

Номер 9

ISSN 1028-0960

Сентябрь 2024



ПОВЕРХНОСТЬ

*Рентгеновские, синхротронные
и нейтронные исследования*



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 9, 2024

Источник ультрахолодных нейтронов на основе сверхтекучего гелия для реакторного комплекса ПИК <i>В. А. Лямкин, А. П. Серебров, А. О. Коптюхов, С. Н. Иванов, Э. А. Коломенский, А. В. Васильев</i>	3
Оценка размеров областей когерентного рассеяния в сплавах по нейтронным дифракционным данным <i>Б. Ержанов, И. А. Бобриков, А. М. Балагуров</i>	12
Влияние вакуумного ультрафиолетового излучения на изменение инфракрасных фурье-спектров поглощения, электрических и гидрофобных свойств композита на основе полиимидных трековых мембран, заполненных кремнеземом <i>Н. И. Черкашина, В. И. Павленко, А. Ю. Ручий, С. Н. Домарев, Е. В. Форова</i>	25
Синтез сульфида галлия (II) <i>Д. Н. Борисенко</i>	35
Экспериментальное и численное исследования повреждений, вызванных сильноточным электронным пучком, конструкционных материалов, предназначенных для первой стенки мощных плазменных установок <i>Н. П. Бобырь, Е. Д. Казаков, М. Ю. Орлов, А. Р. Смирнова, А. В. Спицын, М. Г. Стрижаков, К. А. Сунчугашев, С. И. Ткаченко</i>	42
Оценка потенциалов внутренней зарядки диэлектриков, покрытых проводящей пленкой <i>Н. Г. Орликовская, Е. Ю. Зыкова, А. А. Татаринцев</i>	50
Зависимость радиационной стойкости карбида кремния от температуры облучения <i>А. А. Лебедев, В. В. Козловский, М. Е. Левинштейн, К. С. Давыдовская, Р. А. Кузьмин</i>	58
Особенности формирования слоев на поверхности вентильных металлов в процессе ионно-ассистированного осаждения металлов из плазмы вакуумного дугового разряда <i>В. В. Поплавский, О. Г. Бобрович, А. В. Дорошко, В. Г. Матыс</i>	64
Гидридные фазы, синтезированные на основе высокоэнтропийного сплава TiZrNbMoTa <i>С. А. Лушников, Т. В. Филиппова</i>	73
Структура, дефекты упаковки и электрохимическое поведение α -Ta, полученного химическим газофазным осаждением <i>А. Н. Лубнин, В. И. Ладьянов, Б. Е. Пушкарев, И. В. Сапегина, Р. Р. Файзуллин, Л. Х. Балдаев, С. Ю. Трещёв</i>	80
Определение соотношения атомов и молекул в потоке теллура с помощью масс-спектрометра <i>В. И. Михайлов, Л. Е. Поляк</i>	90
Об аномальной диффузии быстрых электронов в кристалле кремния <i>В. В. Сыщенко, А. И. Тарновский, В. И. Дроник</i>	95
Оценка компонентного состава и толщины измененного слоя карбидов вольфрама и тантала при стационарном распылении ионами гелия <i>В. В. Манухин</i>	101
Микроструктура и деформационное поведение новых металлокерамических ламинированных композитов Ta/Ti ₃ Al(Si)C ₂ -TiC <i>А. В. Абдульменова, Е. Б. Кашкаров, Д. Г. Кроткевич, Н. Травицкий</i>	106

Contents

No. 9, 2024

Ultracold Neutron Source Based on Superfluid Helium for the PIK Reactor <i>V. A. Lyamkin, A. P. Serebrov, A. O. Koptuyhov, S. N. Ivanov, E. A. Kolomenskiy, A. V. Vasilev</i>	3
Estimation of the Coherently Scattering Domain Size in Alloys from Neutron Diffraction Data <i>B. Yerzhanov, I. A. Bobrikov, A. M. Balagurov</i>	12
Influence of Vacuum Ultraviolet on Changes in Fourier-Transform Infrared Spectra, Electrical and Hydrophobic Properties of a Composite Based on Polyimide Track Membranes Filled with Silica <i>N. I. Cherkashina, V. I. Pavlenko, A. Yu. Ruchii, S. N. Domarev, E. V. Forova</i>	25
Synthesis of Gallium (II) Sulfide <i>D. N. Borisenko</i>	35
Experimental and Numerical Study of Damage Caused by High-Current Electron Beam of Construction Materials Intended for the First Wall of Powerful Plasma Installations <i>N. P. Bobyr, E. D. Kazakov, M. Yu. Orlov, A. R. Smirnova, A. V. Spitsyn, M. G. Strizhakov, K. A. Sunchugashev, S. I. Tkachenko</i>	42
Estimation of Internal Charging Potential of Dielectrics Coated with Conductive Film <i>N. G. Orlikovskaya, E. Yu. Zyкова, A. A. Tatarintsev</i>	50
Dependence of the Silicon Carbide Radiation Resistance on the Irradiation Temperature <i>A. A. Lebedev, V. V. Kozlovski, M. E. Levinshtein, K. S. Davydovskaya, R. A. Kuzmin</i>	58
Features of the Formation of Layers on the Surface of Valve Metals in the Process of Ion Beam Assisted Deposition of Metals from Vacuum Arc Discharge Plasma <i>V. V. Poplavsky, A. G. Babrovich, A. V. Dorozhko, V. G. Matys</i>	64
Synthesis of Hydride Phases Based on TiZrNbMoTa High-Entropy Alloy <i>S. A. Lushnikov, T. V. Filippova</i>	73
Structure, Stacking Faults and Electrochemical Behavior of α -Ta Prepared by Chemical Vapor Deposition <i>A. N. Lubnin, V. I. Lad'yanov, B. E. Pushkarev, I. V. Sapegina, R. R. Faizullin, L. Kh. Baldaev, S. Yu. Treshev</i>	80
Determination of the Ratio of Atoms and Molecules in a Tellurium Beam Using a Mass Spectrometer <i>V. I. Mikhailov, L. E. Polyak</i>	90
On Anomalous Diffusion of Fast Electrons through the Silicon Crystal <i>V. V. Syshchenko, A. I. Tarnovsky, V. I. Dronik</i>	95
Evaluation of the Component Composition and Thickness of the Modified Layer of Tungsten and Tantalum Carbides During Stationary Sputtering by Helium Ions Bombardment <i>V. V. Manukhin</i>	101
Microstructure and Deformation Behavior of Novel Metal–Ceramic Laminated Composites Ta/Ti ₃ Al(Si)C ₂ –TiC <i>A. V. Abdulmenova, E. B. Kashkarov, D. G. Krotkevich, N. Travitzky</i>	106

УДК 621.039

ИСТОЧНИК УЛЬТРАХОЛОДНЫХ НЕЙТРОНОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХТЕКУЧЕГО ГЕЛИЯ ДЛЯ РЕАКТОРНОГО КОМПЛЕКСА ПИК

© 2024 г. В. А. Лямкин^а, *, А. П. Серебров^а, А. О. Коптюхов^а, С. Н. Иванов^а,
Э. А. Коломенский^а, А. В. Васильев^а

^аНИЦ “Курчатовский институт” — ПИЯФ, Гатчина, 188300 Россия

*e-mail: lyamkin_va@pnpi.nrcki.ru

Поступила в редакцию 11.01.2023 г.

После доработки 15.02.2024 г.

Принята к публикации 15.02.2024 г.

В НИЦ “Курчатовский институт” — ПИЯФ создают высокоинтенсивный источник ультрахолодных нейтронов на основе сверхтекучего гелия для научных исследований в области фундаментальной физики. Источник ультрахолодных нейтронов спроектирован для установки на самый большой из имеющихся экспериментальных каналов реакторного комплекса ПИК — горизонтальный экспериментальный канал ГЭК-4. Плотность потока тепловых нейтронов на выходе из канала составляет, согласно расчетам, $3 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$. В новом источнике ультрахолодных нейтронов станет возможным достигнуть плотности ультрахолодных нейтронов $3.5 \times 10^3 \text{ см}^{-3}$ на выходе из каземата реактора и 200 см^{-3} в спектрометре, предназначенном для измерения электрического дипольного момента нейтронов. Разработанная нейтронотводная система ультрахолодных нейтронов сможет поочередно обслуживать пять экспериментальных установок. На начальном этапе источник ультрахолодных нейтронов запланировано оснастить экспериментальными установками: спектрометром электрического дипольного момента нейтронов и двумя установками по измерению времени жизни нейтронов (с гравитационной и магнитной ловушками). Для данного источника ультрахолодных нейтронов был спроектирован и реализован уникальный технологический криогенный комплекс для работы со сверхтекучим гелием в условиях реакторной установки. Комплекс включает в себя оборудование для получения температур вплоть до 1 К и отвод тепла от сверхтекучего гелия в количестве до 60 Вт.

Ключевые слова: источники нейтронов, ультрахолодные нейтроны, сверхтекучий гелий, электрический дипольный момент нейтрона, время жизни нейтрона.

DOI: 10.31857/S1028096024090012, **EDN:** EITVWJ

ВВЕДЕНИЕ

Для исследований фундаментальных свойств нейтрона использование ультрахолодных нейтронов (УХН) — с энергией ниже 10^{-7} эВ — открывает новые экспериментальные возможности. Эти нейтроны можно хранить в ловушках, что при их достаточной плотности существенно повышает чувствительность измерений. Поэтому разработка высокоинтенсивных источников УХН является исключительно важной задачей. Когда энергия нейтрона меньше граничной энергии проникновения в вещество, то происходит отражение нейтрона от поверхности

материала. Способность УХН к отражению от поверхности позволяет хранить их в замкнутом сосуде, как было отмечено в 1959 году [1]. Удержание УХН возможно также и в магнитных ловушках за счет взаимодействия магнитного момента нейтрона с магнитным полем ловушки [2, 3].

В настоящее время УХН в основном используют для фундаментальных исследований в физике элементарных частиц. Сюда относятся поиск электрического дипольного момента (ЭДМ) нейтрона, измерения времени жизни нейтрона, исследования асимметрии β -распада нейтрона.

Производство нейтронов с низкой энергией обязательно требует использования самых современных криогенных технологий. Большой выход холодных нейтронов (ХН), с энергией 10^{-4} – 5×10^{-3} эВ, очень холодных нейтронов (ОХН), с энергией 10^{-7} – 10^{-4} эВ, и ультрахолодных нейтронов (УХН) можно получить, подвергая реакторные нейтроны термализации в низкотемпературных замедлителях, обычно состоящих из водорода или дейтерия. Плотность УХН зависит от начальной интенсивности нейтронного потока и эффективности криогенного замедлителя (или конвертора, если преобладают одиночные акты неупругого рассеяния). Однако размещение замедлителя с криогенной температурой в высоком нейтронном потоке на реакторе связано с проблемой отвода радиационного тепла. Чем ниже температура замедлителя, тем сложнее решить эту проблему.

Работы по созданию источников ультрахолодных нейтронов на реакторе в НИЦ “Курчатовский институт” — ПИЯФ носили пионерский характер [4] и некоторые из них были защищены авторскими патентами [5, 6]. К 1985 году были использованы практически все возможности увеличения плотности УХН, так как источники были размещены в максимально возможном потоке тепловых нейтронов — в центре активной зоны на реакторе “ВВР-М” [7] и на высокопоточном реакторе в ILL [8] при температуре жидкого водо-

рода и дейтерия. После успешных исследований начались активные попытки увеличить плотность УХН с использованием более низких температур. Однако использование очень низких температур и высоких нейтронных потоков находятся в очевидном противоречии. Тем не менее в настоящее время активно развивают два метода получения УХН при очень низких температурах: при температуре 4 К с использованием твердого дейтерия ($s\text{-D}_2$) и при температуре 1 К с использованием сверхтекучего гелия ^4He (на фазовой диаграмме [9] эти условия соответствуют области He-II). Общий прогресс развития источников УХН в мире представлен на рис. 1.

ПРОИЗВОДСТВО УЛЬТРАХОЛОДНЫХ НЕЙТРОНОВ В СВЕРХТЕКУЧЕМ ГЕЛИИ

Рассеяние нейтронов в сверхтекучем гелии было теоретически проанализировано еще в 1945 г. [10], что, возможно, вдохновило автора [1] на рассмотрение этой полностью свободной от поглощения нейтронов среды для образования УХН. Однако из-за сложности поддержания этой низкотемпературной жидкости вблизи активной зоны ядерного реактора эта идея не получила немедленного дальнейшего развития. Затем в 1977 г. была опубликована идея использования дисперсии когерентных возбуждений в сверхтекучем гелии для механизма образования УХН [11],

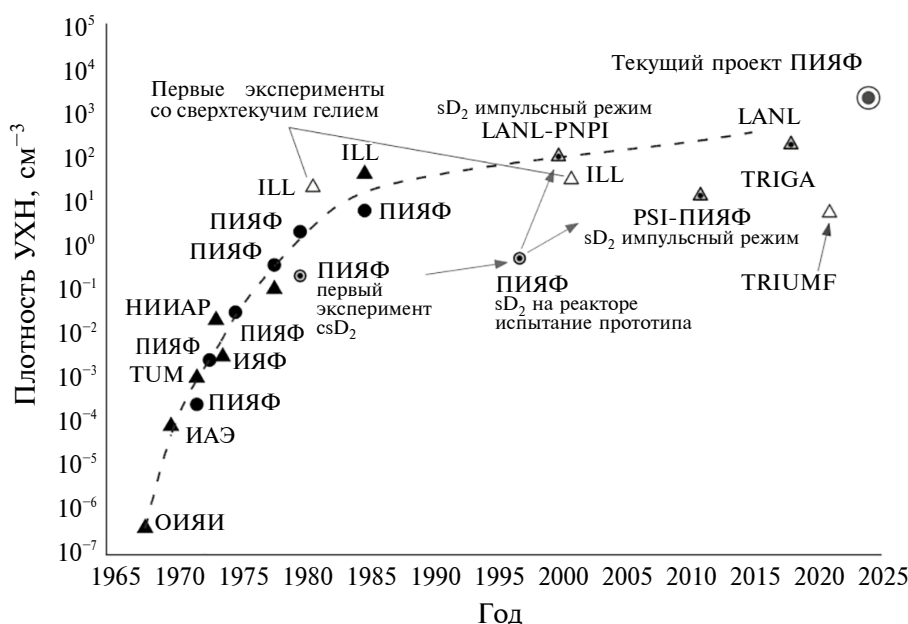


Рис. 1. Эволюция плотности УХН с течением времени в различных источниках УХН: • — ПИЯФ; ▲ — другие; пустые фигуры — на основе сверхтекучего гелия; фигуры с точкой внутри — на основе твердого дейтерия ($s\text{-D}_2$); полностью залившие черным фигуры — другие методы получения УХН. Текущий проект ПИЯФ источника УХН на основе сверхтекучего гелия отмечен точкой в кружке.

также была отмечена возможность получения больших плотностей УХН в сверхтекучем гелии, установленном на выведенном пучке холодных нейтронов.

При образовании УХН в сверхтекучем гелии используют дисперсионную кривую Ландау, связывающую энергию и импульс возбуждений (фононов, ротонов) сверхтекучего гелия. В точке, где она пересекается с параболической кривой дисперсии для свободного нейтрона, как показано на рис. 2, при длине волны нейтрона $8.9 \text{ \AA}$ нейтрон может превратиться в УХН в когерентном неупругом процессе, испустив одиночный фонон, тем самым передав большую часть своей энергии, равной 1 мэВ , в квантовую жидкость. Нужно отметить, что, хотя некогерентных взаимодействий нейтрона с гелием нет, тем не менее, существуют процессы, которые приводят к нагреванию УХН внутри гелия. Это процессы, в которых участвует больше одной квазичастицы. Для таких процессов законы сохранения не носят строго избирательного характера, и потому возбуждение нескольких квазичастиц с низкой энергией могут приводить к нагреванию УХН, но с понижением температуры роль этих процессов быстро уменьшается. Например, при $T_c = 1 \text{ К}$ двухфононные процессы ограничивают время жизни УХН внутри гелия 130 с , а при 0.6 К — 4000 с .

Чтобы использовать такие большие постоянные времена, необходимо также подавить другие потери УХН. Это потери УХН на стенках корпуса источника, которые могут быть небольшими за счет правильного выбора материала. Кроме

того, необходимо удалить изотоп ^3He , сильно поглощающий нейтроны, из конвертера до содержания 10^{-12} . Такая чистота гелия достижима при использовании очистки методом постоянной прокачки сверхтекучего ^4He через специальный фильтр (superleak) [12–14].

В настоящее время разработки источников УХН на основе сверхтекучего гелия проводят в различных странах, включая Канаду [15], Францию [16], США [17] и Японию [18]. В то время как принцип образования УХН путем конверсии холодных нейтронов в сверхтекучем гелии был экспериментально подтвержден в нескольких лабораториях в масштабе прототипов, следующим важным шагом будет его реализация в условиях высокопоточкового нейтронного реактора.

ПРОЕКТ ИСТОЧНИКА УЛЬТРАХОЛОДНЫХ НЕЙТРОНОВ НА РЕАКТОРНОМ КОМПЛЕКСЕ ПИК

В 2020 году был дан старт реализации программы по созданию приборной экспериментальной базы для реакторного комплекса ПИК. Одним из главных приборных комплексов в этой программе стал новый источник УХН для проведения исследований в области физики фундаментальных взаимодействий на основе сверхтекучего гелия [19]. Источник УХН на основе сверхтекучего гелия предназначен для проведения исследований в области физики фундаментальных взаимодействий. Согласно проекту, он будет установлен на самый большой из имеющихся эксперимен-

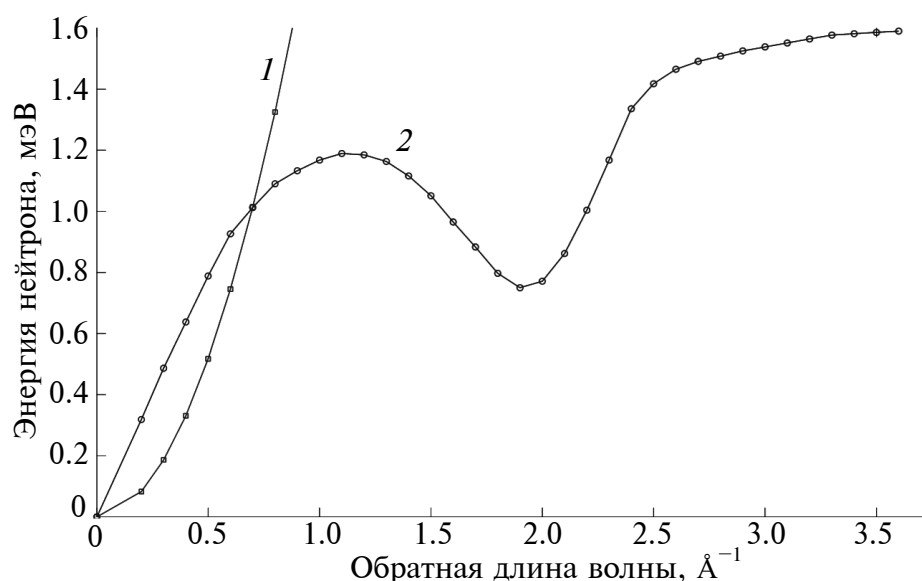


Рис. 2. Зависимости энергии возбуждения фонона (дисперсионные кривые) от волнового вектора в сверхтекучем гелии: для свободного нейтрона (1) и кривая Ландау (2).

тальных каналов реакторного комплекса ПИК — горизонтальный экспериментальный канал ГЭК-4 диаметром 220 мм (рис. 3). Носовая (внутриказематная) часть источника УХН, вплотную прилегает к фланцу канала ГЭК-4. В носовой части необходимо разместить свинцовый экран, графитовый замедлитель, жидкодейтериевый предзамедлитель и конвертор нейтронов из сверхтекучего гелия. Расчеты по оптимизации источника УХН показали следующие величины притока тепла от реактора к различным частям источника УХН: свинцовый экран — 267 Вт; жидкодейтери-

евый предзамедлитель — 10.7 Вт; сверхтекучий гелий — 3.85 Вт.

Для поддержания работы источника УХН потребовалось спроектировать большой и технологически сложный комплекс, который расположен в двух зданиях и на двух площадках. Принципиальная схема расположения частей этого комплекса приведена на рис. 4.

Для внутриказематной сборки источника УХН в нише разборной радиационной защиты реакторного комплекса ПИК необходимо сфор-

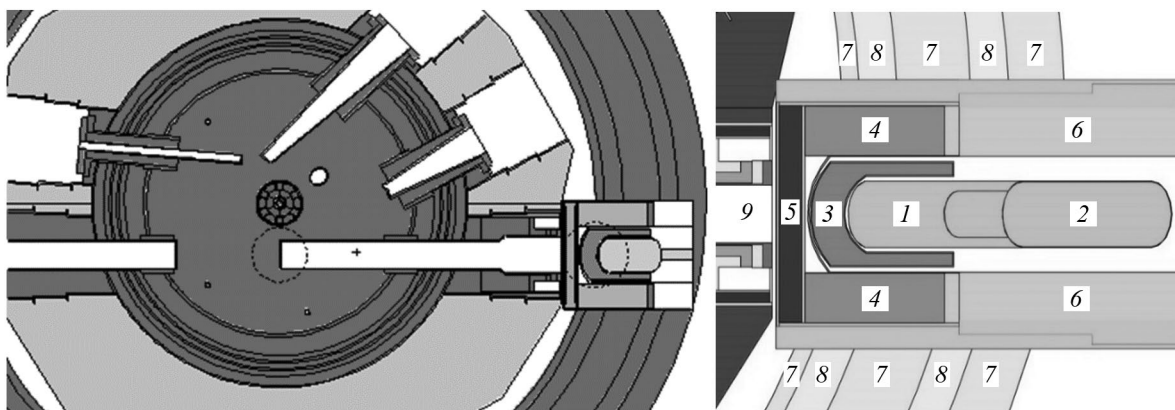


Рис. 3. Расположение источника УХН со сверхтекучим гелием на реакторе ПИК. Слева — реализация на канале ГЭК-4. Справа — схема источника УХН: 1 — изотопно-чистый сверхтекучий ^4He ; 2 — природный гелий в теплообменнике при температуре 1 К; 3 — предзамедлитель (жидкий D_2); 4 — графит; 5 — свинцовый экран; 6 — биологическая защита источника УХН; 7, 8 — многослойная биологическая защита реакторного комплекса; 9 — канал ГЭК-4.

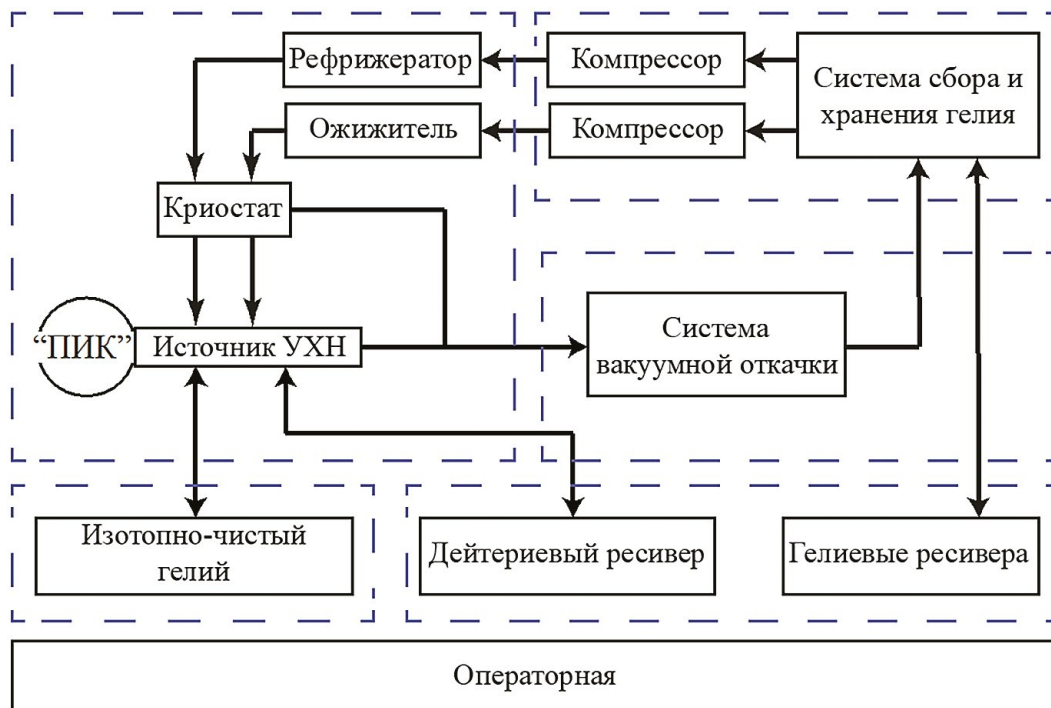


Рис. 4. Принципиальная схема расположения источника УХН.

мировать канал диаметром 1000 мм, а криогенное оборудование разместить в непосредственной близости от головной части и УХН.

Систему вакуумной откачки паров гелия необходимо разместить как можно ближе к камере источника УХН. Это связано с тем, что температура гелия в камере источнике УХН зависит от давления насыщенных паров гелия в камере теплообменника — чем ниже давление паров, тем ниже температура гелия. Более низкая температура гелия, в свою очередь, увеличивает время хранения нейтронов в сверхтекучем состоянии [20].

Общий вид расположения оборудования представлено на рис. 5.

Для проверки работоспособности данного комплекса источника УХН была создана и запу-

щена полномасштабная модель с учетом всех условий работы реакторного комплекса ПИК. Эта модель включала в себя все криогенные и вакуумные установки, которые запланированы к размещению в комплексе. Температурные исследования проводили с использованием электрического нагревателя, который имитировал тепловой поток от излучения реактора. Чтобы сделать эти исследования максимально реалистичными, всю низкотемпературную часть модели окружал тепловой экран с рабочей температурой 20 К.

Технологический комплекс со сверхтекучим гелием для полномасштабного моделирования источника УХН включает в себя: модель источника УХН, криостат, гелиевый ожижитель L-280, гелиевый рефрижератор TCF-50, систему вакуумной откачки паров гелия, систему сжатия и хра-

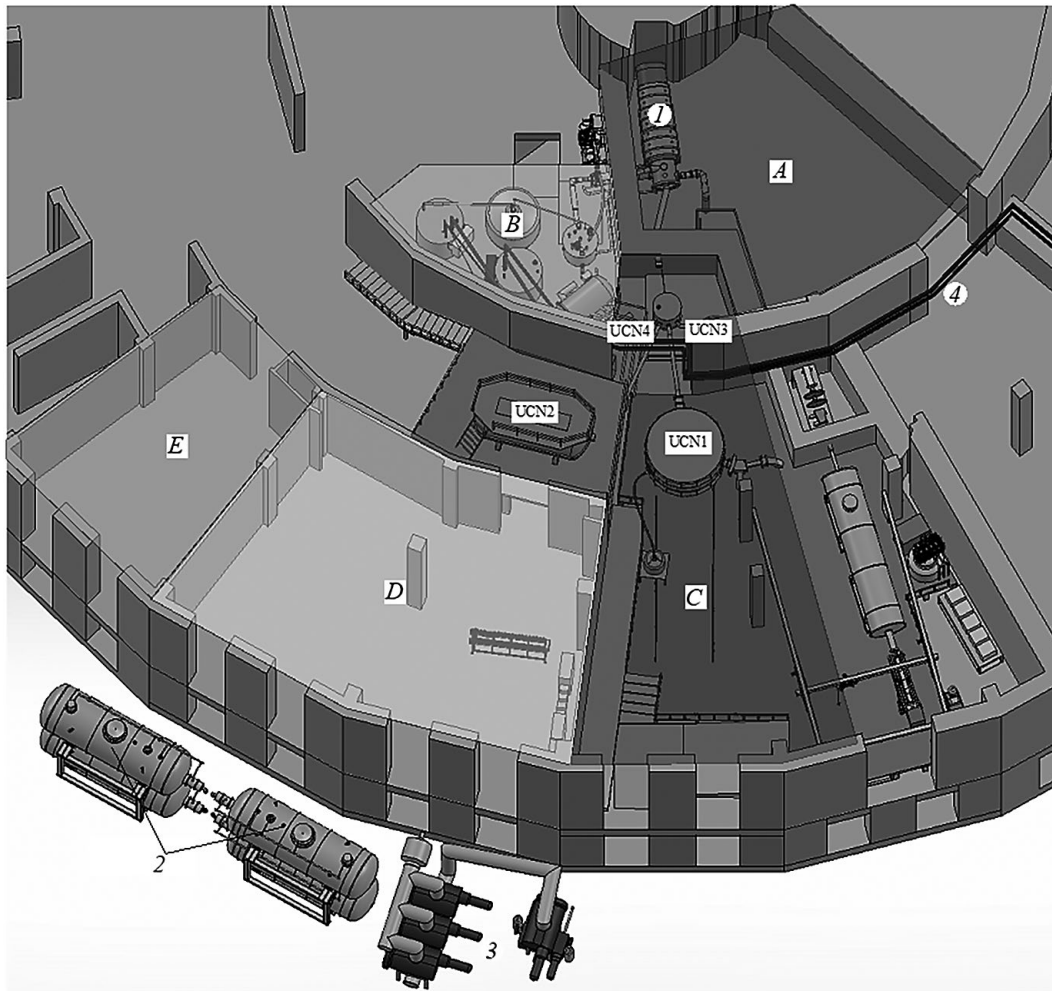


Рис. 5. Общий вид оборудования технологического комплекса источника УХН на реакторном комплексе ПИК. *A* — защитный каземат канала ГЭК-4, *B* — зона криогенного оборудования источника УХН, *C* — зона экспериментальных установок на пучках УХН, *D* — мастерская для экспериментов на пучках УХН, *E* — комната оператора источника УХН. *1* — внутриказематная часть источника УХН, *2* — сосуды с изотопно-чистым ^4He , *3* — система вакуумной откачки паров гелия, *4* — гелиевые и дейтериевые трубопроводы.

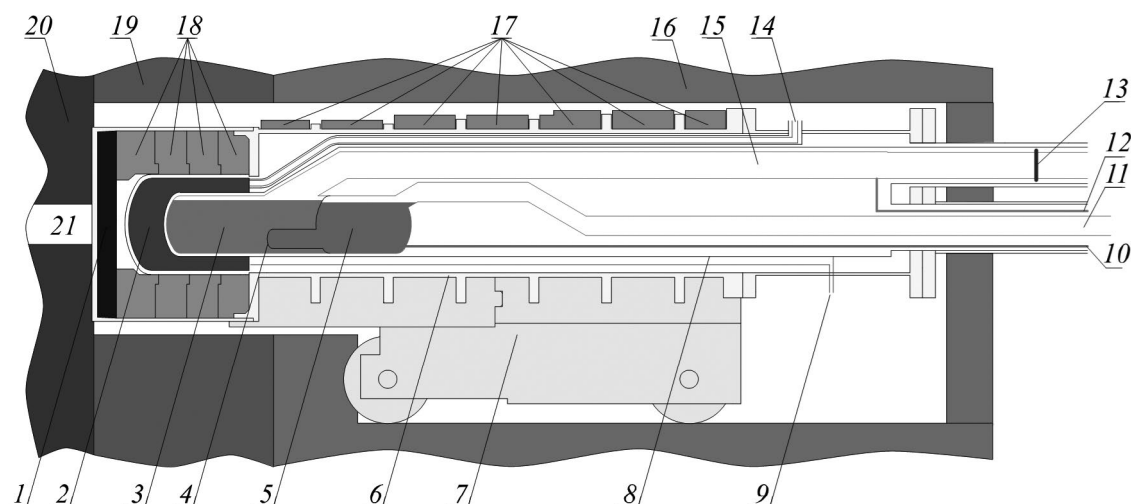


Рис. 6. Конструктивная схема источника УХН (описание узлов далее по тексту).

нения гелия, вспомогательные технологические системы, контрольно-измерительные приборы и автоматику.

В результате работ на полномасштабной модели источника УХН были достигнуты следующие результаты [21]: обоснована выбранная технология получения сверхтекучего гелия при 1.2 К; подтверждена возможность снятия с сверхтекучего гелия тепловых нагрузок до 60 Вт; проведен тестовый эксперимент по очистке гелия от сильно поглощающего нейтроны изотопа ^3He ; накоплен опыт эксплуатации данного комплекса перед его перемещением на действующий реактор.

Центральной частью источника УХН является внутриказематная часть, в которой находится конвертер объемом 35 л со сверхтекучим гелием при температуре 1 К. Принципиальная схема внутриказематной части (в реальных пропорциях) представлена на рис. 6. В передней части внутриказематной части источника УХН находятся свинцовый экран (1) для снижения теплопритоков к низкотемпературным конструкциям источника УХН от гамма-излучения, блоки графитового замедлителя (18), камера с жидкодейтериевым предзамедлителем (2) и камера со сверхтекучим гелием (3).

Отвод теплопритоков от сверхтекучего гелия осуществляется через теплообменник (5) через стенку (4). Хладагентом в этой схеме выступает жидкий ^4He . Для получения температур ^4He на уровне 1 К необходимо поддерживать давление насыщенных паров на уровне 50 Па. Откачку паров ^4He осуществляют через трубопровод (11). Для уменьшения теплопритоков к низкотемпера-

турным элементам источника УХН предусмотрен и тепловой экран (8) с рабочей температурой 20 К.

Низкотемпературная часть источника УХН заключена в вакуумный модуль, состоящий из вакуумного контейнера (6), свинцового экрана и графитового блока. Вакуумный модуль размещен на опорной тележке (7), оборудованной колесами для передвижения по рельсам. Сверху уложены алюминиевые блоки (17), повторяющие форму выреза разборной защиты реакторного комплекса.

Охлаждение теплового экрана (8) и процесс конденсации дейтерия в дейтериевой камере (2) осуществляют с помощью гелия при температуре 20 К через трубопровод (9). Подача жидкого ^4He в камеру теплообменника (5) происходит от криостата через трубопровод (10). Дейтерий в камеру предзамедлителя подают через трубопровод (14) от дейтериевого ресивера. Трубопровод (14) имеет двойные стенки, в зазоре которых находится газообразный гелий для предотвращения возможности образования водородно-воздушной взрывоопасной среды.

По аналогии с дейтериевой камерой (2) гелий в камеру источника УХН (3) подается через трубопровод (12). Трубопровод (12) напрямую соединен с ресивером, заполненным изотопно-чистым ^4He . При получении рабочей температуры 1 К в теплообменнике (5) гелий начинает перетекать и конденсироваться в камере источника УХН. По величине остаточного давления в ресивере можно судить об уровне гелия в камере источника УХН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На базе реактора ПИК в НИЦ “Курчатовский институт” — ПИЯФ создают высокоинтенсивный источник ультрахолодных нейтронов на основе сверхтекучего гелия для научных исследований в области фундаментальной физики. Производство УХН в гелии позволит достичь плотности нейтронов вплоть до $3.5 \times 10^3 \text{ см}^{-3}$ в камере со сверхтекучим гелием и 200 см^{-3} в спектрометре, предназначенном для измерения электрического дипольного момента нейтронов, на выведенном нейтроноводе УХН [22]. Описанный выше источник позволит существенно увеличить плотность УХН по отношению к существующему мировому уровню. За счет высокоинтенсивных потоков ультрахолодных нейтронов станет возможным значительно повысить качество исследований по таким вопросам как поиск электрического дипольного момента нейтрона и измерение времени жизни нейтрона.

Ключевым элементом источника УХН является, разработанная в ПИЯФ, внутрикамерная часть, которая будет установлена на горизонтальный канал реактора ГЭК-4. Внутри этого элемента расположены емкость со сверхтекучим гелием при температуре 1 К и емкость с жидким дейтерием при температуре 20 К. Для штатной работы источника УХН был спроектирован большой технологический комплекс с криогенным и вакуумным оборудованием, способный поддерживать рабочую температуру 35 литров сверхтекучего гелия и 53 литров жидкого дейтерия в условиях теплопритоков от реактора ПИК.

Прогресс в точности измерений электрического дипольного момента нейтрона представлен рис. 7. С первого результата по поиску электрического дипольного момента нейтрона с помощью УХН в ПИЯФ в 1980 году [18] верхний предел величины электрического дипольного момента нейтрона был понижен на два порядка величины. Проект эксперимента по определению электрического дипольного момента нейтрона с использованием нового источника УХН, представленный в [24], предполагает увеличение точности измерения на порядок величины, до уровня 10^{-27} е·см (e — элементарный электрический заряд), по отношению к лучшему на данный момент результату [25], полученному с твердодейтериевым источником УХН.

Что касается измерений времени жизни нейтрона, использование УХН сыграло определяющую роль в точности этих измерений, и дальнейшее улучшение качества таких измерений представляется вполне возможным.

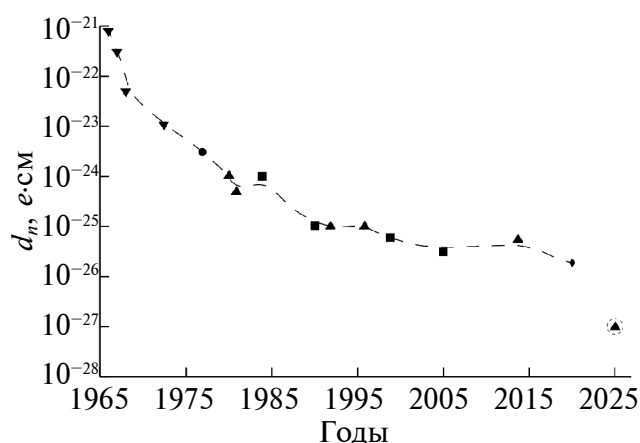


Рис. 7. Прогресс в понижении верхнего предела величины электрического дипольного момента нейтрона d_n . ∇ — ORNL-Harvard, $\bullet$ — ORNL-ILL, $\blacksquare$ — ILL-sussex-RAL, $\blacklozenge$ — PSI, $\blacktriangle$ — ПИЯФ. Результаты до 1980 года получены с использованием холодных нейтронов. Последняя точка — прогноз результата, который будет получен к 2025 году на новом источнике УХН на реакторе ПИК.

Предварительные расчеты показывают фактор выигрыша в счете детектора установки по измерению времени жизни в гравитационной ловушке для реактора ПИК не менее 16 раз по отношению к эксперименту на реакторе в ILL [24].

На базе этого источника запланировано выделить четыре участка под размещение различных экспериментальных установок по физике фундаментальных взаимодействий. Предлагаемый проект позволит создать современный нейтронный центр коллективного пользования с уникальным высокоинтенсивным источником ультрахолодных нейтронов. В работе центра коллективного пользования могут принять участие многие институты и университеты России.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 23-72-10007.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1959. Т. 36. С. 1952.
2. Владимирский В.В. // ЖЭТФ. 1960. Т. 39. С. 1062.
3. Базаров Б.А., Ежов В.Ф., Коврижных Н.А., Рябов В.Л., Андреев А.З., Глушков А.Г., Князьков В.А.,

- Крыгин Г.Б.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 13. С. 1.
4. *Serebrov A.P., Lyamkin V.A.* // J. Neutron Res. 2022. V. 24. № 2. P. 145.
<https://www.doi.org/10.3233/JNR-220007>
5. А.с. 1178243 (СССР). Устройство для получения холодных и ультрахолодных нейтронов. / Ленинградский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова. *Алтарев И.С., Ефимов Н.А., Лобашев В.М., Серебров А.П.* // 1983. С. 4.
6. А.с. 1414197 (СССР). Устройство для получения холодных и ультрахолодных нейтронов. / Ленинградский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова. *Алтарев И.С., Ерозолимский Б.Г., Кирсанов С.Г., Кузнецов И.А., Серебров А.П.* // 1986. С. 4.
7. *Алтарев И.С., Боровикина Н.В., Булкин А.П., Весна В.А., Гарусов Е.А., Григорьева Л.А., Егоров А.И., Ерозолимский Б.Г., Ерыкалов А.И., Захаров А.А., Иванов С.Н., Кезерашвили В.Я., Кирсанов С.Г., Коломенский Э.А., Коноплев К.А., Кузнецов И.А., Лобашев В.М., Маслов Н.Ф., Митюхляев В.А., Окунев И.С., Песков Б.Г., Петров Ю.В., Пикулик Р.Г., Пирожков А.Н., Порсев Г.Д., Серебров А.П., Соболев Ю.В., Тальдаев Р.Р., Шустов В.А., Щебетов А.Ф.* // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 44. В. 6. С. 269.
8. *Steyerl A., Nagel H., Schreiber F.X., Steinhauser K.A., Gähler R., Gläser W., Ageron P., Astruc J.M., Drexel W., Gervais G., Mampé W.* // Phys. Lett. A. 1986. V. 116. № 7. P. 347.
[https://www.doi.org/10.1016/0375-9601\(86\)90587-6](https://www.doi.org/10.1016/0375-9601(86)90587-6)
9. *Swenson C.* // Phys. Rev. 1950. V. 79. № 4. P. 626.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRev.79.626>
10. *Ахуезер А.И., Померанчук И.Я.* // ЖЭТФ. 1945. Т. 16. С. 391.
11. *Golub R., Pendlebury J.M.* // Phys. Lett. A. 1977. V. 62. P. 337.
[https://www.doi.org/10.1016/0375-9601\(77\)90434-0](https://www.doi.org/10.1016/0375-9601(77)90434-0)
12. *McClintock P.V.* // Cryogenics. 1978. V. 18. P. 201.
[https://www.doi.org/10.1016/0011-2275\(78\)90002-4](https://www.doi.org/10.1016/0011-2275(78)90002-4)
13. *Yoshiki H., Nakai H., Gutmiedl E.* // Cryogenics. 2005. V. 45. P. 399.
<https://www.doi.org/10.1016/j.cryogenics.2005.01.007>
14. *Zimmer O.* // Europ. Phys. J. C. 2010. V. 67. P. 589.
<https://www.doi.org/10.1140/epjc/s10052-010-1327-1>
15. *Martin J., Franke B., Hatanaka K., Kawasaki S., Picker R.* // Nucl. Phys. News. 2021. V. 31. № 2. P. 19.
<https://www.doi.org/10.1080/10619127.2021.1881367>
16. *Piegsa F.M., Fertl M., Ivanov S.N., Kreuz M., Leung K.K.H., Schmidt-Wellenburg P., Soldner T., Zimmer O.* // Phys. Rev. C. 2014. V. 90. P. 015501.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevC.90.015501>
17. *Leung K.K.H., Muhrer G., Hügler T., Ito T.M., Lutz E.M., Makela M., Morris C.L., Pattie Jr. R.W., Saunders A., Young A.R.* // J. Appl. Phys. 2019. V. 126. P. 224901.
<https://www.doi.org/10.1063/1.5109879>
18. *Kawasaki S., Okamura T.* // EPJ Web of Conf. 2019. V. 219. P. 10001.
<https://www.doi.org/10.1051/epjconf/201921910001>
19. *Ковальчук М.В., Воронин В.В., Григорьев С.В., Серебров А.П.* // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 2. С. 191.
<https://www.doi.org/10.31857/S0023476121020065>
20. *Leung K.K.H., Ivanov S., Piegsa F.M., Simson M., Zimmer O.* // Phys. Rev. C. 2016. V. 93. P. 025501.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevC.93.025501>
21. *Серебров А.П., Лямкин В.А., Прудников Д.В., Кешинцев К.О., Болдарев С.Т., Васильев А.В.* // ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 2. С. 301.
<https://www.doi.org/10.21883/JTF.2017.02.44142.1941>
22. *Серебров А.П., Лямкин В.А., Фомин А.К., Онегин М.С.* // ЖТФ. 2022. Т. 92. Вып. 6. С. 327.
<https://www.doi.org/10.21883/JTF.2022.06.52522.21-22>
23. *Altarev I.S., Borisov Yu.V., Brandin A.B., Egorov A.I., Ezhov V.F., Ivanov S.N., Lobashov V.M., Nazarenko V.A., Porsev G.D., Ryabov V.L., Serebrov A.P., Taldav R.R.* // Nucl. Phys. A. 1980. V. 341. P. 269.
[https://www.doi.org/10.1016/0375-9474\(80\)90313-9](https://www.doi.org/10.1016/0375-9474(80)90313-9)
24. *Фомин А.К., Серебров А.П.* // ЖТФ. 2022. Т. 92. Вып. 2. С. 15.
<https://www.doi.org/10.21883/JTF.2022.02.52025.261-21>
25. *Abel C., Afach S., Ayres N.J., Baker C.A., Ban G., Bison G., Bodek K., Bondar V., Burghoff M., Chanel E., Chowdhuri Z., Chiu P.J., Clement B., Crawford C.B., Daum M., Emmenegger S., et al* // Phys. Rev. Lett. 2020. V. 124. P. 081803.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.081803>

Ultracold Neutron Source Based on Superfluid Helium for the PIK Reactor

V. A. Lyamkin¹ *, A. P. Serebrov¹, A. O. Koptuyhov¹, S. N. Ivanov¹, E. A. Kolomenskiy¹,
A. V. Vasilev¹

¹NRC “Kurchatov Institute” — PNPI, 188300, Gatchina, Russia

*e-mail: lyamkin_va@pnpi.nrcki.ru

A high density ultracold neutron source based on superfluid helium is going to be created in NRC “Kurchatov Institute” — PNPI for scientific research in fundamental physics. The ultracold neutron source is to be installed on the Horizontal Experimental Channel 4 (HEC-4), which is the biggest of available experimental channels of PIK Reactor Complex. Thermal neutron flux density at the channel outlet is expected to be around $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. The new ultracold neutron source at the PIK Reactor is planned to achieve a density of $2.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ at ultracold neutron neutron guide exit and 200 cm^{-3} at neutron electric dipole moment spectrometer facility. The designed ultracold neutron guide system is going to support five experimental facilities alternately. At the initial stage the ultracold neutron source is planned to be equipped with already existing PNPI experimental plants: a neutron electric dipole moment spectrometer and neutron lifetime measuring facilities (with a gravitational and magnetic trap). A unique technological cryogenic complex with superfluid helium was designed and realized for this ultracold neutron source. Said complex includes equipment for achieving temperatures down to 1 K and removal of up to 60 W of heat from superfluid helium.

