенциального барьера на инжектирующей границе раздела.

Ранее было показано, что режим сильнополевой инжекции электронов можно использовать для повышения дозовой чувствительности МОП-сенсоров [11–14]. В этом случае необходимо учитывать процесс аннигиляции части радиационно-индуцированного заряда дырок при взаимодействии с инжектированными электронами. Этот эффект наиболее существенен при низкоинтенсивном излучении, когда плотность $J_{\text{rad}} \ll J_{\text{inj}}$. Для оценки этого эффекта использовали систему уравнений (1)–(4), параметры в которой были определены из ранее полученных экспериментальных данных [11–15]. На рис. 1 приведены рассчитанные зависимости сдвига порогового напряжения МОП-сенсора от дозы при различной интенсивности излучения. Кривая 1 получена при воздействии только ионизирующего излучения, а кривые 2, 3 – при одновременном воздействии ионизирующего излучения и сильнополевой инжекции электронов с различной плотностью тока. Как видно из рис. 1, при низкоинтенсивном излучении большая часть радиационно-ин-

дуцированного положительного заряда может стираться в результате взаимодействия с инжектированными электронами. Следовательно, при контроле низкоинтенсивных излучений МОП-сенсор желательно использовать в электрических режимах, не приводящих к инжекции электронов в диэлектрик.

В [4, 15–17] было показано, что сильнополевую туннельную инжекцию электронов в подзатворный диэлектрик можно использовать для стирания радиационно-индуцированного положительного заряда, что позволяет повторно использовать МОП-сенсор для контроля поглощенной дозы. На рис. 2 показано изменение порогового напряжения ΔV_{th} на МОП-сенсоре, содержащем радиационно-индуцированный положительный заряд от времени выдерживания (отжига) образцов. Как видно из рисунка, при сильнополевой инжекции электронов стирание

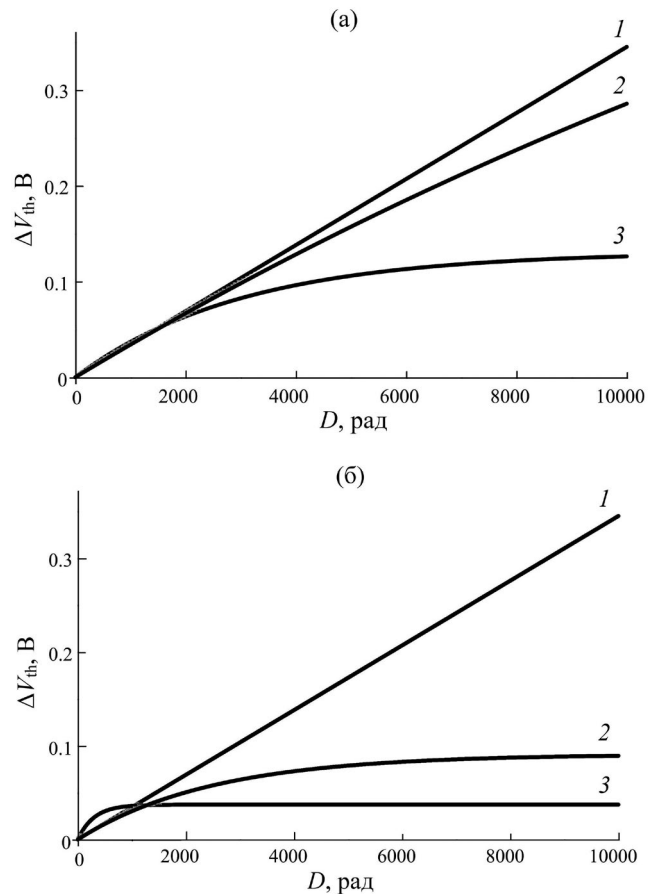


Рис. 1. Зависимость сдвига порогового напряжения МОП-сенсора от дозы при интенсивности излучения 10 (а), 1 рад/с (б) и воздействии только ионизирующего излучения (1), а также при одновременном воздействии ионизирующего излучения и сильнополевой инжекции электронов с плотностью тока 0.1 (2) и 1 мкА/см² (3).

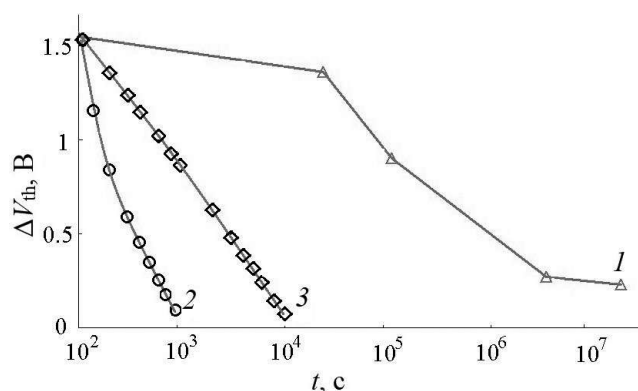


Рис. 2. Изменение порогового напряжения ΔV_{th} на МОП-сенсоре, содержащем радиационно-индуцированный положительный заряд, в зависимости от времени выдерживания (отжига) образцов при замыкании затвора на подложку (1), а также при сильнополевой инжекции электронов из кремния с плотностью тока 1 (2) и 0.1 мкА/см² (3).

радиационно-индуцированного положительного заряда пропорционально величине инжектированного заряда и при плотности тока 1 мкА/см² имеет длительность менее 1000 с. Использование более высоких плотностей инжекционного тока за счет термализации горячих электронов может приводить к генерации положительного заряда [18–20, 23, 24], частично добавляемого к радиационно-индуцированному, что значительно усложнит анализ изменения зарядового состояния и будет препятствовать стиранию положительного заряда.

Стирание радиационно-индуцированного положительного заряда в МОП-структурах путем сильнополевой туннельной инжекции электронов частично рассматривали в [4, 16, 17]. Однако в этих работах сильнополевую инжекцию электронов в диэлектрик использовали в режиме поддержания постоянного напряжения на структуре, что приводило к изменению режимов инжекции при релаксации положительного заряда, которое не рассматривали. При уменьшении положительного заряда наблюдается увеличение высоты потенциального барьера на инжектирующей границе раздела и, как следствие, уменьшение плотности инжекционного тока [18, 22]. В результате может существенно возрастать время, необходимое для стирания положительного заряда. Следовательно, сильнополевая инжекция в режиме поддержания постоянного инжекционного тока, при котором напряжение на МОП-структуре автоматически изменяется, компенсируя изменение высоты потенциального барьера на инжектирующей границе раздела при стирании части положительного заряда, более предпочтительна [15].

Для исследования эволюции радиационно-индуцированных дефектов как в диэлектрической пленке, так и на границе раздела Si–SiO₂ при последующей сильнополевой инжекции электронов с использованием предложенной модели были рассчитаны изменения плотности дырок в пленке SiO₂ и количество вновь образовавшихся поверхностных состояний (n_{it}^{e-h}) в зависимости от плотности инжектированных электронов (рис. 3). Параметры модели в уравнениях (1)–(4) были определены из экспериментальных данных, приведенных в [11, 15]. Как видно из рис. 3, для стирания радиационно-индуцированного положительного заряда необходимо инжектировать на четыре порядка больший заряд электронов. Расчеты показывают, что для аннигиляции одной дырки необходимо инжектировать $(0.5–2) \times 10^4$ электронов. Дырочные ловушки, представляющие собой кислородные вакансии, сравнительно глубокие [23–27], и рекомбинировать с захваченными на них дырками могут только инжектированные электроны высокой энергии, соответствующие хвостам распределения плотности электронов [23, 24]. Поэтому для аннигиляции дырки необходимо инжектировать сравнительно большое количество электронов. Следует отметить, что при аннигиляции дырки E' -центр (образовавшийся в результате захвата дырки [15]) может переходить в нейтральное состояние без возрождения первоначальной кислородной вакансии. Этим можно объяснить уменьшение количества дырочных ловушек, наблюдавшееся при повторном облучении, что также отмечали и другие исследователи [16]. Таким образом, захват дырки в дефект, связанный с кислородной вакансией, и ее последующая аннигиляция приводят к частичной перестройке структуры диэлектрической пленки.

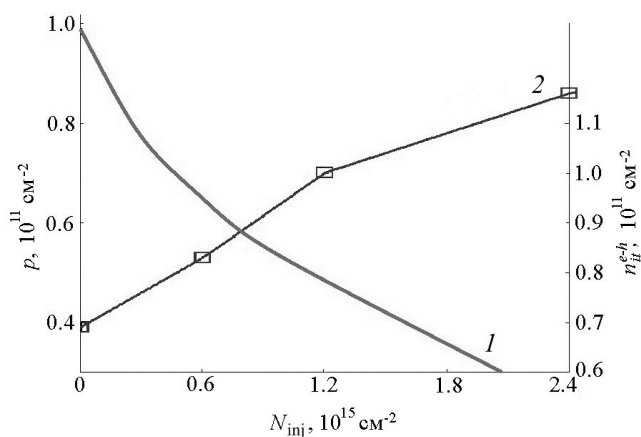


Рис. 3. Зависимость плотности дырок, захваченных в подзатворном диэлектрике, (1) и количества вновь созданных поверхностных состояний (2) от плотности инжектированных электронов.

Из данных, приведенных на рис. 3, видно, что для генерации одной поверхностной ловушки необходима аннигиляция четырех–шести дырок (параметр модели γ_{e-h} находится в диапазоне 0.15–0.25). Близкие значения вероятности создания дефектов на границе раздела Si–SiO₂ наблюдались и при аннигиляции положительного заряда, созданного в подзатворном диэлектрике сильнополевой инжекцией электронов в относительно сильных электрических полях ($E = 9–11$ МВ/см) [24]. Этот факт говорит об идентичности дефектов, ответственных за накопление дырок в пленке подзатворного диэлектрика как при воздействии радиационных излучений, так и при сильнополевой инжекцией электронов, сопровождающейся термализацией горячих электронов с образованием дырок [18, 23, 24]. Сравнение данных, приведенных на рис. 2, показывает, что в отсутствие сильнополевой инжекции аннигиляция радиационно-индуцированного дырочного заряда происходит в результате взаимодействия с туннельными электронами, энергия которых существенно меньше, чем при сильнополевой инжекции. Этим можно объяснить существенно меньшую величину ловушек, возникающих на границе раздела при отжиге положительного заряда путем выдерживания МДП-структуры при комнатной температуре без сильнополевой инжекции электронов (рис. 2). Этот результат подтверждает предложенный механизм генерации ловушек на границе раздела в результате выделения энергии при аннигиляции дырки с инжектированными электронами. Как видно из рис. 3, количество вновь созданных поверхностных состояний на участке, где дырочный заряд большой по величине, практически совпадает с экспериментальными данными [15]. При существенном снижении концентрации захваченных дырок теоретически рассчитанное количество ловушек, генерируемых на границе раздела, немного ниже, чем в [15]. По-видимому, на этом участке необходимо также учитывать механизм генерации поверхностных состояний за счет высвобождения водорода в объеме оксида, наблюдающегося при термализации инжектированных электронов [18, 23].

Таким образом, с использованием предложенной модели можно определить оптимальные режимы сильнополевой инжекции электронов для стирания радиационно-индуцированного положительного заряда в МОП-сенсорах с учетом минимизации времени инжекции и их зарядовой деградации. Полученные результаты могут быть использованы для расширения функциональных возможностей МОП-сенсоров радиационных

излучений и определения условий их многократного использования.

ВЫВОДЫ

Показано, что при низкоинтенсивном радиационном излучении работа МОП-сенсора в режиме сильнополевой инжекции электронов в диэлектрик может приводить к стиранию существенной доли радиационно-индуцированного положительного заряда за счет аннигиляции дырок при взаимодействии с инжектированными электронами. Стирание радиационно-индуцированного положительного заряда, накопленного в результате радиационного облучения, путем последующей сильнополевой по Фаулеру–Нордгейму инжекции электронов в подзатворный диэлектрик можно осуществлять за время меньше 1000 с.