Keywords: neutron source, ultracold neutrons, superleak helium, neutron electric dipole moment, neutron lifetime.

УДК 538.911:539.1.075

ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ ОБЛАСТЕЙ КОГЕРЕНТНОГО РАССЕЯНИЯ В СПЛАВАХ ПО НЕЙТРОННЫМ ДИФРАКЦИОННЫМ ДАННЫМ

© 2024 г. Б. Ержанов^{a, b, *}, И. А. Бобриков^{c, **}, А. М. Балагуров^{a, d, ***}

^a Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

^b Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, 420008 Россия

^c Centre for Cooperative Research on Alternative Energies (CIC energiGUNE), Basque Research and Technology Alliance (BRTA), Alava Technology Park, Albert Einstein 48, Vitoria-Gasteiz 01510, Spain

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

*e-mail: bekarys@jinr.ru

**e-mail: ibobrikov@cicenergigune.com

***e-mail: bala@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 21.01.2024 г.

После доработки 22.02.2024 г.

Принята к публикации 22.02.2024 г.

С целью определения распределения по размерам структурно упорядоченных кластеров, дисперсно встроенных в структурно неупорядоченную матрицу сплава, выполнен анализ дифрактограмм сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$, полученных на нейтронном дифрактометре высокого разрешения. Для этого использовано обобщение метода Шеррера, основанное на анализе профилей дифракционных пиков, определения ширины пиков на высотах 1/5 и 4/5 от максимума и предположения о справедливости гамма-распределения для размеров кластеров (метод Пелашека). Проведено сравнение результатов, получаемых методами Шеррера, Вильямсона–Холла и Пелашека, и показано их хорошее соответствие друг другу. Предложен алгоритм расчета функции логарифмически-нормального распределения размеров кластеров/частиц. Экспериментальные данные были получены на нейтронном дифрактометре по времени пролета, в связи с чем их анализ проведен для двух вариантов переменной сканирования: в кристаллическом (прямом) (d -шкала) и обратном (H -шкала) пространствах, и получены оценки возможных систематических ошибок. Сделан вывод, что определяемые таким образом средние размеры обладают необходимой степенью устойчивости, т.е. слабо зависят от применяемой переменной сканирования и полного числа экспериментальных точек.

Ключевые слова: дифракция нейтронов, метод времени пролета, микроструктура кристаллов, эффект размера, эффект микронапряжений, области когерентного рассеяния, сплав Fe–Al, метод Шеррера, метод Вильямсона–Холла, метод Пелашека.

DOI: 10.31857/S1028096024090027, EDN: EIPTOI

1. ВВЕДЕНИЕ

Физические свойства кристаллических материалов зависят от организации их микроструктуры, под которой в общем случае понимается любое отклонение от идеального дальнего порядка. Для функциональных материалов, находящихся зачастую в метастабильном неоднородном состоянии, особенно интересны такие характеристики микроструктуры, как кристаллографическая текстура, уровень остаточных напряжений в кристаллитах (макро- и микронапряжений), величина мозаичности (для монокристаллов)

и характерный размер областей когерентного рассеяния (ОКР). Для упорядочивающихся сплавов важной особенностью микроструктуры является еще и морфология упорядоченных областей, их распределение по размерам и уровень порядка в них, а также характеристики локального упорядочения.

Для анализа микроструктуры кристаллических материалов широко используются оптические и электронные микроскопы, но наиболее полную информацию удастся получать с помощью дифракции коротковолновых излучений — электро-

нов, рентгеновских лучей и тепловых нейтронов. Дифракционный анализ основан на выявлении эффектов влияния реальной структуры кристалла на интенсивности, положения и профили отдельных дифракционных пиков и определении их количественных характеристик, которые затем переводятся в параметры микроструктуры. Дифракционные методы анализа микроструктуры рассматриваются в большом числе изданий, в частности, очень полно в сборнике обзорных статей [1], в учебниках (например, [2]) и в учебных пособиях (например, [3, 4]). Подробное изложение методов оценки уровня микронапряжений и размеров ОКР приведено в [5].

Хорошо известными “полуколичественными”, как они характеризуются в [5], приближениями для определения размеров ОКР и микронапряжений являются методы Шеррера (1918 г.) и Стокса–Вильсона (1946 г.) соответственно, а также объединяющее их соотношение Вильямсона–Холла (1953 г.) [3, 4]. Для расчета микроструктурных характеристик используется единственный параметр — ширина дифракционных пиков (интегральная или на половине высоты) и ее функциональная зависимость от переменной, по которой идет развертка дифрактограммы. Как результат, удается получить числа, являющиеся оценками величины микронапряжений ϵ и размеров ОКР D_{coh} .

Очевидным недостатком этих приближений является невозможность что-то сказать о функциях распределений, которым подчиняются ϵ и D_{coh} . Его преодоление возможно, если анализируются профили дифракционных пиков, например, с использованием метода Уоррена–Авербаха (1950 г.), который подробно изложен в [2]. Идея анализа профилей отдельных пиков получила дальнейшее развитие в методах, основанных на фурье-анализе полного профиля дифрактограммы, примерно так, как это делается в методе Ритвелда. В этом подходе, получившем название WPPM (Whole Powder Pattern Modeling), функции распределения рассчитываются на основе предположенной модели микроструктуры, вычисляются их преобразования Фурье и проводится анализ экспериментальных данных. Подробное описание этого метода, включая его реализацию в программном пакете PM2K, дано в работе [6].

Тестирование этих методик на реальных примерах показало, что если эффект размера заметно превышает эффект микронапряжений, то в большинстве случаев получаемые из экспериментальных данных распределения кристаллитов по размерам хорошо аппроксимируются логнормальным $L(x)$ или гамма-распределением $G(x)$.

Они оба являются непрерывными распределениями, характеризующимися всего двумя уточняемыми параметрами, позволяющими оценить медиану и дисперсию этих функций. Информативность фурье-анализа профилей дифракционных пиков с использованием методов Уоррена–Авербаха или WPPM, безусловно, заметно выше, чем классических методов Шеррера или Вильямсона–Холла, но повышенная трудоемкость вычислений и необходимость достаточно хорошей статистической точности измерения профилей многих пиков препятствует их широкому применению.

В работе [7] предложен упрощенный подход к решению проблемы определения дисперсии функции распределения по размерам, а именно показано, что измерение двух ширин одного и того же пика на разной высоте (вместо одной, как в методе Шеррера) позволяет, в принципе, оценивать два параметра: средний размер ОКР $\langle D \rangle$ и разброс размеров σ . Дальнейшее предположение о том, что по размерам кристаллиты распределены в соответствии с гамма-распределением, позволяет получить информацию фактически такую же, как при использовании фурье-анализа профилей многих пиков. Примерами использования метода анализа двух ширин (“метода Пелашека”) являются работы [8] и [9]. В первой из них распределения по размерам получены для нескольких образцов дисперсных магнетитов Fe_3O_4 . Во второй метод Пелашека использовался для контроля размеров наночастиц $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, получаемых путем специфического синтеза.

Перечисленные методы определения характеристик микроструктуры кристаллических материалов развивались в предположении их использования при анализе дифрактограмм, полученных на дифрактометрах (рентгеновских или нейтронных) с монохроматическим пучком (λ_0 -дифрактометрах). Их изложение в указанных литературных ссылках (за исключением [4]) также проведено в предположении монохроматического излучения. В случае проведения экспериментов на дифрактометрах по времени пролета (ТОФ-дифрактометрах), действующих на импульсных источниках нейтронов, при анализе микроструктуры необходимо учитывать некоторые особенности ТОФ-метода (тип шкалы, по которой ведется развертка дифрактограммы, и профиль функции разрешения дифрактометра). Они не принципиальны, но могут заметно сказываться на точности получаемых данных.

В настоящей работе метод Пелашека использован для оценки характерного размера и дисперсии распределения по размерам структурно упорядоченных кластеров, случайным образом распреде-

ленных в матрице магнитострикционного сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$, рассматриваемого в качестве кандидата для применения в различных устройствах, использующих магнитомеханические свойства материалов. Проведено сравнение с результатами, полученными классическими методами Шеррера и Вильямсона–Холла. Экспериментальные данные получены на нейтронном дифрактометре по времени пролета; соответственно, предварительно обсужден вопрос представления этих методов оценки параметров микроструктуры в альтернативных экспериментальных шкалах.

В методах Шеррера и Вильямсона–Холла физически обосновано использование интегральных ширин пиков, W_s , которые определяются как отношение площади пика к его амплитуде. Однако на практике анализ чаще ведется с полной шириной на половине высоты, $W_{1/2}$. Для функций Гаусса и Лоренца величины W_s и $W_{1/2}$ связаны друг с другом постоянными коэффициентами (для гауссиана $W_s = 1.06W_{1/2}$, для лоренциана $W_s = 1.57W_{1/2}$), и использование той или иной из них определяется дополнительными соображениями, например, надежностью отделения пика от фоновой подложки. Поскольку в методе Пелашека анализируются профили пиков, для единообразия при вычислении размеров ОКР далее используются $W_{1/2}$, которые определяются при описании профиля пика с помощью модельных функций.

Следует отметить, что для размеров областей когерентного рассеяния, которые только и могут быть определены из дифракционных данных, зачастую используется оптический термин “размер частиц” (кристаллитов, зерен, кластеров). Понятно, что в общем случае оптический размер может быть больше дифракционного, например, из-за аморфизации внешних слоев кристаллитов или постепенного уменьшения степени дальнего порядка в кластере вдали от его центра, но далее “размер ОКР” и “размер частиц” считаются синонимами.

2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Для тестирования метода Пелашека использованы экспериментальные данные о ширинах дифракционных пиков литого сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$, информация о структурных состояниях которого опубликована в [10]. Слиток сплава изготавливался методом дуговой плавки в защитной атмосфере высокочистого аргона с использованием мини-вакуумной печи Arc 200 в виде параллелепипеда, из которых для экспериментов вырезались бруски размером $4 \times 4 \times 40$ мм. Затем он отжигался при

900°C в течение 30 мин и закаливался в воде. Основной особенностью микроструктуры сплава является то, что в исходном состоянии (as-cast) она представляет собой кластеры (с характерным размером ~ 55 нм) с упорядоченной структурой (обозначаемой как $D0_3$), дисперсно распределенные в менее упорядоченной ($B2$) матрице. После медленного нагрева ($2^\circ\text{C}/\text{мин}$) до 900°C сплав переходит в неупорядоченную фазу $A2$, а после охлаждения ($-2^\circ\text{C}/\text{мин}$) до комнатной температуры возвращается в неоднородное состояние ($B2 + D0_3$), но средний размер кластеров возрастает до ~ 145 нм. Структурные данные этих фаз, основанные на базе ОЦК-ячейки, следующие:

$A2$, кубическая $Im\bar{3}m$ (№ 229), $a \approx 2.897$ Å, структура неупорядоченная, атомы Al и Fe находятся в позициях (2a), общее число атомов в элементарной ячейке $N = 2$.

$B2$, кубическая $Pm\bar{3}m$ (№ 221), $a \approx 2.898$ Å, атомы Al и Fe частично упорядочены в позициях (1a) и (1b), $N = 2$.

$D0_3$, кубическая $Fm\bar{3}m$ (№ 225), $a \approx 2a_{A2} \approx 5.795$ Å, атомы Al, Fe частично упорядочены в положениях (4a), (4b) и (8c); $N = 16$.

Сплав находится в частично упорядоченном фазовом состоянии, и на дифрактограммах присутствуют сверхструктурные пики, разрешенные в соответствующих фазах. Для фазы $B2$ это пики с индексами Миллера $h + k + l \neq 2n$ (100, 111 и т.д.), для фазы $D0_3$ это пики с индексами Миллера $h + k + l \neq 4n$ (111, 200 и т.д.). Интенсивность сверхструктурных пиков относительно высока, т.е. высоки и доля объема образца, занятого упорядоченной фазой, и степень упорядочения структуры. Сверхструктурные пики отсутствуют в неупорядоченной фазе $A2$, т.е. остаются только пики с $h + k + l = 4n$ (220, 400 и т.д.).

Измерения нейтронных дифрактограмм выполнены на фурье-дифрактометре высокого разрешения (HRFD) на импульсном реакторе ИБР-2 в ОИЯИ (Дубна). Краткая информация об HRFD приведена в [11], а его подробное описание с объяснением принципа действия и многочисленными примерами можно найти в [12]. HRFD является TOF-дифрактометром с корреляционным методом набора данных и с возможностью переключения между модами высокого разрешения ($\Delta d/d \approx 0.001$ при $d = 2$ Å) и высокой светосилы — среднего разрешения ($\Delta d/d \approx 0.015$). В режимах высокого и среднего разрешения диапазон одновременно измеряемых d_{hkl} составлял от 0.5 до 4.5 и 6.0 Å соответственно, что позволяло детекторам обратного рассеяния ($2\theta = 152^\circ$) измерять все основные и сверхструктурные пики с ма-

лыми индексами Миллера. Границы измеряемых микронапряжений и размеров ОКР составляли $\varepsilon \sim 0.0005$ и больше, $D_{\text{coh}} \sim 300$ нм и меньше.

3. ПРОФИЛИ И ШИРИНЫ ДИФРАКЦИОННЫХ ПИКОВ, ИЗМЕРЯЕМЫХ НА HRFD

Для анализа профилей дифракционных пиков от исследуемого кристаллического материала необходимо определить вклад инструмента, на котором проводятся измерения. Для этого про-

веден анализ профилей дифракционных пиков от стандартных поликристаллов Al_2O_3 или La^{11}B_6 (из серии “NIST standards”, рассматриваемые как идеальные поликристаллы без собственного вклада в ширину дифракционных пиков), который показал, что они достаточно хорошо соответствуют функции Войта, являющейся сверткой гауссиана и лоренциана. Более того, оказалось, что для описания профилей пиков сплавов типа Fe–Ga и Fe–Al функция Войта также может быть использована. Пример такого описания (использовался программный пакет Fityk [13]) приведен на рис. 1,

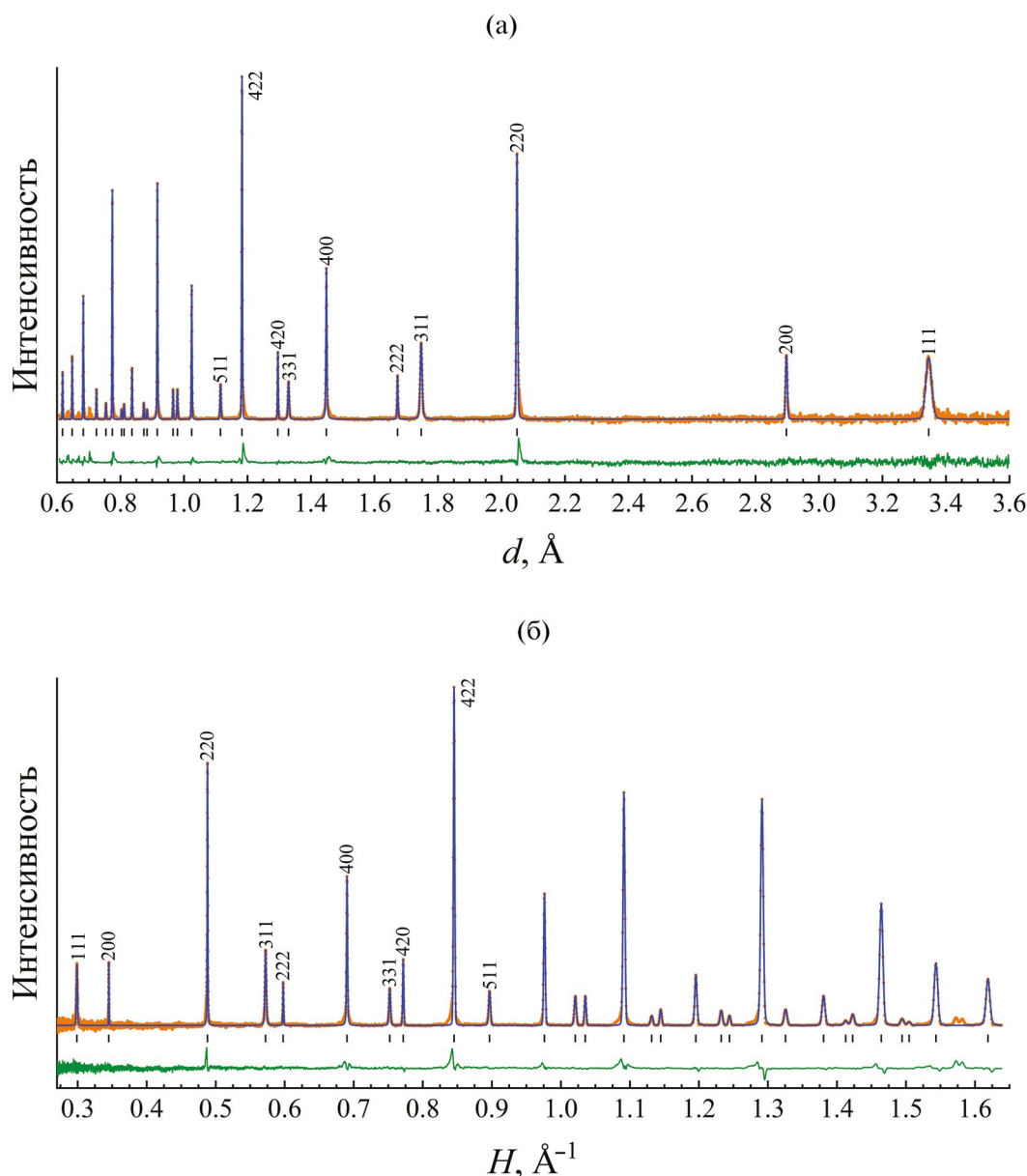


Рис. 1. Нейтронная дифрактограмма сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$ в шкале d — межплоскостного расстояния (а) и в шкале $H = 1/d$ — длины вектора в обратной решетке (б). Показаны экспериментальные точки, рассчитанный профиль, разностная кривая и индексы Миллера некоторых пиков. Вертикальные штрихи — положения дифракционных пиков для структурной фазы $D0_3$ (кубическая, $Fm\bar{3}m$, $a = 5.795$ Å).

где показана дифрактограмма сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$. Из профилей пиков извлекались их основные геометрические характеристики: высота, площадь, положение и ширина. Обработка дифрактограмм проводилась для двух вариантов переменной сканирования: в кристаллическом (d -шкала) и обратном (H -шкала) пространствах. Эти варианты являются стандартными для представления данных, полученных на TOF-дифрактометрах, каждый из них имеет свои преимущества и ограничения, и оба будут использоваться далее.

Расчет ширины дифракционных пиков на половине высоты, которую обычно называют разрешающей способностью, $R = \Delta d/d = \Delta H/H$, где d — межплоскостное расстояние, $H = 1/d$ — длина вектора в обратном пространстве, для дифрактометра по времени пролета приводит к выражению:

$$R = [(\Delta t_0/t)^2 + (\Delta\theta/\text{tg}\theta)^2]^{1/2}, \quad (1)$$

где Δt_0 — ширина нейтронного импульса, $t = 252.778 \cdot L \lambda = 505.556 L d \sin\theta$ — полное время пролета [мкс], L — пролетное расстояние от источника нейтронов до детектора [м], λ — длина волны нейтрона [Å], θ — угол Брэгга, $\Delta\theta$ — величина, включающая все геометрические неопределенности процесса рассеяния. Для фурье-дифрактометра HRFD Δt_0 — константа (не зависит от t), определяемая максимальной частотой модуляции нейтронного пучка фурье-прерывателем. Учитывая, что $t \sim d \sim 1/H$, уравнение (1) можно переписать в виде:

$$(\Delta d_R)^2 = C_1 + C_2 d^2 \text{ или } (\Delta H_R)^2 = C_1 H^4 + C_2 H^2, \quad (2)$$

где Δd или ΔH — ширина пика в d - или H -шкале, C_1 и C_2 — константы, связанные с Δt_0 и $\Delta\theta$ соответственно. Для стандартного TOF-дифрактометра, например HRPD на источнике с коротким импульсом ISIS [14], ширина нейтронного импульса не является постоянной, а изменяется в первом приближении как $\Delta t_0 \sim t$, и, соответственно, функция разрешения практически не зависит от t , $R \approx \text{const}$ в широком диапазоне времен пролета. Сравнение поведения ширин дифракционных пиков для TOF-дифрактометров HRFD и HRPD (High Resolution Powder Diffractometer, ISIS) для двух типов переменной сканирования приведено на рис. 2. Для случая H -шкалы показана также ширина дифракционных пиков, измеряемых на λ_0 -дифрактометре HRPT (High-Resolution Powder Diffractometer for Thermal Neutrons, PSI) [15]. Очевидными особенностями показанных функций являются линейность зависимости $(\Delta d)^2$ от d^2 для TOF-дифрактометров в d -шкале и наличие

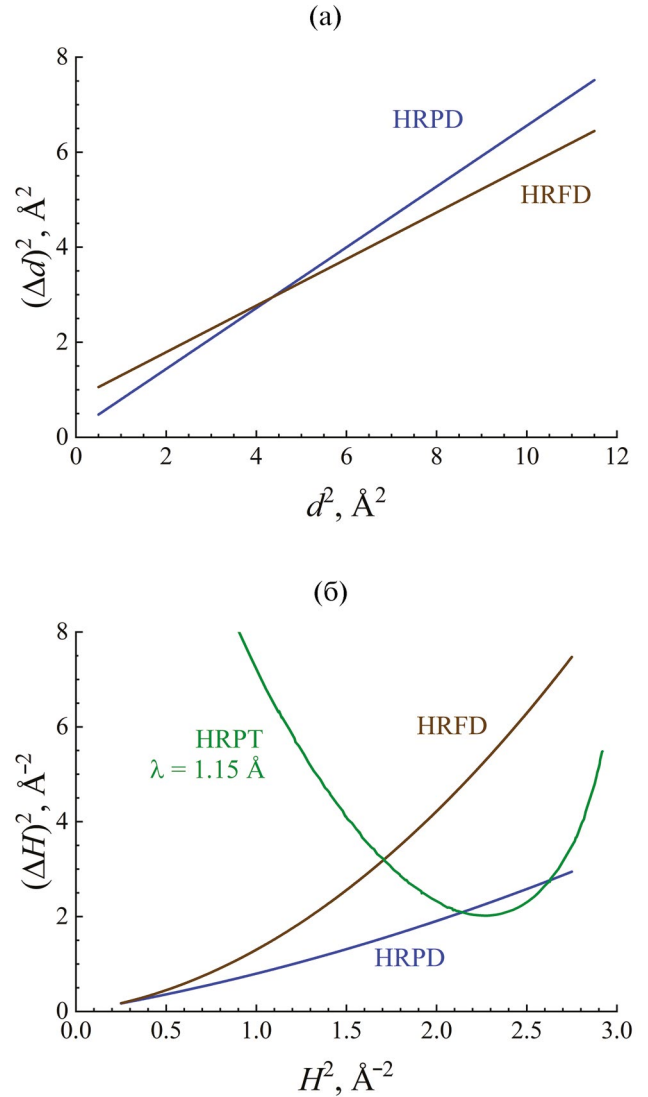


Рис. 2. Зависимости, соответствующие формулам (2), для двух вариантов переменной сканирования d (а) и H (б) для TOF-дифрактометров на источниках с коротким (HRPD, ISIS) и длинным (HRFD, ИБР-2) импульсом, а также для дифрактометра с монохроматическим пучком (HRPT, SINQ) на стационарном источнике нейтронов.

глубокого минимума на зависимости $(\Delta H)^2$ от H^2 для λ_0 -дифрактометра.

Обычным методом определения констант в формулах (2) является дифракционный эксперимент с поликристаллами Al_2O_3 или La^{11}B_6 . В случае реального кристалла ширина пиков увеличивается за счет микроструктурных эффектов. Почти всегда это увеличение связано с конечным размером областей когерентного рассеяния и микродеформациями кристаллитов. Иногда приходится учитывать проявления неомогенности состава. Известно, что в общем случае форма

узлов обратной решетки является фурье-образом формы ОКР [2]. Для одного из частных случаев Шеррером была получена формула (в российской литературе часто обозначается как формула Селякова–Шеррера), связывающая уширение дифракционного пика с усредненным по объему размером ОКР (условно с размером кристаллитов) в направлении, параллельном вектору рассеяния, которая в d - и H -шкалах может быть записана как [4]:

$$\Delta d_D = d^2/D_{\text{coh}} \text{ и } \Delta H_D = 1/D_{\text{coh}}. \quad (3)$$

Из (3) видно, что в обратном пространстве эффект размера приводит к одинаковому уширению всех узлов обратной решетки независимо от H .

Для учета уширения дифракционных пиков вследствие эффекта микронапряжений в кристаллитах используется соотношение, полученное Стоксом и Вильсоном, для которого в шкалах d и H можно получить [4]:

$$\Delta d_\varepsilon = 2\varepsilon d \text{ или } \Delta H_\varepsilon = 2\varepsilon H. \quad (4)$$

Видно, что этот эффект приводит к линейному увеличению уширения узлов обратной решетки с ростом d или H . Основанием для формулы Стокса–Вильсона служит предположение о том, что при действии на кристаллит сжимающей или растягивающей силы относительное изменение параметра ячейки будет постоянным, т.е. $|\Delta a|/a \sim \varepsilon$.

Для объединения этих двух эффектов требуется предположение о функции, которой могут быть описаны профили пиков от полидисперсной по размерам ОКР среды при наличии микродеформаций. На уровне ширины дифракционных пиков вопрос сводится к способу суммирования этих эффектов (и вклада функции разрешения) — линейному или квадратичному. Первый или второй способы следует использовать, если оба эффекта приводят к профилю, который можно описать функцией Лоренца или Гаусса соответственно. Хотя реальные профили этими функциями не описываются, наша практика свидетельствует, что квадратичное сложение эффектов в целом соответствует экспериментальным данным, и далее именно оно будет использоваться. Объединяя таким образом (3) и (4), получаем:

$$(\Delta d_s)^2 = (d^2/D_{\text{coh}})^2 + (2\varepsilon d)^2 \\ \text{или } (\Delta H_s)^2 = (1/D_{\text{coh}})^2 + (2\varepsilon H)^2, \quad (5)$$

что является вкладом образца в ширину дифракционных пиков в зависимости от межплоскостного расстояния или от длины вектора в обратном

пространстве соответственно. Объединяя таким же образом инструментальную ширину (2) и вклад образца (5), получаем для зависимости ширины дифракционных пиков реального кристалла от переменных d или H :

$$(\Delta d)^2 = C_1 + (C_2 + C_3)d^2 + C_4d^4, \\ (\Delta H)^2 = C_4 + (C_2 + C_3)H^2 + C_1H^4, \quad (6)$$

где C_1 и C_2 есть константы дифрактометра, $C_3 = (2\varepsilon)^2$, $C_4 = (1/D_{\text{coh}})^2$. Видно, что при отсутствии эффекта размера ($C_4 \approx 0$) в d -шкале зависимость $(\Delta d)^2$ от d^2 будет линейной, а при его наличии — параболической. В H -шкале отсутствие эффекта размера должно приводить к прохождению зависимости $(\Delta H)^2$ от H^2 через начало координат. Строя эти зависимости в достаточно большом интервале d или H , можно определить ε и D_{coh} . Формулы (6), далее они будут обозначаться как построение Вильямсона–Холла, позволяют не только получить оценки величин D_{coh} и ε , но и выявить наличие (или отсутствие) анизотропии ширины пиков, т.е. их зависимость от конкретного набора индексов Миллера.

С математической точки зрения оба представления формулы (6), в d - или в H -шкале, эквивалентны и при обработке экспериментальных данных должны приводить к одинаковым значениям для ε и D_{coh} . Однако это утверждение справедливо только в том случае, если при определении ε и D_{coh} с использованием метода наименьших квадратов (МНК) правильно учтены веса точек. Если в этом есть сомнения, или веса точек вообще не учитываются, то анализ $(\Delta d)^2$ от d^2 предпочтительнее, поскольку при определении коэффициентов в (6) основной вклад внесут точки при больших d , которые, как правило, более достоверны, поскольку в этой области меньше случаев перекрытия с другими пиками и разрешение TOF-дифрактометра улучшается с ростом d .

Для определения того, насколько существенны перечисленные факторы, проведено сравнение данных о размерах ОКР, полученных при обработке профилей дифракционных пиков на дифрактограммах, приведенных на рис. 1, на приближениях Шеррера и Вильямсона–Холла. Предварительно была обработана дифрактограмма от стандартного поликристалла La^{11}B_6 , определены константы C_1 и C_2 в формулах (2), и получено, таким образом, аналитическое выражение для функции разрешения. По дифрактограммам сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$ определены ширины нескольких сверхструктурных пиков фазы $D0_3$ (от 111 до 531) и основных пиков фазы $B2$, из которых затем

вычитался (квадратично) вклад функции разрешения. Результаты, полученные в приближении Шеррера, показаны на рис. 3. Видно, что почти все величины, извлеченные из ширин пиков, соответствуют среднему значению в пределах одной ошибки, т.е. анизотропия ширин отсутствует. Средние значения, полученные при обработке дифрактограмм в d - и H -шкалах, практически совпадают.

Построения Вильямсона–Холла для ширин основных и сверхструктурных пиков сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$ показаны на рис. 4. Видно, что значения ширин для основных пиков практически соот-

ветствуют величинам, рассчитанным по функции разрешения. Это означает, что размеры ОКР для матрицы, которая представляет собой фазу $B2$, велики ($D_{\text{coh}} > 300$ нм), а уровень микронапряжений мал ($\epsilon < 0.0005$). Значения ширин для сверхструктурных пиков в пределах ошибок соответствуют расчету по формулам (6). Полученные с использованием МНК оценки D_{coh} совпадают (в пределах ошибок) при обработке дифрактограмм в d - и H -шкалах и близки к средним значениям, полученным в приближении Шеррера. Из построения Вильямсона–Холла для ширин сверхструктурных пиков, измеренных после процедуры нагрева–охлаждения образца, следует, что размеры кластеров фазы $D0_3$ увеличились почти в три раза, тогда как размеры ОКР матрицы не изменились.

Для оценки систематических ошибок в определении размеров ОКР расчеты методами Шеррера и Вильямсона–Холла были проведены в вариантах с поочередным и совместным исключением крайних экспериментальных точек. Полученные результаты представлены в табл. 1. Видно, что радикальных изменений средних размеров ОКР не наблюдается, т.е. систематические ошибки малы. Наибольшее влияние оказывает точка при d_{max} (пик 111) при обработке методом Вильямсона–Холла, но средняя величина остается в пределах ошибок.

Построение Вильямсона–Холла помимо размеров ОКР позволяет оценить уровень микронапряжений — коэффициент C_3 в формулах (6). Другим простым методом, позволяющим выявить наличие или отсутствие микронапряжений, является сравнение ширин пиков (с вычтенным вкладом функции разрешения), являющихся порядками отражения. Сравнение ширин порядков отражения позволяет избежать влияния анизотропных эффектов, а согласно (4) при наличии микронапряжений ширины пиков, выраженных в H -шкале, должны линейно расти с номером порядка. Проверка для направлений $[h00]$ и $[hh0]$ показала, что в сплаве $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$ в исходном состоянии рост ширины не наблюдается. Наоборот, после нагрева–охлаждения сплава небольшие микронапряжения присутствуют ($\epsilon \approx 0.0005$), что, по-видимому, связано с происходившими в нем структурными фазовыми переходами [10].

4. МЕТОД ПЕЛАШЕКА

В 1941 г. Колмогоровым было доказано [16], что при неограниченном дроблении частиц при перемалывании материала логарифмы размеров подчиняются нормальному распределению и,

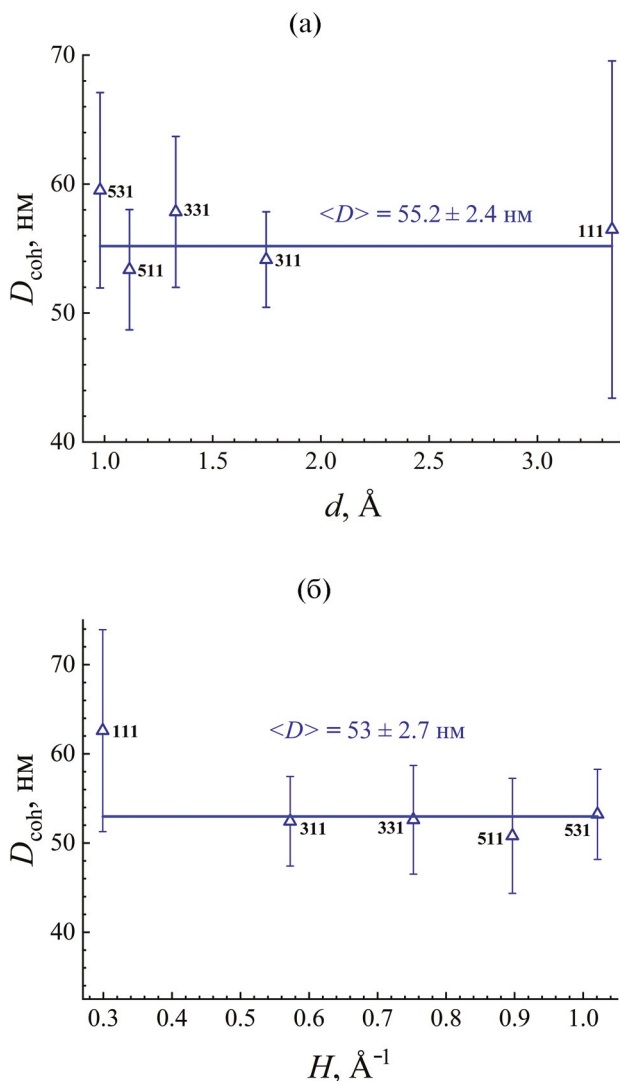


Рис. 3. Размеры ОКР кластеров фазы $D0_3$ в сплаве $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$, полученные по формулам Шеррера (3) из ширин нескольких первых сверхструктурных пиков в дифрактограммах, представленных в шкалах d (a) и H (b). Ошибки точек — статистические, горизонтальные линии соответствуют среднему размеру ОКР, полученному с использованием МНК.

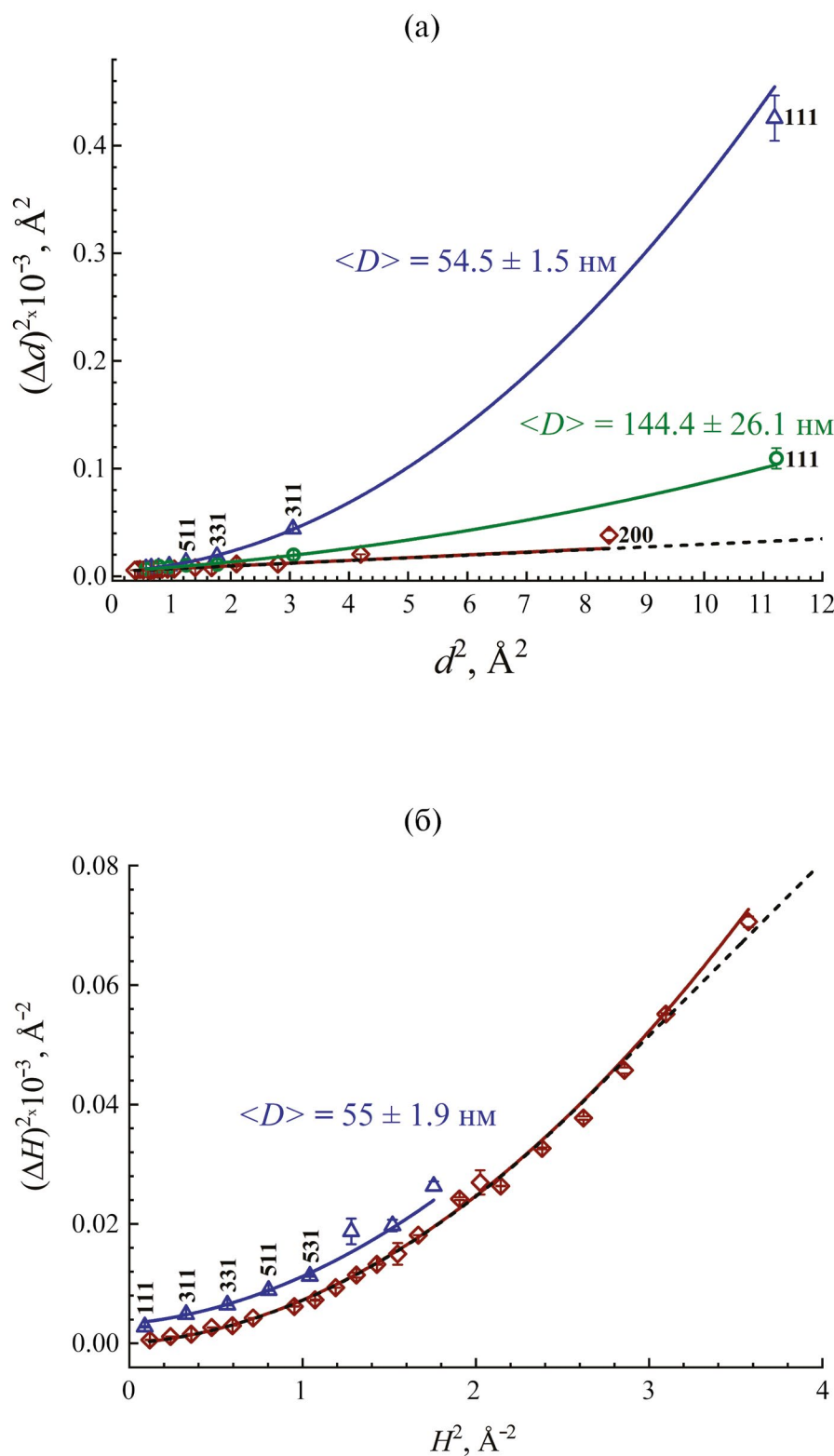


Рис. 4. Построения Вильямсона—Холла для первых основных и сверхструктурных (нечетные индексы Миллера) пиков от сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$, представленные в шкалах d (а) и H (б). Сплошные линии проведены с использованием МНК, пунктирная линия соответствует функции разрешения HRFD. На графике с d -шкалой дополнительно показаны ширины сверхструктурных пиков, измеренные после нагрева—охлаждения образца с $\langle D \rangle = 145$ нм. Ширины основных пиков практически не изменились.

Таблица 1. Средние размеры кластеров (в нм) фазы DO_3 , рассчитанные методами Шеррера (Sh) и Вильямсона–Холла (WH) для d - и H -шкал в следующих вариантах: 1 — все измеренные точки, 2 — без точки при $d_{\max}$, 3 — без точки при $d_{\min}$, 4 — без точек при $d_{\max}$ и $d_{\min}$. Ошибки размеров соответствуют величинам, указанным на рис. 3

Метод	1	2	3	4
Sh, d -шкала	55.2	55.2	54.7	54.6
WH, d -шкала	54.5	53.5	53.6	53.5
Sh, H -шкала	53.0	52.4	52.9	52.4
WH, H -шкала	55.0	53.2	54.8	52.9

соответственно, сами размеры подчиняются логарифмически нормальному распределению. Можно предполагать, что процессы формирования кристаллитов (зерен, кластеров, ОКР) имеют аналогичную физическую природу, и их распределение по размерам также является логнормальным. Однако для этого распределения не удастся получить аналитическое выражение для профилей дифракционных пиков, но это можно сделать, если предполагать, что размеры кристаллитов подчиняются гамма-распределению, которое близко по форме к логнормальному распределению. В [7] гамма-распределение приведено в форме:

$$G(x) = R_0^{-(m+1)} x^m \exp(-x/R_0) / \Gamma(m+1), \quad (7)$$

где $\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} \exp(-t) dt$ — гамма-функция Эйлера, $x > 0$. Среднее значение $\langle R \rangle$ и дисперсия σ^2 распределения $G(x)$ связаны с его параметрами так:

$$\langle R \rangle = (m+1)R_0, \quad \sigma^2 = (m+1)R_0^2 \text{ и обратно:} \\ R_0 = \sigma^2 / \langle R \rangle, \quad m = \langle R \rangle^2 / \sigma^2 - 1. \quad (8)$$

Аналитическое выражение для профилей дифракционных пиков в случае гамма-распределения размеров ОКР приведено в [17] и [7] (также [18]). Оно позволяет получить уравнение для вычисления полной ширины дифракционного пика на любом уровне его высоты. В работе [7] предложено определять полные ширины пика на уровнях 1/5 и 4/5 высоты, $W(1/5)$ и $W(4/5)$. Выбор этих уровней произволен и является компромиссом между требованием максимального различия между ширинами и негативного влияния на них фона вблизи основания пика и малого числа точек вблизи его максимума. В [7] показано,

что ширины пика могут быть связаны с параметрами (R_0, m) распределения $G(R)$ и с физическими переменными $\langle R \rangle$ и σ так:

$$\langle R \rangle = 2BC/W(4/5), \quad \sigma = 2BC^{1/2}/W(4/5), \quad (9)$$

$$A = \text{arcctg}(277069 - 105723W(1/5)/W(4/5)),$$

$$B = 0.001555 + 0.00884 \text{ctg}(0.002237 - 2101A),$$

$$C = -0.6515 - 463695A.$$

Для вычисления усредненного по объему размера ОКР в [18] приведена формула, которую в наших обозначениях можно записать (пренебрегая отличием от единицы константы Шеррера) как:

$$\langle R \rangle_v = (\langle R \rangle^2 / \sigma^2 + 3)(\sigma^2 / \langle R \rangle) = \\ = \langle R \rangle + 3\sigma^2 / \langle R \rangle. \quad (10)$$

Если σ заметно меньше, чем $\langle R \rangle$ ($\sigma \sim \langle R \rangle / 10$), то $\langle R \rangle_v$ больше, чем $\langle R \rangle$ всего на несколько %.

Итак, процедура расчета среднего размера ОКР и функции распределения по размерам включает определение ширин $W(1/5)$ и $W(4/5)$ для выбранных на дифрактограмме пиков (мы используем специально созданный на языке программирования Python программный код с библиотеками Math, SciPy и tkinter), вычитание (квадратично) вкладов функции разрешения дифрактометра на таких же уровнях от высоты пиков, предварительно определенных по данным для $La^{11}B_6$ (NIST-стандарт), вычисление значений $\langle R \rangle$, σ и $\langle R \rangle_v$ по формулам (9) и (10), пересчет $\langle R \rangle$ и σ в R_0 и m по (8), расчет $G(x)$ по (7).

В [7] отмечено, что величина $\langle R \rangle^2 / \sigma^2 = m + 1$ является мерой полидисперсности размеров ОКР. Малые значения m ($m < 2$) соответствуют широкому распределению, т.е. сильно полидисперсной среде. При $m > 30$ среду можно считать монодисперсной.

5. ПЕРЕХОД К ЛОГНОРМАЛЬНОМУ РАСПРЕДЕЛЕНИЮ

Согласно [16] логнормальное распределение кристаллитов по размерам является более естественным, чем гамма-распределение. Кроме того, расчеты гамма-распределения бывают затруднены из-за необходимости возводить большие числа в большую степень (фактор x^m в формуле (7)). Поскольку при малой асимметрии оба распределения близки друг другу по форме, то для визуального представления расчетов можно использовать логнормальное распределение:

$$L(x) = [1/x\alpha(2\pi)^{1/2}] \exp[-(\ln x - \mu)^2/2\alpha^2], \quad (11)$$

среднее значение и дисперсия которого есть:

$$\begin{aligned} \langle R \rangle &= \exp(\mu + \alpha^2/2), \\ \sigma^2 &= [\exp(\alpha^2) - 1] \exp(2\mu + \alpha^2). \end{aligned} \quad (12)$$

Приравнявая $\langle R \rangle$ и σ^2 в формулах (8) и (12), получаем:

$$\begin{aligned} \alpha^2 &= \ln[(m+2)/(m+1)], \\ \mu &= \ln[(m+1)R_0] - \alpha^2/2, \end{aligned} \quad (13)$$

где R_0 и m — параметры гамма-распределения.

В случае логнормального распределения усредненный по объему размер ОКР согласно [16] вычисляется по формуле:

$$\langle R \rangle_{VL} = \exp[\mu + (7/2)\alpha^2]. \quad (14)$$

Сравнение обоих распределений с одинаковыми $\langle R \rangle$ и σ^2 , рассчитанными по характеристикам пика 111 сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$ показано на рис. 5. Видно, что, действительно оба распределения практически совпадают.

В табл. 2 приведены средние размеры и дисперсия распределения по размерам упорядоченных кластеров фазы $D0_3$ в составе $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$, рассчитанные по характеристикам нескольких сверхструктурных пиков, и параметры гамма- и логнормального распределений. Рассчитанные по ним логнормальные распределения показаны на рис. 6.

6. ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Как следует из построений Вильямсона—Холла для сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$ (рис. 4), его микроструктура организована в виде кластеров упорядоченной фазы $D0_3$, дисперсно встроенных в матрицу фазы $B2$. Характерные размеры кластеров, определенные методами Шеррера и Вильямсона—Холла, хорошо соответствуют друг другу и составляют ~ 55 нм. После экспериментов с медленным нагревом до 900°C и последующего охлаждения до комнатной температуры неоднородное состояние сплава сохранилось, но средний размер кластеров возрос почти в три раза. Анализ экспериментальных данных, полученных на нейтронном дифрактометре по времени пролета, был проведен для двух вариантов переменной сканирования: в кристаллическом (d -шкала) и обратном (H -шкала) пространствах. Кроме того, были получены оценки возможных систематических ошибок. Был сделан

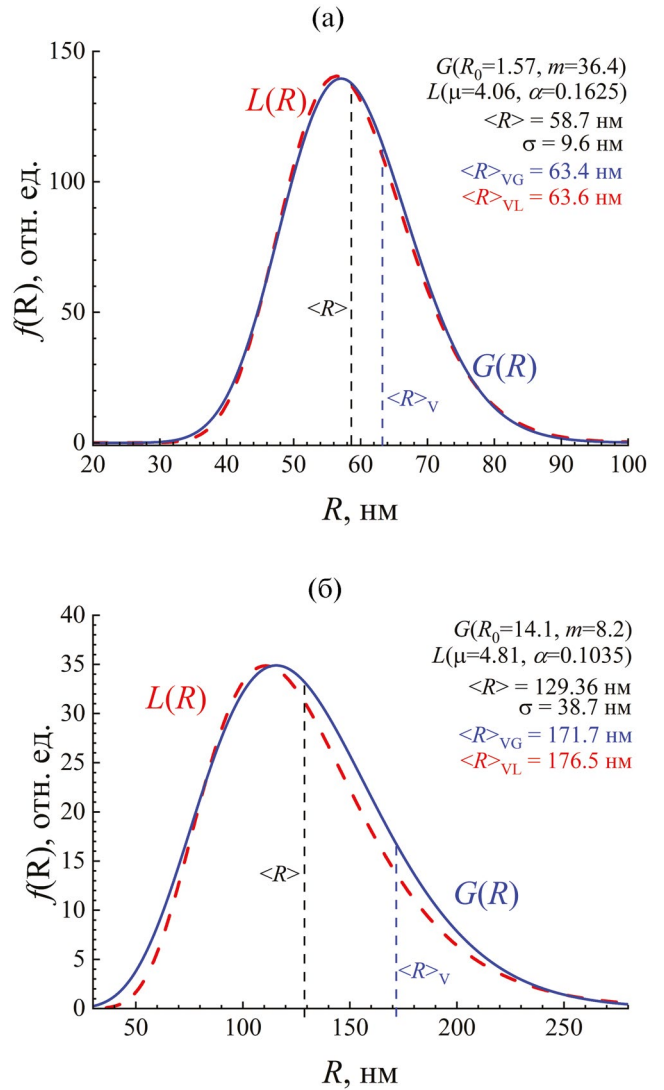


Рис. 5. Сравнение логнормального ($L(R)$, пунктирная линия) и гамма- ($G(R)$, сплошная линия) распределений, вычисленных по характеристикам пика 111 от сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$, после отливки (а) и медленного нагрева и охлаждения (б) и имеющих одинаковые первый и второй моменты.

вывод, что определяемые таким образом средние размеры обладают необходимой степенью устойчивости, т.е. слабо зависят от применяемой переменной сканирования и полного числа экспериментальных точек. Приоритетным должно быть использование построения Вильямсона—Холла как более универсального, чем метод Шеррера.

Общим недостатком этих методов является невозможность получить какую-либо информацию о функциях распределений, которым подчиняются величины микронапряжений ϵ и размеров ОКР D_{coh} . Рассмотренный в разделе 4 метод Пелашека позволил с помощью незначительного усложне-

Таблица 2. Дисперсия и математическое ожидание, из которых были рассчитаны параметры и усредненный по объему размер ОКР ($\langle R \rangle_v$) для гамма- и логнормального распределений, полученные методом Пелашека из ширин нескольких первых сверхструктурных пиков в дифрактограммах сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$ в двух состояниях. Значения σ , $\langle R \rangle$, R_0 , $\langle R \rangle_v$ приведены в нанометрах

$\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$ (после отливки)								
	Дисперсия и математическое ожидание распределений		Гамма-распределение			Логнормальное распределение		
hkl	σ	$\langle R \rangle$	R_0	m	$\langle R \rangle_v$	α^2	μ	$\langle R \rangle_v$
111	9.58	58.66	1.57	36.5	63.4	0.0263	4.06	63.5
311	15.63	52.19	4.68	10.2	66.2	0.0859	3.91	67.5
331	14.47	54.05	3.87	12.96	65.7	0.0692	3.96	66.5

$\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$ (после нагрева и охлаждения)								
111	42.72	129.36	14.1	8.2	171.7	0.1035	4.81	176.5
311	38.69	104.07	14.4	6.2	147.2	0.1294	4.58	153.5
331	50.87	113.30	22.8	3.96	181.8	0.1836	4.64	196.6

ния анализа профилей дифракционных пиков получить вполне реалистичную информацию о распределении кластеров фазы $D0_3$ по размерам. Рассчитанные по профилям нескольких сверхструктурных пиков гамма-распределения достаточно хорошо соответствуют друг другу. В частности, эффект увеличения размеров кластеров после нагрева–охлаждения сплава проявился вполне четко (рис. 7). Для сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$ определенные методом Пелашека усредненные по объему разме-

ры кластеров хорошо соответствуют величинам, полученным при использовании методов Шеррера и Вильямсона–Холла. Например, увеличение среднего по объему размера кластеров после нагрева–охлаждения составило 2.6 (по Пелашеку) и 2.7 (по Вильямсону–Холлу) раза.

В оригинальной работе [7] в качестве распределения ОКР по размерам из математических соображений выбрано гамма-распределение.

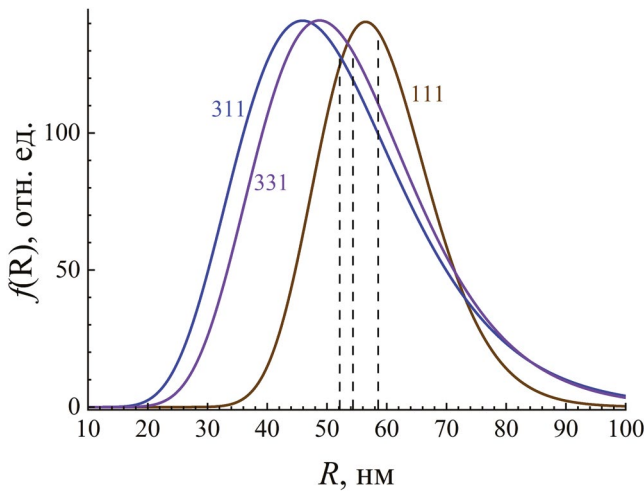


Рис. 6. Логнормальные распределения, рассчитанные методом Пелашека по характеристикам нескольких сверхструктурных пиков сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$. Распределения нормированы по амплитуде. Штриховыми линиями показаны средние по объему размеры ОКР.

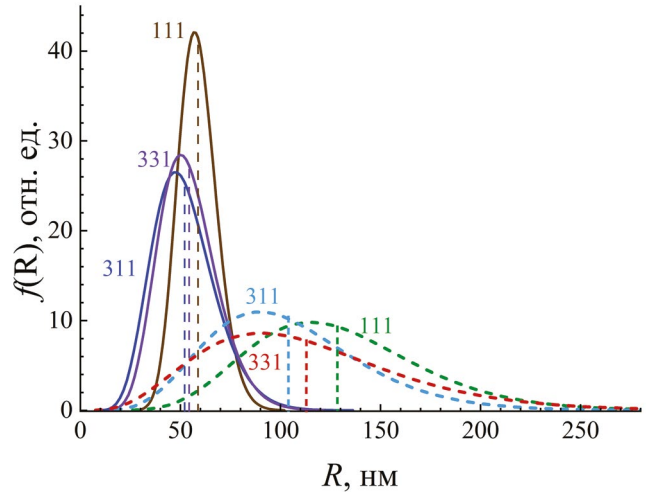


Рис. 7. Гамма-распределения, рассчитанные методом Пелашека по характеристикам нескольких сверхструктурных пиков сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$, для исходного состояния (сплошные линии) и после нагрева–охлаждения сплава (пунктирные линии). Распределения нормированы по площади. Вертикальными линиями показаны средние по объему размеры ОКР.

Однако физически более обоснованным является логарифмически нормальное распределение, и в настоящей работе предложен простой алгоритм его вычисления по характеристикам, полученным с использованием метода Пелашека. Анализ экспериментальных данных для сплава $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{26}$ показал, что в этом случае оба распределения практически совпадают.

Важным достоинством метода Пелашека является объемный характер получаемой с его помощью информации, не искаженной поверхностными эффектами. Ограничениями в использовании этого метода могут быть наличие сильных микронапряжений в образце и перекрытие дифракционных пиков из-за низкой симметрии кристалла или недостаточного уровня разрешающей способности дифрактометра. Предложенная методика может быть применена к сплавам любого состава при условии, что уширение дифракционных пиков связано только или преимущественно с эффектом размера.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Нейтронные дифракционные эксперименты выполнены на нейтронном источнике ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна). Авторы благодарны С.В. Сумникову за помощь в проведении дифракционных экспериментов. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-42-04404).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mitte-meijer E.J., Welzel U. (Editors). Modern Diffraction Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012. 554p.
2. *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* // Теория рассеяния рентгеновских лучей. Москва: Изд-во МГУ, 1978. С. 278.
3. *Цыбуля С.В., Черепанова С.В.* // Введение в структурный анализ нанокристаллов. Новосибирск: Изд-во Новосибирский государственный университет, 2008. С. 92.
4. *Балагуров А.М.* Дифракция нейтронов для решения структурных и материаловедческих задач. Москва: Изд-во Физфак МГУ им. М.В. Ломоносова, 2017. С. 305.
5. *Mitte-meijer E.J., Welzel U.* // *Z. Kristallogr.* 2008. V. 223. № 27. P. 552.
6. *Scardi P., Ortolani M., Leoni M.* // *Mater. Sci. Forum.* 2010. V. 651. P. 155.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.651.155>
7. *Pielaszek R.* // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 382. P. 128.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.05.040>
8. *Vorobiev A., Chernyshov D., Gordeev G., Orlova D.* // *J. Appl. Cryst.* 2008. V. 41. P. 831.
<https://doi.org/10.1107/S002188980802339X>
9. *Wojnarowicz J., Chudoba T., Gierlotka S., Sobczak K., Lojkowski W.* // *Crystals.* 2018. V. 8. № 179.
<https://doi.org/10.3390/cryst8040179>
10. *Balagurov A.M., Sumnikov S.V., Cifre J., Palacheva V.V., Chubov D.G., Golovin I.S.* // *J. Alloys and Comp.* 2023. V. 932. P. 167663.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167663>
11. *Balagurov A.M.* // *Neutron News.* 2005. V. 16. № 3. P. 8.
<https://doi.org/10.1080/10446830500454346>
12. *Балагуров А.М., Бобриков И.А., Бокучава Г.Д., Журавлев В.В., Симкин В.Г.* // ЭЧАЯ. 2015. Т. 46. № 3. С. 453.
<https://doi.org/10.1134/S1063779615030041>
13. *Wojdyr M.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2010. V. 43. P. 1126.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>
14. *Ibberson R.M.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2009. V. 600. P. 47.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.11.066>
15. *Fischer P., Frey G., Koch M., Konnecke M., Pomjakushin V., Schefer J., Thut R., Schlumpf N., Burge R., Greuter U., Bondt S., Berruyer E.* // *Physica B.* 2000. V. 276–278. P. 146.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(99\)01399-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)01399-X)
16. *Колмогоров А.Н.* // Теория вероятностей и математическая статистика. Москва: Наука, 1986. С. 264.
17. *Scardi P., Leoni M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2001. V. 57. № 5. P. 604.
<https://doi.org/10.1107/S0108767301008881>
18. *Scardi P., Leoni M., Faber J.* // *Powder Diffraction.* 2006. V. 21. № 4. P. 270.
<https://doi.org/10.1154/1.2358359>

Estimation of the Coherently Scattering Domain Size in Alloys from Neutron Diffraction Data

B. Yerzhanov^{1, 2, *}, I. A. Bobrikov^{3, **}, A. M. Balagurov^{1, 4, ***}

¹ Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

² Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia

³ Centre for Cooperative Research on Alternative Energies (CIC energiGUNE), Basque Research and Technology Alliance (BRTA), Alava Technology Park, Albert Einstein 48, Vitoria-Gasteiz 01510, Spain

⁴ Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: bekarys@jinr.ru

**e-mail: ibobrikov@cicenergigune.com

***e-mail: bala@nf.jinr.ru

An analysis of the diffraction spectra of the Fe₇₄Al₂₆ alloy was conducted using a high-resolution neutron diffractometer to determine the size distribution of structurally ordered clusters dispersed within the structurally disordered matrix of the alloy. The Scherrer method was generalized for this purpose, based on the analysis of diffraction peak profiles, determining peak widths at heights of 1/5 and 4/5 of the maximum, and assuming the validity of the gamma distribution for cluster sizes (Pielaszek method). A comparison of results obtained using the Scherrer, Williamson–Hall, and Pielaszek methods was carried out, demonstrating good agreement between them. An algorithm for calculating the log-normal distribution function of cluster/particle sizes is proposed. The experimental data were obtained using a time-of-flight neutron diffractometer, and the analysis was performed for two variants of variable scanning: in crystallographic (direct) (*d*-scale) and reciprocal (*H*-scale) spaces, with estimates of possible systematic errors. It was concluded that the determined average sizes possess the necessary degree of stability, meaning they weakly depend on the applied variable scanning and the total number of experimental data points.

Keywords: neutron diffraction, time-of-flight method, microstructure of crystals, size effect, microstrain effect, coherently scattering domains, Fe–Al alloy, Scherrer method, Williamson–Hall method, Pielaszek method.

УДК 538.958

ВЛИЯНИЕ ВАКУУМНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ ФУРЬЕ-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН, ЗАПОЛНЕННЫХ КРЕМНЕЗЕМОМ

© 2024 г. Н. И. Черкашина^а, В. И. Павленко^а, А. Ю. Ручий^{а, *},
С. Н. Домарев^а, Е. В. Форова^а

^аБелгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, 308012 Россия

*e-mail: artiem.ruchii.99@mail.ru

Поступила в редакцию 26.01.2024 г.

После доработки 23.03.2024 г.

Принята к публикации 23.03.2024 г.

Вакуумное ультрафиолетовое излучение имеет очень короткую длину волны и является составной частью космического излучения. Большой потенциал для защиты от космического излучения имеют композитные материалы на основе полиимида. В работе представлены результаты исследований влияния вакуумного ультрафиолетового излучения на полиимидную пленку, полиимидную трековую мембрану и композитный материал на основе полиимидной трековой мембраны, заполненной нановолокнами диоксида кремния. Исследованы потеря массы, диэлектрические свойства, инфракрасные фурье-спектры и смачиваемость исследуемых образцов до и после воздействия вакуумного ультрафиолетового излучения. Обнаружено, что наименьшие потери массы при облучении происходят в композитном материале на основе полиимидной трековой мембраны, заполненной SiO₂; диэлектрическая проницаемость композитной пленки после облучения увеличилась на 65.8%. Установлено, что воздействие вакуумного ультрафиолетового излучения на исследуемые пленки сопровождается разрушением небольшого количества следующих связей: C=O, C–O, C–C и C–N. Наименьший ущерб вакуумное ультрафиолетовое излучение нанесло разработанному композитному материалу. Анализ краевого угла смачивания исследуемых образцов показал, что поверхности полиимидной пленки, полиимидной трековой мембраны и композитного материала остались гидрофильными после облучения. Изменений в структуре поверхности пленок не обнаружено.

Ключевые слова: вакуумный ультрафиолет, космическое излучение, потери массы, диэлектрическая проницаемость, инфракрасная фурье-спектроскопия, электронная микроскопия, полиимид, трековая мембрана, смачиваемость, композит.

DOI: 10.31857/S1028096024090039, EDN: EIPEJW

ВВЕДЕНИЕ

Источниками космической радиации являются солнечные и галактические лучи. Космическое излучение состоит из электромагнитных волн различной длины, включая гамма-лучи, рентгеновское и ультрафиолетовое излучение, видимый свет, инфракрасное и радиоволновое излучение, а также потоки заряженных частиц: протонов, нейтронов, электронов, позитронов, дейтронов и альфа-частиц [1–7].

Для защиты от перегрева и космического излучения различных элементов космических аппаратов применяют различные терморегулирующие покрытия [8]. Терморегулирующие покрытия могут быть созданы на основе такого материала, как полиимид [9, 10]. Полиимид — это полимерный материал, который обладает высокой термической и химической стабильностью, а также отличной электроизоляционной способностью [11–14]. Композитные материалы на основе по-

лиимида имеют большой потенциал для применения и внедрения в космической отрасли [15–17].

Космическое излучение по-разному влияет на полиимидные композитные пленки в зависимости от состава терморегулирующего покрытия и условий облучения [18, 19].

Особое внимание уделяют воздействию вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) излучения в космосе на полиимиды и изделия на их основе. ВУФ-излучение имеет очень короткую длину волны, обычно в диапазоне от 100 до 200 нм [20, 21].

В работе [22] изучено воздействие ВУФ-излучения и протонов с низкой энергией на алюминизированные полиимидные пленки, покрытые оксидом индия-олова (ИТО) $0.9\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 0.1\text{SnO}_2$. Результаты исследований показали, что при кратковременном воздействии (менее 50 дней пребывания в космосе) ВУФ-излучения с длиной волны около 115 нм пленки устойчивы и их термооптические свойства не ухудшились. Воздействие протонов с низкой энергией (ниже 10 кэВ) привело к увеличению коэффициента поглощения солнечного излучения образцами.

При воздействии ВУФ-излучения с длиной волны 115–200 нм на полиимидную пленку в условиях вакуума 1×10^{-3} Па и во временном промежутке от 0 до 1600 эквивалентных солнечных часов (ESH) или от 0 до 320 ч, в работе [23] зафиксировали следующие изменения: относительное удлинение и прочность на разрыв образцов на начальной стадии облучения уменьшаются, а при более длительном пребывании под ультрафиолетовым излучением эти параметры увеличиваются до стабильных значений. Основная причина — разрушение карбонильной, эфирной связей, а также связей C–N и C–C на начальном этапе облучения. На позднем этапе облучения азот осаждается на пленке и поверхность полиимида обогащается, а также небольшое количество карбонильной и эфирной связей восстанавливаются. Реакции восстановления протекают между ионами углерода, азота, кислорода и бензольными кольцами, а эфирные и углерод-азотные связи постепенно пропадают. При облучении полиимидной пленки протонами наблюдали разрушение молекулярной цепи пиромеллитового диангидрида (ПМДА).

В работе [24] исследовали влияние ВУФ-излучения на алюминизированную бесцветную полиимидную пленку. Авторы пришли к выводу, что облучение пленок в течение 2000 эквивалентных солнечных часов приводит к повышению индекса желтизны, увеличению коэффициента поглощения солнечного излучения и снижению

излучающей способности материала. В работе [24] такой эффект объяснен как следствие улетучивания ионов кислорода с поверхности пленки и образования свободных кислородных связей. В тоже время прочность при растяжении, модуль Юнга и температура разложения образцов снизились. Такие наблюдения связаны с процессами разрушения и восстановления молекулярной структуры пленок.

Исследование [25] показало, что после воздействия ВУФ-излучения прочность на разрыв полиимидных пленок и пропускание ультрафиолетового излучения ухудшились. В материале обнаружено много трещин, что связано с разрывом эфирных связей и имидных колец. Масса полиимидных пленок до и после облучения оставалась постоянной.

Целью настоящей работы является исследование потерь массы, инфракрасных (ИК) фурье-спектров поглощения, электрических и гидрофобных свойств полиимидной композитной пленки, наполненной нановолокнами диоксида кремния, в следствии воздействия на нее ВУФ-излучения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы

Исследования проводили на следующих пленках: полиимидная пленка (ПИ) толщиной 20 мкм марки ПМ-1 производства ООО “Урал-Изолит”, Россия; полиимидная трековая мембрана (ПИТМ) толщиной 20 мкм производства Ion Track Technology For Innovative Product (it4ip), Бельгия; композитный материал на основе полиимидной трековой мембраны, заполненной нановолокнами диоксида кремния (ПИТМ/НДК).

Композитный материал синтезировали посредством осаждения наночастиц диоксида кремния в пустотах полиимидной трековой мембраны. Для этого ПИТМ помещали в раствор тетраэтоксисилана (ТЭОС) и воздействовали ультразвуком для удаления лишнего воздуха. Далее в раствор заливали слабый раствор уксусной кислоты, что катализировало реакцию гидролиза тетраэтоксисилана. Диоксид кремния оседал в треках мембраны с образованием нановолокон. Реакция проходила при постоянном перемешивании в течение 1.5 ч. Подробное описание синтеза композита представлено в работе [26].

Методы исследования

Для облучения пленок использовали вакуумную ультрафиолетовую установку, представленную на рис. 1. “Установка для испытаний

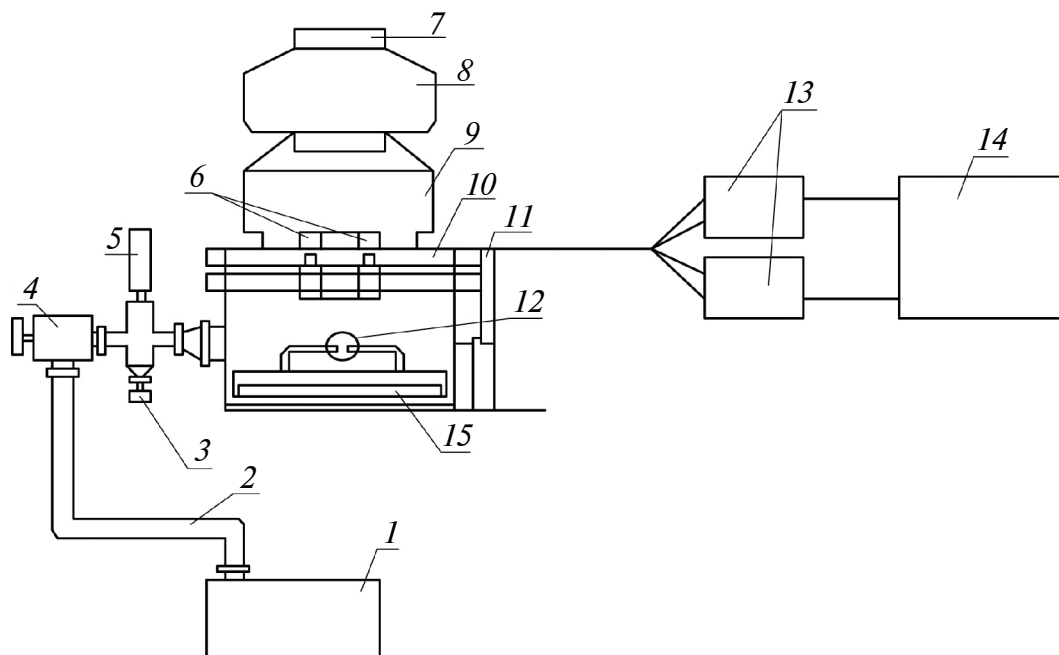


Рис. 1. Схема вакуумной ультрафиолетовой установки: 1 — спиральный насос; 2 — сильфон; 3 — напускающий клапан; 4 — клапан; 5 — вакуумметр; 6 — эксимерные лампы; 7 — отвод озона; 8 — вентилятор; 9 — кожух вентилятора; 10 — верхний фланец; 11 — петля; 12 — фланец подачи азота; 13 — высоковольтные блоки; 14 — низковольтный блок питания; 15 — охлаждаемая площадка.

образцов вакуумным ультрафиолетом в условиях, приближенных к околоземному космическому пространству» является уникальной. Она спроектирована компанией ООО «Вакуумные системы и электроника» (г. Новосибирск) специально по заказу лаборатории космического материаловедения БГТУ им. В.Г. Шухова. Исследуемые образцы помещали на стеклянные подложки, закрепляли с помощью проволоки из нержавеющей стали, после чего помещали в камеру прибора (рис. 1б). Над каждой ячейкой прибора расположены 12 ультрафиолетовых ламп. После достижения вакуума 145 мТорр в камере, включали ультрафиолетовые лампы при токе 2.7 А и напряжении 7.5 В. Облучение происходило ультрафиолетовым монохроматическим светом с длиной волны в диапазоне 90–115 нм. Температура внутри камеры составляла 20°C. Давление в камере контролировали при помощи модульного датчика вакуума GRANVILLE-PHILLIPS Mini-Convectron серии 275.

Измерение массы образцов производили с помощью лабораторных весов CAS CAUW 220D с дискретностью отсчета 0.1 мг. ИК-спектры поглощения исходных и облученных образцов снимали при помощи спектрометра Sintecon IR10 в диапазоне 5000–500 см⁻¹ со спектральным разрешением ≤ 2 см⁻¹.

Для измерения емкости исходных и облученных пленок нами были получены 2 контакта площадью 4 см² из фольгированного текстолита. Текстолит нарезали на пластины и со стороны медной фольги с помощью тонера нарисовали фигуры с заданной площадью. Далее пластины помещали в нагретый до 80°C раствор шестиводного хлорного железа (FeCl₃·6H₂O) и вытравливали в течение 30 мин. Концентрация FeCl₃ в дистиллированной воде составила 1/3. Полученные пластины соединили с контактами мультиметра. Измерения проводили при помощи мультиметра Elitech MM 300.

Морфологию исходных и облученных материалов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью микроскопа Tescan MIRA 3 LMU.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ исследуемых образцов методом растровой электронной микроскопии

Изображения исследуемых материалов до обработки ВУФ-излучением в течение 60 ч представлены на рис. 2. Изображения пленок после облучения не представлены, так как весомых изменений обнаружить не удалось. Из изображений видно, что у исходной полиимидной пленки гладкая и ровная поверхность. Царапины

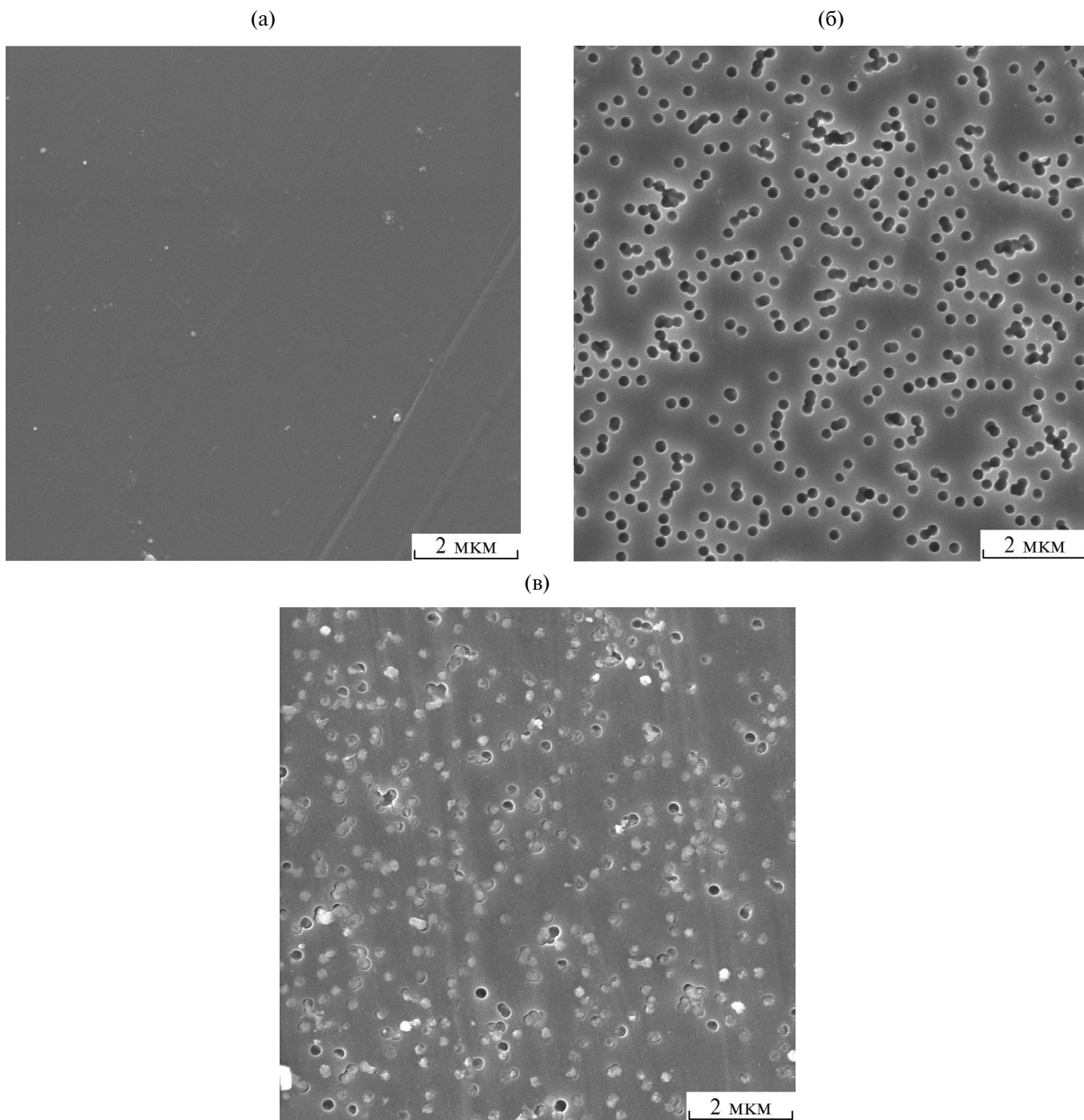


Рис. 2. РЭМ-изображения исходных полиимидной пленки (а), полиимидной трековой мембраны (б) и композитной пленки (в).

на поверхности, скорее всего, связаны с дефектами на производстве самой пленки. Кроме того, на поверхности присутствуют небольшие включения (светлые пятна на рис. 2а), которые, возможно, образовались путем попадания частиц из воздуха при полимеризации пленки. После обработки ВУФ-излучением, согласно РЭМ, поверхность полиимидной пленки сильных измене-

ний не претерпела. Известно, что ВУФ-излучение затрагивает лишь поверхностные слои полимеров в диапазоне до 1 мкм и не затрагивает глубинные слои [27]. При облучении может изменяться лишь шероховатость поверхности [28].

На РЭМ-изображении поверхности исходной полиимидной трековой мембраны (рис. 2б)

наблюдается множество отверстий-пор. Поры расположены хаотично; встречаются как единичные, так и перекрывающиеся поры. Диаметр пор практически везде одинаков и составляет около 200 нм, что соответствует заявленной документации производителя Ion Track Technology For Innovative Product. После облучения полиимидной трековой мембраны ВУФ-излучением в течение 60 ч изменений в структуре поверхности не наблюдали.

На рис. 2в представлено РЭМ-изображение исходной композитной пленки на основе полиимидной трековой мембраны, заполненной нановолокнами диоксида кремния. Заметно, что большая часть пор оказалась заполнена. Наличие малого количества (до 5%) незаполненных пор может быть связано либо с несовершенством технологии заполнения, или с тем, что поровое пространство забито пылевидными частицами, или с тем, что поры не сквозные. После воздействия на композитную пленку ВУФ-излучения в течение 60 ч изменений в структуре поверхности также зафиксировано не было.

Исследование потерь массы

Перед измерением массы исследуемые образцы выдерживали в вакуумной камере при 145 мТорр в течение 20 мин. Анализ потерь массы исследуемых пленок (рис. 3) показал, что поли-

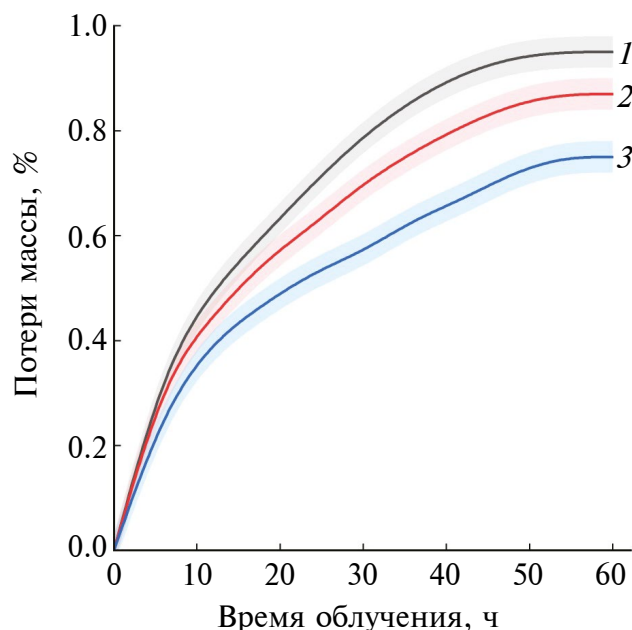


Рис. 3. Потери массы в образцах полиимидной пленки (1), полиимидной трековой мембраны (2) и композитной пленки (3) в результате облучения. Закрашенные области соответствуют доверительному интервалу измеряемой величины.

имид и полиимидная трековая мембрана теряют основную массу в течение 48 ч облучения. При дальнейшем облучении графики потери массы выходят на плато. Максимальные потери массы составили 0.95% и 0.87% для ПИ и ПИТМ соответственно. Композитная пленка теряет основную массу в течение 54 ч облучения, после чего график потери массы выходит на плато. Максимальные потери массы ПИТМ/НДК составили 0.75%. Таким образом, наименьшие потери массы наблюдали в композитном материале на основе полиимидной трековой мембраны, заполненной нановолокнами диоксида кремния.

Анализ электрических параметров

Диэлектрические свойства тонких пленок на основе полиимида зависят от их структуры, температуры и напряженности электрического поля. Снизить диэлектрическую проницаемость полиимидных пленок может увеличение свободного объема в полиимиде.

Электрическую емкость измеряли для расчета диэлектрической проницаемости исходных и облученных вакуумным ультрафиолетовым излучением тонких пленок. Расчет относительной диэлектрической проницаемости производили при помощи следующей формулы:

$$\varepsilon = Cd/(\varepsilon_0 S),$$

где ε — относительная диэлектрическая проницаемость; S — площадь обкладки конденсатора, равная 0.0004 м²; d — расстояние между пластинами, равное 0.00002 м; ε_0 — электрическая постоянная, равная 8.85×10^{-12} Ф/м; C — измеренная электрическая емкость в Ф. Измеренные данные и результаты расчетов представлены в табл. 1.

Благодаря пустотам (трекам от ионов, возникшим в процессе изготовления) в полиимидной мембране доля свободного объема полимера увеличилась, вследствие чего уменьшилась диэлектрическая проницаемость исходного материала на 15.1% по сравнению с полиимидной пленкой. Заполнение пустот в ПИТМ наночастицами диоксида кремния также привело к снижению диэлектрической проницаемости пленки на 24.8% по сравнению с чистой полиимидной трековой мембраной. Однако, согласно табл. 1, воздействие вакуумного ультрафиолетового излучения привело к увеличению диэлектрической проницаемости для всех образцов: для полиимида, полиимидной трековой мембраны и композитного материала увеличение составило 13.4, 17.8 и 65.8% соответственно. Предположительно, изменения значений диэлектрической проницаемости после

Таблица 1. Электрические параметры тонких пленок

Параметры	Образцы					
	ПИ		ПИТМ		ПИТМ/НДК	
	Исходный	Облученный	Исходный	Облученный	Исходный	Облученный
Электрическая емкость, нФ	0.21	0.24	0.18	0.21	0.14	0.22
Диэлектрическая проницаемость	1.19	1.35	1.01	1.19	0.76	1.26

облучения связаны с образованием на поверхности материала свободных радикалов. Вследствие увеличения диэлектрической проницаемости величины пробивного, порогового и рабочего напряжения пленок можно повысить.

Исследования инфракрасных фурье-спектров

На рис. 4 представлены ИК фурье-спектры поглощения полиимида до воздействия ВУФ-излучения и после.

После облучения в течение 60 ч (300 эквивалентных солнечных часов) заметно, что небольшое количество связей С=О разрушилось, так как интенсивность соответствующих полос поглощения при 1776, 1728, 1599 см⁻¹ несколько снизилась. Также по ИК-спектру видно, что некоторое количество эфирных связей также разрушилось, поскольку интенсивность полос поглощения в диапазоне 1310–1200 см⁻¹ и полосы поглощения при 1170 см⁻¹ снизилась. Интенсивность пиков при 1378, 1502, 1454, 117 см⁻¹ снизилась, значит,

связи С–N, С–С в бензольном кольце и С–С разрушились.

На рис. 5 представлены ИК фурье-спектры поглощения полиимидной трековой мембраны до облучения и после. Согласно спектру, практически все полосы поглощения идентичны обычному полиимиду, так как полиимидная трековая мембрана представляет собой полиимидную пленку с большим количеством сквозных пор.

После воздействия ВУФ-излучения интенсивность полос поглощения при 1176, 1725, 1600, 1504, 1455, 1381, 1288, 1249, 1168 и 1121 см⁻¹ снизилась. Следовательно, небольшое количество карбонильной, эфирной связей, а также связи углерод–углерод и углерод–азот разрушилось. Интенсивности разрушенных связей соизмеримы с интенсивностью разрушенных связей в полиимиде.

На рис. 6 представлены ИК фурье-спектры поглощения полиимидной трековой мембраны с нановолокнами диоксида кремния до облуче-

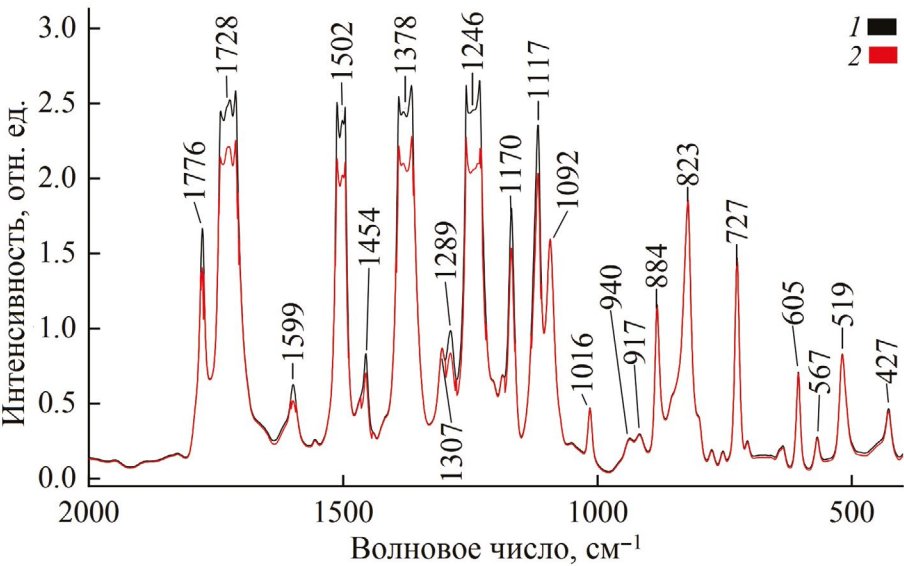


Рис. 4. ИК фурье-спектр поглощения полиимида до (1) и после воздействия ВУФ-излучения в течение 60 ч (2).

ния и после. Согласно рис. 6, большинство полос поглощения соответствуют полосам поглощения полиимидной трековой мембраны, однако появляются и новые пики, соответствующие колебаниям связей соединений диоксида кремния. Хорошо выраженная полоса поглощения средней интенсивности при 468 см^{-1} соответствует колебанию связи Si—OH. Пик при 939 см^{-1} показывает наличие колебаний связи Si—O—Si. Широкая полоса поглощения при 1160 см^{-1} является наложением нескольких полос поглощения, соответствующих колебаниям связи C—O, деформационным колебаниям связей C—C, деформа-

ционным плоскостным колебаниям связи C—H в бензольном кольце, колебаниям связи C—O—C; а также колебаниям связей Si—O—C при 1121 см^{-1} , ассиметричным колебаниям связи Si—O—Si при 1080 см^{-1} и валентным симметричным колебаниям связи Si—O—Si при 1045 см^{-1} .

После облучения композитного материала ВУФ-излучением интенсивность полос поглощения в ИК-спектре при 1776 , 1727 , 1600 , 1506 , 1455 , 1381 , 1290 , 1246 и 1170 см^{-1} снизилась. Это означает, что связи C=O, C—O, C—C, C—N разрушились в небольшом количестве. Полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей соединений

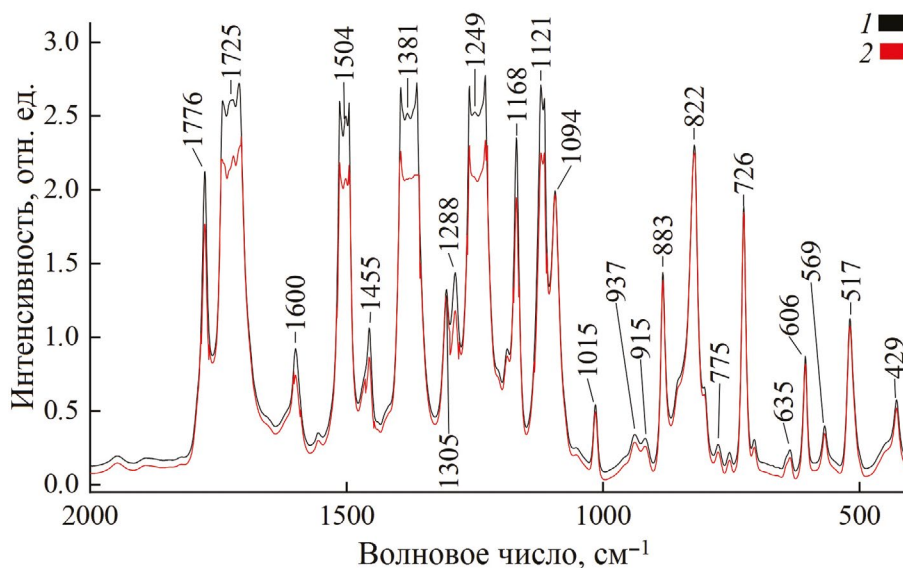


Рис. 5. ИК фурье-спектр поглощения полиимидной трековой мембраны до (1) и после воздействия ВУФ-излучения в течение 60 ч (2).

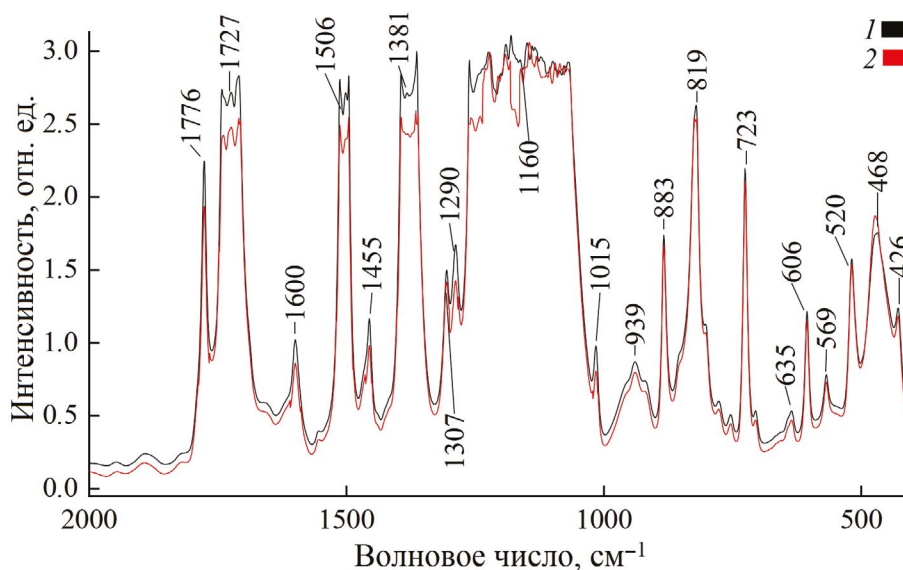


Рис. 6. ИК фурье-спектр поглощения полиимидной трековой мембраны с нановолокнами диоксида кремния до (1) и после воздействия ВУФ-излучения в течение 60 ч (2).

диоксида кремния, не претерпели изменений. Интенсивность полос поглощения после облучения композитного материала больше, чем у полиимида и полиимидной трековой мембраны, то есть облучение повлияло на композитный материал в меньшей степени.