Установлено, что для аннигиляции одной дырки радиационно-индуцированного положительного заряда необходимо инжектировать в подзатворный диэлектрик $(0.5–2) \times 10^4$ электронов. Величина электрического поля, при которой проводится сильнополевая инжекция электронов, практически не влияет на процесс стирания радиационно-индуцированного заряда, если она не приводит к сильнополевой генерации дырок.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Госзадания FSFN-2024-0027.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Holmes-Siedle A., Adams L. // Radiat. Phys. Chem. 1986. V. 28. P. 235.
[https://doi.org/10.1016/1359-0197\(86\)90134-7](https://doi.org/10.1016/1359-0197(86)90134-7)
2. Pejović M.M. // Radiat. Phys. Chem. 2017. V. 130. P. 221.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.08.027>
3. Ristic G.S., Vasovic N.D., Kovacevic M., Jaksic A.B. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2011. V. 269. P. 2703.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.08.015>
4. Lipovetzky J., Holmes-Siedle A., Inza M.G., Carbonetto S., Redin E., Faigon A. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2012. V. 59. P. 3133.
<https://doi.org/10.1109/TNS.2012.2222667>
5. Ristic G.S., Ilic S.D., Andjelkovic M.S., Duane R., Palma A.J., Lalena A.M., Krstic M.D., Jaksic A.B. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2022. V. 1029. P. 166473.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2022.166473>

6. Siebel O.F., Pereira J.G., Souza R.S., Ramirez-Fernandez F.J., Schneider M.C., Galup-Montoro C. // *Radiat. Meas.* 2015. V. 75. P. 53.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2015.03.004>
7. Kulhar M., Dhoot K., Pandya A. // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2019. V. 66. P. 2220.
<https://doi.org/10.1109/TNS.2019.2942955>
8. Camanzi B., Holmes-Siedle A.G. // *Nature Mater.* 2008. V. 7. P. 343.
<https://doi.org/10.1038/nmat2159>
9. Oldham T.R., McLean F.B. // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2003. V. 50. P. 483.
<https://doi.org/10.1109/TNS.2003.812927>
10. Schwank J.R., Shaneyfelt M.R., Fleetwood D.M., Felix J.A., Dodd P.E., Paillet P., Ferlet-Cavrois V. // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2008. V. 55. P. 1833.
<https://doi.org/10.1109/TNS.2008.2001040>
11. Andreev D.V., Bondarenko G.G., Andreev V.V., Stolyarov A.A. // *Sensors*. 2020. V. 20. P. 2382.
<https://doi.org/10.3390/s20082382>
12. Andreev V.V., Maslovsky V.M., Andreev D.V., Stolyarov A.A. // *Proc. SPIE*. 2019. V. 11022. P. 1102207.
<https://doi.org/10.1117/12.2521985>
13. Andreev V.V., Bondarenko G.G., Andreev D.V., Stolyarov A.A. // *J. Contemp. Phys. (Armenian Acad. Sci.)*. 2020. V. 55. P. 144.
<https://doi.org/10.3103/S106833722002005X>
14. Andreev D.V., Bondarenko G.G., Andreev V.V., Maslovsky V.M., Stolyarov A.A. // *J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2020. V. 14. P. 260.
<https://doi.org/10.1134/S1027451020020196>
15. Andreev D.V., Bondarenko G.G., Andreev V.V. // *J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2023. V. 17. P. 48.
<https://doi.org/10.1134/S1027451023010056>
16. Lipovetzky J., Redin E.G., Faigon A. // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2007. V. 54. P. 1244.
<https://doi.org/10.1109/TNS.2007.895122>
17. Peng L., Hu D., Jia Y., Wu Y., An P., Jia G. // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2017. V. 64. P. 2633.
<https://doi.org/10.1109/TNS.2017.2744679>
18. Strong A.W., Wu E.Y., Vollertsen R., Sune J., Rosa G.L., Rauch S.E., Sullivan T.D. *Reliability Wearout Mechanisms in Advanced CMOS Technologies*. Wiley-IEEE Press, 2009. 624 p.
19. Palumbo F., Wen C., Lombardo S., Pazos S., Aguirre F., Eizenberg M., Hui F., Lanza M. // *Adv. Funct. Mater.* 2019. V. 29. P. 1900657.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201900657>
20. Wu E.Y. // *IEEE Trans. Electron Devices*. 2019. V. 66. P. 4523.
<https://doi.org/10.1109/TED.2019.2933612>
21. Andreev V.V., Bondarenko G.G., Maslovsky V.M., Stolyarov A.A., Andreev D.V. // *Phys. Stat. Sol. C*. 2015. V. 12. P. 299.
<https://doi.org/10.1002/pssc.201400119>
22. Andreev D.V., Maslovsky V.M., Andreev V.V., Stolyarov A.A. // *Phys. Stat. Sol. A*. 2022. V. 219. P. 2100400.
<https://doi.org/10.1002/pssa.202100400>
23. Arnold D., Cartier E., DiMaria D.J. // *Phys. Rev. B*. 1994. V. 49. P. 10278.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.10278>
24. Lai S.K. // *J. Appl. Phys.* 1983. V. 54. P. 2540.
<https://doi.org/10.1063/1.332323>
25. Cerbu F., Madia O., Andreev D.V., Fadida S., Eizenberg M., Breuil L., Lisoni J.G., Kittl J.A., Strand J., Shluger A.L., Afanas'ev V.V., Houssa M., Stesmans A. // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 108. P. 222901.
<https://doi.org/10.1063/1.495271>
26. Fleetwood D.M. // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2020. V. 67. P. 1216.
<https://doi.org/10.1109/TNS.2020.2971861>
27. Zebrev G.I., Orlov V.V., Gorbunov M.S., Drosdetsky M.G. // *Microelectron. Reliab.* 2018. V. 84. P. 181.
<https://doi.org/10.1016/j.microrel.2018.03.014>

Accumulation and Erase of Radiation-Induced Charge in MOS Structures

D. V. Andreev *

Bauman Moscow State Technical University, Kaluga Branch, Kaluga, 248000 Russia

**e-mail: dmitrii_andreev@bmsu.ru*

It is shown that when a MOS (metal–oxide–semiconductor) structure is simultaneously exposed to radiation and high-field injection of electrons, part of the radiation-induced positive charge can be erased when interacting with injected electrons, and the density of surface states can increase. These phenomena must be taken into account when operating MOS radiation sensors in high-field charge injection modes. High-field injection modes used for post-radiation erase of positive charge in MOS sensors are analyzed. It has been established that to annihilate one hole (radiation-induced positive charge), it is necessary to inject $(0.5–2) \times 10^4$ electrons into the gate dielectric; the magnitude of the electric field has almost no effect on the process of erasing the radiation-induced charge.

Keywords: MOS structure, radiation-induced charge, MOS sensors, gate dielectric, high-field injection, proton radiation.

УДК 621.039.51

СПЕКТРОМЕТРИЯ ПО ВРЕМЕНИ ЗАМЕДЛЕНИЯ НЕЙТРОНОВ В СВИНЦЕ II: ДАННЫЕ СЕЧЕНИЙ $^{243}\text{Cm}(n, f)$, $^{244}\text{Cm}(n, f)$, $^{245}\text{Cm}(n, f)$, $^{246}\text{Cm}(n, f)$, $^{247}\text{Cm}(n, f)$, $^{248}\text{Cm}(n, f)$ ПРИ ЭНЕРГИИ ДО 100 кэВ

© 2024 г. Э. А. Коптелов*

Институт ядерных исследований РАН, Москва, 117312 Россия

*e-mail: koptelov@inr.ru

Поступила в редакцию 25.11.2023 г.

После доработки 29.01.2024 г.

Принята в печать 29.01.2024 г.

Продemonстрированы возможности спектрометрии по времени замедления в свинце. Представлен обзор результатов цикла работ по измерению сечений деления изотопов кюрия ^{243}Cm , ^{244}Cm , ^{245}Cm , ^{246}Cm , ^{247}Cm , ^{248}Cm нейтронами с энергией ниже 100 кэВ, выполненных объединенной группой сотрудников ИЯИ РАН и ГНЦ РФ – ФЭИ на спектрометре по времени замедления нейтронов в свинце СВЗ-100. Этот спектрометр третьего поколения имеет высокую светосилу, позволившую исследовать нейтронно-ядерные процессы в микрограммовых образцах радиоактивных нуклидов, что недоступно в экспериментах, использующих времяпролетную спектрометрию. Результаты работ в ИЯИ РАН и ГНЦ РФ – ФЭИ отражены в международных базах ядерных данных, дополняют известные экспериментальные данные и указывают в ряде случаев на необходимость корректировки рекомендованных значений.

Ключевые слова: деление нейтронами ядер, младшие актиноиды, микрограммовые радиоактивные образцы, данные времяпролетных экспериментов, тепловые нейтроны, базы данных, подбор ядерного деления.

DOI: 10.31857/S1028096024060146, EDN: DTPWLS

ВВЕДЕНИЕ

Спектрометрия по времени замедления нейтронов в свинце имеет долгую историю применения в качестве метода исследований ядерно-физических процессов. В основе метода лежит явление группировки скоростей нейтронов в узком интервале вблизи среднего значения при замедлении за счет упругого рассеяния в тяжелой среде. Для метода характерна высокая светосила при невысоком разрешении [1].

Идея спектрометра по времени замедления в свинце предложена в [2]. Физические основы метода спектрометрии по времени замедления в свинце получили дальнейшее развитие и реализацию [3, 4]. Следующее поколение спектрометров работало на фотонейтронах от электронного пучка: установки RINS (Rensselaer Intense Neutron Source, 1975 г., 75 т) (Rensselaer Polytechnic Institute, Трой, США), спектрометр на ускорителе “Факел” ИАЭ им. И.В. Курчатова (Москва, 1984 г., 50 т),

KULS (университет Киото, Япония, 1993 г., 40 т). Возможности спектрометров второго поколения и направления исследований на этих установках обсуждены в обзоре [4]. В современных спектрометрах по времени замедления в свинце третьего поколения источником нейтронов служит реакция скалывания (spallation), инициируемая импульсным пучком протонов. Это установки LSDS LANSCE (США, 2003 г., 19.5 т) и СВЗ 100 ИЯИ РАН (Институт ядерных исследований РАН) (Москва, 2003 г., 100 т).

Типичным рабочим диапазоном спектрометров по времени замедления в свинце является область энергии нейтронов от тепловых до ~20 кэВ. Даже при относительно плохом энергетическом разрешении ($\Delta E/E \approx 0.35$) по сравнению с времяпролетными спектрометрами спектрометры по времени замедления в свинце надежно выделяют промежуточные резонансы в сечениях подборядерного деления. Следует отметить, что ра-

бочее тело СВЗ-100 содержит 100 т особо чистого свинца (уровень очистки 99.996%). Это обстоятельство обеспечивает лучшую чувствительность (светосилу) этого спектрометра по сравнению с другими меньшей массы, содержащими менее чистый свинец.

С развитием ядерной энергетики возрастают требования к точности оценок ядерно-физических параметров на основе существующих файлов ядерных данных. При реализации ядерных технологий используют рекомендованные оценки, базирующиеся на полном мировом комплексе экспериментальных и теоретических знаний [5]. В России в АО “Государственный научный центр Российской Федерации — Физико-энергетический институт” (ГНЦ РФ — ФЭИ) создана Российская национальная библиотека оцененных нейтронных данных РОСФОНД. Современная версия РОСФОНД-2010 [6] содержит оценки для всех стабильных и радиоактивных ядер и находится в открытом доступе, в том числе на сайте МАГАТЭ [7].