Изменение смачиваемости поверхностей исследуемых образцов

Результаты анализа краевого угла смачивания показали, что поверхность полиимидной пленки является гидрофильной. Заметно, что после облучения вакуумным ультрафиолетовым излучением краевой угол смачивания увеличился на 21.8%, то есть поверхность полиимидной пленки стала менее гидрофильной.

Поверхность полиимидной трековой мембраны также гидрофильная. Следует отметить, что при нанесении капли воды на полиимидную трековую мембрану часть воды попала в пустоты мембраны, поэтому краевой угол смачивания исходных ПИ и ПИТМ отличаются (краевой угол смачивания ПИТМ меньше на 19.6%). После воздействия ВУФ-излучения краевой угол смачивания ПИТМ увеличился на 19.7%, то есть поверхность стала менее гидрофильной.

Поверхность полиимидной трековой мембраны с наночастицами диоксида кремния до облучения обладает гидрофильными свойствами (краевой угол смачивания больше, чем у ПИ на 13.1%). После облучения краевой угол смачивания композита увеличился на 21.7% (краевой угол смачивания $\sim 90^\circ$). Поверхность пленки также стала менее гидрофильной.

Увеличение угла смачивания пленок после облучения, вероятно, может быть связано с изменением шероховатости поверхности вследствие фотолиза и внедрением кислорода в структуру полимера [29, 30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что композитная пленка на основе полиимидной трековой мембраны, заполненной нановолокнами диоксида кремния, обладает устойчивостью к воздействию ВУФ-излучения с длиной волны 90–115 нм. Наименьшие потери массы при облучении по сравнению с чистой ПИ пленкой и ПИТМ наблюдали в композитном материале на основе ПИТМ, заполненном нановолокнами SiO_2 .

После воздействия ВУФ-излучения диэлектрическая проницаемость разработанной композитной пленки увеличилась на 65.8%.

Согласно анализу ИК фурье-спектров исходных и облученных материалов, облучение в течении 60 ч (300 эквивалентных солнечных часов) влияет на пленки посредством разрушения небольшого количества связей $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{N}$. Наибольший ущерб ВУФ-излучение нанесло пленкам ПИ и ПИТМ, в отличие от композитного материала. Анализ смачиваемости исследуемых пленок показал, что после облучения краевой угол смачивания всех образцов увеличивался. Поверхности пленок ПИ, ПИТМ и ПИТМ/НДК стали менее гидрофильными.

Так как диоксид кремния обладает высокой отражательной способностью, а введение его в поры трековой мембраны позволяют создать материал, в котором полностью отсутствует агрегация наночастиц, то такой композитный материал может найти применение при разработке терморегулирующего покрытия в космической отрасли. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение изменения термооптических характеристик (интегральный коэффициент поглощения и степень излучения) разработанных композитных пленок под воздействием ВУФ-излучения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 19-79-10064 (продление), <https://rscf.ru/project/19-79-10064/> с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boezio M., Munini R., Picozza P. // Prog. Particle Nucl. Phys. 2020. V. 112. P. 103765. <https://www.doi.org/10.1016/j.pnpnp.2020.103765>
2. Журавлева И.В. // Моделирование систем и процессов. 2019. Т. 12. № 3. С. 11. <https://www.doi.org/10.12737/2219-0767-2019-12-3-11-16>
3. Павленко В.И., Черкашина Н.И., Носков А.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 2. С. 54. <https://www.doi.org/10.31857/S1028096020110126>
4. Singh A.K., Bhargawa A. // Adv. Space Res. 2020. V. 65. № 7. P. 1831.

- <https://www.doi.org/10.1016/j.asr.2020.01.006>
5. Новосадов Н.И. Разработка технологии производства полиимидного композита космического назначения. // Международная научно-техническая конференция молодых ученых, Белгород. 2020. С. 7104.
<https://elibrary.ru/item.asp?id=44102902>
 6. Lee J.H., Kim H.N., Jeong H.Y., Cho S.O. // Nucl. Engineering Technol. 2020. V. 52. № 8. P. 1817.
<https://www.doi.org/10.1016/j.net.2020.01.016>
 7. Dobney W., Mols L., Mistry D., Tabury K., Baselet B., Baatout S. // Front. Nucl. Medicine. 2023. V. 3.
<https://www.doi.org/10.3389/fnume.2023.1225034>
 8. Михайлов М.М., Горончко В.А., Лебедев С.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 7. С. 14.
<https://www.doi.org/10.31857/S1028096021070128>
 9. Zhuo L., Cai Y., Shen D., Gou P., Wang M., Hu G., Xie F. // Chem. Engineering J. 2023. V. 451. P. 138808.
<https://www.doi.org/10.1016/j.cej.2022.138808>
 10. Mehr H.M.S., Hammer T.J., Soucek M.D. // J. Coat. Technol. Res. 2021. V. 18. № 6. P. 1445.
<https://www.doi.org/10.1007/s11998-021-00470-4>
 11. Yin L., He Y., Guo W., Wang S., He J., Wang T. // Adv. Composites Hybrid Mater. 2023. V. 6. № 6. P. 212.
<https://www.doi.org/10.1007/s42114-023-00795-1>
 12. Tao K., Sun G., Zhang S., Wang J., Chen R., Han S. // Macromolecular Rapid Communications. 2023. P. 2300510.
<https://www.doi.org/10.1002/marc.202300510>
 13. Gao M.Y., Zhai L., Mo S., Jia Y., Liu Y., He M.H., Fan L. // Chinese J. Polymer Sci. 2023. V. 41. № 12. P. 1921.
<https://www.doi.org/10.1007/s10118-023-2985-4>
 14. Kausar A. // J. Thermoplastic Composite Mater. 2023. V. 36. № 12. P. 5034.
<https://www.doi.org/10.1177/089270572311735960>
 15. Zhang Y., Dai S., Yin Z., Yan W., Li Q., Yuan H., Zhang Xu, Chen L., Luo J., Ouyang X., Liao B., Hao W., Zhu J. // SmartMat. 2023. P. 1225.
<https://www.doi.org/10.1002/smm2.1225>
 16. Li H., Kong X., Wang S., Gong M., Lin X., Zhang L., Wang D. // Molecules. 2023. V. 28. № 7. P. 3095.
<https://www.doi.org/10.3390/molecules28073095>
 17. Guo Y., Qiu H., Ruan K., Zhang Y., Gu J. // Nano-Micro Letters. 2022. V. 14. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1007/s40820-021-00767-4>
 18. Михайлов М.М., Горончко В.А. // Космические аппараты и технологии. 2022. Т. 6. № 2(40). С. 102.
<https://www.doi.org/10.26732/j.st.2022.2.04>
 19. Мяленко Д.М. // Актуальные вопросы молочной промышленности, межотраслевые технологии и системы управления качеством. 2020. Т. 1. № 1. С. 406.
<https://www.doi.org/10.37442/978-5-6043854-1-8-2020-1-406-411>
 20. Lu W., Ren S., Zhang Y., Wen X., Zhang Z., Wang A. // Environmental Sci. Pollution Res. 2023. V. 30. № 57. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1007/s11356-023-30612-7>
 21. Кузин С.В., Богачев С.А., Кириченко А.С., Перцов А.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2023. № 12. С. 31.
<https://www.doi.org/10.31857/S1028096023120117>
 22. Dembska M., Renger T., Sznajder M. // Metallurgical Mater. Trans. A. 2020. V. 51. № 9. P. 4922.
<https://www.doi.org/10.1007/s11661-020-05906-x>
 23. Shen Z.C., Ding Y.G., Wang Y.Z., He H.B. // J. Phys.: Conf. Series. 2021. V. 1765. № 1. P. 012024.
<https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/1765/1/012024>
 24. Feng J., Wang Y., Qin X., Lv Y., Huang Y., Yang Qi, Li G., Kong M. // Polymer Degradation and Stability. 2022. V. 199. P. 109915.
<https://www.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109915>
 25. Chen J., Zhao T., Zhou L., Xu B., Ju Y., Zhang Q., Wu, Z. // J. Macromolecular Sci. B. 2023. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1080/00222348.2023.2272099>
 26. Cherkashina N., Pavlenko V., Domarev S., Kashibadze N. // Chem. Engineering. 2023. V. 7. № 2. P. 32.
<https://www.doi.org/10.3390/chemengineering7020032>
 27. Скупат В.Е. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 1. С. 79.
<https://www.doi.org/10.1134/S0023119319010133>
 28. Каманина Н.В., Тойкка А.С., Зверева Г.Н., Кужаков П.В., Барнаш Я.В., Тарасов С.А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2021. Т. 21. № 4. С. 47.
<https://www.doi.org/10.18083/LCAppl.2021.4.47>
 29. Pavlenko V.I., Zabolotny V.T., Cherkashina N.I., Edamenko O.D. // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2014. V. 5. № 3. P. 219.
<https://www.doi.org/10.1134/S2075113314030137>
 30. Павленко В.И., Бондаренко Г.Г., Черкашина Н.И., Едаменко О.Д. // Перспективные материалы. 2013. № 3. С. 14.

Influence of Vacuum Ultraviolet on Changes in Fourier-Transform Infrared Spectra, Electrical and Hydrophobic Properties of a Composite Based on Polyimide Track Membranes Filled with Silica

N. I. Cherkashina¹, V. I. Pavlenko¹, A. Yu. Ruchii^{1,*}, S. N. Domarev¹, E. V. Forova¹

¹Belgorod State Technological University named after V.G.Shukhov, 308012 Belgorod, Russia

**e-mail: artiem.ruchii.99@mail.ru*

Vacuum ultraviolet radiation is a part of ultraviolet radiation with a very short wavelength and is a component of cosmic radiation. Composite materials based on polyimide have great potential for protection against cosmic radiation. The paper presents the results of studies on the effect of vacuum ultraviolet radiation on a polyimide film, a polyimide track membrane and a composite material based on a polyimide track membrane filled with silicon dioxide nanofibers. Mass losses, dielectric properties, Fourier-transform infrared spectra and wettability of the studied samples before and after vacuum ultraviolet irradiation were studied. It was found that the lowest mass losses during vacuum ultraviolet irradiation are observed in a composite material based on a polyimide track membrane filled with SiO₂; the dielectric constant of the composite film after vacuum ultraviolet irradiation increased by 65.8%. It was established that the effect of vacuum ultraviolet irradiation on the films under study is accompanied by the destruction of a small amount of the following bonds: C=O, C–O, C–C and C–N. At the same time, vacuum ultraviolet caused the least damage to the developed composite material. Analysis of the contact angle of the studied samples showed that the surface of the polyimide film, polyimide track membrane, composite material remained hydrophilic. No changes were detected in the structure of the film surface.

Keywords: vacuum ultraviolet, cosmic rays, mass losses, dielectric constant, Fourier transform infrared spectroscopy, electron microscopy, polyimide, track membrane, wettability, composite.

УДК 54.057:546.05:546.22:546.24:546.681

СИНТЕЗ СУЛЬФИДА ГАЛЛИЯ (II)

© 2024 г. Д. Н. Борисенко*

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

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

Поступила в редакцию 22.03.2024 г.

После доработки 23.05.2024 г.

Принята к публикации 23.05.2024 г.

Синтез сульфида галлия (II) проводили из элементарных веществ в замкнутом объеме двухтемпературным способом. Пассивацию поверхности галлия в парах серы наблюдали вплоть до температуры 1623 К. Контролируемое протекание химической реакции проводили в атмосфере водорода при его парциальном давлении 1300–2600 Па. Аналогичных результатов удалось добиться в вакууме с использованием фотокатализа при облучении реакционного объема ампулы ультрафиолетовым излучением с длиной волны в диапазоне 240–320 нм с мощностью лучистого потока 24.6 Вт. В обоих случаях при температуре 1323–1373 К время синтеза сульфида галлия (II) занимало не более 30 мин при массе загрузки 100 г. Для характеристики кристаллического сульфида галлия (II) методом порошковой рентгеновской дифракции применяли метод Ритвелда. Результаты анализа показали, что продуктом химической реакции являются однофазные образцы GaS. Предложенное решение проблемы пассивации поверхности расплава галлия для олигомеров серы с точки зрения квантовой электродинамики позволило значительно снизить энергетические затраты и повысить эффективность синтеза особо чистого сульфида галлия (II) для его дальнейшего использования в производстве халькогенидных стекол.

Ключевые слова: пассивация поверхности, транспортный агент, катализ, ультрафиолетовое излучение, плазма, дуговой разряд, полупроводник, водород, диффузия.

DOI: 10.31857/S1028096024090046, **EDN:** EIJNVW

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы сульфида галлия (II) обладают высокой устойчивостью к радиации и высокой чувствительностью к потокам электронов и γ -квантов и могут быть использованы для создания фотоэлектрических приемников и радиационных детекторов [1], параметрических преобразователей частоты излучения в средний инфракрасный и терагерцовый диапазоны [2–4], оптоэлектронных, фотокаталитических и фотонных применений [5–8], поскольку GaS имеет широкую запрещенную зону. Кристаллы GaS также представляют собой многообещающий материал для разработки биосенсоров при диагностике диабета [9]. Наиболее массовое использование халькогенидов галлия (в том числе GaS) можно наблюдать в таком перспективном направлении как получение особо чистых халькогенидных стекол [10–15]. Развитие перечисленных направлений в настоящее время ограничено из-за отсут-

ствия способов получения сульфида галлия (II) из элементарных галлия и серы с образованием однофазного продукта в условиях, пригодных для промышленного применения.

Существующие способы прямого синтеза сульфида галлия в замкнутом объеме до настоящего времени считали малопродуктивными и энергетически затратными с точки зрения промышленного производства: температура синтеза выше 1273 К с последующей длительной высокотемпературной гомогенизацией продукта в течение многих часов [4]. В опубликованной в 1971 году работе [16] авторы указывают на то, что “существующие методы синтеза (прямой однотемпературный и двухтемпературный в замкнутом объеме с созданием противодавления) оказались неудовлетворительными при синтезе с участием серы”. Одна из ключевых причин, влияющих на синтез, по мнению авторов [16] — это образование корки сульфида галлия на поверхности расплава галлия, препятствующее

дальнейшему протеканию реакции. В работе [17] для инициирования химической реакции смесь элементарных галлия и серы нагревали до температуры 1473–1523 К. Реакция заканчивалась через 30 мин с образованием желтых пластинчатых кристаллов сульфида галлия (II) в нижней части охлажденного расплава галлия. В работе [13] описан прямой способ синтеза сульфидов галлия: исходные компоненты Ga и S в стехиометрическом соотношении загружали в кварцевую ампулу, вакуумировали до давления 0.133 Па и герметично запаивали. Затем при непрерывном вращении ампулу вводили в печь, установленную под углом 30° к горизонту и нагретую до температуры 1323–1373 К. За короткое время экспозиции (1–2 мин) сера, не успевая переходить в пар, вступала в химическое взаимодействие с галлием. Реакция между компонентами происходила мгновенно. Этим методом быстрого нагрева синтезировали 18–20 г смеси сульфидов галлия GaS и Ga₂S₃. Как указывает сам автор работы [13], недостатком этого способа является термическая диссоциация продуктов синтеза с образованием смеси сульфидов галлия GaS и Ga₂S₃. Стоит отметить, что в таком способе синтеза при увеличении массы загрузки исходных компонентов увеличится и время выдержки при высоких температурах с неконтролируемым повышением давления из-за перехода серы в парообразное состояние и последующим катастрофическим (взрывным) разрушением ампулы. В работе [18] кристаллы GaS были получены в процессе синтеза в двухзонной горизонтальной печи, в которую помещали вакуумированную запаиваемую кварцевую ампулу с серой и галлием; сера находилась при температуре 473 К, галлий при температуре 1173–1223 К. Сульфид галлия (II) был получен в виде желтых кристаллических игл. Химическая реакция не протекала до конца и оставалось много свободного галлия и серы, что требовало проведения дополнительных мероприятий по очистке готового продукта от этих примесей.

Несмотря на то, что синтез сульфида галлия из элементов при высокой температуре имеет ряд недостатков и требует значительных энергозатрат, он остается наиболее экологичным и перспективным для получения чистого однофазного продукта благодаря своей простоте и возможности масштабирования процесса для промышленного применения. По этой причине развитие данного способа является актуальной задачей, требующей для своего успешного решения комплексного подхода с учетом особенностей термодинамики и кинетики гетерогенных каталитических реакций.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Считается, что реакция окисления металлов протекает самопроизвольно, если в результате ее свободная энергия Гиббса системы понижается $\Delta G^0 < 0$. Энергия Гиббса сульфида галлия (II) $\Delta G^0_{298} \approx -1029$ кДж/моль [19] (подстрочный индекс указывает на температуру системы), таким образом, реакция с образованием сульфида галлия (II) должна протекать самопроизвольно с большим выделением тепла, так как стандартная энтальпия образования GaS $H^0_{298} \approx -195$ кДж/моль [17] (по данным Термодинамического центра точных калориметрических исследований НИИ химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского стандартная энтальпия образования сульфида галлия $H^0_{298} = -188.16 \pm 7.56$ кДж/моль). Однако, как было описано выше, для инициирования химической реакции смесь Ga и S нагревали до температуры 1523 К, но даже при такой высокой температуре реакция протекала не в полной мере. С термодинамической точки зрения система Ga–S очень реакционноспособна, но энергия активации реакции образования сульфида галлия (II) из элементов очень велика, что объясняется большой энергией диссоциации димера галлия Ga₂ $D \approx 1.18$ эВ ≈ 114 кДж/моль [20]. Принимая во внимание значение энтропии для галлия $S^0_{298} = 40.81$ Дж/(моль·К) [21], можно оценить равновесную температуру диссоциации димера галлия $T = D/S^0_{298} = 2793$ К. С точки зрения равновесной термодинамики димер галлия устойчив до температур выше температуры кипения галлия $T_{\text{кип.}} = 2478$ К [21].

Стоит отметить, что термическое разрушение молекул (димеров) водорода и серы также требует высоких температур. Величина энтропии для молекулы водорода: $S^0_{298} = 130.52$ Дж/(моль·К) [22]. Энергия диссоциации димера водорода H₂ $D \approx 4.478$ эВ ≈ 431 кДж/моль [20]. Равновесная температура диссоциации димера водорода $T = D/S^0_{298} = 3302$ К. Величина энтропии для молекулы серы S₂(газ): $S^0_{298} = 228.522$ Дж/(моль·К) [22]. Энергия диссоциации димера серы S₂ $D \approx 4.37$ эВ ≈ 421 кДж/моль [20]. Вычисленная равновесная температура диссоциации димера серы $T = D/S^0_{298} = 1842$ К хорошо согласуется с данными, где сера только при температуре выше 1973 К представляет собой одноатомный газ [23].

Проанализируем значения энергии Гиббса для сульфида галлия (II), представленные на диаграмме Эллингема [19]: $\Delta G^0_{298} \approx -1029$ кДж/моль и $\Delta G^0_{1273} \approx -840$ кДж/моль. Эти данные не удовлетворяют уравнению Гиббса–Гельмгольца (зна-

чение энтальпии для расчетов приняли равным $H_{298}^0 = -188.16$ кДж/моль), расхождение составляет до 5.8 раз! Кроме того, следует обратить внимание на величину энергии Гиббса на диаграмме Эллингема при $T = 0$ К $\Delta G_0^0 \approx -1086$ кДж/моль [19]. Это значение также плохо согласуется с выражением для термодинамического потенциала $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где энтропийный фактор при абсолютном нуле не играет никакой роли, и величина энергии Гиббса определяется значением энтальпии термодинамической системы — в нашем случае значением энтальпии сульфида галлия (II) $H_{298}^0 = -188.16$ кДж/моль. Таким образом, для дальнейших расчетов следует ввести поправку в значения энергии Гиббса на диаграмме Эллингема на величину $\delta \approx 898$ кДж/моль и, исходя из уточненных данных: $\Delta G_{298}^0 \approx -131$ кДж/моль и условия равновесия системы $\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = 0$, вычислить значение энтропии для GaS $\Delta S_{298}^0 = -191$ Дж/(моль·К). Стоит отметить, что полученные с учетом поправки δ значения энергии Гиббса $\Delta G_{298}^0 \approx -131$ кДж/моль и $\Delta G_{1273}^0 \approx 58$ кДж/моль хорошо согласуются с уравнением Гиббса–Гельмгольца (расхождение $< 0.3\%$). В настоящее время в литературе отсутствуют данные для значения энтропии сульфида галлия (II), поэтому в дальнейших расчетах будем использовать полученное нами значение $\Delta S_{298}^0 = -191$ Дж/(моль·К).

В равновесной термодинамике за температуру начала химической реакции принято считать температуру, при которой наступает термодинамическое равновесие, выраженное условием $\Delta G = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = 0$. Физический смысл термина “начало реакции” при $T_{н.р.} = \Delta H_{298}^0 / \Delta S_{298}^0$ вполне понятен, если принять во внимание, что система реагирующих веществ никуда не “движется” и находится в состоянии равновесия, т.е. в нуле своего термодинамического потенциала $\Delta G = 0$. Изменение температуры системы в сторону увеличения ($T_2 > T_{н.р.}$) или уменьшения ($T_1 < T_{н.р.}$) относительно равновесной температуры заставляет систему начинать “движение” в сторону прямой или обратной химической реакции. Принимая во внимание все выше сказанное, мы оценили температуру начала химической реакции синтеза сульфида галлия (II) из различных компонентов. Расчеты проводили для значений термодинамических потенциалов, взятых из данных [22–24], по методике, изложенной в работах [25, 26]. Значение энтальпии для димера галлия было взято с учетом скрытой теплоты плавления $H_{пл}^0$ (Ga₂) = 5.59 кДж/моль. В табл. 1 представлены исходные данные и результаты расчета температуры начала различных химических реакций синтеза GaS.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что с точки зрения равновесной термодинамики

Таблица 1. Расчетные температуры начала реакций синтеза GaS

	H_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$T_{н.р.}$, К
H ₂	0	130.52	—
S _(к)	0	31.92	—
S _(г)	278.81	167.75	—
S ₂	128.37	228.03	—
Ga	0	40.81	—
Ga ₂	5.59	40.81	—
GaS	–188.16	–191	—
H ₂ S _(г)	–20.6	205.7	—
2H ₂ +S ₂ =2H ₂ S _(г)	–170	–78	2183
2Ga+S ₂ =2GaS	–505	–692	729
Ga ₂ +S ₂ =2GaS	–510	–651	783
Ga+S _(г) =GaS	–467	–400	1168
Ga ₂ +2S _(к) =2GaS	–382	–487	784
2H ₂ S _(г) +Ga ₂ =2GaS+2H ₂	–341	–574	594
H ₂ S _(г) +Ga=GaS+H ₂	–168	–307	545

синтез сульфида галлия (II) не представляет никаких проблем, однако на практике химические реакции останавливают свое течение даже при высокой температуре, вплоть до 1623 К. Также стоит обратить внимание, что полученные расчетные данные для химических реакций синтеза сульфида галлия (II) с участием сероводорода хорошо согласуются с экспериментально полученными результатами в работах [27, 28]. Таким образом, реакции синтеза сульфида галлия (II) лимитированы не только термодинамическими причинами, сколько требуют для своего решения комплексного подхода с учетом кинетики, термодинамики и катализа протекающих химических реакций.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Измерение спектров пропускания проводили при температуре 300 К на спектрометре Vertex 80v в диапазоне длин волн излучения 1.4–5.0 мкм ($7000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) с разрешением 4 см^{-1} . Для данного диапазона измерений использовали источник излучения — глобар (стержень из карбида кремния), делитель луча — KBr, детектор — DLaTGS с окном KBr.

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра Rigaku SmartLab SE с рентгеновской трубкой с излучением CuK_α и снабженный полупроводниковым точечным детектором D/Tex Ultra 250 SL с линейной скоростью счета 256×10^6 имп./с. Программное обеспечение: Smart Lab, Match3!, Powder Cell [29] с базой данных ICDD PDF2 2020 [30] позволяет характеризовать материалы методом Ритвельда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сульфида галлия (II) проводили в замкнутом объеме двухтемпературным способом из элементарных галлия и серы в атмосфере водорода: расплав галлия находился при температуре $T_{\text{Ga}} = 1323\text{--}1373\text{ К}$, расплав серы — при температуре $T_{\text{S}} = 573\text{--}623\text{ К}$. Навески Ga чистотой 99.999 мас. % и S чистотой 99.999 мас. % брали в стехиометрическом соотношении. Кварцевую ампулу с загрузкой Ga и S вакуумировали до давления $<1.33\text{ Па}$ и заполняли водородом при парциальном давлении 1300–2600 Па (давление водорода контролировали датчиком давления “408-ДА”). Запаянную ампулу помещали в горизонтальную трубчатую электропечь “СУОЛ-0,4,4/12-M2”, и нагревали до рабочих температур с произвольной скоростью. Время синтеза сульфида галлия (II) с момента выхода печи на заданную температуру

занимало не более 30 мин при массе загрузки 100 г. Процесс синтеза протекал полностью — галлия, серы и сероводорода в ампуле не оставалось. При температуре 1323–1373 К сульфид галлия (II) находится в расплавленном состоянии, что является дополнительным преимуществом выбранного температурного режима в связи с дополнительной гомогенизацией продукта в процессе самого синтеза, а наличие водорода препятствует термической диссоциации GaS и образованию смеси высших сульфидов галлия Ga_4S_5 и Ga_2S_3 в связи со смещением химического равновесия в трехкомпонентной системе Ga–S– H_2 в сторону образования GaS. На рис. 1 и 2 показаны результаты рентгенофазового анализа продуктов синтеза сульфида галлия (II). На рентгенограммах видно, что в случае синтеза в атмосфере водорода (рис. 1) получен чистый однофазный продукт GaS. Синтез в условиях вакуума при остаточном давлении $<1.33\text{ Па}$ (рис. 2) дает смесь сульфидов галлия GaS и Ga_2S_3 . На рис. 3 показан внешний вид поликристаллического слитка GaS, полученного в атмосфере водорода.

В дальнейших поисках наиболее оптимальных условий синтеза сульфида галлия (II), исключая каталитическую роль водорода как вредной и нежелательной примеси для последующих оптических применений GaS, кинетический фактор примем во внимание как наиболее значимый. Поставленную задачу разработки способа синтеза особо чистого сульфида галлия (II), пригодного для промышленного применения в производстве халькогенидных стекол, мы смогли решить, принимая во внимание тот факт, что во время синтеза галлий покрывается слоем конгруэнтно

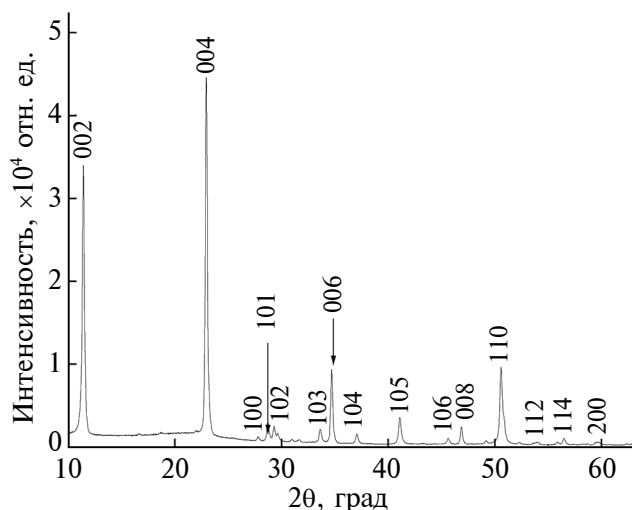


Рис. 1. Рентгенограмма от сульфида галлия (II), синтезированного в атмосфере водорода с указанием индексов Миллера.

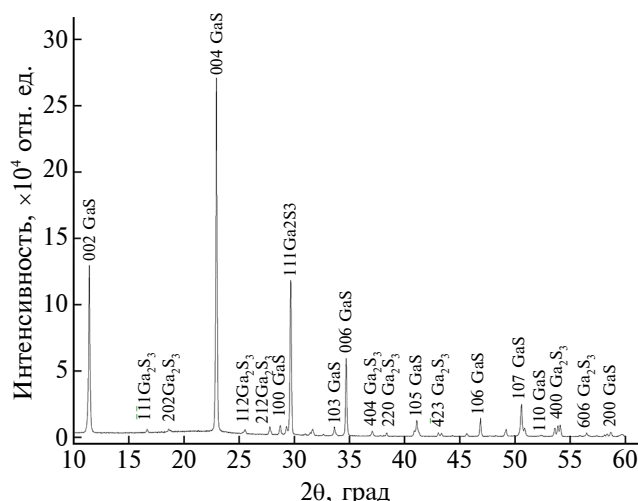


Рис. 2. Рентгенограмма от сульфида галлия (II), синтезированного в вакууме при остаточном давлении <1.33 Па с указанием индексов Миллера и фаз.

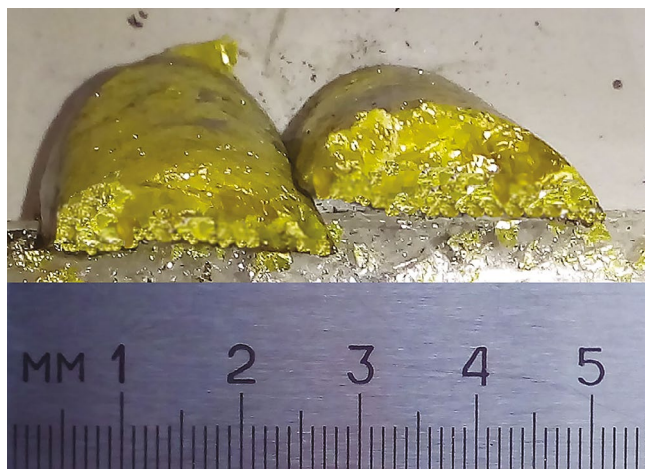


Рис. 3. Поликристаллический слиток GaS, полученный в атмосфере водорода.

плавящегося GaS, который является кинетическим экраном для олигомеров серы и пассивирует поверхность жидкого металла. Как уже упомянуто выше, энергия диссоциации молекулы первого олигомера — димера серы — равна $D = 4.37$ эВ [20]. С точки зрения квантовой электродинамики ($D = hc/\lambda$, где h — постоянная Планка; c — скорость света; λ — длина волны падающего излучения) для разрушения химической связи в молекуле $S=S$ и получения атомарной серы требуется квант света с длиной волны $\lambda \leq 284$ нм. Этому диапазону длин волн удовлетворяет “дальний ультрафиолет” (по стандарту ISO-DIS-21348) [31]. Мощным источником ультрафиолетового излучения, удовлетворяющим этому критерию, является разрядная лампа высокого давления “ДРТ-240”, лучистый поток которой в диапазоне длин волн 240–320 нм равен 24.6 Вт. Время

синтеза сульфида галлия (II) в замкнутом объеме двухтемпературным способом из элементарных галлия и серы в вакууме <1.33 Па при температурных условиях, аналогичных предыдущему способу с участием водорода: расплав галлия находился при температуре $T_{Ga} = 1323\text{--}1373$ К, расплав серы — при температуре $T_S = 573\text{--}623$ К, составляло не более 30 мин после начала экспозиции реакционного объема ультрафиолетовому излучению при массе загрузки 100 г. По данным рентгенофазового анализа побочных примесей: высших сульфидов галлия, а также элементарных галлия и серы в ампуле не обнаружено. Преимуществом предлагаемого способа синтеза сульфида галлия является возможность промышленного применения с образованием однофазного продукта без использования водорода в качестве катализатора. Также стоит отметить, что во избежание насыщения кварцевого стекла водородом во время изготовления и запайки реактора вместо газовой кварцеводной горелки был использован плазмотрон с независимым возбуждением дуги в атмосфере аргона в качестве газа-теплоносителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Существенным недостатком при масштабировании процесса в условиях промышленного применения являются технические сложности, возникающие при работе с водородом по причине его высокого химического сродства к кислороду, а также повышенных требований к классу взрывоопасности помещения и оборудования. Следует обратить особое внимание на промышленное применение сульфида галлия (II) в производстве халькогенидных стекол, оптические свойства которых являются чувствительными к примеси водорода в форме OH- и SH-групп [10]. Основным источником загрязнения лигатуры авторы работы [32] считают материал аппаратуры для высокотемпературного синтеза — кварцевые трубки промышленных марок. Было обнаружено, что отжиг при температуре 1223 К в течение 4 ч в условиях динамического вакуума позволяет снизить содержание OH-групп в кварцевых трубках на два порядка, после чего они могут быть использованы в качестве материала реактора для получения халькогенидных стекол с низким содержанием примеси водорода [32].

В рамках настоящей работы был проведен контрольный эксперимент, в котором учли технологию изготовления реакторов для химического синтеза и обнаружили, что насыщение водородом предварительно отожженного в вакууме кварцевого стекла [32] происходит в пламени горелки на глубину 2 мм при температуре 1623 К в течение 1 мин.

Наличие гидроксильной группы регистрировали в спектре по сильной полосе поглощения на длине волны 2.7 мкм (рис. 4). В спектре наблюдали несколько полос поглощения с максимумами при 2.2, 2.7, 3.8 и 4.4 мкм, которые также наблюдали в спектрах кварцевых стекол марок КУ-1 и КВ [33]. Таким образом, водород представляет собой одну из фундаментальных технологических примесей, образующихся в кварцевом стекле при взаимодействии диоксида кремния с пламенем горелки при сжигании природного газа, пропана или водорода в процессе плавления кварцевого стекла при изготовлении реакторов. Из полученных в настоящей работе экспериментальных данных становится понятно ранее непредсказуемое поведение системы Ga–S в процессе синтеза сульфида галлия (II) двухтемпературным способом в условиях вакуума при остаточном давлении <1.33 Па — синтез протекал с переменным успехом и нежелательным результатом, который зависел от таких параметров процесса, как время и температура, — длительные этапы выдержки до 1 месяца при температурах выше 1373 К приводили к полному химическому взаимодействию, но с образованием смеси GaS и высших сульфидов галлия: Ga_2S_3 , Ga_4S_5 и Ga_2S_3 , что теперь хорошо объясняется каталитическим действием следовых количеств водорода вследствие диффузии последнего из кварцевого стекла во внутренний объем реактора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодаря применению комплексного подхода с учетом кинетики, термодинамики и катализа протекающих химических реакций были разработаны два способа получения сульфида галлия (II), пригодных для промышленного применения.

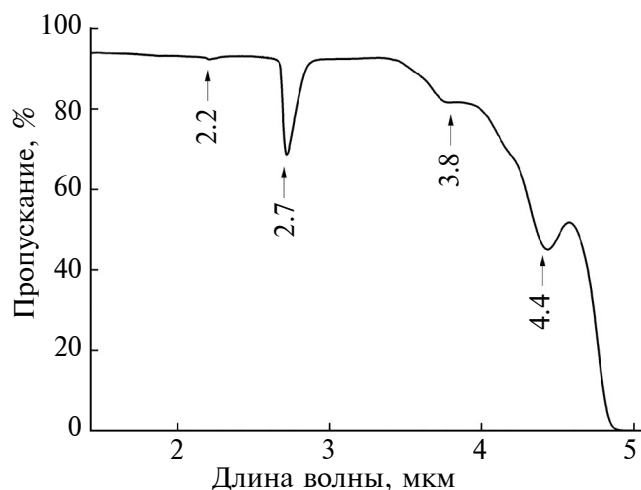


Рис. 4. Спектр пропускания кварцевого стекла после газопламенной обработки.

Предложенное решение проблемы пассивации поверхности расплава галлия для олигомеров серы с точки зрения квантовой электродинамики позволило значительно снизить энергетические затраты и повысить эффективность синтеза особо чистого сульфида галлия для его дальнейшего использования в производстве халькогенидных стекол.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаджиева Н.Н., Мадатов Р.С., Асадов Ф.Г. // *AJP Fizika*. 2018. V. 25. № 3. P. 28.
2. Naftaly M., Molloy J.F., Andreev Y.M., Kokh K.A., Lanskii G.V., Svetlichnyi V.A. // *Opt. Exp.* 2015. V. 23. Iss. 25. P. 32820. <https://www.doi.org/10.1364/OE.23.032820>
3. Kokh K.A., Molloy J.F., Naftaly M., Andreev Yu.M., Svetlichnyi V.A., Lanskii G.V., Lapin I.N., Izaak T.I., Kokh A.E. // *Mat. Chem. and Phys.* 2015. V. 154. P. 152. <https://www.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.058>
4. Molloy J.F., Naftaly M., Andreev Yu.M., Lanskii G.V., Lapin I.N., Potekaev A.I., Kokh K.A., Shabalina A.V., Shaidukob A.V., Svetlichnyi V.A. // *Cryst. Eng. Comm.* 2014. V. 16. P. 1995. <https://www.doi.org/10.1039/c3ce42230e>
5. Aydinli A., Gasanly N.M., Goksen K. // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 88. № 12. P. 7144. <https://www.doi.org/10.1063/1.1323515>
6. Kepinska M., Nowak M., Szalajko M. // *J. Wide Bandgap Mater.* 2001. V. 8. № 3–4. P. 241. <https://www.doi.org/10.1106/152451102024667>
7. Zhong W., Liu Y., Yang X., Wang C., Xin W., Li Y., Liu W., Xu H. // *Mater. Design.* 2021. V. 212. P. 110233. <https://www.doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110233>
8. Gutiérrez Y., Juan D., Dicorato S., Santos G. Duwe, M., Thiesen P.H., Giangregorio M.M., Palumbo E., Hingerl K., Cobet C., García-Fernández P., Junquera J., Moreno F., Losurdo M. // *Opt. Exp.* 2022. V. 30. № 15. P. 27609. <https://www.doi.org/10.1364/OE.459815>
9. Abderrahmane A., Senouci K., Hachemi B., Ko P.J. // *Materials*. 2023. V. 16. P. 4621. <https://www.doi.org/10.3390/ma16134621>
10. Суханов М.В., Вельмузов А.П., Чурбанов М.Ф., Га-лазан Б.И., Денкер Б.И., Колташев В.В., Плотни-ченко В.Г., Сверчков С.Е. // *Фотон-Экспресс*. 2021. № 6. С. 86. <https://www.doi.org/10.24412/2308-6920-2021-6-86-87>

11. Вельмузов А.П. Особо чистые стекла на основе халькогенидов германия и галлия для оптики среднего ИК диапазона. // Сборник тезисов Научной школы-конференции с международным участием для молодых ученых, Санкт-Петербург. 2022.
12. Патент (РФ) 2770494. Способ получения особо чистых халькогенидных стекол, содержащих галлий. / ФГБУН ИХВВ им. Г.Г. Девярых РАН. Суханов М.В., Вельмузов А.П., Тюрина Е.А., Благин Р.Д. // 2022. Бюл. № 11.
13. Гейдаров Б.А. // Известия Высших Учебных Заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 14.
14. Харнудова Е.П., Перов Э.И. // Успехи современного естествознания. 2011. № 9. С. 107.
15. Патент (РФ) 2513930. Способ получения особо чистых сульфидов р-элементов III группы периодической системы. / ФГБУН ИХВВ им. Г.Г. Девярых РАН. Чурбанов М.Ф., Вельмузов А.П., Суханов М.В. // 2014. Бюл. № 11.
16. Мамедов К.Н., Аббасов А.С., Рустамов П.Г., Мардахаев Б.Н. Теплофизические свойства твердых веществ. // Сборник материалов III Всесоюзной теплофизической конференции по свойствам веществ при высоких температурах. 1971.
17. Шека И.А., Чаус И.С., Митюрева Т.Т. Галлий. Киев: Гос. изд-во технической литературы УССР, 1963. 296 с.
18. Hahn H., Frank G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1955. Bd. 278. S. 340.
19. Howard S.M. Ellingham Diagram for Selected Sulfides: Part 1. SD School of Mines and Technology, 2006. P. 26.
20. Смирнов Б.М., Яценко А.С. // Успехи физических наук. 1996. Т. 166. № 3. С. 225.
21. Химическая энциклопедия. Т. 1. М: Советская энциклопедия, 1988. 479 с.
22. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы для неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. 472 с.
23. Глинка Н.Л. Общая химия. Л.: Химия, 1985. 702 с.
24. Иванова Р.В. Химия и технология галлия. М.: Металлургия, 1973. 392 с.
25. Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г., Тарасов В.И., Rogozkin Б.Д., Коробов И.В. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. 1965. 460 с.
26. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. М.: Химия, 1985. 464 с.
27. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечен В.П. Свойства неорганических соединений: Справочник. Л.: Химия, 1983. 392 с.
28. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. М.: Металлургия, 1972. 304 с.
29. PowderCell 2.0 for Windows (1998) Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin. http://mill2.chem.ucl.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/details/powcell.htm
30. PDF-2 Database (2024) International Centre for Diffraction Data. <https://www.icdd.com/pdf-2/>
31. Стандарт ISO 21348:2007 Космическое пространство (естественное и искусственное). Определение энергетической освещенности солнечного излучения (2007) ФГБУ "Институт стандартизации", Россия. <https://www.gostinfo.ru/catalog/Details/?id=3613943>
32. Вельмузов А.П., Суханов М.В., Чурбанов М.Ф., Котерева Т.В., Шабарова Л.В., Кириллов Ю.П. // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 9. С. 977.
33. Постников В.С. Оптическое материаловедение: курс лекций. Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2013. 280 с.

Synthesis of gallium (II) sulfide

D. N. Borisenko*

Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia.

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

The synthesis of gallium (II) sulfide was carried out from elements in a closed volume using a two-temperature method. Passivation of the gallium surface in vacuum is observed up to temperature of 1623 K. The controlled chemical reaction was carried out in a hydrogen atmosphere at a pressure of 1300–2600 Pa. Similar results were achieved in vacuum using photocatalysis with ultraviolet radiation at a wavelength of 240–320 nm with a radiant power of 24.6 W. In both cases, at the temperature of 1323–1373 K, the gallium (II) sulfide synthesis time took no more than 30 minutes with a loading mass of 100 g. The Rietveld method was used to characterize crystalline gallium (II) sulfide by powder X-ray diffraction. The results of analysis showed that the product of the chemical reaction is single-phase GaS. The proposed solution to the problem of the gallium melt surface passivation for sulfur oligomers from the point of view of quantum electrodynamics made it possible to significantly reduce energy costs and increase the synthesis efficiency of extra pure gallium (II) sulfide for its further use in the chalcogenide glasses production.

Keywords: surface passivation, transport agent, catalysis, ultraviolet radiation, plasma, arc discharge, semiconductor, hydrogen, diffusion.

УДК 53.06

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВРЕЖДЕНИЙ, ВЫЗВАННЫХ СИЛЬНОТОЧНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ, КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ПЕРВОЙ СТЕНКИ МОЩНЫХ ПЛАЗМЕННЫХ УСТАНОВОК

© 2024 г. Н. П. Бобырь^a, Е. Д. Казаков^{a, b, c, *}, М. Ю. Орлов^a, А. Р. Смирнова^{a, b, c, **},
А. В. Спицын^a, М. Г. Стрижаков^a, К. А. Сунчугашев^d, С. И. Ткаченко^{a, b, c, e}

^aНИЦ “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

^bИнститут прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, Москва, 125047 Россия

^cМосковский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, 141701 Россия

^dРоссийский университет дружбы народов, Москва, 117198 Россия

^eОбъединенный институт высоких температур РАН, Москва, 125412 Россия

*e-mail: Kazakov_ED@nrcki.ru

**e-mail: anya4113@gmail.com

Поступила в редакцию 19.02.2024 г.

После доработки 24.04.2024 г.

Принята к публикации 24.04.2024 г.

Проведено экспериментальное исследование воздействия сильноточных электронных пучков на образцы из поликристаллического вольфрама и коррозионностойкой ферритно-мартенситной стали ЭК-181, а также численное моделирование процесса взаимодействия пучка с мишенью, в котором энергия электронного пучка поглощается в приповерхностных слоях исследуемых образцов. Эксперименты проводили на сильноточном электронном ускорителе “Кальмар” при средней энергии в импульсе $E \approx 100 \pm 20$ Дж (длительность импульса на полувысоте 100 нс). В ходе экспериментов образцы облучали от одного до десяти раз. При численном моделировании использовали спектры электронов, рассчитанные на основе данных (тока и напряжения в диодном зазоре), полученных в результате электротехнических измерений. Продemonстрировано отличие в характере разрушения вольфрама и стали. Показано, что вольфрам начинает растрескиваться после трех импульсов воздействия с энергией около 100 Дж, что хорошо коррелирует с испытаниями на установках других типов. На стали же незначительное растрескивание наблюдали лишь после 8–10 импульсов воздействия. На поверхности мишени из стали обнаружили многочисленные следы капель оплавления и переосаждения материала мишени. Для обоих материалов оценена удельная величина энергии, которая поглощается в области взаимодействия пучка электронов с мишенью.

Ключевые слова: сильноточные электронные пучки, конструкционные материалы, поликристаллический вольфрам, ферритно-мартенситная сталь, удельный энерговклад, математическое моделирование, метод Монте-Карло, убегающие электроны, мощные плазменные установки, материалы для термоядерных реакторов

DOI: 10.31857/S1028096024090056, EDN: EIPDKJ

ВВЕДЕНИЕ

В установках, в которых осуществляют удержание высокотемпературной плазмы и плазменно-пучковые эксперименты при высоких плотностях токов, могут возникнуть нештатные ситуации, приводящие к попаданию плазмы или пучков частиц на стенку камеры. Подобные

импульсные воздействия с суммарным энерговкладом до нескольких сотен Дж/см² и весьма значительными потоками мощности (вплоть до 10^{10} Дж/см²·с), могут приводить к серьезному повреждению материалов стенок используемых установок (например, [1–3]). Значительную опасность для первой стенки (ближайшей к потоку

частиц) мощных плазменных установок могут представлять также пучки убегающих электронов, способные перехватывать значимую долю тока в мощных установках с магнитным удержанием [4]. Электронные пучки даже с умеренной (около 100 Дж) энергией способны приводить к значимому повреждению поверхности первой стенки [5].

Большая часть экспериментальных исследований стойкости первой стенки мощных плазменных установок сконцентрирована на взаимодействии с ней потоков водородной плазмы различной интенсивности [6–9]. В то же время, было продемонстрировано, что пучки электронов с энергией от сотен кэВ и, соответственно, пробегом порядка 10 мкм в веществе, могут приводить к повреждениям и разрушениям материала [10–12], не наблюдаемым при других способах воздействия [13], а также к возникновению эффектов, обусловленных переносом большого заряда за короткие промежутки времени — порядка 100 нс [14].

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования разрушения образцов, изготовленных из поликристаллического вольфрама (фирмы Goodfellow) и коррозионностойкой ферритно-мартенситной стали ЭК-181, при воздействии высокоэнергетичного электронного пучка, сформированного на сильноточном ускорителе электронов “Кальмар” [15]. Также представлены результаты моделирования взаимодействия сильноточного электронного пучка с образцами.

В настоящее время исследуемые поликристаллический вольфрам и сталь ЭК-181 рассматривают в качестве кандидатов на роль материалов первой стенки мощных плазменных установок, в связи с чем, получение данных об их стойкости к мощному энергетическому и динамическому импульсным воздействиям является актуальной задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперименты проводили на сильноточном ускорителе “Кальмар”. Установка обеспечивает возможность варьирования: тока — от 10 до 40 кА, напряжения — в диапазоне 100–350 кВ; длительность импульса электронного пучка на полувысоте ~ 100 нс. Преимуществом установки “Кальмар”, кроме относительной простоты и возможности сравнительно быстро осуществлять подготовку к экспериментам, является оснащённость средствами диагностики, позволяющими регистрировать временные зависимости тока электронного

пучка и напряжения на диоде, а также определять размер области взаимодействия пучка с образцом; с помощью полупроводникового дозиметра СКД1-02 можно регистрировать временную зависимость мощности тормозного рентгеновского излучения. Также установка оснащена системой хронографического лазерного зондирования, позволяющей определять скорость разлета плазмы с поверхности мишени [16, 17]. Диагностический комплекс можно разделить на две основные части: диагностику параметров пучка и комплекс оптической диагностики для исследования как динамики плазмы в диодном промежутке, так и ударно-волновых и откольных процессов, происходящих в образцах при их облучении сильноточным пучком электронов.

Исследовались образцы размером $10 \times 10 \times 1$ мм из поликристаллического вольфрама (Goodfellow) и ферритно-мартенситной коррозионностойкой стали ЭК-181 (RUSFER). Ускоритель был настроен на режим генерации низкоэнергетичного пучка, что обеспечило напряжение в диодном зазоре (а соответственно, и энергию электронов) 150–200 кэВ. По оценке при таких условиях средний пробег электронов в образцах составлял порядка 100 мкм.

Образцы устанавливали в отверстие, расположенное в центре анодной пластины диодного узла, перед этим исследуемые материалы закрепляли на молибденовой подложке. Зазор между электродами в данном случае составлял 10 ± 1 мм.

Суммарный поток энергии, попадающий на поверхность образца за один импульс, составлял 100 ± 20 Дж/см²; для изучения влияния многократного воздействия пучка для каждого образца было совершено 1, 3, 6 и 10 актов облучения. Типичный график временной зависимости мощности электронного пучка в одном выстреле представлен на рис. 1. Мощность вычисляли по измеренным временным зависимостям тока и напряжения в вакуумном диоде. Энергию, переданную образцу в одном импульсе, определяли как интеграл мощности по времени.

Поверхность облученных образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) VERSA (FEI, USA). Изображения получали в режимах регистрации вторичных и обратно рассеянных электронов при различном увеличении. Было продемонстрировано, что уже после трехкратного воздействия на поверхность вольфрамового образца, кроме зон с характерными размерами от ~ 1 до ~ 10 мкм, в которых происходило плавление, существуют отдельные трещины длиной до ~ 10 мкм, шириной ~ 0.2 мкм

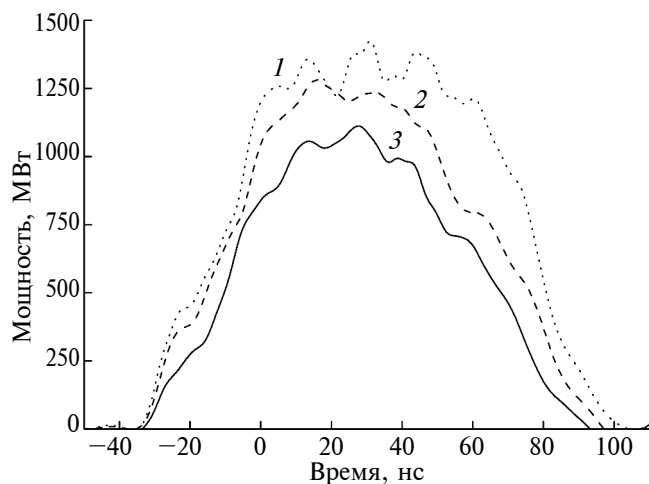


Рис. 1. Типичная временная зависимость мощности пучка электронов с энергией 120 (1); 100 (2) и 80 Дж (3), облучающего образец.

(рис. 2а) а при десятикратном воздействии ширина трещин достигает ≈ 4 мкм (рис. 2б). На рис. 2а видно, что после трехкратного воздействия формируется сеть трещин общей протяженностью более 100 мкм.

В то же время на поверхности образца, изготовленного из стали, трещины шириной ≈ 0.5 мкм появляются только после восьми воздействий пучком. На рис. 3 приведены изображения поверхности образца из стали после 6 (рис. 3а) и после 10 актов облучения (рис. 3б). На поверхности наблюдали также перекрывающиеся друг друга области оплавления с неровными краями, в которых при повторных воздействиях пучков происходят повторные процессы плавления—рекристаллизации, соответственно, область покрывается впадинами, горбами и пузырями. На поверхности появляются также капли переосажденного вещества размером до 3–5 мкм.

Появление трещин на поверхности образцов может быть связано с возникновением в области

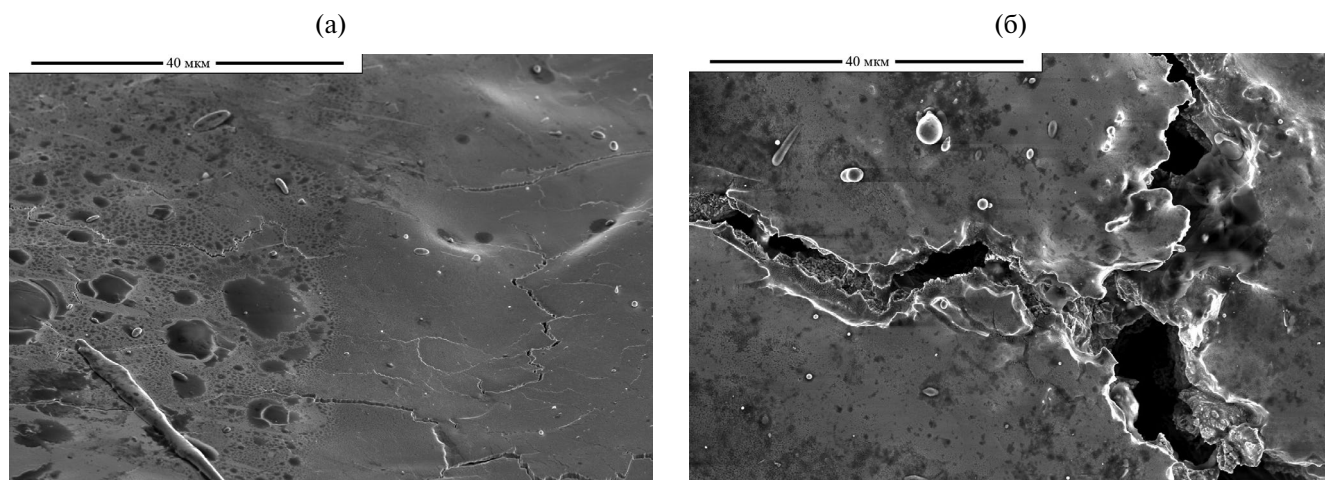


Рис. 2. Изображения поверхности мишеней из вольфрама после 3 (а) и 10 (б) воздействий пучка электронов.

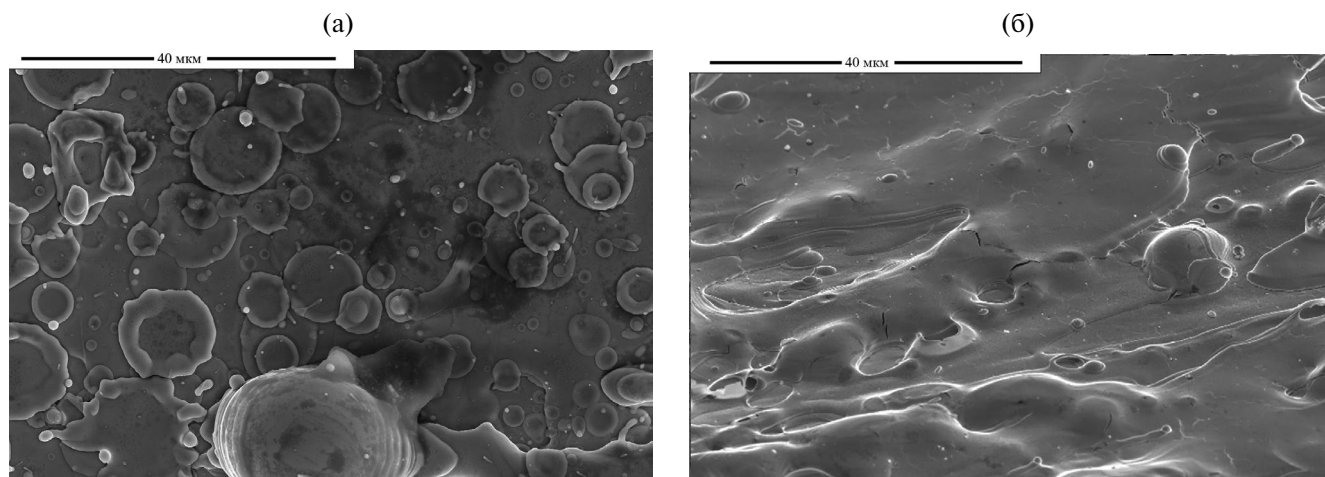


Рис. 3. Изображения поверхности мишеней из стали после 6 (а) и 10 (б) воздействий пучка электронов.

воздействия пучка достаточно высоких растягивающих давлений — на уровне 1 ГПа [18]. При скорости деформации $\sim 10^6$ с⁻¹, соответствующей характерным временам, которые наблюдали экспериментально, откольная прочность вольфрама составила 1.4 ± 0.1 ГПа [19], стали ЭК-181 — 3.6 ± 0.3 ГПа [20]. Такой разницей в прочности при растяжении исследуемых материалов и можно объяснить тот факт, что на поверхности образцов, изготовленных из стали, признаки разрушения (трещины) появлялись после воздействия на них большего количества импульсов сильнотоочного электронного пучка, чем в опытах с вольфрамовыми образцами.

Также провели взвешивание образцов на прецизионных весах для определения потерь массы образцом в зависимости от количества импульсов облучения. Было продемонстрировано, что при использовании молибденового катода потери массы линейно возрастают с увеличением числа выстрелов как в случае мишени, изготовленной из стали: от (7.4 ± 0.1) до (81.4 ± 0.1) мг, так и из вольфрама — от (3.7 ± 0.1) до (45.0 ± 0.1) мг [5].

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Моделирование процессов поглощения энергии, происходящих в экспериментах по облучению поверхности мишеней, изготовленных из стали и вольфрама, сильнотоочным пучком электронов проводили с помощью программы расчета линейных характеристик полей электронов, позитронов и γ -квантов. Расчет производили методом Монте-Карло с помощью программы “Каскад” [21] в неоднородной среде, представляющей собой цилиндр, разбитый на однородные по составу зоны различных радиусов и толщины. Применяли два основных метода расчета полей электронов: модель отрезков [22] и модель катастрофических столкновений [23]. Для моделирования пробега между катастрофическими столкновениями использовали алгоритмы группировки малых передач энергии для электронов. А рождение вторичных заряженных частиц и квантов моделировали так же, как в модели катастрофических столкновений, представленной в [24].

Во всех расчетах диаметр пучка принимали равным 1 см. Начальные координаты электронов в плоскости катода моделировали с помощью выбора случайных чисел с нормальным распределением вероятности. Начальные энергии электронов задавали случайным образом в диапазоне значений 0–0.2 МэВ с вероятностью присвоения конкретного значения энергии, распределенной по Гауссу. Для такого распределения, функцию

зависимости количества электронов от их начальной энергии, масштабированную на максимальное значение количества электронов, аппроксимировали функцией Гаусса. Шаг в распределении электронов по энергии составлял 30 кэВ.

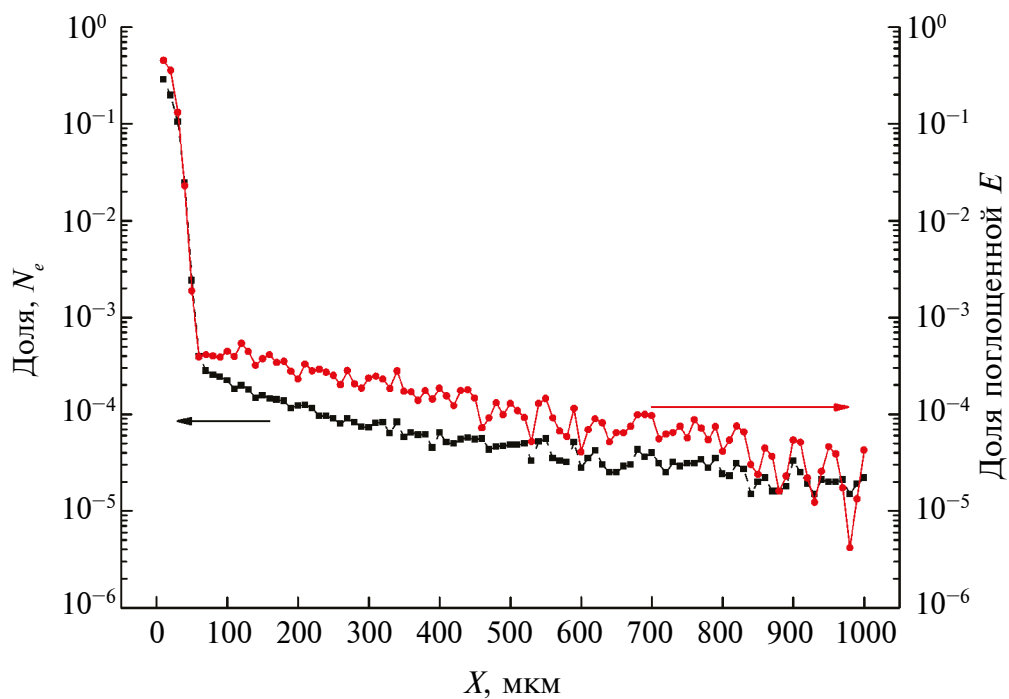
Были рассчитаны зависимости процентного соотношения поглощенной образцом энергии в зависимости от энергии всего пучка, а также процентного соотношения количества электронов, энергия которых опустилась ниже порога (0.01 МэВ) прослеживания (т.е. фактически поглощенных материалом мишени электронов), в зависимости от глубины прохождения электронов внутри мишени. На рис. 4 представлены графики указанных зависимостей для мишеней, изготовленных из стали (рис. 4а) и вольфрама (рис. 4б).

Можно отметить, что основное поглощение энергии пучка (более 96% — сталь, более 98% — вольфрам) происходит в поверхностном слое мишени толщиной 100 мкм; большая часть энергии первичных электронов (более 61% — сталь, более 94% — вольфрам) опускается ниже порога прослеживания в этом слое. В связи с этим наиболее интересной областью для изучения процесса выделения энергии пучка в мишени, является тонкий приповерхностный слой, для которого был произведен отдельный расчет. На рис. 5 представлены графики, показывающие долю электронов, энергия которых опустилась после взаимодействия с образцом ниже порога прослеживания, и долю поглощенной энергии в приповерхностной области мишени толщиной 100 мкм.

Также в ходе анализа результатов расчетов было отмечено, что взаимодействие гамма-квантов приводит к появлению вторичных электронов внутри мишени. Это объясняет наличие электронов на рис. 4, энергия которых ниже порога прослеживания, на расстояниях от поверхности мишени, больших, чем пробег электронов в соответствующих материалах. На рис. 5 видно, что вклад энергии электронов на глубине более 60 мкм стальной и более 50 мкм в вольфрамовой мишенях достаточно мал по сравнению с вкладом энергии пучка, взаимодействующего с поверхностью мишени.

Приведенные расчеты позволяют оценить удельный вклад энергии пучка электронов в отдельном импульсе облучения мишени пучком. Так, с учетом того, что для вольфрама более 99% энергии пучка поглощается слоем образца толщиной приблизительно 30 мкм, удельный вклад энергии в таком поверхностном слое составляет приблизительно $(1.0 \pm 0.3) \times 10^6$ Дж/кг.

(а)



(б)

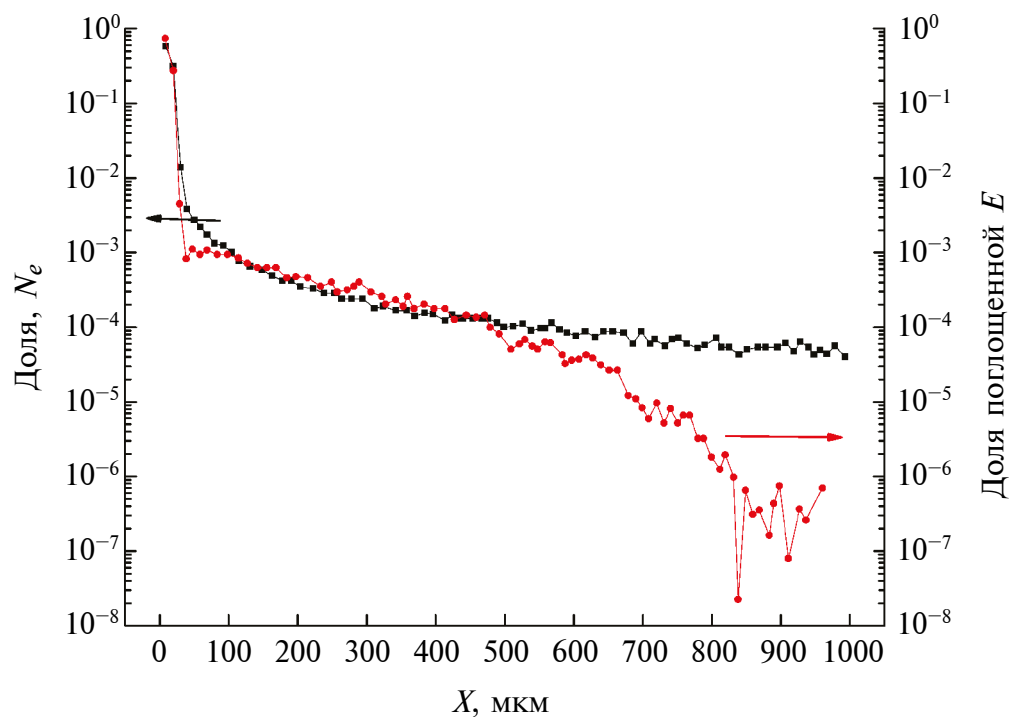


Рис. 4. Доля электронов N_e , энергия которых опустилась ниже порога прослеживания после взаимодействия с мишенью, и доля поглощенной мишенью энергии пучка E в зависимости от расстояния до облучаемой поверхности мишени X в образцах из стали (а) и вольфрама (б) толщиной 1 мм.

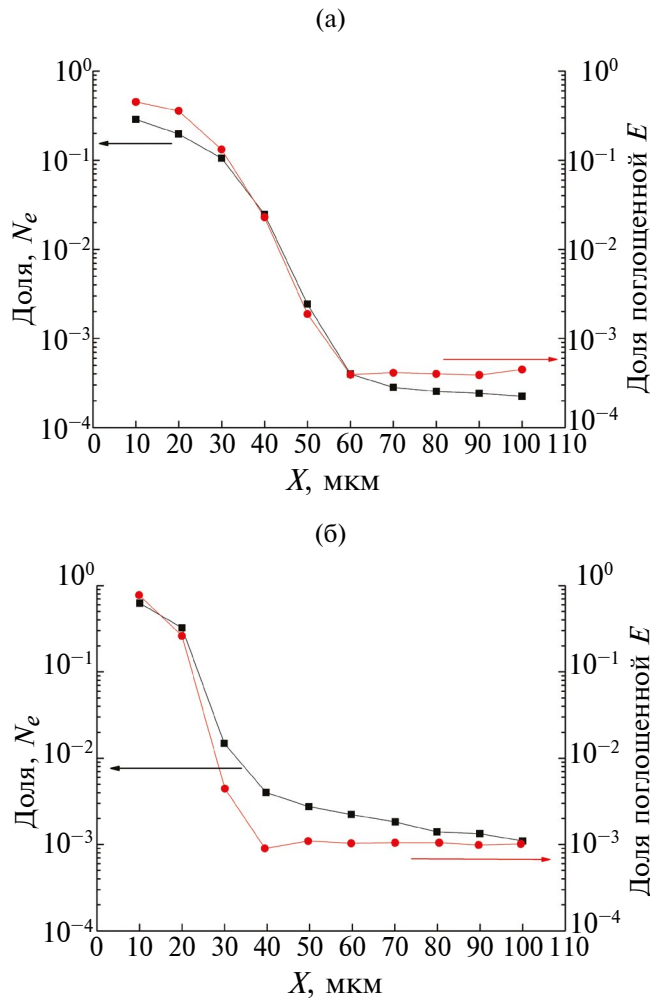


Рис. 5. Доля электронов N_e , энергия которых опустилась ниже порога прослеживания после взаимодействия с мишенью, и доля поглощенной мишенью энергии пучка E в зависимости от расстояния до облучаемой поверхности мишени X в приповерхностном слое толщины 100 мкм образцов из стали (а) и вольфрама (б).

Для мишени, изготовленной из стали, можно сделать аналогичную оценку, с учетом того, что при прохождении пучком 40 мкм по глубине мишени поглощается более 95% энергии пучка электронов. Таким образом, удельный вклад энергии в этом слое составит приблизительно $(3.0 \pm 0.6) \times 10^6$ Дж/кг. Полученные значения удельной энергии на порядок больше удельной теплоты плавления вольфрама (0.19×10^6 Дж/кг) и стали (0.08×10^6 Дж/кг) и в несколько раз меньше удельной теплоты сублимации (4.68×10^6 и 7.43×10^6 Дж/кг соответственно). Поэтому в зоне взаимодействия с пучком электронов небольшая доля вещества испаряется, на большей части области взаимодействия поверхность оплавляется.

Согласно проведенным экспериментам, отношение потерь массы с поверхности мишеней из стали и вольфрама примерно равно 2 [5]. С учетом молярных масс стали (56 г/моль) и вольфрама (184 г/моль), можно оценить отношение количества атомов, вылетевших с поверхности мишени, изготовленной из стали (N_{st}), к количеству атомов, вылетевших с поверхности мишени, изготовленной из вольфрама (N_w), в результате воздействия одного импульса облучения $\frac{N_{st}}{N_w} \approx 6.6$. Энергия сублима-

ции одного моля стали — $E_{st} = 350$ кДж/моль, вольфрама — $E_w = 770$ кДж/моль [25]. Тогда отношение энергий, необходимых для сублимации атомов стали и вольфрама с соответствующих поверх-

$$\text{ностей мишеней составит } \frac{E_{st}}{E_w} = \frac{N_{st} 350 \times 10^{-3}}{N_A} : \frac{N_w 770 \times 10^{-3}}{N_A} = \frac{35}{77} \frac{N_{st}}{N_w} \approx 3. \text{ Такое}$$

же соотношение удельных вкладов энергии пучка электронов в приповерхностный слой мишени может быть получена при использовании данных, приведенных выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные экспериментальные исследования эрозии поликристаллического вольфрама и ферритно-мартенситной стали ЭК-181 при воздействии сильнофокусированного электронного пучка продемонстрировали, что зависимость потери массы образцом от числа воздействий близка к линейной. Из этого можно сделать следующие выводы: величина энерговыделения в отдельных импульсах облучения мишени пучком электронов близка; состояние поверхности мишени в исследуемых режимах не влияет на величину удельного энерговыделения в ее приповерхностном слое, а следовательно, и на потерю массы ее поверхностью. Можно отметить также, что потери массы поверхностью образца из стали примерно в два раза больше потерь массы образцом из вольфрама при однократном воздействии пучком электронов.

В то же время поверхность стали даже после многократного воздействия пучком электронов не имеет трещин, тогда как вольфрам, как показывают исследования методом растровой электронной микроскопии, растрескивается уже после трех воздействий, а после 10 воздействий имеет на поверхности трещины макроскопического масштаба (ширина трещин достигает ≈ 4 мкм). Это может быть обусловлено более чем в два раза меньшим значением откольной прочности у вольфрама в исследуемом диапазоне параметров.

Результаты математического моделирования выделения энергии электронного пучка в ми-

шениях, изготовленных из стали и вольфрама, продемонстрировали, что поглощение энергии электронного пучка происходит в очень тонком приповерхностном слое (≈ 50 мкм). А в случае стали энергия пучка выделяется в приповерхностном слое во многом за счет неупругого отражения значительной части электронов пучка от поверхности материала. В связи с этим можно считать, что воздействие электронного пучка с энергией электронов в диапазоне 100–120 кэВ для стали и вольфрама близко к тепловому. Таким образом, продемонстрировано, что в наших экспериментах могут эффективно моделироваться как воздействие ионизирующего излучения, так и поверхностное тепловое воздействие

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Математическое моделирование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-21-00248).

Эксперименты на установке “Кальмар” проведены в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будаев В.П. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. термоядерный синтез. 2015. Т. 38. Вып. 4. С. 5. <https://www.doi.org/10.21517/0202-3822-2015-38-4-5-332>
2. Martynenko Y.V., Budaev V.P., Grashin S.A., Shestakov E.A. // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. 2017. V. 44(6). P. 182. <https://www.doi.org/10.3103/S1068335617060070>
3. Zhitlukhin A., Klimov N., Landman I., Linke J., Loarte A., Merola M., Podkovyrov V., Federici G., Bazylev B., Pestchanyi S., Safronov V., Hirai T., Maynashev V., Levashov V., Muzichenko A. // J. Nucl. Mater. 2007. V. 363–365. P. 301. <https://www.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.01.027>
4. Martín-Solís J.R., Loarte A., Lehnen M. // Nuclear Fusion. 2017. V. 57. № 6. P. 066025. <https://www.doi.org/10.1088/1741-4326/aa6939>
5. Бобырь Н.П., Казаков Е.Д., Крутиков Д.И., Курило А.А., Орлов М.Ю., Спицын А.В., Стрижачков М.Г. // Ядерная физика и инжиниринг. 2022. Т. 13. № 2. С. 113. <https://www.doi.org/10.56304/S2079562922010092>
6. Посакалов А.Г., Климов Н.С., Гаспарян Ю.М., Огородникова О.В., Ефимов В.С. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. термоядерный синтез. 2018. Т. 41. № 1. С. 23. <https://www.doi.org/10.21517/0202-3822-2017-41-1-23-28>
7. Гаркуша И.Е., Малыхин С.В., Махлай В.А., Пугачев А.Т., Баздырева С.В., Аксенов Н.Н. // Журнал технической физики. 2014. Т. 84. № 11. С. 41.
8. Позняк И.М., Сафронов В.М., Цыбенко В.Ю. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. термоядерный синтез. 2016. Т. 39. № 1. С. 15. <https://www.doi.org/10.21517/0202-3822-2016-1-15-21>
9. Голубева А.В., Коваленко Д.В., Лиджигорьев С.Д., Барсук В.А., Бобырь Н.П., Медников А.А., Климов Н.С., Хуанг К., Терентьев Д., Ашикава Н., Чернов В.М. // Поверхность. Рентген. синхротрон. и нейтрон. исслед. 2022. № 1. С. 30. <https://www.doi.org/10.31857/S102809602201006X>
10. Демидов Б.А., Мартынов А.И. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1981. Т. 80. № 2. С. 738.
11. Аккерман А.Ф., Бушман А.В., Демидов Б.А., Ивкин М.В., Ни А.Л., Петров В.А., Рудаков Л.И., Фортнов В.Е. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1986. Т. 91. № 3. С. 1762.
12. Демидов Б.А. // Физика плазмы. 2003. Т. 29. № 7. С. 670.
13. Демидов Б.А., Ефремов В.П., Петров В.А., Мещеряков А.Н. // Поверхность. Рентген. синхротрон. и нейтрон. исследования. 2009. № 9. С. 18.
14. Садовничий Д.Н., Милехин Ю.М., Калинин Ю.Г., Казаков Е.Д., Лавров Г.С., Шереметьев К.Ю. // Физика горения и взрыва. 2022. Т. 58. № 2. С. 88. <https://www.doi.org/10.15372/FGV20220210>
15. Демидов Б.А., Ивкин М.В., Петров В.А., Фанченко С.Д. // Атомная энергия. 1979. Т. 46. Вып. 2. с. 101.
16. Милехин Ю.М., Садовничий Д.Н., Шереметьев К.Ю., Калинин Ю.Г., Казаков Е.Д., Марков М.Б. // Доклады академии наук. 2019. Т. 487. № 2. С. 159.
17. Демидов Б.А., Казаков Е.Д., Калинин Ю.Г., Крутиков Д.И., Курило А.А., Орлов М.Ю., Стрижачков М.Г., Ткаченко С.И., Чукбар К.В., Шапчиков А.Ю. // Приборы и техника эксперимента. 2020. № 3. С. 90. <https://www.doi.org/10.31857/S003281622003009X>
18. Бойко В.И., Валяев А.Н., Погребняк А.Д. // Успехи физических наук. 1999. Т. 169. № 11. С. 1243. <https://doi.org/10.1070/PU1999v042n11ABEN000471>
19. Молодец А.М., Савиных А.С., Голышев А.А., Гаркушин Г.В., Шилов Г.В., Некрасов А.Н. // Физика металлов и металловедение. 2022. Т. 123. № 5. С. 554.
20. Павленко А.В., Малюгина С.Н., Майорова А.С., Мокрушин С.С., Казаков Д.Н., Филатов С.Ю. Температурно-скоростные зависимости прочностных характеристик стали ЭК-181. // Труды “Забабахинских научных чтений”. 2019. С. 141.
21. Кириллов А. К., Лаппа А. В., Пляшешников А. В., Шербакова Л. В. Программа расчета методом Монте-Карло электронно-фотонных полей в гетерогенных осесимметричных средах. 80/6 “Каскад”. Челябинск: ЧГУ, 1982.
22. Berger M.J. Methods in Computational Physics. V. 1. New York: Academic Press, 1963. P. 135.
23. Аккерман А.Ф., Никитушев Ю.М., Ботвин В.А. Решение методом Монте-Карло задач переноса быстрых электронов в веществе. Алма-Ата: Наука, 1972. С. 166.
24. Пляшешников А. В., Кольчужкин А. М. // Атомная энергия. 1976. Т. 41. Вып. 6. С. 415.
25. Григорьев И.С., Мейлихов Е.З. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991.

Experimental and Numerical Study of Damage Caused by High-Current Electron Beam of Construction Materials Intended for the First Wall of Powerful Plasma Installations

N. P. Bobyr¹, E. D. Kazakov^{1, 2, 3, *}, M. Yu. Orlov¹, A. R. Smirnova^{1, 2, 3, **}, A. V. Spitsyn¹,
M. G. Strizhakov¹, K. A. Sunchugashev⁴, S. I. Tkachenko^{1, 2, 3, 5}

¹NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

²Keldysh Institute of Applied Mathematics RAS, Moscow, 125047 Russia

³Moscow Institute of Physics and Technology (National Research Institute), Dolgoprudny, 141701 Russia

⁴Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, 117198 Russia

⁵Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, Moscow, 125412 Russia

*e-mail: Kazakov_ED@nrcki.ru

**e-mail: anya4113@gmail.com

An experimental study of the effect of high-current electron beams on crystals made of polycrystalline tungsten and corrosion-resistant ferritic-martensitic steel EK-181 was carried out, as well as a numerical simulation of the process of interaction of the beam with the target, in which the energy of the electron beam is absorbed in the near-surface layers of the samples under study. The experiments are carried out on the Kalmar high-current electron accelerator at an average pulse energy of $E \approx 100 \pm 20$ J (pulse duration at half maximum 100 ns). During the experiments, samples were irradiated from one to ten times. In the numerical modeling, electron spectra were used, calculated on the basis of data (currents and voltages in the diode gap) obtained as a result of electrical measurements. The difference in the nature of destruction of tungsten and steel was demonstrated. It has been shown that tungsten begins to crack after three-pulse exposure with an energy of about 100 J, which correlates well with tests on other types of installations. On steel, minor cracking was observed only after 8–10 pulses of exposure. Numerous traces of droplets of melting and redeposition of the target material were found on the surface of the steel target. For both materials, the specific amount of energy that is absorbed in the region of interaction of the electron beam with the target is estimated.

Keywords: high-current electron beams, structural materials, polycrystalline tungsten, ferritic-martensitic steel, specific energy input, mathematical modeling, Monte-Carlo method, runaway electrons, high-power plasma installations, materials for thermonuclear reactors

УДК 621.385.833

ОЦЕНКА ПОТЕНЦИАЛОВ ВНУТРЕННЕЙ ЗАРЯДКИ ДИЭЛЕКТРИКОВ, ПОКРЫТЫХ ПРОВОДЯЩЕЙ ПЛЕНКОЙ

© 2024 г. Н. Г. Орликовская^{а, *}, Е. Ю. Зыкова^а, А. А. Татаринцев^а

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

*e-mail: orlikovskayang@gmail.com

Поступила в редакцию 26.02.2024 г.

После доработки 25.04.2024 г.

Принята к публикации 25.04.2024 г.

Проведена оценка потенциалов зарядки кварцевого стекла, покрытого проводящей металлической пленкой. Для оценок использована измеренная зависимость интенсивности катодолуминесцентного сигнала от фактической энергии падающего электронного пучка. Расчеты показали, что при облучении кварцевого стекла, покрытого пленкой Au толщиной 14 нм, потенциал зарядки может достигать 1.7 кВ при энергии электронов 10 кэВ и 2.7 кВ при 15 кэВ. Оценка электрического поля, возникающего под поверхностью заземленной пленки, показала, что напряженность поля не превышает 4×10^7 В/см.

Ключевые слова: внутренняя зарядка диэлектриков, металлическая пленка, катодолуминесцентные исследования, потенциал зарядки, внутренние поля.

DOI: 10.31857/S1028096024090063, EDN: EHYZEO

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время электронно-зондовые методы исследования востребованы для получения информации о различных структурах и материалах. К таким методам относятся катодолуминесценция образцов [1] и рентгеновский микроанализ. При облучении диэлектрических образцов электронным пучком происходит накопление заряда в материале мишени [2–6], в результате над поверхностью образца возникают электрические поля [7–10], способные отклонять падающий пучок и уменьшать его фактическую энергию. Часто для устранения негативного влияния процесса зарядки в таких исследованиях диэлектрические образцы покрывают проводящей пленкой [7].

Ранее в [11] был обнаружен спад интенсивности катодолуминесценции кварцевого стекла, покрытого проводящей пленкой, на начальном этапе облучения. По своим временным параметрам такое снижение интенсивности соответствует кратковременной составляющей зарядки кварцевого стекла. В [11] было сделано предположение, что такой спад интенсивности катодолуминесценции может быть объяснен уменьшением

объема генерации сигнала люминесценции вследствие торможения электронного пучка внутренним полем в кварце под проводящей пленкой. В этом случае проводящая пленка экранирует внутреннее поле зарядки для первичного пучка, но заряд, попавший внутрь диэлектрика, будет захватываться в электронных ловушках [6, 9, 10, 12, 13]. Захват электронов во внутренние ловушки будет приводить к накоплению объемного отрицательного электрического заряда в материале диэлектрика, который будет создавать внутреннее электростатическое поле, тормозящее первичный пучок электронов. Это, в свою очередь, приведет к уменьшению области катодолуминесценции, вызывая снижение интенсивности излучения.

Другой возможной причиной уменьшения интенсивности катодолуминесценции при электронном облучении является рост контаминационной пленки на поверхности образца в процессе облучения. В [14] детально исследован процесс роста углеводородной контаминационной пленки и ее влияние на интенсивность катодолуминесценции и рентгеновских характеристических линий излучения. Показано, что скорость роста контаминационной пленки при плотности тока

$\sim 2 \times 10^{-2}$ А/см² не превышает 0.1 нм/с. В настоящих экспериментах плотность тока электронов $\sim 10^{-5}$ А/см² и скорость осаждения углеводородной контаминационной пленки значительно ниже. Таким образом, изменение интенсивности катодолуминесцентного сигнала в течение первых 10 с не связано с эффектом контаминации.

В настоящей работе на основе данных, представленных в [11], проведена оценка внутреннего объема зарядки кварцевого стекла под металлической пленкой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Для исследования влияния изменения области зарядки под проводящей пленкой были выбраны в качестве образцов кварцевые стекла чистотой 99.99% размером 10×10 мм и толщиной 1 мм со следующими параметрами: диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 3.8$, удельное электрическое сопротивление $\rho = 7 \times 10^7$ Ом·см, ширина запрещенной зоны $E_g = 9$ эВ, плотность мишени $\rho = 2.2$ г/см³. Отметим, что исследуемые образцы обладают низким удельным сопротивлением.

На часть образцов в процессе эксперимента наносили проводящую пленку золота. Ее толщину подбирали так, чтобы поверхность образца все еще была прозрачна для регистрации катодолуминесценции, но пленка обладала проводимостью, достаточной для того, чтобы по ней мог эффективно стекать заряд на заземленную подложку. Пленку наносили на установке катодного распыления JEOL JFC-1100. Толщина пленки составляла $d \approx 14$ нм.

Кинетику поверхностного потенциала стекла в процессе облучения электронным пучком регистрировали с помощью электростатического спектрометра электронов, установленного в растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO 1455VP [6, 11, 15]. В отдельных экспериментах в этом же РЭМ изучали эволюцию сигнала интегральной катодолуминесценции с помощью детектора Centaurus в диапазоне видимых длин волн 300–650 нм. В обоих экспериментах облучение области размером 100×100 мкм проводили в режиме быстрого сканирования электронным пучком при токе $I_0 = 1$ нА. Давление в камере РЭМ при проведении катодолуминесцентных и электронно-спектроскопических исследований составляло около $\sim 5 \times 10^{-6}$ Торр. Ток измеряли с помощью цилиндра Фарадея наноамперметром Keithley 6485.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные о кинетике интегрального катодолу-

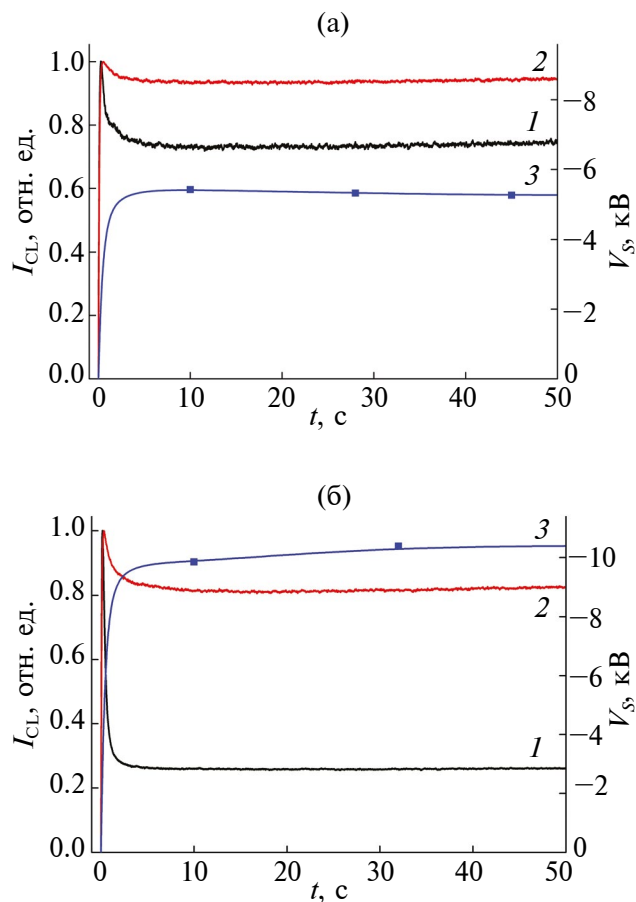


Рис. 1. Зависимость интенсивности сигнала катодолуминесценции I_{CL} кварцевого стекла (1), стекла, покрытого золотой пленкой (2), и потенциала зарядки V_s кварца (3) от времени облучения электронами с энергией $E_0 = 10$ (а) и 15 кВ (б), плотностью тока $j_0 = 10^{-5}$ А/см².

минесцентного сигнала I_{CL} и потенциала поверхности V_s кварцевого стекла при облучении электронами с энергией $E_0 = 10$ и 15 кВ и плотностью тока $j_0 = 10^{-5}$ А/см². Графики для большего интервала времени приведены в [11]. Интегральные сигналы катодолуминесценции получены на исходном кварцевом стекле и образце, покрытом пленкой золота. В случае покрытых образцов пленка была заземлена на держатель образца, с которого в процессе эксперимента регистрировали ток. Так как сигнал катодолуминесценции на образцах с пленкой существенно ниже, чем в случае чистого образца, при регистрации сигнала приходилось изменять усиление регистрирующего фотоэлектронного умножителя детектора Centaurus. Для сопоставления люминесцентных сигналов от разных образцов полученные данные были нормированы на максимальную величину сигнала от образца, полученную в первые 2–3 с регистрации.

Рассмотрим полученные экспериментальные данные. При энергии электронного пучка $E_0 = 10$ кэВ наблюдается быстрый рост поверхностного потенциала — за время порядка 10 с он достигает значения -5.4 кВ (рис. 1а). На рисунке точками обозначены значения потенциалов, измеренных по сдвигу спектра вторичных электронов, а ход кривой, соединяющей точки, был качественно построен по кинетике люминесцентного сигнала исходя из [16], где было показано, что потенциал зарядки можно оценивать непосредственно из катодолюминесцентного сигнала. Отсюда видно, что интенсивность катодолюминесценции I_{CL} в начальный момент времени снижается (рис. 1а, кривая I) с 1.00 до 0.74 отн. ед. через 10 с после начала облучения. Аналогично понижается интенсивность катодолюминесцентного сигнала (от 1.00 до 0.93 отн. ед. через 10 с после начала облучения) в случае кварцевого стекла под проводящей золотой пленкой.

Похожая ситуация наблюдается при облучении кварцевого стекла электронами с энергией $E_0 = 15$ кэВ (рис. 1б): за первые 10 с потенциал V_s достигает значения -9.8 кВ, а в это время сигнал катодолюминесценции существенно снижается с 1.00 до 0.26 отн. ед. Для кварцевого стекла, покрытого золотой пленкой, наблюдаемый спад интенсивности катодолюминесценции за первые 10 с составляет от 1.00 до 0.81 отн. ед.

Таким образом, на основе значений измеренных потенциалов зарядки и представленных на рис. 1 экспериментальных результатов для катодолюминесценции составим табл. 1, содержащую входные данные для оценки потенциала

зарядки образца под проводящей пленкой. Здесь фактическая падающая энергия E_L для образца, покрытого золотой пленкой, приведена с учетом средних потерь энергии в материале пленки [11, 17]. В работе введены следующие обозначения для потенциалов: V_{s1} и V_{s3} — потенциал поверхности вследствие зарядки электронами с энергией 10 и 15 кэВ не покрытого пленкой образца кварца, V_{s2} и V_{s4} — эффективный потенциал зарядки кварцевого стекла под проводящей пленкой.