Имеются заметные расхождения между рекомендованными значениями из библиотек разных стран из-за недостатка экспериментальных данных и/или недостаточной точности измерений. Особенно это относится к ядерным данным радиоактивных изотопов младших актиноидов. Как отмечалось в [8], конструктивные особенности спектрометров по времени замедления в свинце обеспечивают наряду с высокой светосилой доступные возможности для исследования радиоактивных образцов. В связи с этим на нейтронном спектрометре по времени замедления в свинце СВЗ-100 ИЯИ РАН совместно с ГНЦ РФ — ФЭИ была реализована программа измерения сечений деления изотопов америция и кюрия. Обзор результатов исследований группы ИЯИ–ФЭИ по сечениям деления изотопов америция, полученных на спектрометре СВЗ-100 ИЯИ РАН, изложен в [9]. Ниже представлены итоги измерений нейтронных сечений деления изотопов кюрия в совместных экспериментах ИЯИ–ФЭИ, проведено обсуждение результатов и сопоставление с базами оценочных и экспериментальных данных.

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

До реализации комплекса исследований младших актиноидов на СВЗ-100 сложилась следующая картина данных об изотопах кюрия.

Ограничимся областью энергии нейтронов до 100 кэВ, доступной для исследований на СВЗ-100. Приведем основные сведения и ссылки. Более детальное сопоставление и обсуждение содержится в [10–17].

Кюрий-243

В резонансной области энергии (ниже 20 кэВ) преобладает деление. Трудности измерения связаны с высокой α -активностью ядра ^{243}Cm . Энергетическая зависимость сечения деления в области энергии выше 15 эВ (15 эВ–50 кэВ) измерена в [18] (2972 точки) в эксперименте на импульсном нейтронном источнике однократного действия (бомбовый взрыв, метод времени пролета на базе 240 м) в Лос-Аламосе, США, 1976 г. События деления измеряли, регистрируя осколки деления. В качестве монитора нейтронного потока использовали сечения реакций $^6\text{Li}(n, f)$ и $^{235}\text{U}(n, f)$. Исследуемый слой ^{243}Cm имел 11% примеси ядер ^{244}Cm . Точность полученных сечений деления (с учетом нормировки) не лучше 10%.

Сечение деления ^{243}Cm на тепловых нейтронах ($E_0 = 0.0253$ эВ) было измерено в двух экспериментах (1977 г.) [19, 20]. Получены сечения деления ^{243}Cm в тепловой точке ($E_0 = 0.0253$ эВ): $\sigma_0 = 609.6 \pm 25.9$ б (температура спектра нейтронов $T = 323$ К) и $\sigma_0 = 672 \pm 60$ б ($T = 353$ К) соответственно. Рекомендованное значение ENDF/BVII $\sigma_0 = 620,3$ б [21] является средневзвешенной оценкой измеренных величин (которая, однако не учитывала систематическую погрешность 5% [19]).

Для ядра ^{243}Cm имелось несколько файлов оцененных нейтронных данных, полученных на основе близких теоретических методов оценки (ENDF/B-VII, JENDL-4, РОСФОНД). В резонансной области энергии нейтронов все файлы опираются на оценку резонансных параметров [22], которая получена на основе экспериментальных значений полного нейтронного сечения, измеренного с помощью техники по времени пролета и механического селектора на реакторном пучке нейтронов [23, 24]. В области энергии выше 150 эВ эти оценки опираются на данные Лос-Аламоса [18] в предположении, что сечение деления описывается как среднее в рамках статистической теории ядерных реакций.

Результаты сравнения рекомендованных сечений деления $\sigma(E)E^{1/2}$ с экспериментальными данными указывают на недостаток экспериментальной информации о сечении деления ^{243}Cm в области ниже 50 эВ [11]. Актуальны новые измерения резонансных параметров и сечений.

Измерение на СВЗ-100 представлялось крайне полезным ввиду скудности экспериментальной информации.

Кюри-244

Четно-четные изотопы кюрия кроме высокой α -активности имеют высокую скорость спонтанного деления. Деление ядра ^{244}Cm в области энергии нейтронов ниже 100 кэВ — глубоко неупругий процесс, который характеризуется наличием промежуточной структуры сечения деления. Подобные эффекты объясняют моделью двугорбого барьера [25], в которой деление рассматривают как многоступенчатый процесс. Этот процесс реализуется через промежуточные уровни класса II. Они являются компаунд-возбуждениями во второй потенциальной яме, которые связаны с компаунд-уровнями (класс I), соответствующими возбуждениям в первой потенциальной яме.

Сечение деления $^{244}\text{Cm}(n, f)$ в резонансной области энергии нейтронов измерено в [26] в области от 20 эВ до 2.8 МэВ. Данные получены в эксперименте по времени пролета с использованием подземного ядерного взрыва в качестве однократного импульсного источника нейтронов (Physics 8, Лос-Аламос). Пролетная база 250 м, монитор нейтронов $^6\text{Li}(n, f)$, $^{235}\text{U}(n, f)$, примеси 1.50%, мишень 2.5 мкг/см², 7.85 мкг.

На СВЗ-75 RINS, установленном на линейном ускорителе электронов, сечения деления измерены в области энергии нейтронов от 0.1 эВ до 80 кэВ [27]. Монитор нейтронов $^{235}\text{U}(n, f)$, примеси 0.47%, мишень 5.21 мкг. Точность данных составляла 7–8% при энергии нейтронов выше 80 эВ, а при низких энергиях точность уменьшалась.

Сечение деления ядра ^{244}Cm на тепловых нейтронах измерено в двух экспериментах, проведенных на реакторных пучках тепловых нейтронов [28]. Рекомендованное значение ENDF/BVII 1038 $\pm$ 200 мб [21] является средневзвешенной оценкой измеренных величин. Относительная среднеквадратичная погрешность $\Delta\sigma_0$ оценки не лучше 20%. Соответственно, величина $\sigma_0 E_0^{1/2}$ равна 0.165 ± 0.032 б·эВ^{1/2}. Сравнение экспериментальных данных и рекомендованных значений проведено в [13].

Необходимы уточняющие экспериментальные измерения интегралов сечений захвата и деления. Расхождения экспериментальных данных, полученных по времени пролета [26] и на спектрометре по времени замедления в свинце второго поколения [27], достигают порядка величины. Рекомендованная оценка частично опирается на результаты, полученные с помощью спектрометра

RINS, и лишь частично описывает данные время-пролетного эксперимента. Оценка и данные RINS сильно расходятся в области ниже 7 эВ.

Кюри-245

Этот изотоп кюрия наиболее изучен в резонансной области и диапазоне энергии быстрых нейтронов [10]. В области энергии $E > 20$ эВ (100 эВ–10 кэВ) наблюдалась промежуточная структура сечения деления. Данные получены в [26] (бомбовый взрыв, времяпролетный метод на базе $L = 250$ м, монитор нейтронов $^6\text{Li}(n, \alpha)$, $^{235}\text{U}(n, f)$ примеси 23.5%, мишень 2.5 мкг/см², 7.85 мкг).

Оценка ENDF/B-VII при описании резонансной структуры опиралась на данные [28–30], верхний диапазон которых ограничен энергией 63 эВ (Livermore, линейный ускоритель электронов ЛЭУ-100, пролетная база 3.6 м, монитор нейтронов $^6\text{Li}(n, \alpha)$, мишени 3.25 и 2.5 мкг). Содержание примеси ^{244}Cm менее 0.2% в [29], измерения проводили при длительности импульса $\tau = 3$ мкс. Во втором эксперименте [30] длительность импульса $\tau = 60$ нс, содержание примеси ^{244}Cm менее 1%.

В области энергии нейтронов $E \leq 100$ эВ есть рекомендованные резонансные параметры для s -нейтронов. Накоплены данные измерений сечения деления ^{245}Cm на реакторных пучках [28]. Оценки разных стран в целом согласуются, но дополнительные измерения на спектрометре по времени замедления в свинце были бы полезны.

Кюри-246

Деление ядра ^{246}Cm в резонансной области энергии нейтронов (ниже 10 кэВ) глубоко подбарьерное и характеризуется наличием промежуточной структуры нейтронных резонансов [31, 32, 25]. Сечения деления измерены методом времени пролета в области энергии от 20 эВ до 2.8 МэВ (подземный ядерный взрыв Physics 8) [26]. Масса мишени 16.3 мкг при содержании основного изотопа 94.7%. Наименьшая погрешность данных с учетом нормировки составила 8–11%, а в среднем хуже 20%. В [27] получены данные в области энергии 0.136 эВ–80 кэВ на СВЗ-75 RINS второго поколения. Мишень ^{246}Cm содержала 17 мкг при чистоте 96.87%. Погрешность данных с учетом нормировки при энергии выше 3 эВ достигала 7–11%. При низкой энергии погрешность составляла 30–50%.

Данные эксперимента Physics 8 [26] в области 100 эВ–10 кэВ заметно расходятся с оценкой и результатами, полученными на спектрометре RINS. Оценка ENDF/B-VII в области энергии

нейтронов выше 3 эВ опирается на данные экспериментов [27]. Она включает 17 s -резонансов в области энергии $E < 400$ эВ, причем только для десяти из них есть экспериментальные данные [16]. Имеются данные о сечении деления на тепловых нейтронах (ENDF/B-VII) [33]. Из анализа совокупности данных следовала необходимость проведения новых, более точных экспериментов.

Кюри-247

Информация о резонансных параметрах этого сильно делящегося изотопа основана на измерениях [26] с использованием нейтронов подземного ядерного взрыва (Physics 8) методом времени пролета в области энергии 20–60 эВ и [34] в диапазоне 0.5–20 эВ. Ввиду использования делящегося образца ^{247}Cm очень низкого обогащения (20.9%) измерения [26] представляются ошибочными, как это можно видеть из сопоставления с более поздними результатами исследований других авторов в области энергии быстрых нейтронов.

Имеются данные, полученные на спектрометре по времени замедления RINS [35] и на мезонной фабрике LANSCE (США) с помощью техники времени пролета [36]. В этих экспериментах использовали мишень ^{247}Cm массой 10.6 мкг при содержании основного изотопа 29.8%. Погрешность данных RINS с учетом нормировки при энергии ниже 3 эВ достигала 7–11%, а при низкой энергии доходила до 30–50%. Погрешность величин, полученных на мезонной фабрике LANSCE в области энергии нейтронов от 20 мэВ до 9.8 кэВ с учетом нормировки, не лучше 10%.

Измерения 44 резонансов в области энергии ниже 60 эВ выполнены в [36]. Для первых 16 резонансов при энергии ниже 21 эВ найдены нейтронная и делительная ширины. Для рекомендации нужных значений нет достаточной информации [15]. В [37] (ВНИИЭФ, Саров) получены результаты в области энергии выше 20 кэВ с помощью методики подземного ядерного взрыва. Ниже 100 кэВ погрешность составляет 17–30%. Проводились реакторные измерения деления изотопов кюрия на тепловых нейтронах — сечения деления в тепловой точке (табл. 1 в [15]).

Рекомендованные данные библиотек ENDF/B-VII и РОСФОНД для ^{247}Cm опираются на результаты LANSCE и RINS и заметно расходятся с усредненными данными эксперимента Physics 8 [26] в области 100 эВ–20 кэВ. Оценка JEFF-3.1 показывает более низкий уровень в эпитепловой области, опираясь на результаты [33]. Новые измерения сечений деления в резонансной области были крайне необходимы ввиду существенных

расхождений экспериментальных данных и оценок ученых разных стран [15].

Кюри-248

Экспериментальные сечения деления включают бомбовые данные Physics 8 в области энергии $20 \text{ эВ} < E < 2.8 \text{ МэВ}$ [26] и результаты RINS [27] в диапазоне 0.1 эВ — 80 кэВ. В первом эксперименте использована мишень массой 67.6 мкг при содержании основного изотопа 89.3%. Точность полученных величин (с учетом нормировки) не лучше 8%. Во втором эксперименте использована высокообогащенная мишень массой 31.2 мкг при содержании основного изотопа 96.89%. Точность не лучше 7%. В области 100 эВ — 1 кэВ данные заметно расходятся [15], в интервале 2 — 80 кэВ они согласуются между собой.

Оценки JEFF-3.1 и РОСФОНД опираются на данные в тепловой точке, тогда как сечение по оценке ENDF/B-VII примерно в четыре раза меньше [16]. В области высокой энергии его величина заметно расходится с другими оценками. В то же время оценка РОСФОНД включает меньшее значение резонансного интеграла деления, чем в эксперименте. Сечение деления на тепловых нейтронах и резонансный интеграл деления I_f были измерены в двух реакторных экспериментах, результаты которых хорошо согласуются между собой [38, 33].

Изотоп обладает самой высокой для младших актиноидов интенсивностью спонтанного деления, но сечение деления в резонансной области относительно невелико. Эти два фактора являются причиной большого расхождения разных экспериментальных результатов и, соответственно, опирающихся на них оценок ученых разных стран [15, 16]. Для улучшения ситуации были полезны новые измерения на СВЗ-100.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ СЕЧЕНИЙ $^{243}\text{Cm}(n,f)$, ^{244}Cm , ^{245}Cm , ^{246}Cm , ^{247}Cm , ^{248}Cm НА СВЗ-100, ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ДРУГИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Программа предусматривала измерение сечений деления резонансными нейтронами изотопов америция и кюрия, в том числе ^{243}Cm , ^{244}Cm , ^{245}Cm , ^{246}Cm , ^{247}Cm , ^{248}Cm . Была поставлена задача получения результатов, обеспечивающих для непороговых нуклидов ^{243}Cm , ^{245}Cm , ^{247}Cm статистическую точность на уровне, близком к 1% и менее, а для пороговых нуклидов ^{244}Cm , ^{246}Cm , ^{248}Cm — порядка ~5%. Детали программы и этапы ее реализации подробно изложены в [9].

Информация о спектрометре СВЗ-100 ИЯИ РАН, детекторах (пропорциональных счетчиках), их калибровке и особенностях работы в условиях сверхинтенсивных нагрузок систем анализа и регистрации сигналов в процессе замедления нейтронов в тяжелой среде содержится в [39]. Экспериментальная техника, методика измерений и обработки данных описаны в [40]. Временные спектры событий деления измеряли с помощью быстрых многосекционных ионизационных камер деления, помещенных в рабочие каналы спектрометра по времени замедления в свинце СВЗ 100 ИЯИ РАН. Энергия протонного пучка линейного ускорителя протонов ИЯИ РАН в проводимых экспериментах 209 МэВ; ток пучка в импульсе ~5–10 мА. Основные измерения сечений деления проводили при длительности импульса протонов 1.0 мкс и частоте 50 Гц.

Камеры деления содержали делящиеся слои с исследуемыми изотопами, а также ^{239}Pu , ^{235}U . Слои с изотопами ^{235}U и ^{239}Pu использовали как мониторы потока нейтронов. Мишени, исследуемые в многосекционных ионизационных камерах делений, были изготовлены из материала высокой чистоты (младшие актиноиды) в процессе двойного электромагнитного разделения, проведенного в РФЯЦ–ВНИИЭФ (Саров). Данные об изотопном составе использованных мишеней кюрия приведены в табл. 1. Приведенное сечение деления исследуемых младших актиноидов $\sigma(E)E^{1/2}$ измеряли относительно усредненного сечения деления ^{239}Pu , которое рассчитывали с помощью компьютерной программы моделирования СВЗ-100 на основе метода Монте-Карло [41]. Программа позволяла вычислять времен-

ную зависимость средней энергии нейтронов $E(t)$ и временные спектры событий деления $N(t)$ для заданной ширины временного канала. Значение сечения деления брали из библиотеки ENDF/B-VII.1 [42]. Временную шкалу преобразовывали в шкалу энергии нейтронов с помощью основного соотношения, связывающего значение средней энергии нейтронов с временем замедления [43, 41].

Кюрий-243

Сечение деления ядер $^{243}\text{Cm}(n, f)$ измеряли на СВЗ-100 дважды. Результаты первых измерений приведены в [11]. Новые эксперименты проводили в улучшенных по сравнению с предыдущей работой условиях, что позволило получить более высокую статистическую точность измерений [17] по сравнению с данными [11]. Ядра ^{244}Cm и ^{246}Cm не вносят существенный вклад в измеряемое сечение деления ^{243}Cm . Трудности измерения связаны с высокой α -активностью ядра ^{243}Cm . В области энергии нейтронов 15 эВ–50 кэВ имелись только данные о сечении деления ^{243}Cm в резонансной области, полученные на импульсном источнике однократного действия в Лос-Аламосе (бомбовый взрыв) [18]. Точность измеренных величин (с учетом нормировки) не лучше 10%.

На СВЗ-100 были реализованы измерения сечения деления ^{243}Cm в области энергии нейтронов от 0.03 эВ до 14 кэВ при статистической точности (в первых измерениях) 2.2–1%, в области энергии 14 кэВ–1.5 эВ, до 2.3–9.8% при $E = 1$ эВ–43 мэВ. Поправки на примеси других изотопов кюрия в сечение деления ^{243}Cm из-за их малости не вводили. Учен вклад накопленных ядер ^{239}Pu во

Таблица 1. Изотопный состав Cm-мишеней на момент измерений

Мишень	Нуклид, ат. %								Масса, мкг
	^{243}Cm	^{244}Cm	^{245}Cm	^{246}Cm	^{247}Cm	^{248}Cm	^{240}Pu	Примесь от α -распада	
^{243}Cm	$95.65 \pm \pm 0.005$	$3.79 \pm \pm 0.05$	$0.057 \pm \pm 0.002$	$0.48 \pm \pm 0.02$	$0.100 \pm \pm 0.002$			14.0% $^{239}\text{Pu} / ^{243}\text{Cm}$	4.26 ± 0.13 (^{239}Pu : 19.1)
^{244}Cm	0.018	99.32	0.090	0.56	0.007			18.3% $^{240}\text{Pu} / ^{244}\text{Cm}$	4.51 ± 0.14 (^{239}Pu : 17.3)
^{245}Cm	—	1.11	98.48	0.405					8.44 (^{239}Pu : 19.1)
^{246}Cm		0.207	0.0165	99.53	0.137	0.10	0.111		13.0 (^{239}Pu : 17.3)
^{247}Cm		2.23	0.78	12.56	73.84	10.59	0.55		
^{248}Cm		1.46	0.022	1.3	0.229	96.98	0.78		
^{239}Pu	Сверхвысокая чистота основного изотопа 99.9966%								

временной спектр для ^{243}Cm -камеры, особенно заметный в области 0.3 эВ резонанса $^{239}\text{Pu}(n, f)$ [11].

Сравнение рекомендованных сечений деления $\sigma(E)E^{1/2}$ с результатами первых измерений на СВЗ-100 показало [17], что в области энергии более 150 эВ в целом есть согласие с данными Лос-Аламоса и оценкой ENDF/B VII.0, усредненными по функции разрешения спектрометра СВЗ-100 ($\Delta E/E = 0.35$). В области ниже 40 эВ явно расходятся значения, полученные на спектрометре СВЗ-100, и рекомендованные сечения библиотек ENDF/B VII.0 и JENDL-4.0, которые мало отличаются от других оценок в этой области энергии. В связи с имеющимися расхождениями была проведена дополнительная серия измерений сечения деления ^{243}Cm в усовершенствованных экспериментальных условиях [17].

На СВЗ-100 получены уточненные данные о сечении деления ^{243}Cm в области энергии нейтронов 0.03 эВ–20 кэВ. Статистическая точность этих измерений заметно выше, чем в предыдущем эксперименте, и составляет 2–12% при энергии 27–44 мэВ, 1.3–1.8% при 45 мэВ–8.7 кэВ и 2–4.3% при $E > 10$ кэВ. Полученные данные были сопоставлены с усредненными по функции разрешения спектрометра СВЗ-100 ($\Delta E/E = 0.35$) результатами оценок ENDF/B-VII.0 и JENDL-4.0 (рис. 1). Согласно результатам измерений сечения деления ^{243}Cm на СВЗ-100 в области 0.02–1 эВ

приведенное сечение деления $\sigma(E)E^{1/2}$ при $E \leq 0.15$ эВ становится постоянным и соответствует значению в тепловой точке (при $E_0 = 0.0253$ эВ). Сравнение показывает, что в области энергии ниже 10 эВ, для которой до измерений на СВЗ-100 не было других прямых экспериментальных данных, результаты эксперимента и рекомендованные сечения заметно расходятся [17].

В интервале энергии нейтронов 20 эВ–20 кэВ данные СВЗ-100 согласуются с единственными (до измерений ИЯИ–ФЭИ) экспериментальными результатами, полученными времяпролетной методикой на бомбовом источнике нейтронов. В области энергии 20 кэВ данные СВЗ-100 лежат ниже усредненных сечений Лос-Аламоса [18], которые рассматривали как рекомендованные. Измеренное сечение деления при энергии 14 кэВ составляет 452 ± 12 б·эВ^{1/2}, а рекомендованное значение равно 505 б·эВ^{1/2} (ENDF/B-VII.1). В области энергии выше 2 кэВ оценочные сечения (ENDF/B-VII.1 и JENDL-4.0) в среднем лежат в коридоре данных [11] и [17], полученных на спектрометре СВЗ-100.

Приведена уточненная оценка сечения деления на тепловых нейтронах [17]. Абсолютное сечение деления ^{243}Cm получено с помощью экстраполяции данных из области 29–62 мэВ в тепловую точку, $\sigma_0 E_0^{1/2} = 102.1$ б·эВ^{1/2}, что отличается от рекомендованного значения [21] и получено в результате пересмотра экспериментальных данных [19, 20] с учетом выявленного отклонения фактора Весткотта от единицы [11]. Введенные поправки в данные [19, 20] привели к новой оценке величины $\sigma_0 = 642 \pm 29$ б. Систематическая ошибка (точность абсолютизации) измеренного сечения деления ^{243}Cm равна 4.5%. Эта оценка в пределах ошибок согласуется с результатом измерения сечения в тепловой точке в реакторном спектре $\sigma_0 = 667 \pm 26$ б [44].

Библиотеки JEFF-3.1, TENDL-2010, JEFF-3.1.2 и JENDL-4.0, ENDF/B-VII.1 рекомендуют разные значения сечения σ_0 . В библиотеках ENDF/B-VII.0 и РОСФОНД-2010 рекомендовано среднее значение на основе оценок [22] и [45]. Таким образом, имеются явные противоречия между экспериментальными данными о тепловом сечении и актуальными оценками. Учет обсужденных в [11] поправок к усредненным значениям [19, 20, 46] дает приведенное сечение в тепловой точке $\sigma_0 E_0^{1/2} = 100$ б·эВ^{1/2}.

Результаты измерений на СВЗ-100 позволили оценить параметры нижних s -резонансов, резонансного интеграла деления I^f . Обработка дан-

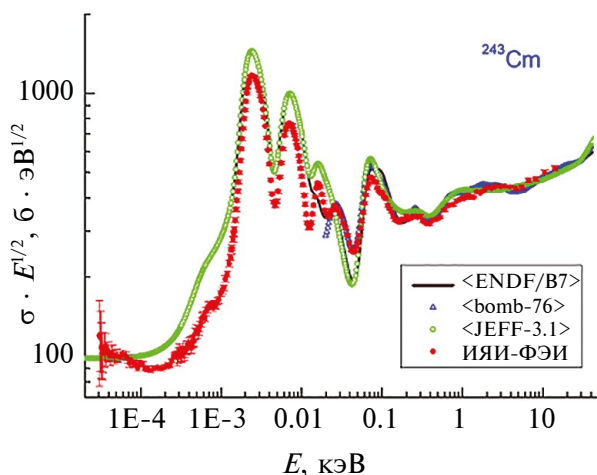


Рис. 1. Приведенное сечение $\sigma(E)E^{1/2}$ деления ^{243}Cm в зависимости от энергии нейтронов E , данные: ИЯИ–ФЭИ [12] (сплошные кружки); “бомбового” эксперимента [18] (треугольники); оценка ENDF/B-VII.0 (сплошная линия); оценка JEFF–3.1 (пустые кружки). Данные “бомбового” эксперимента и рекомендованные сечения усреднены с помощью функции Гаусса с разрешением СВЗ-100.