РАСЧЕТ ПОТЕНЦИАЛОВ ВНУТРЕННЕЙ ЗАРЯДКИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Известно [18], что количество электронно-дырочных пар, сгенерированных электронным пучком в объеме V_{in} , пропорционально току I_0 и энергии, поглощенной в материале мишени E_0 . Энергия, затрачиваемая каждым электроном на создание одной электронно-дырочной пары, равна $3E_g$, что для исследуемого кварцевого стекла составляет 27 эВ. Таким образом, можно оценить количество электронно-дырочных пар, созданных электронным пучком в единице объема:

$$n_{eh} \sim \frac{I_0 E_0}{3E_g V_{in}}.$$

Зарегистрированная интенсивность катодолюминесценции I_{CL} пропорциональна общему количеству электронно-дырочных пар N_{eh} , а значит

$$I_{CL} \sim n_{eh} V_{in} \sim I_0 E_0. \quad (1)$$

Здесь коэффициент пропорциональности определяется геометрическим фактором реги-

Таблица 1. Экспериментальные данные для оценки потенциала зарядки кварцевого стекла под золотой пленкой

№	Образец	E_0 , кэВ	t , с	E_L , кэВ	I_{CL} , отн. ед.
1	Кварцевое стекло без пленки	10	0	10	1
2			10	4.6	0.74
3	Кварцевое стекло с пленкой		0	8.4	1
4			10	$8.4 - qV_{s2}$	0.93
5	Кварцевое стекло без пленки	15	0	15	1
6			10	5.2	0.26
7	Кварцевое стекло с пленкой		0	13.1	1
8			10	$13.1 - qV_{s4}$	0.81

Примечание. E_0 — энергия первичного пучка электронов, t — момент времени, когда зафиксированы приведенные в таблице значения, $E_L = E_0 - qV_s$ — фактическая энергия электронов, I_{CL} — нормированное значение интенсивности катодолюминесценции, V_{s2} и V_{s4} — эффективный потенциал зарядки кварцевого стекла под проводящей пленкой.

страции сигнала детектором, его аппаратной функцией, а также временем жизни носителей заряда [19]. Для оценки зарядового потенциала под пленкой будем считать, что коэффициент пропорциональности не меняется. В [1, 20] представлена формальная теория пространственного разрешения катодолюминесцентной микроскопии. Катодолюминесцентное излучение выходит из объема, представляющего собой сумму области генерации неравновесных носителей заряда при электронном облучении и области, куда они диффундировали. Так как интересно, на сколько изменится объем генерации катодолюминесцентного излучения в процессе зарядки, пренебрежем добавочным вкладом в объем диффузии носителей заряда в обе вычитаемые величины. Это справедливо, если в процессе зарядки диэлектрика область растекания заряда за счет диффузии не увеличивается. В данном случае за счет уменьшения объема взаимодействия электронов вследствие зарядки более глубокий заряд будет препятствовать диффузии носителей заряда вглубь. Действительно, в процессе зарядки диэлектрического образца уменьшается область взаимодействия электронов с материалом мишени. В то же время электроны, захваченные в ловушки в первые моменты электронного облучения, формируют расположенную более глубоко отрицательно заряженную область, которая будет препятствовать диффузии носителей заряда вглубь. Таким образом, растекание возможно лишь по поверхности образца, которым можно пренебречь вследствие относительно небольшого времени оценки потенциалов (10 с). Тем не менее надо иметь в виду, что это приближение может приводить к ошибке определения потенциала.

В процессе зарядки чистого кварца без пленки выражение (1), описывающее интенсивность катодолюминесценции, трансформируется в следующее выражение [16]:

$$I_{CL} = kI_0(E_L - \eta\bar{E}), \quad (2)$$

где I_0 — сила падающего тока, E_L — фактическая энергия электронов, которая в процессе облучения может изменяться (табл. 1). А выражение $\eta\bar{E}$ описывает долю отраженной энергии, которая не участвует в генерации катодолюминесценции. В выражении (2) для интенсивности катодолюминесценции I_{CL1} в начальный момент времени, когда образец кварцевого стекла еще не заряжен, $E_L = E_0$. Записывая аналогичное выражение для интенсивности катодолюминесценции I_{CL2} в случае зарядки кварцевого стекла через 10 с и вычитая из него выражение для I_{CL1} , можно получить

константу k . В этом случае $E_L = E_0 - qV_{s1}$, где V_{s1} — потенциал зарядки поверхности через 10 с:

$$k = \frac{I_{CL1} - I_{CL2}}{I_0(qV_{s1} - \eta_1\bar{E}_1 + \eta_2\bar{E}_2)}. \quad (3)$$

В случае облучения кварцевого стекла под пленкой Au выражение (2) для исходной интенсивности катодолюминесценции I_{CL3} и интенсивности через 10 с после начала облучения I_{CL4} принимает вид:

$$I_{CL3,4} = kI_0(1 - \eta_f)(E_L - \eta_{3,4}\bar{E}_{3,4}). \quad (4)$$

Здесь η_f — коэффициент отражения электронов от пленки золота толщиной 14 нм, $\eta_{3,4}\bar{E}_{3,4}$ описывает долю отраженной энергии от кварцевого стекла под пленкой золота, а E_L в данном случае описывает фактическую энергию электронов, которые генерируют катодолюминесцентное излучение, с учетом потери энергии в металлической пленке. Подставляя выражение (3) для константы эксперимента в выражение для разности начальной интенсивности и интенсивности спустя первые 10 с облучения, получим выражение для потенциала зарядки V_{s2} под пленкой золота:

$$qV_{s2} - \eta_3\bar{E}_3 + \eta_4\bar{E}_4 = \frac{(I_{CL3} - I_{CL4})(qV_{s1} - \eta_1\bar{E}_1 + \eta_2\bar{E}_2)}{(I_{CL1} - I_{CL2})(1 - \eta_f)}. \quad (5)$$

Слагаемое $\eta_4\bar{E}_4$ в левой части зависит от потенциала зарядки диэлектрика. Коэффициент отражения от материала пленки был рассчитан методом, представленным в [11]. Для $E_0 = 10$ кэВ коэффициент отраженных электронов $\eta_f = 0.129$, а для $E_0 = 15$ кэВ $\eta_f = 0.064$.

Оценим долю средней отраженной энергии исходя из следующих соотношений. Достаточно неплохо экспериментальным данным соответствует выражение для средней энергии отраженных электронов [21]:

$$\bar{E} = E_L(1 - Z^{-1/3}), \quad (6)$$

где $Z = 10.39$ — эффективный атомный номер кварцевого стекла. В случае зарядки диэлектрического образца фактическая падающая энергия $E_L = E_0 - qV_s$, а вышедшие отраженные электроны будут ускоряться, пройдя эту же разность потенциалов между поверхностью образца и заземленными деталями экспериментальной камеры. Таким образом, если измерить среднюю

отраженную энергию диэлектрика, то она будет увеличиваться в процессе зарядки. Поскольку эту добавочную энергию электроны приобретают фактически уже после выхода с поверхности образца, увеличение средней отраженной энергии формула (6) не учитывает.

Коэффициенты отражения рассчитаем из соотношения, которое наиболее близко соответствует экспериментальным результатам [22, 23]:

$$\eta = C(Z)E_0^{m(Z)}, \quad (7)$$

где показатель степени имеет вид: $m(Z) = 0.1382 - 0.9211Z^{-0.5}$, а множитель $C(Z) = 0.1904 - 0.2236\ln Z + 0.1292\ln^2 Z - 0.01491\ln^3 Z$. Энергия E_0 в формуле (7) имеет размерность кэВ. Также будем считать, что под пленкой диэлектрический образец заряжается несильно, что видно по изменению интенсивности катодолюминесценции, а значит, коэффициент отражения также будет меняться незначительно, т.е. будем считать, что $\eta_3 = \eta_4$. Коэффициент отражения при зарядке образца без пленки изменяется существенно. Здесь под коэффициентом отражения будем подразумевать отражение от материала кварцевого стекла, отражение от материала пленки уже учитывает формула (5). В табл. 2 представлены результаты расчета средних значений энергии и коэффициентов отражения по соотношениям (6) и (7) для 10 и 15 кэВ.

Подставляя выражения (6) и (7) в формулу (5), с учетом зависимости от потенциала энергии $\bar{E}_4$ получим следующее выражения для искомого потенциала зарядки под пленкой образца:

$$qV_{S2} = \frac{(I_{CL3} - I_{CL4})}{(I_{CL1} - I_{CL2})} \frac{(qV_{S1} - \eta_1 \bar{E}_1 + \eta_2 \bar{E}_2)}{(1 - \eta_f)(1 - \eta_3(1 - Z^{-1/3}))}. \quad (8)$$

Электроны, пройдя через заземленную пленку, в материале кварца испытывают замедление из-за накопившегося внутри образца заряда. Величина тормозящего потенциала в эксперименте с $E_0 = 10$ кэВ, рассчитанная по выражению (8), равна $V_{S2} \approx 1.7$ кВ. Прделав аналогичные расчеты для эксперимента с энергией первичного пучка $E_0 = 15$ кэВ, получим потенциал зарядки под пленкой $V_{S4} \approx 2.7$ кВ, что может быть объяснено большей областью накопления заряда под пленкой.

Рассмотрим теперь конфигурацию зарядов, образующихся под проводящей пленкой. На рис. 2 представлена полученная моделированием методом Монте-Карло (по программе Casino v2.5 [24]) область взаимодействия электронов с кварцевым стеклом до интенсивного процесса зарядки с энергией 8.4 кэВ и с $E_L = 8.4 - eV_{S2} \approx 6.7$ кэВ. Таким образом, максимальная глубина проникновения электронного пучка вследствие внутреннего эффекта зарядки уменьшается от ~ 870 нм (область А) до ~ 580 нм (область В). Также происходит небольшое сжатие области взаимодействия и в латеральном направлении.

Аналогичные расчеты при исходной энергии электронного пучка 15 кэВ показали, что область взаимодействия изменяется от ~ 1750 до 1150 нм при изменении энергии от 13.1 до 10.4 кэВ. Более существенное по сравнению с $E_0 = 10$ кэВ измене-

Таблица 2. Результаты расчетов коэффициента отражения и средней отраженной энергии

№	Образец	E_0 , кэВ	E_L , кэВ	η	$\bar{E}$, кэВ
1	Кварцевое стекло без пленки	10	10	0.131	5.42
2			4.6	0.147	2.49
3	Кварцевое стекло с пленкой		8.4	0.134	4.56
4			$8.4 - qV_{s2}$		$\bar{E}_4$
5	Кварцевое стекло без пленки	15	15	0.123	8.13
6			5.2	0.144	2.82
7	Кварцевое стекло с пленкой		13.1	0.126	7.08
8			$13.1 - qV_{s4}$		$\bar{E}_8$

Примечание. E_0 — энергия первичного пучка электронов, $E_L = E_0 - qV_S$ — фактическая энергия электронов, η — коэффициент обратно рассеянных электронов, V_{S2} и V_{S4} — эффективный потенциал зарядки кварцевого стекла под проводящей пленкой, $\bar{E}$ — средняя энергии отраженных электронов.

ние области взаимодействия приводит к большому изменению сигнала катодолюминесценции (рис. 1).

Термализованные в области *A* электроны будут захватываться в ловушки в кварцевом стекле [11], что приводит к внутренней локальной зарядке этой области. На начальном этапе зарядки, который рассмотрен в настоящей работе, факторами, ограничивающими дальнейшее накопление заряда, являются количество ловушек в исходной области зарядки и возникающее электрическое поле, которое при достижении высоких значений напряженности может способствовать освобождению этих ловушек за счет эффекта Пула–Френкеля. Если исходных ловушек в образце относительно мало, то в первые моменты времени они заполнятся целиком. Оставшиеся термализованные электроны, для которых нет свободных ловушек, будут под действием возникающего поля дрейфовать к металлической пленке и стекать на землю. Если же ловушек достаточно много, то под металлической пленкой может возникнуть сильное поле, которое будет высвобождать электроны из относительно неглубоких ловушек и способствовать дрейфу излишних зарядов на заземленную пленку. Таким образом, будут достигнуты высокие предпробойные электрические поля, которые определяют установившееся динамическое равновесие зарядов в диэлектрике под металлической пленкой.

Как показали простые электростатические расчеты для зарядки области с характерным размером 100 мкм, внутренняя разность потенциалов 1.7 кВ в SiO_2 возникает при плотности заряда 0.156 Кл/см^3 , равномерно распределенного по цилиндрическому объему диаметром 100 мкм и высотой 0.9 мкм. Это соответствует параметрам проведенного эксперимента и моделирования (рис. 2). В образце будет захвачено около 4.4 нКл отрицательного заряда, что при токе электронного зонда $I_0 = 1 \text{ нА}$ удовлетворительно согласуется с захваченным за первые 5–10 с зарядом (рис. 1). В случае $E_0 = 15 \text{ кВ}$ была выбрана плотность заряда 0.78 Кл/см^3 , что соответствует отрицательному заряду 2.2 нКл, захваченному в области с диаметром 100 мкм и глубиной 1.7 мкм.

На рис. 3 представлены рассчитанные распределения потенциалов и нормальных компонент электрических полей внутри диэлектрика под заземленной металлической пленкой для $E_0 = 10$ и 15 кВ . Как показали эти расчеты, максимальная напряженность поля, которая будет возникать в диэлектрике вблизи заземленной пленки, не превышает $4 \times 10^7 \text{ В/см}$. Согласно [25, 26], такие высокие электрические поля могут

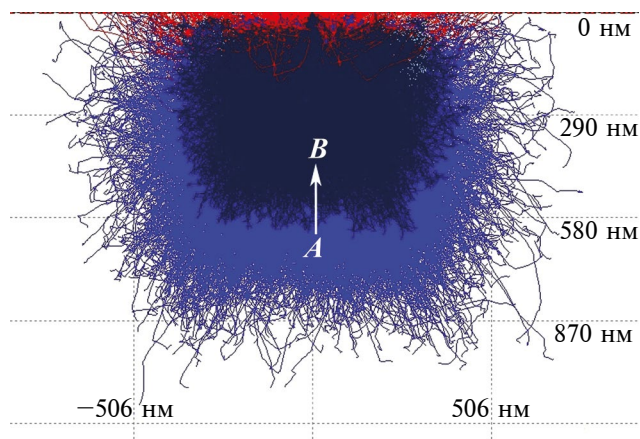


Рис. 2. Рассчитанное с помощью программы Casino v2.5 изменение области взаимодействия в кварцевом стекле при изменении вследствие зарядки энергии электронного зонда от 8.4 (*A*) до 6.7 кэВ (*B*).

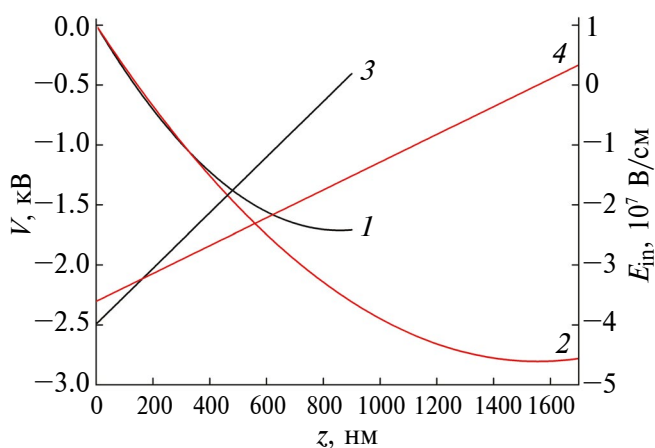


Рис. 3. Рассчитанные зависимости потенциала V (1, 2) и напряженности электрического поля E_{in} (3, 4) в кварцевом стекле от глубины z при $E_0 = 10$ (1, 3) и 15 кВ (2, 4).

возникать как внутри пленочного, так и относительно толстого диэлектрика. Обычно пробой диэлектрика измеряют для структур типа плоского конденсатора, когда разность потенциалов прикладывают на соответствующие обкладки, между которыми помещен исследуемый диэлектрик. Источником затравочных электронов, которые генерируют пробойную электронную лавину, являются в основном электроны, попавшие из металла в диэлектрик и набравшие энергию, достаточную для ионизации атомов диэлектрика. В пленочных диэлектриках пробой наступает при более высокой напряженности электрического поля, поскольку электронная лавина не успевает развиваться при малой толщине образца [27, 28]. В рассматриваемом случае электроны при $E_0 = 10 \text{ кВ}$ будут термализовываться в области меньше 580 нм от поверхности образца (рис. 2).

Возможно, на таких небольших глубинах генерируемая электрическая лавина не успевает стать значимой для образования канала пробоя. Ионизированные атомы компенсируют свой заряд непрерывно приходящими электронами зонда, что приводит к установлению динамического равновесия. Стоит также подчеркнуть, что для оценки полей внутри диэлектрика было использовано равномерное распределение заряда по объему внутри диэлектрика. Однако в действительности распределение заряда намного сложнее. Например, вблизи заземленной пленки заряды могут высвобождаться под действием электрического поля, что уменьшает их плотность вблизи пленки и соответствующие значения напряженности электрических полей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При использовании зависимости интенсивности катодолюминесцентного сигнала от падающей энергии электронного пучка была проведена оценка потенциалов зарядки кварцевого стекла под проводящей металлической пленкой. При облучении кварцевого стекла, покрытого пленкой Au толщиной 14 нм, электронами с энергией $E_0 = 10$ кэВ потенциал зарядки может достигать 1.7 кВ, а при $E_0 = 15$ кэВ — 2.7 кВ. Наличие области зарядки диэлектриков под металлической пленкой будет негативно сказываться на точности проведения катодолюминесцентных исследований и рентгеновского микроанализа диэлектрических образцов даже под проводящей пленкой. Проведена оценка электрических полей, которые возникают под поверхностью заземленной пленки. Такие поля превышают электрическую прочность кварцевого стекла толщиной 1 мм и могут достигать значений менее 4×10^7 В/см.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-22-00083, <https://rscf.ru/project/23-22-00083>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров В.И. // Успехи физических наук. 1996. Т. 166. С. 859.
2. Melchinger A., Hofmann S. // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. P. 6224. <https://doi.org/10.1063/1.360569>
3. Cazaux J. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. P. 8265. <https://doi.org/10.1063/1.1368867>
4. Cornet N., Goeuriot D., Guerret-Piécourt C., Juv D., Tréheux D., Touzin M., Fitting H.J. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 064110. <https://doi.org/10.1063/1.2890427>
5. Askri B., Raouadi K., Renoud R., Yangui B. // J. Electrostat. 2009. V. 67. P. 695. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2009.03.006>
6. Рау Э.И., Татаринцев А.А. // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. С. 483. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.04.50713.246>
7. Cazaux J. // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. P. 1418. <https://doi.org/10.1063/1.336493>
8. Cazaux J. // Scanning. 2004. V. 26. P. 181. <https://doi.org/10.1002/sca.4950260406>
9. Meyza X., Goeuriot D., Guerret-Piécourt C., Tréheux D., Fitting H.J. // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. P. 5384. <https://doi.org/10.1063/1.1613807>
10. Touzin M., Goeuriot D., Guerret-Piécourt C., Juv D., Tréheux D., Fitting H.J. // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 114110. <https://doi.org/10.1063/1.2201851>
11. Татаринцев А.А., Зыкова Е.Ю., Иешкин А.Е., Орликовская Н.Г., Рау Э.И. // Физика твердого тела. 2023. Т. 65. С. 1288. <https://doi.org/10.21883/ftt.2023.08.56145.79>
12. Ohya K., Inai K., Kuwada H., Hayashi T., Saito M. // Surf. Coatings Technol. 2008. V. 202. P. 5310. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.06.008>
13. Cazaux J. // J. Electron Spectr. Relat. Phenomena. 2010. V. 176. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2009.06.004>
14. Орехова К.Н., Серов Ю.М., Дементьев П.А., Иванова Е.В., Кравец В.А., Усачева В.П., Заморянская М.В. // Журнал технической физики. 2019. Т. 89. С. 1412. <https://doi.org/10.21883/jtf.2019.09.48068.43-19>
15. Рау Э.И., Татаринцев А.А., Зыкова Е.Ю., Зайцев С.В. // Журнал технической физики. 2019. Т. 89. С. 1276. <https://doi.org/10.21883/jtf.2019.08.47904.264-18>
16. Зайцев С.В., Купреенко С.Ю., Лукьянов А.Е., Рау Э.И., Татаринцев А.А., Хайдаров А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. С. 1623. <https://doi.org/10.7868/s0367676516120206>
17. Fitting H.J. // J. Electron Spectr. Relat. Phenomena. 2004. V. 136. P. 265. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.04.003>
18. Phillips M.R. // Microchim. Acta. 2006. V. 155. P. 51. <https://doi.org/10.1007/s00604-006-0506-0>
19. Кузнецова Я.В. Особенности катодолюминесценции полупроводниковых структур на основе AlInGaN: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.10. Санкт-Петербург: ФТИ, 2013.
20. Гареева А.Р., Петров В.И., Чижов Г.А. // Вестн. МГУ. Сер. 3. 1989. Т. 30. С. 23.
21. Мухеев Н.Н., Петров В.И., Степович М.А. // Изв. АНУК СССР. Сер. физ. 1991. Т. 55. С. 1474.
22. August H., Wernisch J. // Phys. Stat. Sol. 1989. V. 114. P. 629.
23. Hunger H.-J., Kuchler L. // Phys. Stat. Sol. 1979. V. 56. P. 45.

24. Drouin D., Couture A.R., Joly D., Tastet X., Aimez V., Gauvin R. // *Scanning*. 2007. V. 29. P. 92.
<https://doi.org/10.1002/sca.20000>
25. Рау Э.И., Евстафьева Е.Н., Зайцев С.И., Князев М.А., Свинцов А.А., Татаринцев А.А. // *Микроэлектроника*. 2013. Т. 42. С. 116.
<https://doi.org/10.7868/s0544126913020105>
26. Kotera M., Suga H. // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 63. P. 261.
<https://doi.org/10.1063/1.340285>
27. Сканава Г.И. *Физика диэлектриков (область сильных полей)*. М.: ГИФМЛ, 1958. 907 с.
28. Франц В. *Пробой диэлектриков*. М.: ИЛ, 1961. 207 с.

Estimation of Internal Charging Potential of Dielectrics Coated with Conductive Film

N. G. Orlikovskaya^{1,*}, E. Yu. Zyкова¹, A. A. Tatarintsev¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

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

The charging potentials of quartz glass coated with a conductive metallic film was evaluated. Estimations were made based on the measured dependence of the intensity of the cathodoluminescent signal on the energy of the incident electron beam. Calculations have shown that when quartz glass coated with a 14 nm thick Au film is irradiated, the charging potential can reach 1.7 kV at an electron energy of 10 keV and 2.7 kV at 15 keV. An estimation of the electric field generating under the surface of the grounded film has shown that the field strength does not exceed 4×10^7 V/cm.

Keywords: internal charging of dielectrics, metal film, cathodoluminescence studies, charging potential, internal fields.

УДК: 621.38:539.1

ЗАВИСИМОСТЬ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ КАРБИДА КРЕМНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЛУЧЕНИЯ

© 2024 г. А. А. Лебедев^{а, *}, В. В. Козловский^{б, **}, М. Е. Левинштейн^а,
К. С. Давыдовская^а, Р. А. Кузьмин^а

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

^бСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251 Россия

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

**e-mail: vkozlovski@spbstu.ru

Поступила в редакцию 28.01.2024 г.

После доработки 18.02.2024 г.

Принята к публикации 18.02.2024 г.

Исследовано влияние высокотемпературного электронного и протонного облучения на характеристики приборов на основе SiC. Для исследования были использованы промышленные 4H-SiC интегральные диоды Шоттки с базой *n*-типа проводимости с блокирующим напряжением 600, 1200 и 1700 В производства компании CREE. Облучение проводили электронами с энергией 0.9 МэВ и протонами с энергией 15 МэВ. Обнаружено, что радиационная стойкость SiC-диодов Шоттки при высокотемпературном облучении значительно превышает стойкость диодов при облучении при комнатной температуре. Показано, что этот эффект возникает за счет отжига компенсирующих радиационных дефектов при высокотемпературном облучении. Параметры радиационных дефектов определяли методом нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней. При высокотемпературном (“горячем”) облучении спектр вводимых в SiC радиационных дефектов существенно отличался от спектра дефектов, вводимых при комнатной температуре. Проведено сравнение радиационной стойкости кремния и карбида кремния. Показано, что относительно небольшая разница в скорости удаления носителей в SiC и Si при облучении при комнатной температуре связана с тем, что в SiC, в отличие от Si, отжиг первичных радиационных дефектов в процессе облучения практически отсутствует.

Ключевые слова: карбид кремния, диоды Шоттки, вольт-амперная характеристика, вольт-фарадная характеристика, облучение электронами, облучение протонами, радиационные дефекты, компенсация, отжиг, нестационарная емкостная спектроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096024090072, EDN: EHUGXL

ВВЕДЕНИЕ

Первые исследования радиационных дефектов (РД) в карбиде кремния, проведенные в 1950–1960-х годах, подтвердили высокую радиационную стойкость этого материала [1]. Следует отметить, что исследуемые в те годы кристаллы были сильно легированы и имели высокую плотность структурных дефектов [1]. Однако по мере получения все более совершенных и чистых образцов SiC их измеренная радиационная стойкость постепенно снижалась. Появились исследования, в которых было указано, что SiC не только не превосходит

кремний по радиационной стойкости, но даже уступает ему по ряду параметров [2–5]. Хорошо известно, что уменьшение радиационной стойкости с улучшением качества материала характерно практически для всех полупроводниковых материалов, поскольку различные структурные дефекты и неконтролируемые примеси служат стоками для радиационных дефектов, и таким образом снижают скорость деградации параметров материала.

Тем не менее сопоставимость скоростей удаления носителей в Si и карбиде кремния под

влиянием облучения выглядит удивительной, так ширина запрещенной зоны $4H$ -SiC (3.2 эВ) почти в три раза больше запрещенной зоны кремния. В работе [6] нами было высказано предположение, что это может быть связано с различными температурами отжига первичных радиационных дефектов в Si и SiC. При 300 К в кремнии происходит заметный отжиг первичных радиационных дефектов, а в карбиде кремния при этой температуре процесс отжига практически отсутствует. Для проверки этого предположения необходимо исследовать зависимость радиационной стойкости SiC от температуры облучения. Проведение такого исследования и было целью настоящей работы.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для исследования были использованы промышленные интегральные диоды Шоттки $4H$ -SiC (Junction Barrier Schottky, JBS) с базой n -типа проводимости с блокирующим напряжением 600, 1200 и 1700 В производства компании CREE. Концентрация некомпенсированной донорной примеси ($N_d - N_a$) в исходных приборах до облучения составляла $\sim 6.5 \times 10^{15}$, $\sim 4.5 \times 10^{15}$ и $\sim 3.5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Облучение проводили в диапазоне от комнатной температуры до 800 К электронами с энергией 0.9 МэВ и протонами с энергией 15 МэВ. Максимальные дозы облучения составляли $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ для электронов и $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ для протонов.

Облучение исследуемых образцов электронами с энергией 0.9 МэВ проводили на импульсном ускорителе электронов “РТЭ-1В”. Частота импульсов составляла 490 Гц, а длительность импульса — 330 мкс. Облучение проводили на охлаждаемой проточной водой мишени.

Пробег электронов с энергией 0.9 МэВ в карбиде кремния составляет ~ 1.0 мм. Средняя плотность тока пучка электронов составляла 12.5 мкА/см^2 .

Поскольку длина пробега электронов значительно больше толщины облучаемых образцов, можно считать, что при таком облучении дефекты вводились равномерно по всему объему образцов.

Облучение полупроводниковых приборов протонами с энергией 15 МэВ проводили на циклотроне “МГЦ-20”. После каждой дозы облучения измеряли вольт-амперные (I – V) и вольт-фарадные характеристики (C – V) образцов. На основании этих измерений определяли значение концентрации некомпенсированных доноров ($N_d - N_a$).

Для определения параметров и концентраций образующихся радиационных дефектов использовался метод нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (НСГУ, deep level transient spectroscopy, DLTS) [7]. Данный метод состоит в измерении релаксации высокочастотной емкости, обусловленной зависящей от температуры эмиссией электронов с глубоких энергетических уровней ловушек, оказавшихся в области пространственного заряда, при приложении к образцу импульсов обратного напряжения. В результате возможно получить энергетический спектр ловушек в изучаемом образце, представляющий собой набор минимумов и максимумов. Высота пика пропорциональна концентрации ловушек, в то время как расположение пика на оси температур определяется термической эмиссией электронов. Также из НСГУ-спектра можно определить энергию активации ловушки и сечение захвата электрона или дырки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки радиационной стойкости исследованных образцов использовали параметр “скорость удаления носителей” $\eta = (n_0 - n)/D$, где n_0 и n — концентрация носителей в зоне проводимости до и после облучения; D — доза облучения.

В табл. 1 представлено сравнение с литературными данными [8–9] ранее полученной информа-

Таблица 1. Скорость удаления носителей заряда η из приборов на основе SiC (интегральный диод Шоттки) и кремниевых диодов при комнатной температуре

Тип устройства		SiC			Si
		Блокирующее напряжение, В			
		600	1200	1700	
$N_d - N_a$ в базе, $\times 10^{15} \text{ см}^{-3}$		6.5	4.5	3.5	~ 1
$\eta, \text{ см}^{-1}$	При облучении электронами	0.095	0.073	0.06	0.23 [8]
	При облучении протонами	63	59	54	110 [9]

ции о скорости удаления носителей η из SiC в случае облучения при комнатной температуре [10]. Как видно из таблицы, действительно, скорость удаления носителей в карбиде кремния всего в 2 раза меньше, чем в кремнии. Для подтверждения высказанной в работе [6] гипотезы было проведено облучение образцов интегральных диодов Шоттки 4H-SiC электронами и протонами при температуре до 800 К. Было обнаружено значительное уменьшение скорости удаления носителей с увеличением температуры облучения (рис. 1).

При исследовании вольт-амперных характеристик было обнаружено, что при повышении температуры облучения от 300 до 800 К сопротивление базы диода (при дозе облучения $1.3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$) уменьшается на 6 порядков (рис. 2). Качественно аналогичные результаты были получены и при облучении протонами при 600, 700 и 800 К (рис. 3 и 4).

Как видно из рисунков 1–4, поведение образцов, облученных протонами и электронами, отличается только количественно. Облучение протонами с энергией 15 МэВ примерно в 400–500 раз сильнее воздействует на приборы, чем облучение электронами с энергией 0.9 МэВ. Эта разница обусловлена двумя причинами. Во-первых, темпом генерации первичных дефектов. А во-вторых, долей диссоциировавших пар Френкеля (вакансия + межузельный атом), зависящей, в частности, от зарядового состояния реагиру-

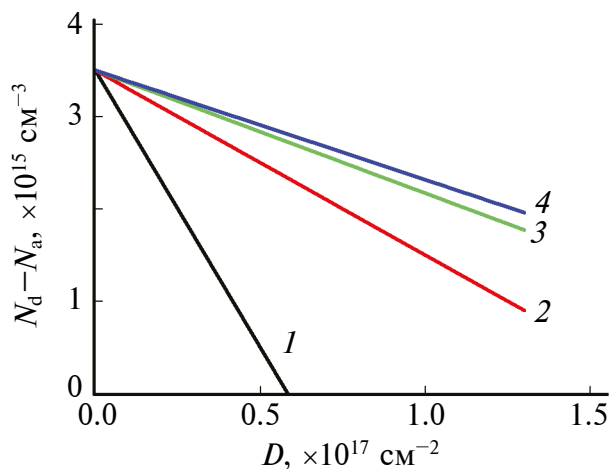


Рис. 1. Зависимости концентрации ($N_d - N_a$) в интегральных диодах Шоттки с блокирующим напряжением 1700 В от дозы облучения электронами при температурах 300 (1); 500 (2); 600 (3) и 800 К (4). Скорости удаления носителей заряда h при этих условиях составляют, соответственно, 0,15, 0,02, 0,0133 и $0,01185 \text{ см}^{-1}$.

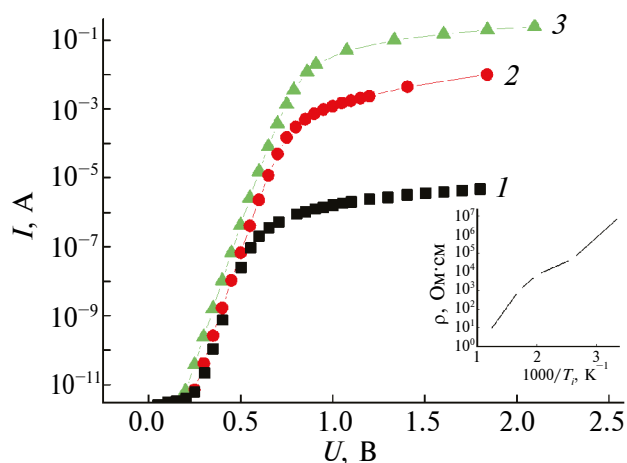


Рис. 2. Прямые вольт-амперные характеристики интегральных диодов Шоттки с напряжением пробоя 1700 В после облучения электронами дозой $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при температурах T_i 300 (1); 600 (2) и 800 К (3). На вставке дана зависимость удельного сопротивления базы ρ от обратной температуры $1/T_i$ после облучения дозой $D = 1.3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

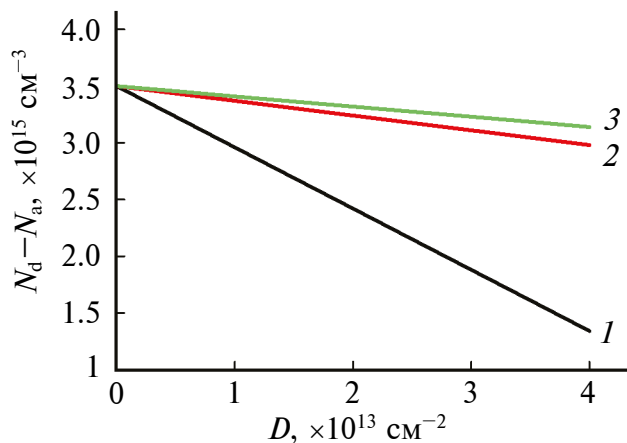


Рис. 3. Зависимости концентрации некомпенсированных носителей заряда в интегральных диодах Шоттки с блокирующим напряжением 1700 В от дозы облучения электронами при температурах 300 (1); 600 (2); 700 К (3). Скорости удаления носителей заряда η при этих условиях составляют, соответственно, 54, 13 и 9 см^{-1} .

ющих компонент. При облучении электронами концентрация образующихся электрон-дырочных пар примерно в 100 раз больше, чем при протонном облучении. Это может сказываться на зарядовом состоянии образующихся вакансий и междоузельных атомов.

С использованием метода НСГУ были проведены исследования параметров радиационных центров, образующихся после облучения SiC. Было обнаружено, что НСГУ-спектры образцов после “холодного” и “горячего” облучения заметно

отличаются (рис. 5, принятые обозначения радиационных центров даны в [10–16]). Очевидно, что при повышенных температурах облучения происходит значительный отжиг компенсирующих дефектов, что соответствует полученным ранее вольт-амперным и вольт-фарадным характеристикам. Как видно из рис. 5, амплитуды сигнала от наиболее глубоких центров, перезаряжающихся при температурах >300 К, практически не изменились.

В карбиде кремния механизм наблюдаемой компенсации проводимости при облучении не до конца изучен. Наиболее популярной является гипотеза, что компенсирующими центрами яв-

ляются собственные точечные дефекты в подсистеме атомов углерода. Прежде всего, речь идет о вакансии углерода (V_C). Согласно имеющимся литературным данным, характерные и термостабильные дефекты в SiC являются комплексами, включающими углеродную вакансию (подробнее, например, в обзоре [10] и приведенным там литературным источникам).

Известно, что под действием ионизирующего облучения радиационные дефекты образуются в две стадии. На первой генерируются первичные радиационные дефекты. При получении от налетающей частицы достаточной энергии атом полупроводника смещается в междоузлие. Таким образом, возникают “первично выбитые атомы” (ПВА). Если у таких атомов достаточно энергии, то может возникнуть целый каскад смещений атомов полупроводника. Логично, что тяжелые частицы с большой энергией смогут повреждать полупроводник сложным каскадом соударений. В то же время легкие частицы с небольшими энергиями потеряют всю энергию всего за несколько столкновений.

Вторая стадия наступает при повышении температуры образца и является формированием вторичных радиационных дефектов. На этой стадии первичные дефекты взаимодействуют между собой, а также с дефектами и примесями полупроводника. В результате формируются стабильные для данных условий радиационные дефекты, которые можно использовать в технологии изготовления различных полупроводниковых приборов. Например, для контроля времени жизни носителей заряда или при создании локальных высокоомных областей материала.

Предыдущие эксперименты [17, 18] показали, что температуры отжига первичных дефектов, возникающих в 4H-SiC, находятся в диапазоне 500–1200 К, а вторичных дефектов — в диапазоне 1300–1500 К. В то же время в кремнии отжиг первичных дефектов происходит при температуре ~ 80 К, а вторичных — при температурах 450–650 К [19].

Такая ситуация характерна и для других полупроводниковых материалов [20, 21]. На первом этапе отжига большинство первичных радиационных дефектов рекомбинируют, а оставшиеся образуют значительно более температурно-стойкие комплексы, отжиг которых происходит уже при значительно больших температурах. Однако положение соответствующих температурных интервалов отжига первичных и вторичных дефектов зависит от свойств полупроводника, в том числе, и от величины его запрещенной зоны. Схе-

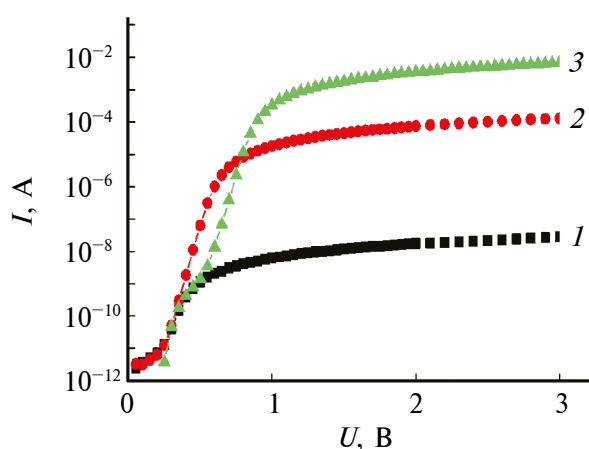


Рис. 4. Прямые вольтамперные характеристики интегральных диодов Шоттки с напряжением пробоя 1700 В после облучения протонами с энергией 15 МэВ дозой $D = 1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ при температурах облучения T_i 300 (1); 600 (2) и 800 К (3).

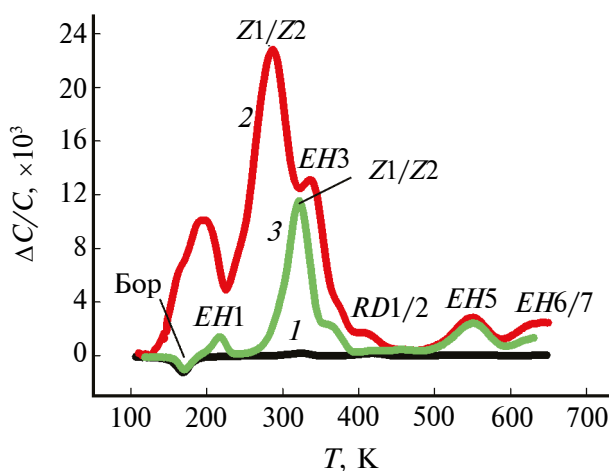


Рис. 5. НСГУ-спектры интегральных диодов Шоттки с блокирующим напряжением 1700 В до облучения (1) и после облучения электронами с энергией 0.9 МэВ при температурах 300 (1); 600 К (2) и дозах $D = 1$ и $6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ соответственно.

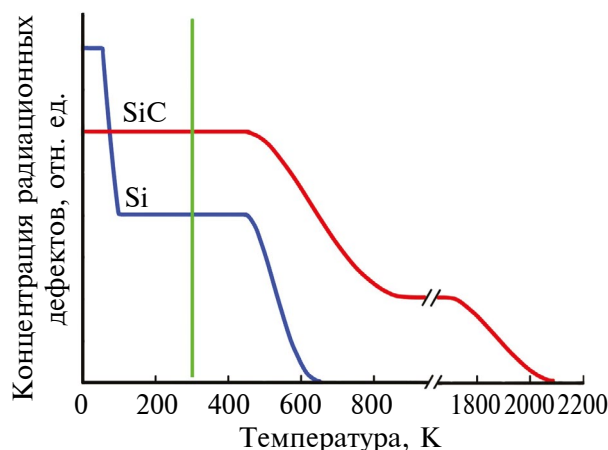


Рис. 6. Схематическое изображение отжига радиационных дефектов в кремнии и карбиде кремния. Вертикальная линия показывает положение комнатной температуры на оси температур.

Таблица 2. Температуры отжига радиационных дефектов в Si и SiC

Условия	Si	4H-SiC
	Температура отжига, К	
Первичные дефекты	80	473–1173
Вторичные дефекты	423–623	1200–2000

матично стадии отжига для Si и SiC представлены на рис. 6. В табл. 2 представлены температуры отжига для Si и SiC.

Как видно из рис. 6 и табл. 2, при комнатной температуре Si и SiC находятся в существенно отличающихся состояниях. В кремнии уже закончился отжиг первичных дефектов, а в карбиде кремния он еще не начался. Таким образом, если сразу после облучения (даже если облучение проводили, условно, при абсолютном нуле) концентрация введенных радиационных дефектов в SiC была меньше, то после нагрева до комнатной температуры в кремнии концентрация дефектов стала меньше чем в SiC. В итоге измеренная при 300 К величина η в SiC может оказаться такой же или даже выше, чем в Si. Этим обстоятельством может объясняться малая разница в величинах η для SiC и Si.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы. Увеличение температуры облучения приводит к росту радиационной стойкости карбида кремния. Это важно для применения SiC, прежде всего, при создании приборов

высокотемпературной электроники. Уменьшение скорости удаления носителей в SiC при повышенных температурах облучения обусловлено отжигом образующихся радиационных дефектов при температурах 300–450 К.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа была выполнена при поддержке РФФИ, грант № 22-12-00003.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Choyke W.J. // Inst. Phys.: Conf. Ser. 1977. V. 31. P. 58.
2. Hallen A., Henry A., Pelligrino P., Swensson B.G., Aberg D. // Mater. Sci. Eng. B. 1999. V. 61–62. P. 378.
3. Casse G. // J. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 598. P. 54.
4. Metcalfe J., on behalf of the RD50 Collaboration // J. Nucl. Phys. B Proc. Suppl. 2011. V. 215. P. 151. <https://www.doi.org/10.1016/j.nuclphysbps.2011.03.162>
5. Swensson B.G., Hallen A., Linnarson M.K., Kuznetsov A.Yu., Janson M.S., Aberg D., Osterman J., Persson P.O.A., Hultman L., Storasta L., Carlsson F.H., Bergman J.P., Jagadish C., Morvan E. // Material Science Forum. 2001. V. 353–356. P. 349.
6. Лебедев А.А., Козловский В.В. // ФТП. 2014. Т. 48. С. 1329.
7. Lang D.V. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. P. 3023.
8. Kozlovski V.V., Strokan N.B., Ivanov A.M., Lebedev A.A., Emtsev V.V., Oganessian G.A., Poloskin D.S. // Phys. B. 2009. V. 404. P. 4752.
9. Kalinina E.V., Lebedev A.A., Bogdanova E.V., Lebedev A.A., Berenquier B., Ottaviani L., Violina G.N., Skuratov V.A. // Semiconductors. 2015. V. 4. P. 540.
10. Hazdra P., Vobecky J. // Phys. Status Solidi. A. 2019. V. 216. P. 1900312. <https://doi.org/10.1002/pssa.201900312>.
11. Castaldini A., Cavallini A., Rigutti L., Nava F. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 3780.
12. Kaneko H., Kimoto T. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 262106. <https://doi.org/10.1063/1.3604795>
13. Hazdra P., Popelka S. // IET Power Electron. 2019. V. 12. P. 3910. <https://doi.org/iet-pel.2019.0049>
14. Vobecky J., Hazdra P., Popelka S., Sharma K.R. // IEEE Trans. Electron Dev. 2015. V. 62. P. 1964. <https://doi.org/10.1109/TED.2015.2421503>
15. Castaldini A., Cavallini A., Rigutti L. // Semicond. Sci. Technol. 2006. V. 21. P. 724. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/21/6/002>
16. Bathen M.E., Lew C.T.-K., Woerle J., Dorfer C., Grossner U., Castelletto S., Johnson B.C. // J. Appl. Phys. 2022. V. 131. P. 140903. <https://doi.org/10.1063/5.0077299>

17. *Lebedev A.A.* Radiation Effects in Silicon Carbide. / Proc. Mater. Res. Forum LLC, Millersville, USA, 2017. V. 6. ISSN 2471-8890; ISBN 978-1-945291-11-1
18. *Lebedev A.A., Kozlovski V.V., Davydovskaya K.S., Levinshtein M.E.* // Materials. 2021. V. 14. P. 4976. <https://www.doi.org/10.3390/ma14174976>
19. *Corbett J.W., Bourgoin J.C.* Defect Creation in Semiconductors // Point Defects in Solids, V. 2. Semiconductors and Molecular Crystals. / Ed. Crawford J.H., Slifkin L.M. New York, London: Plenum Press, 1975. P. 1.
20. *Claeys C., Simoen E.* Radiation Effects in Advanced Semiconductor Materials and Devices. Berlin: Springer-Verlag, 2002. 401 p.
21. *Lindstrom J.L., Murin L.I., Hallberg T., Markevich V.P., Svensson B.G., Kleverman M., Hermansson J.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2002. V. 186. Iss. 1–4. P. 121.