ных СВЗ-100 дает значение $I_f = 1295$ б, что в 1.2 раза меньше оценок JENDL-4.0 и ENDF/B-VII.1 (подробнее об этом написано в [12]). Среднее значение резонансного интеграла по результатам реакторных измерений $I_f = 1570 \pm 100$ б [22].

В целом полученные на СВЗ-100 сечение деления и резонансный интеграл для ^{243}Cm заметно расходятся с экспериментальными данными и оценками. В случае других младших актиноидов ($^{242\text{m}}\text{Am}$, ^{245}Cm), исследованных по такой же методике и в тех же условиях экспериментов, подобных расхождений не было [10]. Для выяснения причин расхождений как с рекомендованными данными, так и между рекомендованными значениями сечения деления ^{243}Cm необходимы новые эксперименты с хорошим энергетическим разрешением в области энергии нейтронов ниже 20 кэВ. В области ниже 10 эВ особо заметно расхождение с рекомендованными данными.

Окончательные сечения ^{243}Cm после обработки улучшенных результатов показаны на рис. 1 в широком диапазоне энергии нейтронов. Их систематическая неопределенность из-за процедуры нормализации составляет 2%, а неопределенность значений составляет менее 5% [17]. Для сравнения итоговых результатов СВЗ-100 измерения сечения деления ^{243}Cm с экспериментальными данными Лос-Аламосской группы (бомбовый эксперимент) [18] и рекомендованными оценками ENDF/B-VII, JENDL-4.0, JEFF-3.1 эти данные были усреднены по функции разрешения спектрометра с параметром $\Delta E/E = 0.35$. Как видно из рис. 1, результаты СВЗ-100 соответствуют усредненным данным Лос-Аламоса, особенно в диапазоне 20–50 эВ. Таким образом, подтверждена известная резонансная структура сечения. Резонансный пик при энергии нейтронов 72 эВ на сечении СВЗ-100 имеет меньшую высоту, чем резонанс в данных бомбового эксперимента и оцениваемых значениях.

Данные JEFF-3.1 показывают сильный резонанс при энергии 16 эВ, но он практически не наблюдается в случае ENDF/B-VII. Пик сечений ИЯИ–ФЭИ имеет промежуточную высоту. Следует отметить, что JEFF-3.1 не указывает на какой-либо резонанс при $E = 27$ эВ, который наблюдается в других работах. В диапазоне $E < 10$ эВ, в котором другие экспериментальные данные деления отсутствуют, сечения СВЗ-100 примерно на 25% меньше, чем ENDF/B-VII, но форма поперечного сечения одинакова. Наблюдались отчетливые пики при $E \sim 7$ эВ (из-за двух резонансов при 6.5 и 7.21 эВ), $E \sim 2.31$ и ~ 0.67 эВ.

Результаты измерений на СВЗ-100 содержат информацию о резонансной структуре сечения и заметно расходятся с оценкой ENDF/B-VII.0 (и РОСФОНД-2010) в области энергии нейтронов 13–60 эВ [22]. Как уже отмечалось выше, для выявления причины расхождения необходимы новые экспериментальные данные о сечении деления $^{243}\text{Cm}(n, f)$ с хорошим энергетическим разрешением в области энергии нейтронов ниже 20 кэВ.

Кюрий-244

Сечение деления ядра ^{244}Cm измерено на спектрометре СВЗ-100 в области энергии нейтронов 0.07 эВ–20 кэВ [13] относительно сечения ^{239}Pu – рекомендованного стандарта. Чистота мишени ^{239}Pu 99.9966%, масса 17.3 мкг. Точность измерения α -активности исследуемых слоев ^{244}Cm и ^{239}Pu 1%. Концентрация примеси изотопа ^{243}Cm в мишени ^{244}Cm была 0.018 ат. %, что лучше 0.0861 ат. % в эксперименте RINS (СВЗ-75).

Камера деления содержала делящиеся слои с изотопами ^{244}Cm , ^{239}Pu , ^{235}U . Слои с ^{239}Pu , ^{235}U использовали как мониторы потока нейтронов. Для учета вклада примеси ^{240}Pu в измеряемое сечение ^{244}Cm в канал СВЗ-100 была помещена камера со слоем ^{240}Pu . Временные спектры событий деления для всех мишеней регистрировали одновременно.

При обработке данных измерений учтены поправки на примеси изотопов. Подтверждены обнаруженные ранее резонансные структуры. Сечения, полученные на СВЗ-100, меньше сечений, полученных на спектрометре RINS (СВЗ-75) [27] (кроме области 5–20 эВ). В области энергии нейтронов $E < 5$ эВ такие отличия можно связать с вкладом изотопных примесей, который в эксперименте RINS не учитывался и был более существенным, чем при измерениях на СВЗ-100, где было достигнуто несколько лучшее разрешение по сравнению со спектрометром RINS.

В области энергии нейтронов выше 2 кэВ данные, полученные на спектрометре СВЗ-100, лучше согласуются с данными LANL [26], полученными на нейтронах бомбового взрыва. В области энергии нейтронов ниже 100 эВ наблюдается ярко выраженная резонансная структура сечения деления ^{244}Cm , сформированная нижними s-резонансами. Полученные данные о сечении деления ^{244}Cm позволили оценить параметры этих резонансов, в частности площадь резонанса и его делительную ширину.

Сравнение с оценкой ENDF/B-VII и экспериментальными сечениями [26, 27] показывает, что получено хорошее согласие для резонансов

7.67, 16.8, 86 и 96 эВ. По сравнению с данными RINS [27] достигнута в два раза большая точность определения площади делительных резонансов (A^f) (исключая резонанс 7.67 эВ). Это результат более корректной процедуры анализа результатов и более высокой точности экспериментальных данных.

В случае резонансов 35, 86 и 96 эВ имеется хорошее согласие с результатами высокого разрешения, полученными в бомбовом эксперименте, где точность определения параметров A^f существенно выше, чем в [13] на основе измерений на СВЗ-100. В случае резонанса 22.85 эВ наблюдается заметное расхождение — величина A^f [13] превышает в 1.5 раза значение, полученное в Лос-Аламосе. Заметим, что этот резонанс лежит на краю энергетического диапазона измерений в бомбовом эксперименте (рис. 2).

Оценка ENDF/B-VII не учитывает проявляющуюся в области энергии 1–10 кэВ промежуточную структуру сечения, наблюдаемую во всех экспериментах уже выше энергии нейтронов 100 эВ. В [13] показано, что энергия возбуждения ядра ^{244}Cm лежит выше барьера, и основным каналом распада уровней II является деление. Связь состояний оказывается очень слабой (матричный элемент связи существенно меньше расстояния между уровнями компаунд-ядра). Приведены

оценки параметров промежуточной структуры сечений деления ^{244}Cm и ^{240}Pu .

Кюрий-245

Мишень ^{245}Cm была приготовлена из материала очень высокой чистоты. Собственная α -активность составляла 0.1587 от полной активности, где доминирует распад примесных ядер ^{244}Cm . Результаты измерения сечения деления ^{245}Cm на СВЗ-100 в эпитепловой области энергии нейтронов опубликованы в [10]. Показано, что они заметно меньше оценки ENDF/B-VII ($\sigma_0 E_0^{1/2} = 342 \pm 9 \text{ б} \cdot \text{эВ}^{1/2}$ при энергии 0.0253 эВ). Экстраполяция данных СВЗ-100 в тепловую точку дает величину приведенного сечения $\sigma_0 E_0^{1/2} = (345 \pm 12) 221/2 \text{ б} \cdot \text{эВ}^{1/2}$.

Согласно результатам измерений приведенного сечения деления $\sigma(E)E^{1/2}$, данные, полученные на СВЗ-100 в области энергии $E < 200$ эВ, хорошо согласуются с усредненными по энергетическому разрешению спектрометра СВЗ-100 результатами других работ как по величине сечения, так и по его форме. Хорошее согласие с бомбовыми данными и полученными на спектрометре КИАЭ [47] указывает на недостатки оценки ENDF/B-VII при описании структуры сечения при энергии 100–200 эВ и в области 8 эВ. В области 2–30 кэВ данные СВЗ 100 на ~13% превышают оценку ENDF/B-VII (рис. 3). Результаты измерений

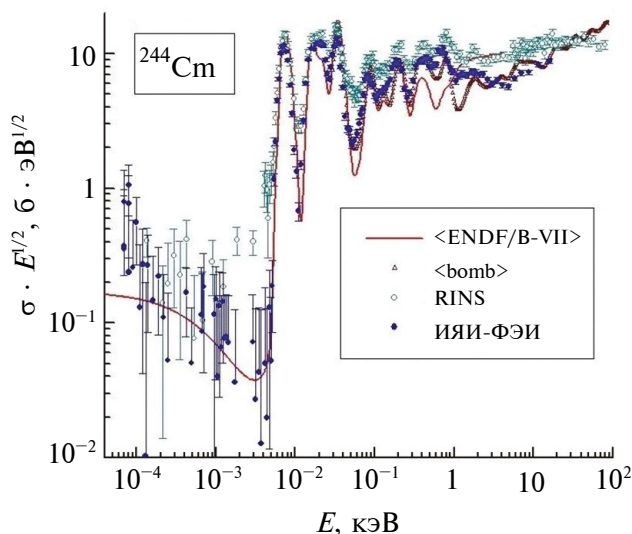


Рис. 2. Приведенное сечение $\sigma(E)E^{1/2}$ деления ^{244}Cm в зависимости от энергии нейтронов E , данные: ИЯИ–ФЭИ [12, 13] (сплошные кружки); “бомбового” эксперимента [26] (треугольники); RINS (СВЗ-75) [27] (пустые кружки); оценка ENDF/B-VII.0 (сплошная линия). Данные “бомбового” эксперимента и рекомендованные сечения усреднены с помощью функции Гаусса с разрешением СВЗ-100.

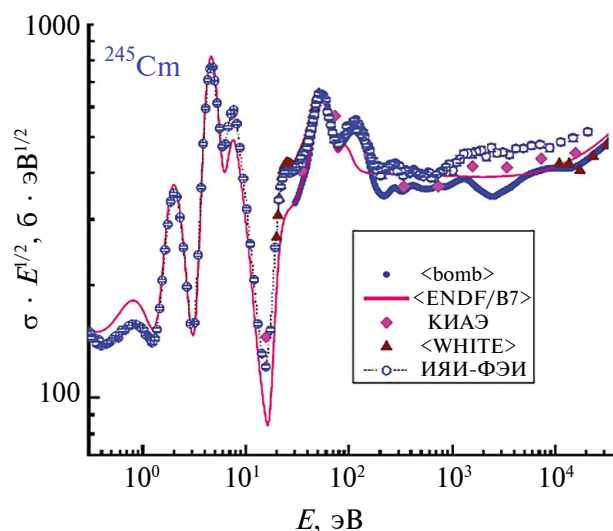


Рис. 3. Приведенное сечение $\sigma(E)E^{1/2}$ деления ядер ^{245}Cm в зависимости от энергии нейтронов E , данные: ИЯИ–ФЭИ [17, 10] (пустые кружки); “бомбового” эксперимента [26] (сплошные кружки); СВЗ-44 (КИАЭ) [47] (ромбы); эксперимента [55] (треугольники); оценка ENDF/B-VII.0 (сплошная линия). Данные “бомбового” эксперимента и рекомендованные сечения усреднены с помощью функции Гаусса с разрешением СВЗ-100.

на СВЗ-100 демонстрируют промежуточную структуру сечения деления ядра ^{245}Cm — деление составного ядра происходит существенно выше барьера деления. Приведены оценки резонансных параметров s -нейтронов ядра мишени ^{245}Cm для $E < 22$ эВ. Оценены также средние резонансные параметры s -нейтронов (эВ) ядра-мишени ^{245}Cm в области неразрешенных резонансов $E > E_s$ при энергии $E_s = 100$ эВ.

Сравнение доступных данных позволило выявить недостатки рекомендованных ENDF/B VII сечений деления ядра ^{245}Cm . В [48] сопоставлены результаты измерений, выполненных на СВЗ-100 и на СВЗ-40 (KULS), — приведены измеренные сечения деления $^{245}\text{Cm}(n, f)$ в диапазоне энергии от 0.01 эВ до 2 кэВ (рис. 4). Результаты для ^{245}Cm согласуются с данными [49], полученными на спектрометре RINS во всем энергетическом диапазоне, а также с результатами [50]. Расхождения в резонансной области энергии в диапазоне 1–30 эВ могут быть обусловлены различиями в энергетическом разрешении спектрометров. Ниже 2 эВ данные ИЯИ–ФЭИ [10] и оценка JENDL-4.0 дают меньшие значения, чем KULS. В энергетической области выше 50 эВ все экспериментальные данные согласуются друг с другом, тогда как оценка JENDL-4.0 занижает их (рис. 4).

В [51] представлены результаты измерения поперечного сечения деления нейтронами изотопа ^{245}Cm на времяпролетном спектрометре n -TOF (ЦЕРН) в широком диапазоне энергии

с высоким разрешением. Зависимость сечения от энергии, полученная в едином измерении при энергии нейтронов от 30 мэВ до 1 МэВ, была определена с точностью 5% относительно поперечного сечения $^{235}\text{U}(n, f)$. Энергетическая зависимость поперечного сечения оценена с неопределенностью, близкой к 3%. Получить абсолютную нормировку с сопоставимой точностью не удалось из-за высокого порога, необходимого для уменьшения большого α -фона. Поэтому данные были перенормированы до средневзвешенного теплового сечения, определенного в двух предшествующих измерениях [52, 53]. Сочетание неопределенностей для фонового вычитания, нормализации и формы потока привело к общей систематической погрешности около 5% во всем энергетическом диапазоне. В области энергии нейтронов от тепловых до 1 эВ сравниваемые сечения [54, 55] вели себя по-разному вблизи тепловой точки (наибольшая разница ~20%). Данные, полученные на n -TOF, оказались промежуточными между двумя наборами данных предыдущих измерений ниже 100 мэВ, но находятся в разумном согласии с [55] выше этой энергии и исключают один из наборов в области выше 10 эВ. В интервале от 50 эВ до 10 кэВ приводимые в [51] результаты согласуются с единственными известными ранее данными высокого разрешения [26], в то время как при более высоких значениях энергии наблюдается несколько иная энергетическая зависимость по сравнению с предыдущими измерениями. Экспериментальные данные [51] не воспроизводятся библиотеками ENDF/B-VII.0 и JENDL/AC-2008.

По сравнению с оцененными поперечными сечениями в библиотеках данных ENDF/B-VII.0 и JENDL/AC-2008 резонансные интегралы хорошо согласуются, т.е. в пределах $\pm 5\%$. Тем не менее существуют большие различия некоторых резонансов ниже 20 эВ, а также в неразрешенной резонансной области. Предварительный анализ показал, что параметры резонансов могут быть существенно улучшены. Соответственно, по утверждению авторов, необходим пересмотр оцененного сечения деления ^{245}Cm , особенно в разрешенной резонансной области.

В резонансной области энергии нейтронов сечения деления ^{245}Cm были измерены на установке GELINA Бельгия (Institute for Reference Materials and Measurements) методом времени пролета на пролетной базе около 9 м. Получены данные с улучшенным на этой установке энергетическим разрешением, в частности ниже 20 эВ [56]. Новый набор резонансных параметров определен с помощью оценочного кода CONRAD

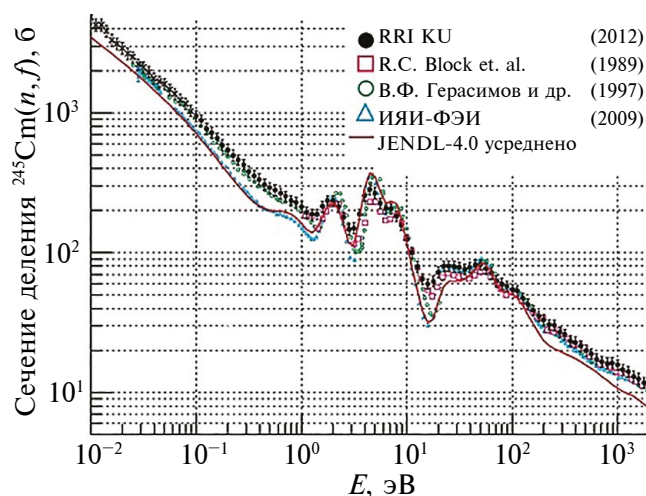


Рис. 4. Сравнение результатов измерения сечения деления $^{245}\text{Cm}(n, f)$ на СВЗ-40 (RRI KULS, 2012) [48] (сплошные кружки) с данными СВЗ-44 (КИАЭ) [50] (пустые кружки), СВЗ-100 (ИЯИ–ФЭИ, [10]) (треугольники), эксперимента [49] (квадраты) и рекомендованными данными JENDL-4 (сплошная линия), усредненными с учетом разрешения СВЗ [48].

(CEA-Cadarache). По результатам измерений определено сечение деления в тепловой точке $\sigma_0(E_0 = 0.0253 \text{ эВ}) = (2131 \pm 43 \pm 173) \text{ б}$ и фактор Весткотта $g_f = 0.939 \pm 0.019$, также приведены оценки статистической неопределенности и систематическая погрешность.

Кюри-246

Сечение деления этого изотопа измеряли на СВЗ-100 дважды [14, 15]. Во втором эксперименте полное число зарегистрированных событий вынужденного деления было в ~ 3.3 раза больше. Соответственно, статистическая точность измерений оказалась почти в два раза выше. Данные второго эксперимента хорошо согласуются с результатами первых измерений практически во всем изученном диапазоне энергии нейтронов. Расхождения появляются лишь в области выше 10 кэВ, где они достигли 12%.

Статистическая точность составила 2.5–4.0% при $E < 250 \text{ эВ}$ в области резонансных пиков и 30–40% в остальной области [15]. Оценены абсолютная $\Delta\sigma$ и относительная $\delta = \Delta\sigma/\sigma$ ошибки измеренных сечений деления изотопов кюрия в функции энергии нейтронов. В области малых энергий ошибки $\Delta\sigma$ для слабо делящихся ядер ^{246}Cm и ^{248}Cm являются, по сути, пределами обнаружения. Для ^{246}Cm соответствующая величина составляет $\sim 10 \text{ мб} \cdot \text{эВ}^{1/2}$. Систематическая ошибка (точность абсолютизации) оценивается как 3.4–4% [15].

Изотопный состав мишени был существенно лучше, чем в эксперименте на спектрометре RINS [27]. Точность измерения α -активности исследуемых слоев ^{246}Cm и ^{239}Pu равна 1%. Мишень содержала малые, но сильно делящиеся примеси изотопов ^{245}Cm и ^{247}Cm . Их вклад в измеренное сечение в области энергии нейтронов $E > 2 \text{ эВ}$ сравнительно мал (несколько процентов), однако при $E < 1 \text{ эВ}$ (время замедления $t > 400 \text{ мкс}$) он начинает доминировать. Проведено вычитание вклада примесей в измеряемое среднее сечение, и обоснована корректность процедуры.

Данные СВЗ-100 о приведенном сечении деления $\sigma(E)E^{1/2}$ ядра ^{246}Cm сравнивали с результатами группы RINS ([27, 35], сечения поправлены на вклад 0.084% примеси ядер ^{247}Cm в исследованном образце) и LANL [26], полученными с использованием нейтронов бомбового взрыва. Данные СВЗ-100 в целом лежат между RINS и LANL. Подтверждены обнаруженные ранее резонансные структуры. Рекомендованная оценка в области энергии нейтронов выше 3 эВ опиралась на результаты RINS. В области энергии более

200 эВ расхождение данных СВЗ-100 и RINS составляет 1.4 раза.

В результате измерений на СВЗ-100 (рис. 5) обнаружена более четкая резонансная структура в области энергии $E < 85 \text{ эВ}$ по сравнению с RINS. Резонансы при 15.3 и 84 эВ почти полностью разделяются, что лишает основания вводить в оценку ENDF/B-VII гипотетические резонансы с малой нейтронной шириной при энергии 33 и 47 эВ. В области энергии нейтронов $E < 3 \text{ эВ}$ данные СВЗ-100 не противоречат оценке ENDF/B-VII.

Сечения деления ^{246}Cm , измеренные на СВЗ-100 [15], позволили оценить величину резонансного интеграла I_f . При интегрировании от 0.5 эВ до $E_2 = 20 \text{ кэВ}$ получено значение $I_f = 1.734 \pm 0.10 \text{ б}$ [16]. Рекомендованное сечение (ENDF/B-VII), оцененное в тех же энергетических пределах, составляет 4.862 б. Таким образом, полученная величина I_f в ~ 2.8 раза меньше оценки ENDF/B-VII. Оценены значения параметров нижних s -нейтронных резонансов (площадь резонанса A_f и его делительная ширина Γ_f).

Информация о промежуточной структуре сечения подбарьерного деления ^{246}Cm содержится в данных СВЗ-100 и RINS. Результаты СВЗ-100 в области $E = 50\text{--}1600 \text{ эВ}$ указывают на существование промежуточной структуры сечения деления. Выявлены недостатки рекомендованных данных ENDF/B-VII о сечении деления ядер ^{246}Cm .

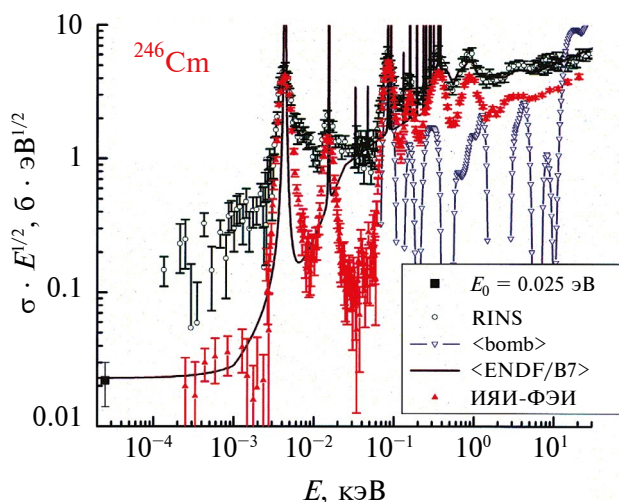


Рис. 5. Приведенное сечение $\sigma(E)E^{1/2}$ деления ^{246}Cm в зависимости от энергии нейтронов E , данные: ИЯИ-ФЭИ [15] (сплошные треугольники); RINS [27, 35] (пустые кружки); тепловая точка [33] (квадраты); оценка ENDF/B7 (сплошная линия); LANL [26] (треугольники), данные усреднены с помощью функции Гаусса с разрешением $\Delta E/E = 0.28$.

Кюрий-247

Результаты измерений приведенного сечения деления $\sigma(E)E^{1/2}$ изотопа ^{247}Cm на СВЗ-100 [15] в области малой энергии в пределах ошибок согласуются с данными RINS [35] и времяпролетными данными высокого разрешения LANSCE [36] (рис. 6). Усреднение величин, полученных с помощью спектрометра СВЗ-100, дало значение $\sigma(E)E^{1/2} = 19.6 \pm 0.84 \text{ б} \cdot \text{эВ}^{1/2}$ в диапазоне $E = 0.03\text{--}0.1 \text{ эВ}$, что немного выше оценки РОСФОНД ($17.7 \text{ б} \cdot \text{эВ}^{1/2}$) и существенно отличается от оценки JEFF-3.1 ($13 \text{ б} \cdot \text{эВ}^{1/2}$) при энергии нейтронов в тепловой точке $E_0 = 0.0253 \text{ эВ}$.