Dependence of the Silicon Carbide Radiation Resistance on the Irradiation Temperature

A. A. Lebedev^{1,*}, V. V. Kozlovski^{2,**}, M. E. Levinshtein¹,
K. S. Davydovskaya¹, R. A. Kuzmin¹

¹*Ioffe Institute RAS, St. Petersburg, 194021 Russia*

²*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 195251 Russia*

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

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

The effect of high-temperature electron and proton irradiation on the characteristics of devices based on SiC has been studied. For the study, industrial 4H-SiC integrated Schottky diodes with an n-type base with a blocking voltage of 600, 1200 and 1700 V manufactured by CREE were used. Irradiation was carried out by electrons with an energy of 0.9 MeV and protons with an energy of 15 MeV. It was found that the radiation resistance of SiC Schottky diodes under high-temperature irradiation significantly exceeds the resistance of diodes under irradiation at room temperature. It is shown that this effect arises due to the annealing of compensating radiation defects under high-temperature irradiation. It is shown that this effect arises due to the annealing of compensating radiation defects under high-temperature irradiation. The parameters of radiation defects were determined by the method of non-stationary capacitance spectroscopy. Under high-temperature (“hot”) irradiation, the spectrum of radiation-induced defects introduced into SiC differed significantly from the spectrum of defects introduced at room temperature. The radiation resistance of silicon and silicon carbide is compared. The relatively small difference in the rate of removal of carriers in SiC and Si upon irradiation at room temperature is due to the fact that in SiC, in contrast to Si, there is practically no annealing of primary radiation defects during irradiation.

Keywords: Silicon carbide, Schottky diodes, current–voltage characteristics, capacitance–voltage characteristics, electron irradiation, proton irradiation, radiation defects, compensation, annealing, non-stationary capacitance spectroscopy.

УДК 621.793:539.234:539.534.9

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ИОННО-АССИСТИРУЕМОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПЛАЗМЫ ВАКУУМНОГО ДУГОВОГО РАЗРЯДА

© 2024 г. В. В. Поплавский^{а, *}, О. Г. Бобрович^а, А. В. Дорожко^а, В. Г. Матыс^а

^аБелорусский государственный технологический университет, Минск, 220006 Беларусь

*e-mail: vasily.poplav@tut.by

Поступила в редакцию 10.01.2024 г.

После доработки 20.02.2024 г.

Принята к публикации 20.02.2024 г.

Слои на поверхности алюминия, алюминиевого сплава, титана и тантала формировали в процессе ионно-ассистируемого осаждения металлов. Осаждение металла и перемешивание наносимого слоя с поверхностью подложки ускоренными ($U = 20$ кВ) ионами того же металла осуществляли в экспериментальной установке соответственно из нейтральной фракции паров металла и ионизированной плазмы импульсного вакуумного ($p \sim 10^{-2}$ Па) дугового разряда. Получены многокомпонентные аморфные слои, содержащие атомы осажденного металла, компоненты материала подложки, включая кислород поверхностной оксидной пленки, а также молекулы углеводородов в качестве примесей. Установлено, что при ионно-ассистируемом осаждении на поверхность исследуемых материалов металлов, обладающих геттерными свойствами (Zr, Cr, Fe, Cu и др.), из остаточной атмосферы вакуумной рабочей камеры улавливаются значительные количества газов и включаются в состав формируемого слоя. Следует отметить, что содержание атомов материала подложки в слое невелико. При ионно-ассистируемом осаждении металлов, не проявляющих геттерных свойств, содержание примесей в полученных слоях существенно меньше, в их составе содержатся атомы осажденного металла и материала подложки.

Ключевые слова: алюминий, титан, тантал, ионно-ассистируемое осаждение металлов, энерго-дисперсионный микроанализ, спектрометрия резерфордовского обратного рассеяния, особенности состава формируемых слоев.

DOI: 10.31857/S1028096024090085, EDN: EHSMUN

ВВЕДЕНИЕ

Типичными представителями вентильных металлов, на поверхности которых в атмосфере воздуха образуется оксидная пленка толщиной ~ 10 нм, защищающая металл от коррозии в воздушной среде и в слабоагрессивных средах, являются алюминий, титан и тантал. Контакт между металлом и оксидной пленкой обладает односторонней проводимостью [1]. Этими же свойствами обладают и сплавы металлов.

Вследствие химической инертности эти материалы, в особенности титан, тантал и их сплавы, используют для изготовления стойких к коррозии изделий, эксплуатируемых в условиях, при которых нежелательно разрушение материала и по-

падание его атомов в рабочую среду. Основными направлениями такого применения являются изготовление электродов электрохимических устройств и имплантатов в ортопедии и стоматологии. Для достижения требуемых характеристик в каждом из этих направлений проводят ионно-плазменную обработку поверхности изделий, в том числе и легирование ускоренными ионами металлов.

В условиях работы электродов электрохимических устройств — токовых коллекторов топливных элементов и электролизеров получения водорода с полимерным мембранным электролитом вследствие высокой агрессивности среды коррозионной стойкости материалов, обусловленной на-

личием оксидной пленки, зачастую недостаточно [2–5]. Повышение устойчивости таких изделий к коррозии может быть достигнуто при ионно-плазменном формировании покрытий, а также при ионно-ассистированном осаждении легирующих металлов [6–9].

Наряду с устойчивостью к коррозии, электроды электролизеров и топливных элементов должны обладать каталитической активностью по отношению к соответствующим электрохимическим процессам. В этом плане перспективным представляется применение ионной имплантации и ионно-ассистированного осаждения для введения каталитических металлов и активирующих добавок в приповерхностный слой носителей — один из способов формирования нанесенных гетерогенных катализаторов, в том числе и электрокатализаторов [10–12].

В качестве носителей электрокатализаторов используют как углеродные материалы [13], так и вентильные металлы. Ранее были проведены исследования по изучению состава и свойств поверхности электрокатализаторов, формируемых в процессе ионно-ассистированного осаждения металлов на алюминий [14], титан [15, 16] и тантал [17], а также на специальные углеродные носители AVCarb Carbon Fiber Paper P50 и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T [18]. Электрокатализаторы, сформированные ионно-ассистированным осаждением платины, платины и одного из редкоземельных металлов (Ce, Gd, Dy, Ho, Yb), а также олова в качестве активирующей добавки, отличаясь очень низким содержанием платины, проявляют высокую активность в реакциях окисления органических спиртов — метанола и этанола, а также в процессе выделения водорода. Формирование активной поверхности при осаждении двух металлов осуществляют в вакууме в два приема, что выгодно отличается от традиционных многостадийных методов приготовления нанесенных катализаторов, основанных на пропитке носителя растворами соединений каждого из осаждаемых металлов, их восстановлении до металлического состояния, многократной отмывке от примесей и сушке.

Титан и его сплавы, а также тантал, обладают биосовместимостью, их широко применяют как материалы имплантатов в ортопедии и стоматологии. Для биомедицинских применений этих материалов также требуется модифицирование поверхности, не только для достижения остеокомпатимости, но и для повышения антибактериальных свойств, чтобы избежать инфекций, связанных с имплантатами [19–21]. Для достижения антибактериальных свойств в приповерхностный

слой имплантатов вводят такие металлы как серебро, золото, медь, цинк, никель, магний, двойные системы этих металлов (Ag/Zn, Mg/Ag, Mg/Zn) или сочетания одного из металлов с азотом или углеродом [19–28]. Обработку поверхности в этих исследованиях проводят с применением плазменно-иммерсионной ионной имплантации или плазменно-иммерсионной ионной имплантации с осаждением [29], при которых обрабатываемый материал погружают в плазму, содержащую ионы легирующего металла.

Таким образом, в важных практических приложениях титана, тантала, алюминия и их сплавов используют введение в приповерхностный слой металлов. Это требуется для повышения коррозионной стойкости изделий из этих материалов, создания активных электрокатализаторов на их основе, достижения бактерицидных свойств имплантатов. Поэтому легирование ускоренными ионами металлов представляется перспективным подходом модифицирования поверхности вентильных металлов.

Стоит отметить, что на процесс формирования легированных металлами слоев могут оказывать существенное влияние наличие оксидной пленки на исходной поверхности и состав компонентов плазмы — источника ионов. Существует необходимость выяснить роль этих факторов и учитывать их при ионно-плазменной обработке поверхности вентильных металлов.

Целью настоящей работы является исследование особенностей состава формируемых в процессе ионно-ассистированного осаждения металлов из плазмы вакуумного дугового разряда слоев на покрытой оксидной пленкой поверхности вентильных металлов: алюминия, титана и тантала.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые слои формировали в процессе ионно-ассистированного осаждения (режим ion beam assisted deposition, IBAD) ряда металлов на поверхности подложек из алюминия марки А7, алюминиевого сплава Д16Т, технически чистого титана ВТ1-0 и тантала. Использовали подложки из сплавов Д16Т, ВТ1-0 и тантала в виде пластин размерами $25 \times 7 \times 1$ мм; из алюминия А7 — $25 \times 7 \times 0.2$ мм.

Перед формированием слоев образцы титана и тантала с целью удаления поверхностных загрязнений подвергали предварительному травлению в смеси фтористоводородной кислоты с массовой долей HF 40% (ГОСТ 10484-78) и азотной кислоты концентрацией 56% (ТУ 2612-046-05761643-95)

при объемном соотношении указанных растворов HF и HNO_3 3:1. Предварительная подготовка подложек из сплава Д16Т включала механическую полировку с применением абразивной полировальной пасты “Полихим-ЭКО-ГОИ” ППМК-ЛР, промывку и обезжиривание в этаноле, образцов из алюминия А7 — только обезжиривание.

Формирование исследуемых слоев проводили в процессе ионно-ассистированного осаждения ряда металлов в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения использованы ионы осаждаемого металла. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с поверхностным слоем подложки ускоренными ионами того же металла проводили в экспериментальной установке, соответственно, из нейтральной фракции пара и плазмы, образующейся в парах металла вакуумного дугового разряда, возбуждаемого в работающем в импульсном режиме электродуговом ионном источнике. Испарение осаждаемого металла и ионизация его атомов происходят в низковольтном вакуумном дуговом разряде между двумя электродами из осаждаемого металла при их периодическом соприкосновении. Размеры электродов ионного источника в виде пластин прямоугольной формы размерами порядка $15 \times 10 \times 1$ мм несколько различны для разных металлов. Контакт электродов осуществляли в результате возвратно-поступательного движения одного из них под действием электромеханического привода. Дуговой разряд возбуждается во время и в месте соприкосновения подвижного электрода с неподвижным. Частота следования импульсов разряда составляла 50 Гц. Подложки для осаждения металлов находятся под высоким отрицательным потенциалом, ускоряющим ионы металла из плазмы разряда. Ускорение ассистирующих ионов осуществляли напряжением 20 кВ, в качестве источника которого использован высоковольтный блок питания SH-0105/–20 kV. В рабочей камере поддерживали вакуум $\sim 10^{-2}$ Па.

Контроль процесса формирования слоев осуществляли посредством регулирования режима работы ионного источника и определения заряда, переносимого ассистирующими ионами, путем интегрирования силы ионного тока. Режим работы источника зависит от рода металла. При анализе особенностей состава слоев, формируемых на поверхности вентильных металлов при осаждении различных металлов — геттерных и не обладающих способностью связывать молекулы газов вследствие хемосорбции, достаточно оперировать усредненными параметрами. Среднее значение плотности ионного тока ~ 5 мкА/см²; отношение потока ионов к потоку атомов осажда-

емого металла составляло, в среднем, ~ 0.2 . При формировании слоев с различным содержанием осаждаемого металла длительность обработки составляла от 0.5 до 2 ч. Процесс проводили при комнатной температуре. Держатель образцов размером 60×50 мм, на котором размещали серию образцов различных материалов для обработки ускоренными ионами одного вида в идентичных условиях, располагали на расстоянии 70 мм от ионного источника.

Морфологию и состав получаемых поверхностных слоев исследовали методами растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского электронно-зондового анализа и спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния.

Исследования поверхности образцов методом электронной микроскопии совместно с энергодисперсионным анализом проведены с применением электронного микроскопа LEO 1455 VP (Karl Zeiss Group) в сочетании со спектрометром Aztec Energy Advanced X-Max80 (Oxford Instruments). Энергия электронов составляла 20 кэВ.

Исследование состава слоев методом спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния (RBS) проведено с применением ускорительного комплекса AN-2500 (High Voltage Engineering Europe). Измерены спектры рассеяния ионов ^4He при различных значениях их начальной энергии E_0 в интервале от 1.0 до 2.0 МэВ. Спектры снимали при нормальном падении пучка анализирующих частиц на поверхность образца и угле рассеяния $\theta = 170^\circ$. Энергетическое разрешение спектрометра с поверхностно-барьерным кремниевым детектором составляло 18 кэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования методом электронной микроскопии показывают, что морфология поверхности образцов при формировании на них легированных осаждаемыми металлами слоев не изменяется. Исследование поверхности образцов методом энергодисперсионного анализа позволило обнаружить в их составе атомы осаждаемых металлов и основных компонентов материала подложки, а также кислорода и углерода. Распределены атомы элементов по поверхности практически равномерно. Имеются включения осаждаемых металлов размером порядка нескольких микрометров, что обусловлено осаждением капель металла из дугового разряда ионного источника.

Например (рис. 1), структура поверхности титанового сплава BT1-0 после ионно-ассистиро-

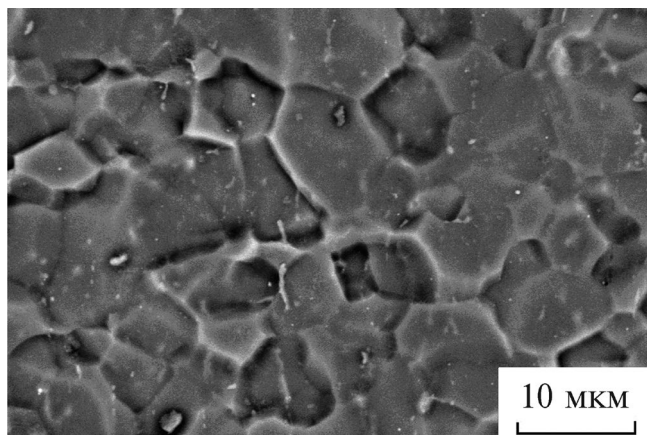


Рис. 1. Изображение участка поверхности образца титанового сплава VT1-0 с поверхностным слоем, полученным в процессе ионно-ассистированного осаждения хрома.

емого осаждения хрома, воспроизводит морфологию самой подложки с размерами кристаллитов $\sim(5-10)$ мкм. По данным энергодисперсионного анализа в состав исследуемого слоя входят атомы Ti (52 ат. %), C (30 ат. %), O (17 ат. %) и Cr (1 ат. %). Источниками кислорода являются оксидная пленка на поверхности титанового сплава и сорбция газа из остаточной атмосферы вакуумной камеры; источником углерода — сорбция углеводородов — компонентов вакуумного масла. Содержание хрома невелико, составляет, по данным энергодисперсионного анализа, около 1%. Следует, однако, отметить, что метод дает информацию об элементном составе поверхностного слоя толщиной ~ 1 мкм. Тогда как толщина модифицируемого методом ионно-ассистированного осаждения поверхностного слоя по данным спектрометрии резерфордского обратного рассеяния составляет несколько десятков нанометров

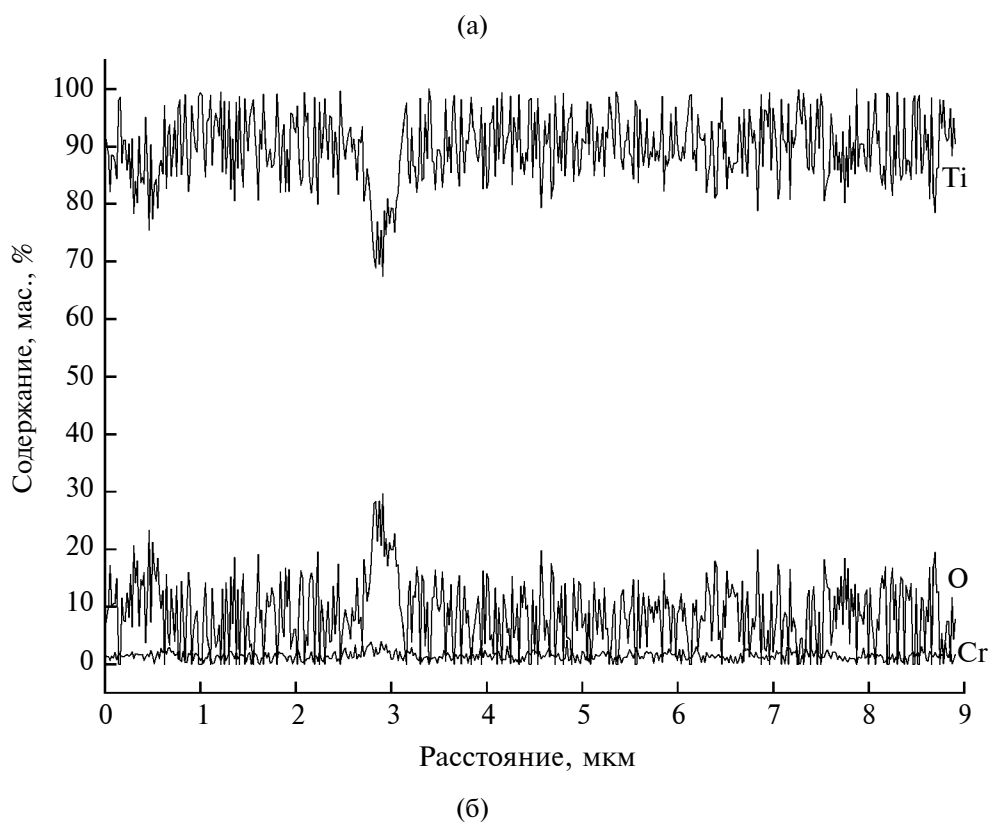


Рис. 2. Распределение титана, кислорода и хрома (а) вдоль линии сканирования (б) поверхности образца сплава VT1-0 со слоем, сформированным в процессе ионно-ассистированного осаждения хрома (по данным энергодисперсионного анализа, без учета углерода).

с атомным содержанием осаждаемого металла ~10%. Распределение капельной фазы частиц хрома коррелирует с распределением по поверхности кислорода (рис. 2), что может быть обусловлено образованием оксидной фазы.

В то же время определение фазового состава формируемых слоев затруднено из-за их малой толщины и отсутствия кристаллической структуры. Так, при исследовании методом дифракции отраженных электронов слоев, полученных при ионно-ассистированном осаждении хрома на алюминий [30], платины на тантал [17] и стеклоуглерод [31], установлено, что слои, формируемые в используемом режиме ионно-ассистированного осаждения, характеризуются аморфной атомной структурой.

При исследовании с применением спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния установлено, что в процессе ионно-ассистированного осаждения металлов из плазмы электродугового разряда и перемешивания осаждаемых атомов с подложкой ускоренными ионами формируются многокомпонентные слои, в состав которых входят атомы материала подложки, осажденных металлов и технологических примесей [14–18, 30, 31]. Анализ профилей распределения легирующих металлов показал, что при их осаждении на углеродные подложки [31] и при осаждении платины на алюминий [14], титан [15, 16] и тантал [17] концентрация атомов в максимуме распределения, расположенном вблизи поверхности на глубине ~ (5–10) нм, составляет несколько (примерно до десяти) атомных процентов. Рас-

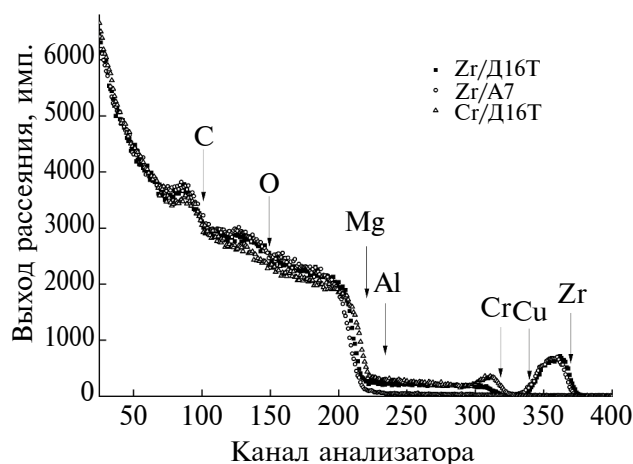


Рис. 3. Спектры резерфордовского обратного рассеяния ионов ^4He на ядрах атомов элементов, входящих в состав слоев, сформированных на поверхности алюминия А7 (Zr/А7) и алюминиевого сплава Д16Т (Zr/Д16Т и Cr/Д16Т) в процессе ионно-ассистированного осаждения циркония и хрома. $E_0 = 1.3$ МэВ.

пределены атомы металла с постепенным уменьшением их содержания примерно до 100 нм. Основным компонентом слоя является материал подложки.

При ионно-ассистированном осаждении на поверхность вентильных металлов переходных металлов, обладающих геттерными свойствами (Zr, Cr, Er, Dy и др.), обнаруживаются особенности состава формируемых слоев и распределения атомов компонентов слоев по глубине. Имеют место захват значительного количества газов из остаточной атмосферы вакуумной рабочей камеры и включение их в состав формируемого слоя. Кроме того, титан и тантал также проявляют способность в атомарном состоянии химически связывать молекулы газов с образованием нелетучих соединений, эти металлы используют в вакуумной технике в качестве испаряемых геттеров.

По данным спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния в составе слоев, получаемых при осаждении геттерных металлов, содержится незначительное количество атомов материала подложки и наряду с легирующим металлом преобладают другие элементы, прежде всего кислород и углерод. При ионно-ассистированном осаждении металлов, не проявляющих геттерных свойств (например, Ir, Pt), содержание примесей в полученных слоях существенно меньше, в их составе содержатся атомы осажденного металла и материала подложки.

Так, анализ спектров (рис. 3) рассеяния ионов ^4He на ядрах атомов элементов в слоях, полученных на алюминии и алюминиевом сплаве, по расположению сигналов рассеяния от поверхности образцов, обозначенных на рис. 3 вертикальными стрелками, показывает, что алюминий и компоненты сплава Д16Т (Al, Mg, Cu) практически не выходят на поверхность. Содержание атомов этих металлов в слоях составляет $\sim 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, в то время как содержание атомов циркония и хрома — $4 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Содержание в слоях атомов легких элементов значительное: кислорода — $\sim (1-2) \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, углерода — $\sim (5-7) \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Толщина формируемых слоев зависит от содержания осажденного металла и составляет $\sim (30-50)$ нм.

Аналогичные результаты получены и при исследовании слоев, сформированных на поверхности титана. На рис. 4 приведены спектры резерфордовского обратного рассеяния образцов титанового сплава ВТ1-0 со слоями, полученными в процессе ионно-ассистированного осаждения платины и хрома. При осаждении платины в поверхностном слое присутствуют оба металла —

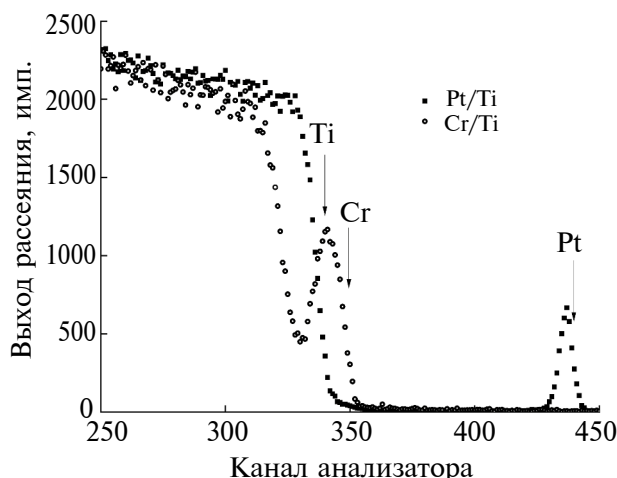


Рис. 4. Спектры резерфордского обратного рассеяния ионов ^4He на ядрах атомов элементов, входящих в состав слоев, сформированных на поверхности образцов титанового сплава BT1-0 со слоями, полученными в процессе ионно-ассистированного осаждения платины (Pt/Ti) и хрома (Cr/Ti). $E_0 = 1.0$ МэВ.

платина и титан, осажденный металл и материал подложки (спектр Pt/Ti). В то же время выход рассеяния ионов ^4He на ядрах атомов титана в составе слоя, сформированного при осаждении хрома, (спектр Cr/Ti) сильно ослаблен, что может свидетельствовать об отсутствии атомов Ti на поверхности образца.

Моделирование спектра резерфордского обратного рассеяния ионов ^4He на ядрах атомов элементов в слое, полученном при ионно-ассистированном осаждении хрома на титан, дает удовлетворительное соответствие с экспериментом при учете наличия в составе слоя титана, хрома, кислорода, углерода, а также водорода, который не идентифицируется методом резерфордского обратного рассеяния. Следует отметить, что моделирование подтверждает незначительное содержание титана вблизи поверхности (рис. 5).

Наличие кислорода в формируемых слоях обусловлено оксидной пленкой на поверхности металлов, а также сорбционными процессами. Наличие водорода наряду со значительным количеством углерода может свидетельствовать о том, что в состав слоев входят молекулы углеводородов — компоненты рабочей жидкости диффузионного вакуумного насоса.

На рис. 6 представлены спектры резерфордского обратного рассеяния ионов ^4He на ядрах атомов элементов, входящих в состав слоев, сформированных на поверхности тантала в процессе ионно-ассистированного осаждения платины (Pt/Ta), эрбия и платины (Er, Pt/Ta), диспрозия и платины (Dy, Pt/Ta), гольмия и платины (Ho, Pt/Ta). $E_0 = 1.0$ МэВ.

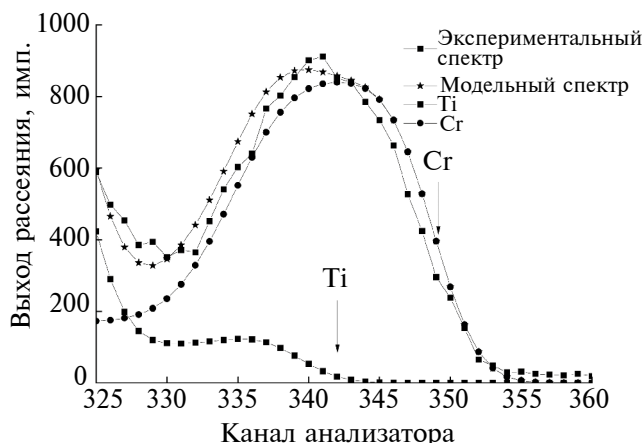


Рис. 5. Участок спектра резерфордского обратного рассеяния ионов ^4He на ядрах атомов титана и хрома, входящих в состав слоя, сформированного на сплаве титана BT1-0 в процессе ионно-ассистированного осаждения хрома, в сравнении со спектром, полученным с помощью моделирования с учетом наличия в составе слоя элементов: Cr, Ti, O, C, H. $E_0 = 1.0$ МэВ.

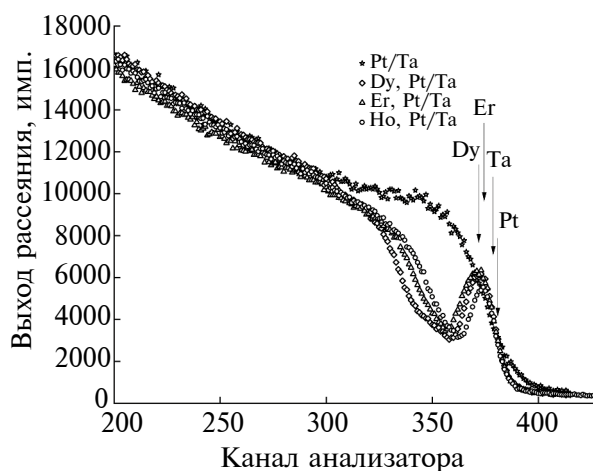


Рис. 6. Спектры резерфордского обратного рассеяния ионов ^4He на ядрах атомов элементов, входящих в состав слоев, сформированных на поверхности тантала в процессе ионно-ассистированного осаждения платины (Pt/Ta), эрбия и платины (Er, Pt/Ta), диспрозия и платины (Dy, Pt/Ta), гольмия и платины (Ho, Pt/Ta). $E_0 = 1.0$ МэВ.

Слоевое содержание в образцах каждого из осажденных металлов составляет $\sim (3-6) \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Поочередное осаждение на поверхность тантала одного из редкоземельных металлов (Er, Dy, Ho) и платины приводит к формированию слоев, в составе которых также значительное содержание легких примесей и незначительное содержание вблизи поверхности атомов материала подложки — тантала (рис. 6), что в частности подтверждается моделированием спектра Dy, Pt/Ta (рис. 7). В то время как при осаждении

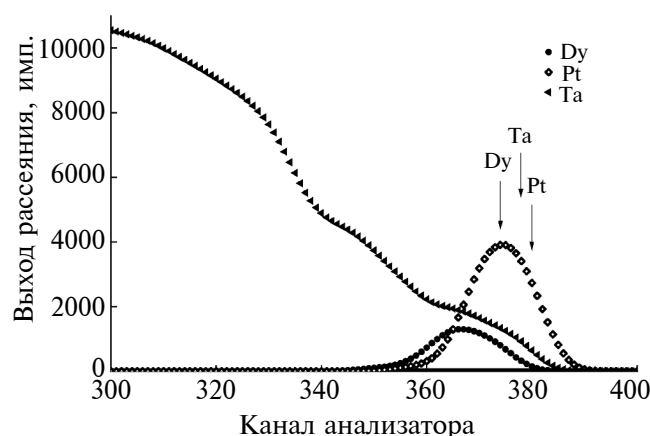


Рис. 7. Участок модельного спектра резерфордовского обратного рассеяния ионов ^4He на ядрах атомов диспрозия, платины и тантала, входящих в состав слоя, сформированного на поверхности тантала в процессе поочередного ионно-ассистированного осаждения диспрозия и платины, полученного с учетом наличия в составе слоя элементов: Dy, Ta, Pt, O, C, H. $E_0 = 1.0$ МэВ.

только платины (спектр Pt/Ta) сформирован слой с меньшим содержанием примесей, включающий платину и тантал.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовали особенности состава слоев, формируемых на поверхности вентильных металлов, покрытой в естественных условиях оксидной пленкой, при ионно-ассистированном осаждении металлов, обладающих геттерными свойствами и инертных, не обладающих способностью связывать молекулы газов вследствие хемосорбции.

Слои на поверхности алюминия марки А7, алюминиевого сплава Д16Т, титанового сплава (технически чистого титана) ВТ1-0 и тантала формировали в процессе ионно-ассистированного осаждения ряда металлов из плазмы вакуумного ($p \sim 10^{-2}$ Па) дугового разряда импульсного ионного источника в режиме, при котором металл вводится в формируемый слой в неравновесных условиях обработки ускоренными ($U = 20$ кВ) ионами осаждаемого металла. Состав слоев исследовали с применением энергодисперсионного рентгеновского анализа и спектрометрии резерфордовского рассеяния. Получены многокомпонентные аморфные слои толщиной $\sim (30-50)$ нм, содержащие атомы осаждаемого металла, компоненты материала подложки, включая кислород поверхностной оксидной пленки, а также молекулы углеводородов в качестве примесей. Выяснено влияние наличия оксидной пленки

на исходной поверхности вентильных металлов и состава компонентов плазмы — источника ионов на состав получаемых слоев.

Установлено, что при ионно-ассистированном осаждении на поверхность исследуемых материалов металлов, обладающих геттерными свойствами (Zr, Cr, Er, Dy и др.), из остаточной атмосферы вакуумной рабочей камеры улавливается значительное количество газов, которые включаются в состав формируемого слоя. Однако содержание атомов материала подложки вблизи поверхности слоя невелико. Легированный геттерным металлом слой локализован практически в содержащем технологические примеси оксидном слое, толщина которого увеличивается за счет хемосорбции газов.

При ионно-ассистированном осаждении металлов, не проявляющих геттерных свойств, содержание примесей в полученных слоях существенно меньше, в их составе содержатся атомы осаждаемого металла и материала подложки. Основным компонентом слоя является материал подложки.

Ионно-плазменная обработка вентильных металлов с введением легирующих металлов в приповерхностный слой применяется для повышения коррозионной стойкости изделий из сплавов этих металлов, создания активных электрокатализаторов на их основе, достижения бактерицидных свойств имплантатов. Полученные данные об особенностях состава формируемых слоев и распределения атомов компонентов в слоях могут быть полезными при планировании процесса ионного легирования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь “Материаловедение, новые материалы и технологии”.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность С.В. Гусковой за экспериментальное проведение исследований методами электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа, Ф.Ф. Комарову и В.В. Пилько — за получение спектров резерфордовского обратного рассеяния.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Electrochemical Dictionary & Encyclopedia. (2023) the Electrochemical Society, Inc. Cited December 2023. <https://knowledge.electrochem.org/ed/dict.htm#V>
2. *Tawfik H.* Hydrogen, Methanol and Ethanol PEM Fuel Cell Development at IRTT. // Proc. Energy Long Island Conf. 2007. <https://www.aertc.org/conferences/conference-2007/index.php/tawfik.pdf>
3. *Gago A.S., Ansar A.S., Gazdzicki P., Wagner N., Arnold J., Friedrich K.A.* // ECS Trans. 2014. V. 64. Iss. 3. P. 1039. <https://doi.org/10.1149/06403.1039ecst>
4. *Liu J., Chen F., Chen Y., Zhang D.* // J. Power Sources. 2009. V. 187. P. 500. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.086>
5. *Wang J.T., Wang C., Mao Z.Q.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 12069. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.146>
6. *Поплавский В.В., Дорожко А.В., Матыс В.Г., Смягликов И.П., Селифанов С.О.* // Известия ВУЗов. Физика. 2015. Т. 58. С. 126.
7. *Поплавский В.В., Дорожко А.В., Матыс В.Г., Смягликов И.П., Селифанов С.О.* Формирование защитных слоев на поверхности токовых коллекторов из титана осаждением хрома из плазмы газового и вакуумного разрядов. // Матер. 11-й Междунар. конф. Взаимодействие излучений с твердым телом, Минск. 2015. С. 365.
8. *Poplavsky V.V., Dorozhko A.V., Matys V.G.* Composition And Corrosion Properties Of Layers Formed On Aluminum Substrates By Ion Beam Assisted Metals Deposition From Vacuum Arc Discharge Plasma. // Тез. докл. 50-й междунар. Тулиновской конф. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва. 2021. С. 126.
9. *Поплавский В.В., Дорожко А.В., Матыс В.Г.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 9. С. 104. <https://doi.org/10.7868/S0207352816050152>
10. *Слинкин А.А.* // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. 1982. Т. 10. С. 5.
11. *Komarov F.F., Poplavskij V.V.* // Radiat. Effects. 1988. V. 106. P. 1. <https://doi.org/10.1080/00337578808013724>
12. *Wolf G.K.* // J. Vac. Scie. Technol. A. 1992. V. 10. P. 1757. <https://doi.org/10.1116/1.577743>
13. *Gullá A.F., Saha M.S., Allen R.J., Mukerjee S.* // Electrochem. Solid State Lett. 2005. V. 8. Iss. 10. P.A504. <https://doi.org/10.1149/1.2008887>
14. *Поплавский В.В., Мищенко Т.С., Матыс В.Г.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. С. 138. <https://doi.org/10.1134/S1063784210020222>
15. *Поплавский В.В., Мищенко Т.С., Матыс В.Г.* // Персп. Материалы. 2009. № 6. С. 12.
16. *Поплавский В.В., Мищенко Т.С., Матыс В.Г.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 7. С. 33. <https://doi.org/10.1134/S1027451010040051>
17. *Поплавский В.В., Стельмах Т.С., Матыс В.Г.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 9. С. 45. <https://doi.org/10.1134/S1027451012090121>
18. *Поплавский В.В., Дорожко А.В., Матыс В.Г.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 12. С. 94. <https://doi.org/10.1134/S102745101905032X>
19. *Xue T., Attarilar S., Liu S., Liu J., Song X., Li L., Zhao B., Tang Y.* // Front. Bioeng. Biotechnol. 2020. V. 8. P. 603072. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.603072>
20. *Mani G., Porter D., Grove K., Collins S., Ornberg A., Shulfer R.* // J. Biomed. Mater. Res. A. 2022. V. 110. P. 1291. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.37373>
21. *Ge X., Li T., Yu M., Zhu H., Wang Q., Bi X., Xi T., Wu X., Gao Y.* // Biomedical Engineering. 2022. V. 3. <https://doi.org/10.1515/bmt-2022-0211>
22. *Liu J., Liu J., Attarilar S., Wang C., Tamaddon M., Yang C., Xie K., Yao J., Wang L., Liu C., Yujin Tang Y.* // Front. Bioeng. Biotechnol. 2020. V. 8. P. 576969. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.576969>
23. *Chen Z., Wang Z., Qiu W., Fang F.* // Front. Bioconjugate Chem. 2021. V. 32. P. 627. <https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.1c00129>
24. *Wan R., Chu S., Wang, X., Lei L., Tang H., Hu G., Dong L., Li D., Gu H.* // J. Biomed. Mater. Res. B. 2020. V. 108. P. 3008. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34630>
25. *Li L., Li Q., Zhao M., Dong L., Wu J., Li D.* // ACS Biomater. Sci. Eng. 2019. V. 5. P. 3303. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.9b00248>
26. *Hempel F., Finke B., Zietz C., Bader R., Weltmann K. D., Polak M.* // Surf. Coat. Technol. 2014. V. 256. P. 52. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.027>
27. *Wang L., Luo Q., Zhang X., Qiu J., Qian S., Liu X.* // Bioact Mater. 2021. V. 6. P. 64. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.07.012>
28. *Chao X., Cai D., Ji T., Li K., Qiao Y., Liu X.* // ACS Biomater. Sci. Eng. 2018. V. 4. P. 3185. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.8b00501>
29. *Xin Y.C., Chu P.K.* // Surface Engineering of Light Alloys. 2010. P. 362. <https://doi.org/10.1533/9781845699451.2.362>
30. *Poplavsky V.V., Komarov F.F., Luhin V.G., Pil'ko V.V., Partyka J.* // Acta Phys. Polon. A. 2015. V. 128. P. 946. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.128.946>
31. *Поплавский В.В., Дорожко А.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 4. С. 9. <https://doi.org/10.1134/S1027451013020444>

Features of the Formation of Layers on the Surface of Valve Metals in the Process of Ion Beam Assisted Deposition of Metals from Vacuum Arc Discharge Plasma

V.V. Poplavsky^{1,*}, A.G. Babrovich¹, A.V. Dorozhko¹, V.G. Matys¹

¹*Belarusian State Technological University, Minsk, 220006 Belarus*

**e-mail: vasily.poplav@tut.by*

Layers on the surface of aluminum, aluminum alloy, titanium and tantalum was formed by ion beam assisted deposition of metals. Formation of layers in ion beam assisted deposition mode, by means of the deposition of metal and mixing of precipitating layer with the substrate by accelerated ($U = 20$ kV) ions of the same metal from metal vapor and ionized plasma of vacuum ($\sim 10^{-2}$ Pa) pulsed electric arc discharge, was carried out. Multicomponent amorphous layers containing atoms of the deposited metal, components of the substrate material, including oxygen of the surface oxide film, as well as hydrocarbon molecules as impurities were obtained. It is established that during ion beam assisted deposition of metals with getter properties (Zr, Cr, Er, Dy, etc.) on the surface of the studied materials, significant amounts of gases are captured from the residual atmosphere of the vacuum working chamber and are included in the composition of the formed layer. At the same time, the content of atoms of the substrate material in the layer is small. With ion beam assisted deposition of metals that do not exhibit getter properties, the content of impurities in the resulting layers is significantly less, their composition contains atoms of the deposited metal and the substrate material.

Keywords: aluminum, titanium, tantalum, ion beam assisted deposition of metals, energy dispersive microanalysis, Rutherford backscattering spectrometry, composition of the formed layers.

УДК 541.44.412

ГИДРИДНЫЕ ФАЗЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА TiZrNbMoTa

© 2024 г. С. А. Лушников^а, *, Т. В. Филиппова^а

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

*e-mail: lushnikov@hydride.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 28.01.2024 г.

После доработки 22.02.2024 г.

Принято к публикации 22.02.2024 г.

Проведен синтез высокоэнтропийного сплава TiZrNbMoTa с объемно-центрированной кубической решеткой. Взаимодействие сплава с водородом сопровождается образованием гидридных фаз с тетрагональной и кубической решетками. Десорбция водорода из гидрида при повышенной температуре приводит к формированию мелкодисперсного металлического порошка исходного сплава с кубической решеткой. Образцы сплава и гидридных фаз анализировали методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, гидридные фазы, рентгеновская дифракция.

DOI: 10.31857/S1028096024090097, **EDN:** EHSJRU

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время группа высокоэнтропийных сплавов является объектом активного исследования, потому что они обладают ценными свойствами, востребованными для практического использования [1–14]. Например, можно отметить, что высокоэнтропийные сплавы характеризуются высокой жаропрочностью, износостойкостью и коррозионной стойкостью. Сплавы с ниобием биологически совместимы с человеческим организмом и являются потенциальным материалом для имплантов [13]. Не менее интересно исследование взаимодействия высокоэнтропийных сплавов с водородом и синтез гидридных фаз на их основе [15–18]. После десорбции водорода из гидридных фаз при повышенной температуре, как правило, образуются мелкодисперсные металлические порошки исходных сплавов. Такой материал значительно расширяет область практического применения высокоэнтропийных сплавов, так как позволяет покрывать различные изделия тонким слоем сплава в виде порошка. Структура высокоэнтропийных сплавов представляет собой кристаллическую решетку, в узлах которой статистически распределены различные атомы металла в эквивалентном соотношении. Наиболее типичным представителем высокоэнтропийных сплавов

являются сплавы с объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой, содержащие атомы титана, циркония, молибдена и ниобия. Не менее важны сплавы на основе железа, содержащие никель, хром, марганец и ванадий, обладающие высоким сопротивлением к механическому износу и коррозии. В настоящей работе изучали гидридные фазы на основе высокоэнтропийного сплава TiZrNbMoTa с ОЦК-решеткой и образцы сплава после десорбции водорода. Этот сплав близок по составу к прототипам сплавов с биологической совместимостью, а получение его в виде мелкодисперсного порошка значительно расширяет область практического применения и снижает стоимость изделий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образец высокоэнтропийного сплава TiZrNbMoTa приготовили из металлов высокой чистоты плавлением в печи электрической дугой в атмосфере аргона. Синтез гидридных фаз проводили на установке типа Сиверта с диапазоном давления водорода до 10 МПа. Количество водорода в образованных гидридах рассчитывали по волюмометрической методике с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса для реальных газов.

Образцы сплавов и гидридных фаз исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku M2500 с медным анодом. Химический состав образца контролировали в растровом электронном микроскопе Tescan VEGA3 LMU. Фазовый состав образцов уточняли методом Ритвельда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА образец сплава TiZrNbMoTa однофазный с ОЦК-решеткой, пространственная группа (пр. гр.) $Im\bar{3}$ (№ 229) (рис. 1, табл. 1). Результаты электронной микроскопии подтвердили, что химический состав образца соответствует формуле TiZrNbMoTa. Взаимодействие водорода с образцом сплава TiZrNbMoTa при давлении 20 бар и комнатной температуре приводит к образованию гидридной фазы. По окончании синтеза автоклав с образцом охладил до температуры жидкого азота и вновь нагрели до комнатной температуры. Полученный таким образом образец гидридной фазы содержал количество водорода, соответствующее 0.9 атома водорода на один атом металла кристаллической решетки. Рентгенографический анализ синтезированного образца гидроксида показал (рис. 2, табл. 1), что он состоит из двух фаз — с тетрагональной решеткой (70%) и слабо расширенной ОЦК-решеткой (30%). Фаза с тетрагональной решеткой образуется в процессе реакции гидридообразования, кубическая решетка исходного сплава (пр. гр. $Im\bar{3}$) трансформируется в тетрагональную (пр. гр. $I4/mmm$ (№ 139)) (рис. 3). Аналогичная трансформация кубической решетки в тетрагональную при гидридообразова-

нии также была обнаружена в случае высокоэнтропийного сплава TiVZrNbHf в [15]. Образовавшаяся гидридная фаза абсорбировала примерно такое же количество водорода (менее 1.0 атома водорода на атом металла решетки), как и гидрид на основе TiZrNbMoTa, синтезированный в настоящей работе. Дополнительно авторы [15] обнаружили, что при дальнейшем повышении концентрации водорода наблюдается новая трансформация кристаллической решетки из тетрагональной в кубическую гранецентрированную (ГЦК). Такой переход реализуется при достижении количества водорода в гидридной фазе, близкого к 2.0 атомам водорода на атом металла решетки. В исследуемом образце вторая гидридная фаза с кубической расширенной решеткой представляет собой твердый раствор водорода в исходном сплаве. Кристаллическая решетка кубической фазы расширена незначительно, и относительное увеличение объема $\Delta V/V$ составило около 4.0% (табл. 1). Слабое расширение решетки позволяет сделать вывод о том, что количество водорода в кубической фазе незначительное. Повторный синтез гидроксида на основе высокоэнтропийного сплава TiZrNbMoTa при повышенном давлении водорода (40 бар) и комнатной температуре также приводит к образованию гидроксида, содержащего фазу с тетрагональной и расширенной кубической решетками. Количество гидридной фазы в образце стало меньше (около 40%), чем в случае аналогичного гидроксида после охлаждения до низкой температуры. Вновь образовавшаяся гидридная фаза содержит примерно такое же количество водорода, соответствующее 0.9 атома водорода на атом металла решетки. Таким образом, реакция гидридообразования в рассматриваемом случае приводит к формированию образцов, содержащих две фазы.