Данные, полученные на СВЗ-100, RINS и LANSCE, удовлетворительно согласуются с оценкой РОСФОНД в области энергии нейтронов до 150 эВ. Выше 150 эВ результаты измерений на СВЗ-100 хорошо согласуются с экспериментами группы RINS и немного отличаются от результатов LANSCE, но расходятся с оценкой РОСФОНД (до 17% при энергии 20 кэВ). В то же время данные, полученные на СВЗ-100 в этой области энергии, соответствуют усредненным результатам бомбового эксперимента LANL [26]. При измерении на СВЗ-100 обнаружена более четкая резонансная структура по сравнению с RINS, особенно вблизи резонанса 18 эВ.

Приведена оценка резонансного интеграла I_f [15]. В области от 0.5 эВ до 20 кэВ $I_f = 889 \pm 36 \text{ б}$, что подтверждает данные RINS ($890 \pm 53 \text{ б}$) и несколько ниже сечения LANSCE ($1091 \pm 80 \text{ б}$). Рекомендованное значение (РОСФОНД) опирается на данные LANSCE, несколько превышает величину ИЯИ–ФЭИ и существенно превышает реакторные данные [38, 33]. Оценка JEFF-3.1 дает слишком низкое значение резонансного интеграла. Для ядер с высокой делимостью (нечетные ядра) зависимость резонансного интеграла от верхней границы интегрирования E_2 слабая. Оценки на основе рекомендованных значений показывают, что расширение границы спектра от $E_2 = 20 \text{ кэВ}$ до 20 МэВ увеличивает резонансный интеграл до 1.4% для ^{247}Cm .

На основе анализа формы сечений проведена оценка площади делительных резонансов A_f [16]. Определены величины погрешности для различных резонансов с учетом систематической ошибки, связанной с нормировкой. Уточнена информация о s -нейтронных делительных резонансах.

Кюрий-248

В области энергии нейтронов $E = 5\text{--}150 \text{ эВ}$ данные СВЗ-100 [15] и RINS [27] хорошо согласуются. Результаты измерений на СВЗ-100, усред-

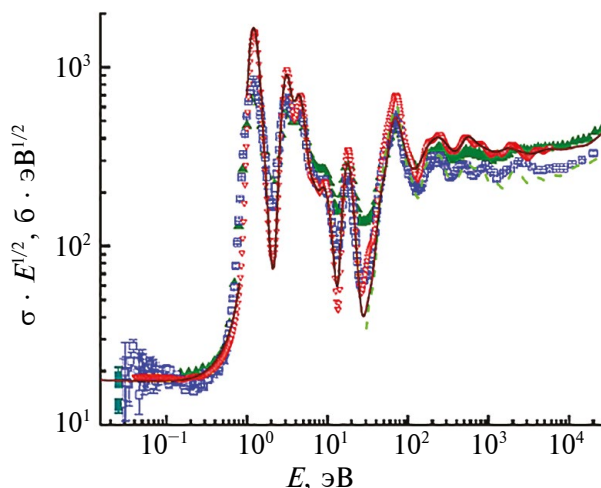


Рис. 6. Приведенное сечение $\sigma(E)E^{1/2}$ деления ^{247}Cm в зависимости от энергии нейтронов E , данные: ИЯИ–ФЭИ [15] (пустые квадраты); RINS [35] (сплошные треугольники); LANSCE [36] (пустые треугольники); тепловая точка [38, 33] (сплошные квадраты); оценка РОСФОНД-2010 (сплошная линия); Physics 8 (LANL) [26] (штриховая линия). Данные LANSCE, LANL и ROSFOND усреднены с помощью функции Гаусса с разрешением $\Delta E/E = 0.28$ (СВЗ-100).

ненные в диапазоне 0.5–2.0 эВ, дали величину $\sigma(E)E^{1/2} = 0.056 \pm 0.020 \text{ б} \cdot \text{эВ}^{1/2}$, которая не противоречит оценке РОСФОНД и данным для тепловой точки [15, 38, 33]. Большая ошибка полученной величины не позволяет однозначно подвергнуть сомнению результаты оценки ENDF/B-VII ($0.0128 \text{ б} \cdot \text{эВ}^{1/2}$).

Оценены площади нижних делительных резонансов A_f и проведено сравнение с результатами измерений RINS и эксперимента Physics 8 [27, 26]. Имеются расхождения с данными РОСФОНД в оценке площади резонанса при энергии 7.25 эВ. Выше 150 эВ сечения, измеренные на СВЗ-100, расходятся с данными RINS и оценкой РОСФОНД, усредненной по функции разрешения спектрометра СВЗ-100. Результаты LANL (Physics 8) [26] в этой области расходятся и с данными RINS, и СВЗ-100. В области 10–30 кэВ расхождения практически нет (рис. 7).

Оценка резонансного интеграла I_f (от 0.5 эВ до 20 кэВ) дает значение $I_f = 3.61 \pm 0.20 \text{ б}$. Ограничение верхней границы рекомендованной величины интеграла I_f в данных РОСФОНД от 20 МэВ до 20 кэВ дает значение 3.842 б, близкое к оценке по данным СВЗ-100, что примерно в два раза меньше величин, полученных в реакторных измерениях [38, 33] (для четно-четных изотопов кюрия зависимость резонансного интеграла от верхней границы интегрирования довольно сильная).

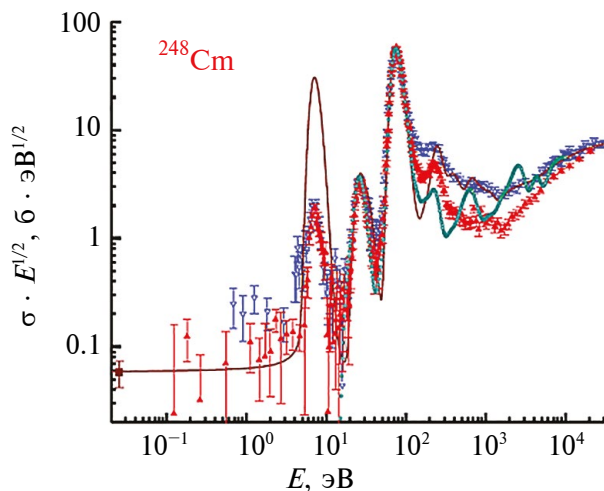


Рис. 7. Приведенное сечение $\sigma(E)E^{1/2}$ деления ^{248}Cm в зависимости от энергии нейтронов E , данные: ИЯИ–ФЭИ [16] (сплошные треугольники); RINS [27] (пустые треугольники); тепловая точка (сплошные квадраты); Physics 8 (LANL) [26] (кружки); оценка РОСФОНД-2010 (сплошная линия). Данные LANL и РОСФОНД усреднены с помощью функции Гаусса с разрешением $\Delta E/E = 0.28$ (СВЗ-100).

Высокая чувствительность спектрометра СВЗ-100 позволила измерить делительную ширину для 35 эВ резонанса ядра ^{248}Cm на уровне 9.8 ± 5.1 мкэВ, тогда как полученное в эксперименте RINS значение в семь раз больше: 70 ± 20 мкэВ. Заметим, что масса мишени в этом эксперименте составляла 31 мкг, а на СВЗ-100 использовали мишень массой 3.6 мкг.

Проведена оценка параметров нижних s -уровней делительных нейтронных резонансов. Сравнение с имеющимися данными выявило недостатки и противоречия в измеренных и рекомендованных сечениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперименты по измерению сечений деления изотопов кюрия в области энергии нейтронов ниже 100 кэВ на спектрометре по времени замедления в свинце СВЗ-100 в рамках совместной программы исследований младших актиноидов ИЯИ РАН и ГНЦ РФ–ФЭИ дали новые результаты, выявили неточности и противоречия баз, рекомендованных ядерных данных.

Получены новые сведения о сечениях деления $^{243}\text{Cm}(n, f)$, $^{244}\text{Cm}(n, f)$, $^{245}\text{Cm}(n, f)$, $^{246}\text{Cm}(n, f)$, $^{247}\text{Cm}(n, f)$, $^{248}\text{Cm}(n, f)$ в области энергии нейтронов от 0.02 эВ до 20 кэВ. На основе данных

о сечениях вынужденного деления ядер кюрия, полученных на СВЗ-100 ИЯИ РАН, сделаны оценки резонансных параметров для этих ядер, в том числе резонансных интегралов деления и параметров s -нейтронных резонансов. Подтверждено наличие промежуточных структур сечений подбарьерного деления исследованных изотопов.

Получена дополнительная информация о поведении нейтронных сечений деления вблизи тепловой точки и в резонансной области энергии нейтронов. Высокая чувствительность СВЗ-100 позволила получить ценную информацию, несмотря на низкое разрешение спектрометра. В образцах изотопов, исследованных в ИЯИ–ФЭИ, использовали мишени актиноидов из материалов высокой чистоты, полученных в РФЯЦ–ВНИИЭФ (Саров). Результаты исследований в ИЯИ–ФЭИ нашли свое отражение в отечественной и международной базах данных. Работа была поддержана МАГАТЭ [12, 17].

За время, прошедшее после завершения цикла работ ИЯИ–ФЭИ, состоялось ограниченное число новых экспериментов в области эпитепловых (резонансных) значений энергии нейтронов до 100 кэВ, результаты которых рассмотрены при анализе данных СВЗ-100. В ЦЕРНе в течение ряда лет реализуется программа исследований нейтронно-ядерных взаимодействий на основе спектрометра по времени пролета CERN n_TOF [57].

Для обеспечения точности измерений, удовлетворяющих требованиям современной ядерной энергетики, и совершенствования базы ядерных данных (например, [58]) необходимы дополнительные эксперименты с хорошим разрешением в широком диапазоне энергии нейтронов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность сотрудникам ИЯИ РАН и ГНЦ РФ – ФЭИ, принимавших участие в реализации работ, результаты которых нашли отражение в предлагаемом обзоре. Высокое качество образцов актиноидов, изготовленных из материалов особой чистоты (РФЯЦ–ВНИИЭФ, Саров), обеспечило значимость и достоверность полученных данных. Серию исследований на СВЗ-100 ИЯИ РАН осуществляли при поддержке академика В.А. Матвеева.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор работы заявляет отсутствие конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пикельнер Л.Б., Попов Ю.П., Щарапов Э.И. // Нейтрон. К пятидесятилетию открытия. М.: Наука, 1983. С. 80.
2. Лазарева Л.Е., Фейнберг Е.Л., Шапиро Ф.Л. // ЖЭТФ. 1955. Т. 29. С. 381.
3. Попов Ю.П. // ЭЧАЯ. 1995. Т. 26. С. 1503.
4. Попов Ю.П. // ЭЧАЯ. 2003. Т. 34. С. 448.
5. Игнатюк А.В., Николаев М.Н., Фурсов Б.И. // Атомная энергия. 2014. Т. 116. № 4. С. 209.
6. РОСФОНД — Российская библиотека Файлов Оцененных Нейтронных Данных. АО “ГНЦ РФ—ФЭИ”. <https://ippe.ru>
7. The International Network of Nuclear Reaction Data Centers: <https://www-nds.iaea.org/nrdc/>
8. Исаков А.И., Казарновский М.В., Медведев Ю.А., Метелкин Е.В. Нестационарное замедление нейтронов. Основные закономерности и некоторые приложения. М.: Наука, 1984. 264 с.
9. Коптелов Э.А. Сечения деления изотопов америция и кюрия при энергиях нейтронов до 100 кэВ. Препринт ИЯИ РАН № 1451/2023. М.: ИЯИ РАН, 2023. 56 с.
10. Алексеев А.А., Бергман А.А., Берлев А.И., Коптелов Э.А., Самылин Б.Ф., Труфанов А.М., Фурсов Б.И., Шорин В.С. // Атомная энергия. 2009. Т. 106. № 2. С. 106. <https://doi.org/10.1007/s10512-009-9142-1>
11. Алексеев А.А., Бергман А.А., Берлев А.И., Коптелов Э.А., Самылин Б.Ф., Труфанов А.М., Фурсов Б.И., Шорин В.С. // Атомная энергия. 2009. Т. 107. № 2. С. 86. <https://doi.org/10.1007/s10512-009-9204-4>
12. Alekseev A.A., Bergman A.A., Berlev A.I., Koptelov E.A., Samylin B.F., Trufanov A.M., Fursov B.I., Shorin V.S. Neutron-Induced Fission Cross Section of Uranium, Americium and Curium Isotopes. Progress Report on Research Contract 14485. Coordinated Research Project on Minor Actinide Neutron Reaction Data (MANREAD). IAEA: December, 2009. 22 p. <https://www-nds.iaea.org/publications/indc/indc-cpr-0451>
13. Алексеев А.А., Бергман А.А., Берлев А.И., Коптелов Э.А., Самылин Б.Ф., Свиринов М.И., Труфанов А.М., Фурсов Б.И., Шорин В.С. // Ядерная физика. 2010. Т. 73. № 9. С. 1533. <https://doi.org/10.1134/S1063778810090036>
14. Алексеев А.А., Бергман А.А., Берлев А.И., Коптелов Э.А., Самылин Б.Ф., Свиринов М.И., Труфанов А.М., Фурсов Б.И., Шорин В.С. // Ядерная физика. 2010. Т. 73. № 10. С. 1693. <https://doi.org/10.1134/S1063778810100029>
15. Алексеев А.А., Бергман А.А., Берлев А.И., Коптелов Э.А., Егоров А.С., Самылин Б.Ф., Фурсов Б.И., Шорин В.С. // Атомная энергия. 2010. Т. 109. № 6. С. 332. <https://doi.org/10.1007/s10512-011-9376-6>
16. Алексеев А.А., Бергман А.А., Берлев А.И., Коптелов Э.А., Егоров А.С., Самылин Б.Ф., Фурсов Б.И., Шорин В.С. // Атомная энергия. 2011. Т. 110. № 1. С. 41. <https://doi.org/10.1007/s10512-011-9390-8>
17. Alekseev A.A., Bergman A.A., Berlev A.I., Koptelov E.A., Egorov A.S., Samylin B.F., Trufanov A.M., Fursov B.I., Shorin V.S. Neutron-induced Fission Cross Sections of Am and Cm Isotopes. (Final Report of RC-14485). Resonance and Fast Neutron Induced Fission Cross Sections of Americium and Curium Nuclides (Third-year Report of RC-14485) under the CRP on Minor Actinide Neutron Reaction Data (MANREAD). IAEA: January, 2012. 30 p. <https://www-nds.iaea.org/publications/indc/indc-cpr-0454>
18. Silbert M.G. Fission Cross Section of ^{243}Cm . Los Alamos Scientific Lab. Reports. LA: 1976. № 6239-MS.
19. Bemis C.E., Jr., Oliver J.H., Eby R., Halperin J. // Nucl. Sci. Eng. 1977. V. 63. P. 413. <https://doi.org/10.13182/NSE77-A27058>
20. Журавлев К.Д., Крошкин Н.И. // Атомная энергия. 1977. Т. 47. Вып. 1. С. 55.
21. Chadwick M.B., Obložinsky P., Herman M. et al. // Nucl. Data Sheets. 2006. V. 107. P. 2931. <https://doi.org/10.1016/j.nds.2006.11.001>
22. Mughabghab S.F. Atlas of Neutron Resonances. Resonance Parameters and Thermal Cross Sections. $Z = 1-100$. Elsevier Science, 2006. 1372 p.
23. Ануфриев В.А., Бабищ С.И., Кочерыгин Н.Г. и др. // Атомная энергия. 1981. Т. 51. Вып. 5. С. 330.
24. Berreth J.R., Simpson F.B., Rusche B.C. // Nucl. Sci. Eng. 1972. V. 49. P. 145. <https://doi.org/10.13182/NSE72-A35502>
25. Бор О., Моттelson Б. Структура атомного ядра. Т. 2. Гл. 6. М.: Мир, 1977. 663 с.
26. Moore M.S., Keyworth G.A. // Phys. Rev. C. 1971. V. 3. P. 1656. <https://doi.org/10.1103/PhysRevC.3.1656>
27. Maguire H.T., Stopa C.R.S., Block R.C., Slovacek R.E., Dabbs J.W.T., Dougan R.J., Hoff R.W., Loughheed R.W. // Nucl. Sci. Eng. 1985. V. 89. P. 293. <https://doi.org/10.13182/NSE85-A18621>
28. Experimental Nuclear Reaction Data (EXFOR/CSISPS). IAEA-NDS. Vienna, 2008. <https://www.nndc.bnl.gov>
29. Browne J.C., Benjamin R.W., Karraker D.G. // Nucl. Sci. Eng. 1978. V. 65. P. 166. <https://doi.org/10.13182/NSE78-A27138>
30. White R.M., Browne J.C., Howe R.E. et al. Fission Cross Sections of ^{245}Cm // Proc. Int. Conf. on Nucl. Cross Sections for Technol. Knoxville: 1979. P. 469.
31. Игнатюк А.В., Кононов В.Н., Кузьминов Б.Д. и др. // ВАНТ. Сер. Ядерные константы. 1996. Вып. 1. С. 3.
32. Bjørnholm S., Lynn J.E. // Rev. Mod. Phys. 1980. V. 52. P. 725. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.52.725>
33. Журавлев К.Д., Крошкин Н.И., Четвериков А.П. // Атомная энергия. 1975. Т. 39. № 4. С. 285.
34. Беланова Т.С., Колесов А.Г., Клинов А.Г. и др. // Атомная энергия. 1979. Т. 47. Вып. 3. С. 206.
35. Danon Y., Slovacek R., Block R. et al. // Nucl. Sci. Eng. 1991. V. 109. P. 341. <https://doi.org/10.13182/NSE91-A23859>
36. Danon Y., Moore M., Keohler P. et al. Measurement and Analysis of the Neutron-Induced Fission Cross

- Sections of ^{247}Cm , ^{254}Es and ^{250}Cf // Proc. Conf. on Nucl. Data for Sci. and Technol. Gatlinburg, USA. 1994. P. 245.
37. Фомушкин Э.Ф., Новоселов Г.Ф., Виноградов Ю.И. и др. // Атомная энергия. 1987. Т. 62. Вып. 4. С. 279.
 38. Benjamin R., Mac Murdo K., Spencer J. // Nucl. Sci. Eng. 1972. V. 47. P. 203.
<https://doi.org/10.13182/NSE72-A22397>
 39. Алексеев А.А., Бергман А.А., Берлев А.И., Коптелов Э.А. Нейтронный комплекс ИЯИ РАН. Спектрометр нейтронов по времени замедления в свинце (СВЗ-100). Препринт ИЯИ РАН № 1258/2010. М.: ИЯИ РАН, 2010. 52 с.
 40. Алексеев А.А., Бергман А.А., Берлев А.И., Коптелов Э.А., Самылин Б.Ф., Труфанов А.М., Фурсов Б.И., Шорин В.С. // Ядерная физика 2008. Т. 71. № 8. С. 1379.
<https://doi.org/10.1134/S1063778808080048>
 41. Шорин В.С. // ВАНТ. Сер. Ядерные константы. 2008. Вып. 1–2. С. 60.
 42. Chadwick M.B., Herman M., Oblozinsky P. et al. // Nucl. Data Sheets. 2011. V. 112. Iss. 12. P. 2887.
<https://doi.org/10.1016/j.nds.2011.11.002>
 43. Латышева Л.Н., Соболевский Н.М., Коптелов Э.А., Илич Р.Д. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 11. С. 9.
<https://doi.org/10.1134/S1027451015060142>
 44. Popescu L., Heyse J., Wagemans J., Wagemans C. // Nucl. Sci. Eng. 2012. V. 171. P. 204.
<https://doi.org/10.13182/NSE11-85>
 45. Беланова Т.С. // ВАНТ. Сер. Ядерные константы. 1993. Вып. 1. С. 22.
 46. Hulet E.K., Hoff R.W., Bowman H.R., Michell M.C. // Phys. Rev. 1957. V. 107. Iss. 5. P. 1294.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.107.1294>
 47. Герасимов В.Ф., Даничев В.В., Дементьев В.Н., Зенкевич В.С., Мозолев Г.В. // Нейтронная физика. Матер. 1 Междунар. конф. по нейтронной физике. Киев, 14–18 сентября 1987. М.: ЦНИИАтоминформ, 1988. Т. 3. С. 84.
 48. Hirose K., Ohtsuki T., Shibasaki Y. et al. // J. Nucl. Sci. Technol. 2012. V. 49. № 11. P. 1057.
<https://doi.org/10.1080/00223131.2012.730895>
 49. Block R.C., Slovacek R.E., Hoff R.W., Nakagome Y. Technique for Fission Measurements of Highly Active and Weak Cross Section Actinides // Proc. Int. Conf. on Fifty Years with Nuclear Fission. American Nuclear Society. Inc., La Grange Park, Illinois, 1989. CONF-890406. V. 1. P. 354.
 50. Gerasimov V.F., Danichev V.V., Dement'ev V.N., Zenkevich V.S., Mozolev G.V. Measurement of Transuranium Isotopes Fission Cross Section with Lead Neutron Slowing-Down Spectrometer // Proc. Int. Sem. on Interactions of Neutrons with Nuclei (ISINN-5). JINR: Dubna, 1997. № e3-97-213. P. 348.
 51. Calviani M., Meaze M.H., Colonna N. et al. // Phys. Rev. C. 2012. V. 85. P. 034616.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevC.85.034616> PACS
 52. Letourneau A., Dupont E., Mutti P., Panebianco S. // Proc. 2nd EFNUDAT Workshop on Neutron Measurements, Theory and Applications. Budapest, Hungary, 2009. P. 81.
 53. Popescu L., Heyse J., Wagemans J., Wagemans C. // AIP Conf. Proc. 2009. V. 1175. P. 401.
<https://doi.org/10.1063/1.3258262>
 54. Browne J.C., Benjamin R.W., Karraker D.G. // Nucl. Sci. Eng. 1978. V. 65. P. 166.
<https://doi.org/10.13182/NSE78-A27138>
 55. White R.M., Browne J.C., Howe R.E. et al. Fission Cross Sections of ^{245}Cm // Proc. Int. Conf. on Nucl. Cross Sections for Technol. Knoxville, 1979. P. 469.
 56. Serot O., Wagemans C., Vermote S., Van Gils J. // J. Korean Phys. Soc. 2011. V. 59. № 23. P. 1896.
<https://doi.org/10.3938/jkps.59.1896>
 57. Colonna N., Tsinganisa A., Vlastou R. et al. // Eur. Phys. J. A. 2020. V. 56. P. 48.
<https://doi.org/10.1140/epja/s10050-020-00037-8>
 58. Plompen A.J.M., Cabellos O., De Saint Jean C. et al. // Eur. Phys. J. A. 2020. V. 56. P. 181.
<https://doi.org/10.1140/epja/s10050-020-00141-9>

Lead Slowing-Down Neutron Spectrometry II: Cross-Section Data for $^{243}\text{Cm}(n, f)$, $^{244}\text{Cm}(n, f)$, $^{245}\text{Cm}(n, f)$, $^{246}\text{Cm}(n, f)$, $^{247}\text{Cm}(n, f)$, $^{248}\text{Cm}(n, f)$ at Energies up to 100 keV

E. A. Koptelov*

Institute for Nuclear Research RAS, Moscow, 117312 Russia

*e-mail: koptelov@inr.ru

The possibilities of lead slowing-down neutron spectrometry have been demonstrated. We present a review of the results of a series of works on measuring the fission cross-sections of curium isotopes ^{243}Cm , ^{244}Cm , ^{245}Cm , ^{246}Cm , ^{247}Cm , ^{248}Cm by neutrons with energies below 100 keV, performed by a joint group of researchers of INR RAS and SSC RF IPPE on the SVZ-100 neutron spectrometer. This third-generation spectrometer has a high luminosity, which made it possible to study neutron-nuclear processes in microgram samples of radioactive nuclides, which is not available in experiments using time-of-flight spectrometry. The results of work at the INR RAS–SSC RF IPPE are reflected in international nuclear databases, complement the known experimental data and in some cases indicate the need to adjust the recommended values.

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