Такое поведение может быть вызвано особенностями строения кристаллической ОЦК-решетки, в междоузлия которой внедряются атомы водорода. Исследование строения гидридов *d*-металлов с ОЦК-решеткой методом нейтронографии [19] позволило установить, что атомы водорода могут заполнять междоузлия двух типов — тетраэдрические и октаэдрические. Полному заселению междоузлий какого-либо типа в решетке препятствует дальнедействующее взаимодействие между атомами водорода, так называемый эффект блокирования междоузлий. Этот эффект проявляется в том, что в кристаллической решетке междоузлия, ближайшие к заполненному атомом водорода, остаются вакантными. Экспериментально было установлено, что эффект блокирования в наибольшей

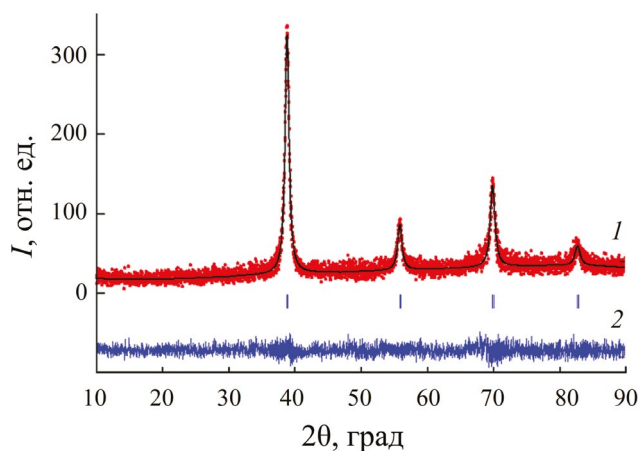


Рис. 1. Дифрактограмма образца TiZrNbMoTa, обработанная методом Ритвельда: экспериментальный (точки) и расчетный профили (сплошная линия) (1); разность между ними (2); штрихи соответствуют брегговским позициям.

Таблица 1. Параметры решетки образцов сплава, гидридной фазы и образцов после десорбции водорода

Образцы	Параметры решетки				Условия синтеза: p , T , количество водорода
	a , нм	c , нм	V , 10^{-3} нм ³	$\Delta V/V$, %	
TiVZrNbHf, сплав, [8]	0.3659(3)	—	48.9	—	Плавление
TiZrNbMoTa, сплав	0.3343(3)	—	37.4	—	Плавление
TiZrNbMoTa, гидридная фаза	0.3388(2)	—	38.9	4.0	20 бар, 295 К, 0.9 атома водорода на атом металла
	0.3197(2)	0.4568(3)	46.7	24.9	
TiZrHfMoTa порошок	0.3397(3)	—	39.2	4.8	Десорбция при 673 К
TiZrHfMoTa, порошок	0.3369(3)	—	38.2	2.1	Десорбция при 773 К
TiZrHfMoTa, порошок	0.3354(3)	—	37.7	0.8	Десорбция при 973 К

степени проявляется на расстоянии около 2.1 Å, а при увеличении этого расстояния снижается. Следовательно, можно полагать, что расстояние 2.1 Å минимальное между атомами водорода в металлической подрешетке гидрида и не зависит от типа металлических атомов. Кроме того, в [9] авторы пришли к выводу, что одним из факторов, определяющих тетраэдрическую или октаэдрическую координацию атомов водорода в гидридах d -металлов, является геометрический критерий, такой как радиус металлических атомов решетки или ее период. В решетках с большим радиусом металлических атомов, таких как титан, цирконий, гафний, водород предпочитает заполнять тетраэдрические междоузлия. В металлических решетках хрома, никеля и железа с небольшим атомным радиусом координация водорода октаэдрическая. Особенность решетки атомов ванадия состоит в том, что в ней возможно одновременное заполнение междоузлий обоих типов. Высокоэнтропийные сплавы с ОЦК-решеткой также привлекательны тем, что в них наряду с тетраэдрическими междоузлиями водород одновременно может заполнять и октаэдрические. Прежде всего, это возможно в решетках с атомами металлов достаточно большого радиуса и, соответственно, с увеличенным периодом, таких как, например, скандий, титан и гафний. В этом случае увеличенные межатомные расстояния в решетке позволяют избежать проявления эффекта блокирования.

Наряду с геометрическими параметрами решетки также необходимо учитывать, что объем, который вносит атом водорода в решетку, может быть разным. Это означает, что реакция гидридообразования приводит к появлению различных объемных эффектов решетки. Как было установлено в [20, 21], такие эффекты определяются прежде всего типом металлических атомов кри-

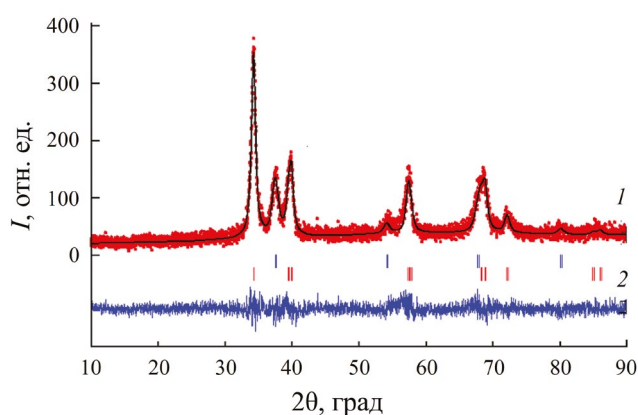


Рис. 2. Дифрактограмма образца гидридной фазы на основе TiZrNbMoTa с количеством водорода 0.9 атомов на атом металла решетки, обработанная методом Ритвельда: экспериментальный (точки) и расчетный профили (сплошная линия) (1); разность между ними (2). Штрихи соответствуют брэгговским позициям: верхний ряд — гидридная фаза с кубической решеткой, нижний ряд — с тетрагональной решеткой.

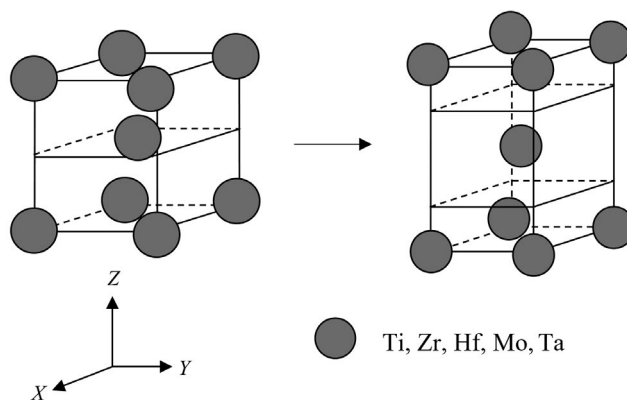


Рис. 3. Трансформация кристаллической решетки сплава TiZrNbMoTa из ОЦК (слева) в тетрагональную (справа) при гидридообразовании.

сталлической решетки. Авторы [20] обнаружили, что объемное расширение кристаллической решетки при образовании гидридов *d*-металлов может быть очень большим, как, например, в случае атомов ниобия, тантала и никеля. Напротив, для атомов титана, гафния и марганца расширение решетки значительно меньше, и эта тенденция в обоих случаях наблюдается при близкой концентрации водорода в гидриде. Как было показано в настоящей работе, такое поведение вызвано тем, что объем, вносимый атомом водорода в решетку, состоит из геометрического и добавочного объема. Геометрический объем определяется радиусом свободного атома водорода (близким к 0.055–0.057 нм) и соответствует 2.7×10^{-3} нм³. Добавочный объем существенно зависит от взаимодействия электронной плотности атома водорода в междоузлиях с электронами *d*-зоны металлических атомов окружения этих междоузлий. Поскольку при заселении междоузлия решетки атом водорода частично отдает свой электрон в *d*-зону металлических атомов, его радиус (0.055–0.057 нм) уменьшается. Поэтому добавочный объем всегда снижает значение 2.7×10^{-3} нм³ геометрического объема, это уменьшение может достигать до 30% и зависит от электронных характеристик металлических атомов решетки. Взаимодействие водорода и атомов металла решетки определяется плотностью спиновых состояний *d*-зоны металлических атомов на поверхности Ферми [20], которая неравномерно изменяется по периоду таблицы Менделеева. Если *d*-подуровень заполнен спаренными электронами и плотность спиновых состояний низкая (характерно для металлов IV, VII групп) то добавочный объем велик и объемное расширение решетки понижается из-за уменьшения геометрического объема. Это происходит из-за того, что атом водорода передал существенную часть своей электронной плотности в *d*-зону металлических атомов, и его радиус уменьшился. При высоких плотностях спиновых состояний (металлы V, VIII группы), когда *d*-подуровень почти полностью заселен спаренными электронами, атом водорода уже практически не может отдавать туда свою электронную плотность. Добавочный объем резко снижается, геометрический объем возрастает, приближается к наибольшему значению 2.7×10^{-3} нм³, и решетка гидрида максимально расширяется. Таким образом, для снижения эффекта блокирования необходимо учитывать не только радиус атомов металлов, составляющих компоненты сплава, но и тип этих атомов, который может вызывать разные объемные эффекты кристаллической решетки гидридных фаз.

Как уже упоминалось в [15], в случае формирования гидридных фаз на основе сплава с ОЦК-решеткой TiVZrNbHf ($a = 0.3659$ нм) изменяется тип решетки: ОЦК трансформируется в тетрагональную и ГЦК. Аналогичная трансформация наблюдается и для гидридных фаз *d*-металлов, насыщенные гидриды которых имеют ГЦК-решетку. В случае кристаллической решетки с небольшим периодом на заполнение водородом междоузлий в решетке значительно влияет эффект блокирования. Поэтому трансформация ОЦК-решетки в ГЦК может быть заторможена, и даже возможен распад образца гидрида на две фазы [19]. Такой процесс, по-видимому, наблюдается и с гидридной фазой на основе сплава TiZrNbMoTa и параметром решетки $a = 0.3343$ нм, меньшим, чем сплава TiVZrNbHf ($a = 0.3659$ нм). В этом случае фазовый переход из ОЦК-решетки прошел не полностью, и гидридообразование завершилось формированием двухфазного образца с тетрагональной и расширенной ОЦК-решеткой. Для снижения эффекта блокирования необходимо стараться выбирать компоненты сплава из металлов с большим атомным радиусом. Это позволит увеличить расстояние между пустотами как тетраэдрического, так и октаэдрического типа. Для достижения этой цели в сплаве TiZrNbMoTa молибден с наименьшим атомным радиусом из всех компонентов сплава можно заменить на другие металлы, такие как гафний, скандий или вольфрам. Сравнение типа металлических атомов в сплавах TiZrNbMoTa и TiVZrNbHf [15] показало, что в обоих случаях объемные эффекты гидридообразования примерно одинаковые. Это следует из сравнения атомов ванадия и тантала и пары атомов гафния и молибдена, у которых такие эффекты близки [20]. Таким образом, определяющим фактором при выборе компонентов сплава, который позволяет снизить эффект блокирования при гидридообразовании, является выбор металлов с большим радиусом атомов, которые увеличивают параметр решетки. Также можно отметить, что параметр ГЦК-решетки гидридной фазы увеличен по сравнению с параметром ОЦК-решетки исходного сплава. Такое изменение решетки также может способствовать преодолению эффекта блокирования междоузлий и заполнению пустот обоих типов в металлической матрице гидрида. Для подтверждения этих предположений необходимо провести нейтронографическое исследование гидридных фаз. Это позволит экспериментально определить типы и заселенность позиций в металлической матрице гидридной фазы.

Полученные образцы гидридных фаз на основе изученного в настоящей работе сплава TiZrNbMoTa представляют собой мелкодис-

персный металлический порошок, содержащий водород. Для удаления водорода образец гидрида десорбировали при высокой температуре в вакууме в течение 1 ч, учитывая, что слишком высокая температура может привести к реакции диспропорционирования и распаду металлической матрицы гидрида на отдельные компоненты. Первый образец порошка гидрида десорбировали при температуре 673 К. Данные РФА показали, что образец после десорбции имеет слабо расширенную решетку ОЦК-типа, такую же, как и у исходного сплава с относительным увеличением объема $\Delta V/V$, составляющим 4.8% (табл. 1). На дифрактограмме образца (рис. 4) можно отметить повышенный фон, низкую интенсивность и уширение пиков, что указывает на плохую кристалличность порошка. Наличие слабого расширения решетки и низкая кристалличность подтверждают, что при данной температуре десорбция прошла не полностью, и в образце осталось незначительное количество водорода. Следующий образец гидрида десорбировали при более высокой температуре 773 К. На дифрактограмме образца после десорбции водорода можно заметить существенное улучшение кристалличности порошка — появились узкие пики с высокой интенсивностью и низким фоном (рис. 5). Увеличение относительного объема решетки $\Delta V/V$ незначительно и составляет 2.1%. Еще один образец порошка гидридной фазы десорбировали при температуре 973 К. На дифрактограмме этого образца можно увидеть лишь незначительное улучшение кристалличности порошка (рис. 6). Увеличение относительного объема решетки $\Delta V/V$ едва заметно и составляет

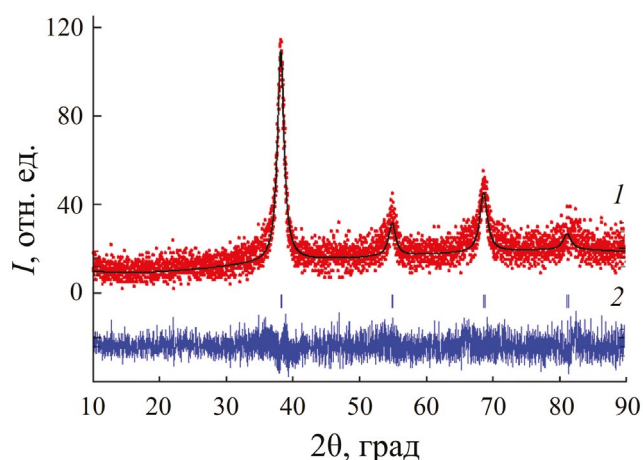


Рис. 4. Дифрактограмма образца гидридной фазы на основе TiZrNbMoTa после десорбции водорода при температуре 673 К, обработанная методом Ритвельда: экспериментальный (точки) и расчетный профили (сплошная линия) (1); разность между ними (2); штрихи соответствуют брэгговским позициям.

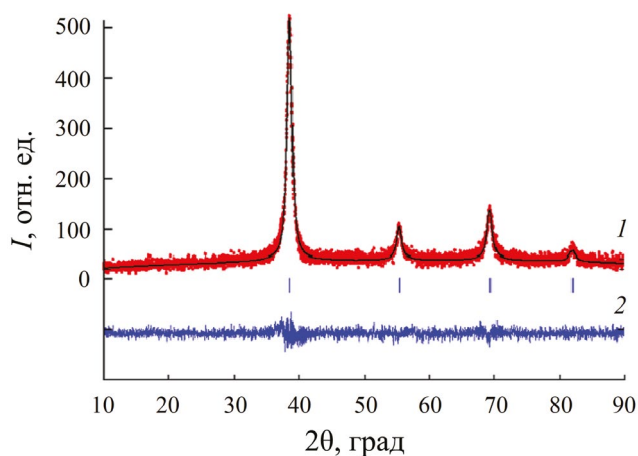


Рис. 5. Дифрактограмма образца гидридной фазы на основе TiZrNbMoTa после десорбции водорода при температуре 773 К, обработанная методом Ритвельда: экспериментальный (точки) и расчетный профили (верхняя линия) (1); разность между ними (2); штрихи соответствуют брэгговским позициям.

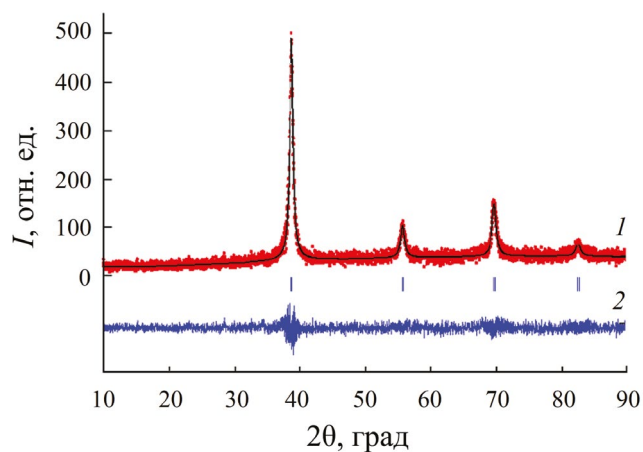


Рис. 6. Дифрактограмма образца гидридной фазы на основе TiZrNbMoTa после десорбции водорода при температуре 973 К, обработанная методом Ритвельда. Показаны экспериментальный (точки) и расчетный профили (сплошная линия) (1); разность между ними (2); штрихи соответствуют брэгговским позициям.

0.8%. Это указывает на то, что в образце практически не осталось водорода. Таким образом, десорбция водорода из образцов гидридной фазы на основе сплава TiZrNbMoTa при повышенной температуре приводит к образованию мелкодисперсного металлического порошка исходного сплава со следами водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез гидридной фазы на основе высокоэнтропийного сплава с ОЦК-решеткой

TiZrNbMoTa с количеством водорода, близким к 0.9 атома водорода на атом металла решетки. Установлено, что после протекания реакции гидридообразования полученные образцы содержат две гидридные фазы с тетрагональной и расширенной ОЦК-решетками. Формирование двухфазных образцов, по-видимому, произошло из-за того, что атомы водорода из-за эффекта блокирования заполняют только часть междоузлий в решетке. Умеренные температуры десорбции водорода из синтезированных гидридных фаз позволяют получить мелкодисперсный металлический порошок исходного высокоэнтропийного сплава TiZrNbMoTa. Его кристалличность зависит от температуры, при которой проводили десорбцию водорода.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках научной программы Национального центра физики и математики (направление № 8 “Физика изотопов водорода”, 2023–2025).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Miracle D.B., Senkov O.N.* // *Acta Materialia*. 2017. V. 122. P. 448.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
2. *Xu Z.Q., Ma Z.L., Wang M., Chen Y.W., Tan Y.D.* // *Mater. Sci. Engin. A*. 2019. V. 755. № 7. P. 925.
<https://doi.org/10.1126/science.abe5323>
3. *Son S., Lee D., Kwon H., Moon J., Park K.B., Kim A., Choi J., Jeong J-H., Cho S., Kim H.S.* // *J. Alloys. Compd.* 2023. V. 935. P. 168089.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168089>
4. *Yao K., Zhang Y., Liu L., Zhang X., Duan K., Liu B., Qi J., Zhao Z., Wu F.* // *J. Alloys. Compd.* 2023. V. 947. P. 169616.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168089>
5. *Yan X., Zhang Y.* // *Scripta Materialia*. 2020. V. 178. P. 329.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.11.059>
6. *Shen H., Zhang J., Hu J., Zhang J., Mao Y., Xiao H., Zhou X., Zu X.* // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. P. 248.
<https://doi.org/10.3390/nano90202482>
7. *Gorban V.F., Krapivka N.A., Firstova S.A., Kurilenko D.V.* // *Phys. Metals Metallogr.* 2018. V. 119. № 5. P. 477.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X18050046>
8. *Yan X.H., Li J.S., Zhang W.R., Zhang Y.* // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 210. P. 12.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.078>
9. *Rempel A.A., Gel'chinskii B.R.* // *Izvestiya. Ferrous Metall.* 2020. V. 63. № 3–4. P. 248.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-3-4-248-253>
10. *Kunce I., Polanski M., Bystrzycki J.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. Iss. 27. P. 12180.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.071>
11. *Kucza W.* // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 894. P. 162443.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162443>
12. *Zhang Y., Zhou Y.J., Lin J.P., Chen G.L., Liaw P.K.* // *Adv. Eng. Mater.* 2008. V. 10. P. 534.
<https://doi.org/10.1002/adem.200700240>
13. *Zhang L.C., Chen L.Yu.* // *Adv. Eng. Mater.* 2019. V. 21. P. 1801215.
<https://doi.org/10.1002/adem.201801215>
14. *Pineda F., Martínez C., Martín P., Aguilar C.* // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2023. V. 62. P. 1.
<https://doi.org/10.1515/rams-2023-0150>
15. *Zlotea C., Sow M.A., Ek G., Couzinie J.P., Perriere L., Guillot I., Bourgon J., Möller K.T., Jensen T.R., Akiba E.* // *J. Alloys. Compd.* 2019. V. 775. P. 667.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.108>
16. *Luo H., Li Z., Raabe D.* // *Sci Rep.* 2017. V. 29. № 7 (1). P. 9892.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-10774-4>
17. *Nygårda M.M., Stawinski W.A., Ekc G., Sørbya M.H., Sahlberg M., Keend D.A., Hauback B.C.* // *Acta Materialia*. 2020. V. 199. P. 540.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.08.045>
18. *Zlotea C., Sow M.A., Ek G., Couzinié J-P. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 775. P. 667.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.108>
19. *Somenkov V.A.* // *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* 1972. V. 76. P. 733.
<https://doi.org/10.1002/CHIN.197247005>
20. *Соменков В.А., Шильштейн С.Ш.* // *Физика металлов и металловедение*. 1988. Т. 65. № 1. С. 132.
21. *Соменков В.А., Шильштейн С.Ш.* // *Физика металлов и металловедение*. 1998. Т. 86. № 3. С. 114.

Synthesis of Hydride Phases Based on TiZrNbMoTa High-Entropy Alloy

S. A. Lushnikov^{1, *}, T. V. Filippova¹

¹ *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: lushnikov@hydride.chem.msu.ru*

A high-entropy TiZrNbMoTa alloy with a body-centered cubic lattice has been synthesized. The interaction of the alloy with hydrogen is accompanied by the formation of samples containing hydride phases with tetragonal and cubic lattice. Hydrogen desorption from the hydride at high temperature leads to the formation of fine metal powder of the original alloy with a cubic lattice. Samples of the alloy and hydride phases were analyzed by X-ray diffraction and electron microscopy.

Keywords: high-entropy alloys, hydride phases, X-ray diffraction.

УДК 621.793

СТРУКТУРА, ДЕФЕКТЫ УПАКОВКИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ α -Та, ПОЛУЧЕННОГО ХИМИЧЕСКИМ ГАЗОФАЗНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

© 2024 г. А. Н. Лубнин^{а, *}, В. И. Ладьянов^а, Б. Е. Пушкарев^а, И. В. Сапегина^а,
Р. Р. Файзуллин^а, Л. Х. Балдаев^б, С. Ю. Трещёв^а

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, 426067 Россия

^бООО “Технологические системы защитных покрытий”, Москва, 108851 Россия

*e-mail: qrcad@udman.ru

Поступила в редакцию 16.12.2023 г.

После доработки 27.02.2024 г.

Принята к публикации 27.02.2024 г.

Методами рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии, эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда, электрохимии и оценки прочности исследованы дефекты упаковки в тантале, нанесенном в среде гелия на медную подложку с помощью химического газофазного осаждения, и их влияние на защитные свойства. Показано, что вероятность образования дефектов упаковки в осажденном ОЦК-тантале в плоскостях {112} является чувствительным параметром по отношению к условиям осаждения (температуре и содержанию гелия). С повышением концентрации гелия от высоких до средних значений сумма вероятностей образования деформационных (α) и двойниковых (β) дефектов упаковки $1.5\alpha + \beta$ в α -Та возрастает в пять раз (от 0.025 до 0.13%), при понижении температуры от 800 до 750°C — в 35 раз (от 0.025 до 0.89%). Понижение вероятности возникновения дефектов упаковки в осажденном α -Та тантале связано со значительным повышением коррозионной стойкости и прочности сцепления покрытия с подложкой. Предложен механизм формирования метастабильных ГПУ-фаз тантала на дефектах упаковки в α -Та в плоскостях {112}.

Ключевые слова: тантал, дефекты упаковки, покрытия, химическое газофазное осаждение.

DOI: 10.31857/S1028096024090101, EDN: EHRTZD

ВВЕДЕНИЕ

Танталовые покрытия благодаря высоким защитным свойствам применяются для повышения износ- и коррозионной стойкости и создания промежуточных диффузионных барьеров на жаропрочных никель-хромовых сплавах [1]. Их можно использовать в нагревательных трубках, температурных датчиках, шаровых клапанах, запорных кранах, кольцах уплотнителей. Танталовые покрытия перспективны также в качестве подслоев, улучшающих адгезию меди к диэлектрикам, диффузионных барьеров для меди на кремнии, изготовления резисторов [2]. Фаза α -Та имеет объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку, обладает хорошей пластичностью, высокой температурой плавления ($T_{пл} = 2996^\circ\text{C}$), низким удельным сопротивлением (12.5 мОм·см)

[3], высокой коррозионной стойкостью [4, 5]. Фаза β -Та имеет объемно-центрированную тетрагональную (ОЦТ) решетку, является метастабильной аллотропной модификацией тантала, стабилизированной на этапе зародышеобразования за счет примесей кислорода или взаимодействия с подложкой [2, 6]. Предполагается также, что разность значений энергии аллотропных модификаций тантала α и β невысока и зародыш фазы β -Та способен расти без присутствия примеси кислорода [7]. β -Та обладает высоким удельным сопротивлением (150–200 мОм·см), он хрупкий и термически неустойчивый — при температурах 750–1000°C наблюдается превращение $\beta \rightarrow \alpha$ [8]. Коррозионная стойкость покрытий из β -Та низкая [5]. В [7] была предложена классификация подложек в зависимости от структуры осажденного покрытия. На подложках I группы

(оксиды или подложки, легко образующие поверхностные оксиды, например, Cu) осаждается β -Ta. На подложках II группы (с трудом образующих оксиды, например, Au) осаждается α -Ta. На подложках III группы (вещества, у которых затруднено образование поверхностных оксидов на воздухе при комнатной температуре, но которые окисляются при повышенных температурах, например, Ta₂N) осаждается α -Ta на свежих поверхностях, а β -Ta — на окисленных. В [9, 10] было показано, что повышение температуры подложек приводит к тому, что пленки, которые осаждались бы в β -фазе при более низких температурах, вместо этого образуют структуру с ОЦК-решеткой. Форма β -Ta благодаря высокому удельному сопротивлению предпочтительна для изготовления резисторов [2], однако в большинстве других случаев присутствие β -Ta нежелательно. Основным способом нанесения чистых танталовых покрытий на детали сложной формы является химическое газофазное осаждение по реакции: $2\text{TaCl}_{5(r)} + 5\text{H}_{2(r)} = 2\text{Ta} + 10\text{HCl}_{(r)}$ (г — газ) при температурах 600–1500°C [11] в среде инертного газа. Дефекты упаковки — это планарные области с измененной кристаллической структурой, они могут возникать при сдвиге одной части кристалла относительно другой в процессе пластической деформации или фазового превращения, например, при осаждении из газовой фазы. Дефекты упаковки в металлических материалах значительно влияют на пластическую деформацию, разрушение, упрочнение, рекристаллизацию, образование новых фаз [12]. Энергия дефектов упаковки определяется силами межатомного взаимодействия, это одна из важнейших характеристик кристаллического материала. Она может выступать в качестве одного из связующих звеньев между параметрами его электронной структуры и характеристиками прочности и пластичности. В рамках модели внутрикристаллитного и межкуристаллитного коррозионного растрескивания показано [12], что коррозионное разрушение зерен происходит по дефектам упаковки, и они могут служить также зародышами новой фазы. Так, фазовое превращение мартенситного типа гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ) (низкотемпературная фаза Co) $\leftrightarrow$ гранецентрированная кубическая (ГЦК) (высокотемпературная фаза Co) в крупнокристаллическом кобальте при термоциклировании в температурной области мартенситной точки (580–780 K) было объяснено в [13] механизмом упорядоченного скольжения (в каждой второй плотноупакованной плоскости) частичных дислокаций Шокли с образованием дефектов упаковки. Благодаря их низкой энергии превращение в Co протекает легко

[14]. Превращение такого же типа ГПУ $\rightarrow$ ГЦК, вызванное деформационными дефектами упаковки, наблюдалось также в [15–18]. В [19] были изучены морфология и структура танталовых покрытий, полученных химическим газофазным осаждением. Было показано, что в зависимости от температуры нанесения и материала подложки Ta может осаждаться в виде стабильной ОЦК-фазы и метастабильных ОЦТ-, ГПУ- и ГЦК-фаз. Установлено, что формирование метастабильных ОЦТ- и ГПУ-фаз тантала сопряжено с накоплением дефектов упаковки в ОЦК-тантале в плоскостях {112} [19]. Однако формирование дефектов упаковки в тантале в процессе химического газофазного осаждения и их влияние на свойства покрытия недостаточно изучены.

Целью настоящей работы было исследование дефектов упаковки в тантале, нанесенном в среде гелия на медную подложку с помощью химического газофазного осаждения, и защитных свойств танталового покрытия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химическое газофазное осаждение тантала на медную подложку проводили при температуре 650–800°C в среде высокочистого гелия (99.9999 об. %) [11]. Содержание гелия уваривали в интервале от низких до высоких значений. В работе использовали цилиндрические подложки из меди (99.96 мас. %). Поверхности образцов перед нанесением покрытий шлифовали и затем полировали. Толщину покрытия t определяли методом эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда на спектрометре GDA 650 HR. За t принимали толщину, при которой массовые концентрации тантала и металла подложки были равны между собой. Морфологию и химический состав образцов исследовали в растровом электронном микроскопе (РЭМ) Thermo Fisher Scientific Quattro S с системой энергодисперсионного микроанализа EDAX Octane Elect Plus EDS System. Структуру образцов изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре “ДРОН-3” (CuK_α -излучение). Качественный фазовый анализ выполняли с помощью программы EVA, количественный полнопрофильный анализ — методом Ритвелда с использованием программы TOPAS 4.2. Профиль полного физического уширения определяли с учетом линий вольфрамового эталона. Сумму вероятностей образования деформационных (α) и двойниковых (β) дефектов упаковки рассчитывали по уширению рефлексов путем гармонического анализа дифракционных линий методом Уоррена–Авербаха, решая систему уравнений [20]:

$$\left[-\frac{\partial A_n^s}{\partial L_n} \right]_{101} = \frac{1}{L_{\text{eff}101}} = \frac{1}{L} + \frac{(1.5\alpha + \beta)}{a} \frac{2}{3\sqrt{2}}, \quad (1)$$

$$\left[-\frac{\partial A_n^s}{\partial L_n} \right]_{002} = \frac{1}{L_{\text{eff}002}} = \frac{1}{L} + \frac{(1.5\alpha + \beta)}{a} \frac{4}{3}, \quad (2)$$

где A_n^s — коэффициенты Фурье; L_n — гармоническая переменная, связанная с расстоянием в кристаллической решетке вдоль нормали к отражающим плоскостям; L_{eff} — эффективный размер кристаллитов; L — истинный размер кристаллитов; a — параметр ОЦК-решетки. Корни системы — L и $1.5\alpha + \beta$.

Прочность сцепления покрытия с основным металлом определяли методом нанесения царапин острием режущего инструмента. Коррозионное поведение изучали методом поляризационных кривых в среде 0.5 М H_2SO_4 при комнатной температуре и скорости изменения потенциала 1 мВ/с, выдерживая образец в растворе перед съемкой в течение 30 мин. Электродные потенциалы E в работе приводили относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода. Степень коррозионной защиты покрытий Z оценивали по формуле:

$$Z = 1 - (i_{0.6\text{Ta}}/i_{0.6\text{Cu}}), \quad (3)$$

где $i_{0.6\text{Cu}}$ и $i_{0.6\text{Ta}}$ — плотности тока при $E = 0.6$ В для подложки без покрытия и с осажденным покрытием соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны РЭМ-изображения танталового покрытия, нанесенного с помощью химического газофазного осаждения при различных температурах и разном содержании гелия. Покрытие, осажденное при $T = 800^\circ\text{C}$ и высокой концентрации гелия y , характеризуется наличием трещин и пор, размеры кристаллов составляют менее 1 мкм (рис. 1а). С понижением y до средних значений улучшается микроструктура покрытия, оно формируется без видимых трещин и пор (рис. 1б). Дальнейшее снижение y до низких значений приводит к осаждению плотного крупнокристаллического покрытия (5 мкм) (рис. 1в). Влияние температуры при постоянном низком значении y на микроструктуру покрытий показано на рис. 1г–е. При понижении температуры от 800 до 650°C наблюдается тенденция к образованию пористого покрытия, состоящего из столбчатых кристаллов длиной 1–3 мкм и диаметром 0.1–0.2 мкм. По данным эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда осажденные покрытия представляли собой тантал чистотой до 99.97 мас. %, толщиной t от 2 до 30 мкм (табл. 1). Как видно, с ростом T и понижением содержания гелия повышается чистота покрытия (рис. 2).

На рис. 3 представлены рентгеновские дифрактограммы танталовых покрытий, осажденных при 800°C , а в табл. 1 — результат их обработки. При $T = 800^\circ\text{C}$ в зависимости от концентрации гелия y тантал осаждается в виде различных кристаллических модификаций: ОЦК, ОЦТ и ГПУ. При высо-

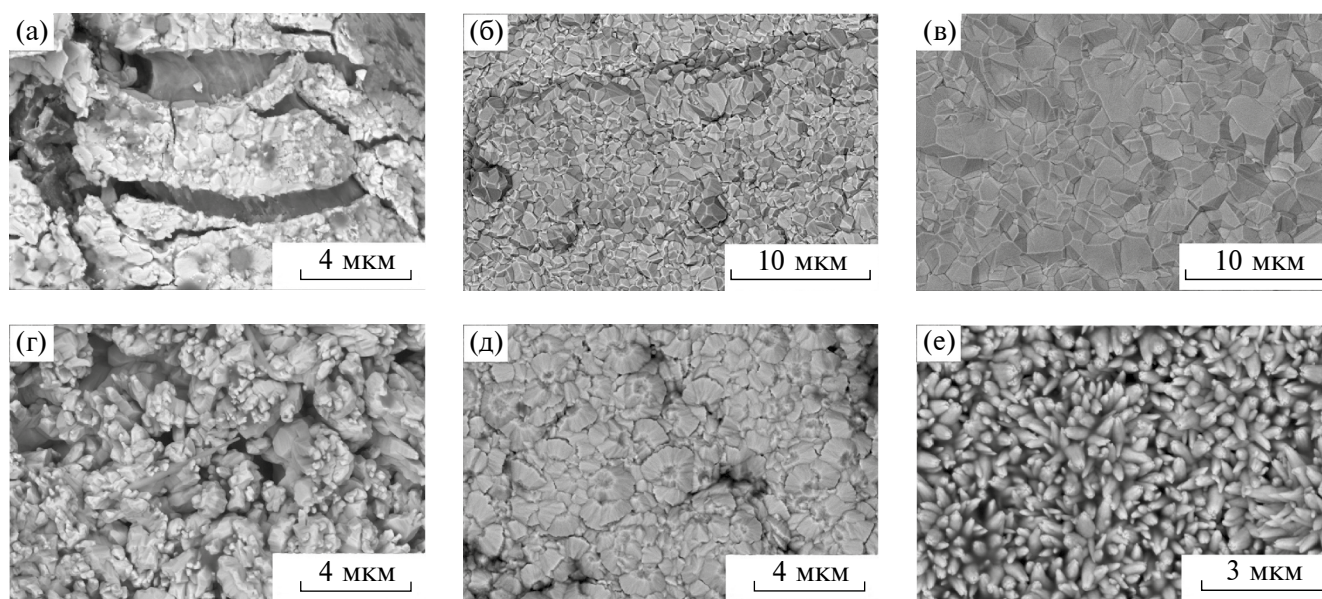


Рис. 1. РЭМ-изображения танталовых покрытий, полученных химическим газофазным осаждением при 800°C и высокой (а), средней (б) и низкой (в) концентрации гелия y , при низкой y и 750 (г), 700 (д) и 650°C (е).

Таблица 1. Структура и защитные свойства тантала, полученного химическим газофазным осаждением при различной температуре и содержании гелия у

у, усл. ед.	T, °C	t, мкм	ОЦК-фаза		ОЦТ-фаза	ГПУ-фаза	Z, %
			a, нм	1.5 α + β , %	a/c	a/c	
Высокая	800	2.0	—	—	0.998/0.534	0.287/0.537	0
Средняя		8.0	0.3321	0.13	—	0.310/0.493	99.4
		30	0.3320	0.025	—	—	99.996
Низкая	750	30	0.3316	0.89	—	0.285/0.530	99.4
	700	14	—	—	1.009/0.549	—	77
	650	10	—	—	0.987/0.528	—	9.93

Примечание. t — толщина покрытия, a , c — параметры решеток, α и β — вероятность образования деформационных и двойниковых дефектов упаковки соответственно, Z — степень коррозионной защиты.

ких у осаждается β -Ta (ОЦТ) с примесью ГПУ-Ta (рис. 3а). Формирование метастабильных ОЦТ-, ГЦК- и ГПУ-фаз тантала характерно для сильно неравновесных процессов, таких как осаждение из газовой фазы и пластическая деформация [7, 21]. Параметры решетки осажденного в настоящей работе β -Ta при высоких у (табл. 1) близки к справочным значениям ($a_{\text{ОЦТ}} = 1.0194$, $c_{\text{ОЦТ}} = 0.5313$ нм, JCPDS 25-1280). ГПУ-фаза при высокой концентрации у и $T = 800^\circ\text{C}$ осаждается с уменьшенным параметром a и увеличенным параметром c ($a = 0.287$, $c = 0.537$ нм) по сравнению с известными литературными данными [22] ($a_{\text{ГПУ}} = 0.304$, $c_{\text{ГПУ}} = 0.494$ нм). Помимо отражений тантала на рентгеновской дифрактограмме видны рефлексы медной подложки. Понижение у до средних значений приводит к увеличению толщины покрытия, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности отражений подложки (рис. 3б). Формируется покрытие на основе

стабильной ОЦК-фазы тантала с примесью ГПУ-фазы. Параметры решеток осажденных при средних у и $T = 800^\circ\text{C}$ ОЦК- и ГПУ-фаз близки к справочным значениям: $a_{\text{ОЦК}} = 0.3306$ нм (JCPDS 4-788) и $a_{\text{ГПУ}} = 0.304$, $c_{\text{ГПУ}} = 0.494$ нм ([22]). Дальнейшее снижение у приводит к исчезновению рефлексов ГПУ-фазы и подложки на дифрактограмме (рис. 3в). На рис. 4 представлены дифрактограммы покрытий, осажденных при $T = 650$ – 750°C , в табл. 1 показаны результаты их обработки. Снижение температуры осаждения от 800 до 750°C приводит к осаждению совместно с α -Ta небольшого количества ГПУ-фазы. Дальнейшее понижение температуры до 700– 650°C приводит к осаждению β -Ta.

Как известно, дефекты упаковки планарные, залегают в определенных кристаллографических плоскостях и вызывают анизотропное, зависящее от индексов hkl уширение профилей дифракционных отражений. Анизотропия дифракции позволяет разделить эффекты дисперсности зерен и наличие дефектов упаковки. Удобными качественными индикаторами дефектов упаковки являются зависимости Вильямсона–Холла для индивидуальных рефлексов. Отклонение построенных точек от линейной зависимости отражает анизотропное уширение. На рис. 5 представлена зависимость Вильямсона–Холла для осажденного ОЦК-тантала. Как видно, везде присутствует анизотропное уширение линий, причем характерное для наличия дефектов упаковки. Качественным критерием присутствия дефектов упаковки в ОЦК-кристаллах в плоскостях {112} можно считать увеличенное (по сравнению с линейной зависимостью) уширение рефлексов 002 [20]. Результаты расчетов дефектов упаковки в ОЦК-тантале представлены в табл. 1.

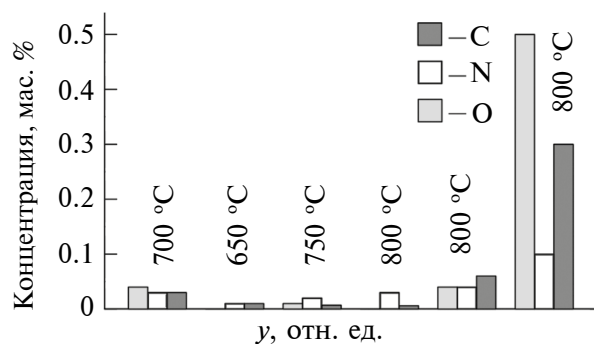


Рис. 2. Содержание углерода, азота и кислорода в танталовых покрытиях, полученных химическим газофазным осаждением при различной температуре и концентрации гелия у. Относительные погрешности определения концентраций не превышают 20%.

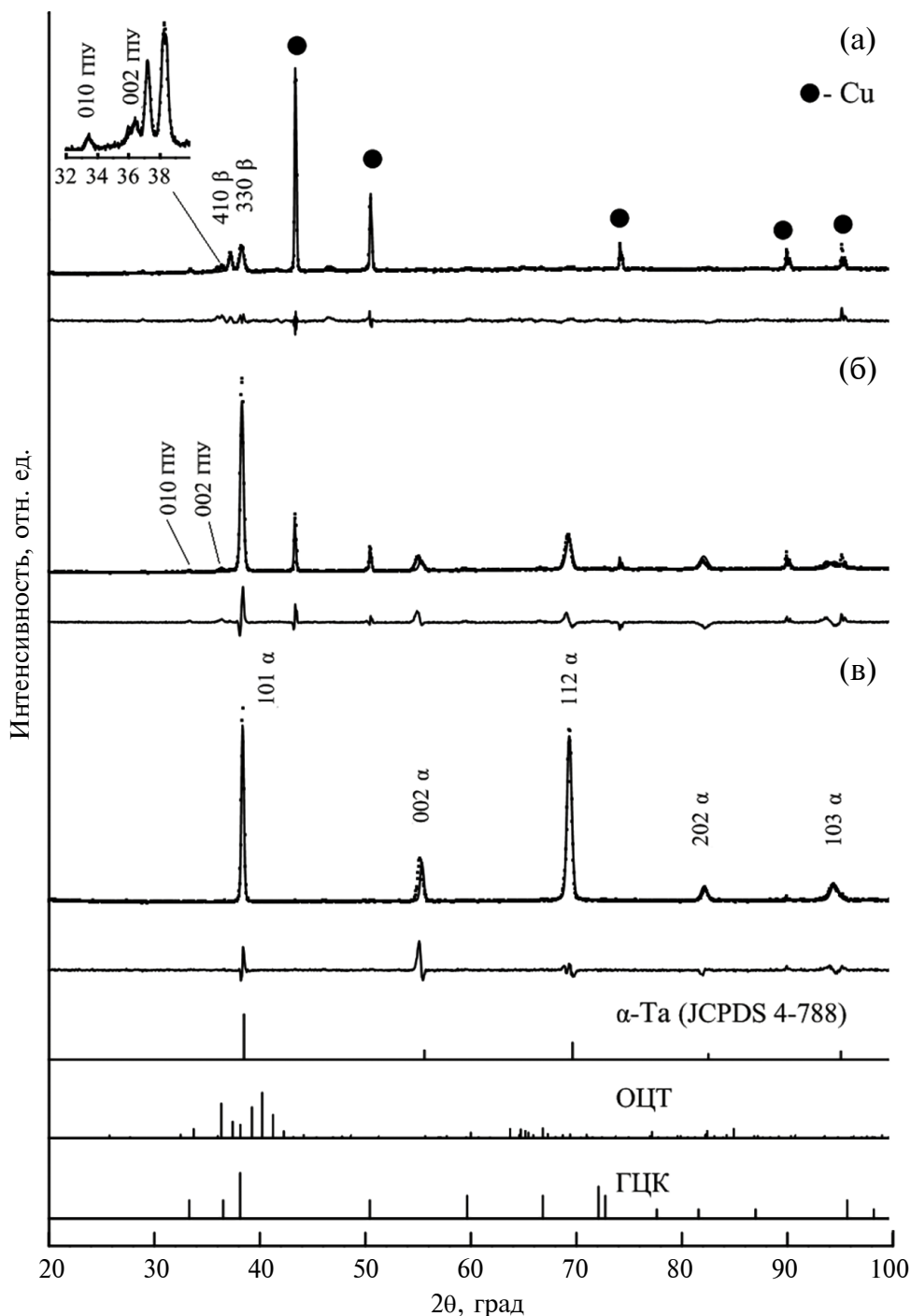


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы танталовых покрытий, полученных химическим газофазным осаждением при 800°C и высокой (а), средней (б) и низкой (в) концентрации геля.

Вероятность образования дефектов упаковки в ОЦК-тантале в плоскостях {112} сильно зависит от условий осаждения: со снижением содержания геля у от средних значений до низких вероятность понижается в пять раз, а при повышении температуры от 750 до 800°C — в 35 раз. Как было показано выше, при низкой концентрации

геля тантал осаждается в виде α-фазы с низким уровнем дефектов упаковки, при средних у растет вероятность их образования, а при высоких величинах у осаждается в основном β-Ta. Повышение концентрации геля сопряжено с накоплением дефектов упаковки и формированием метастабильных фаз. Исследования образования

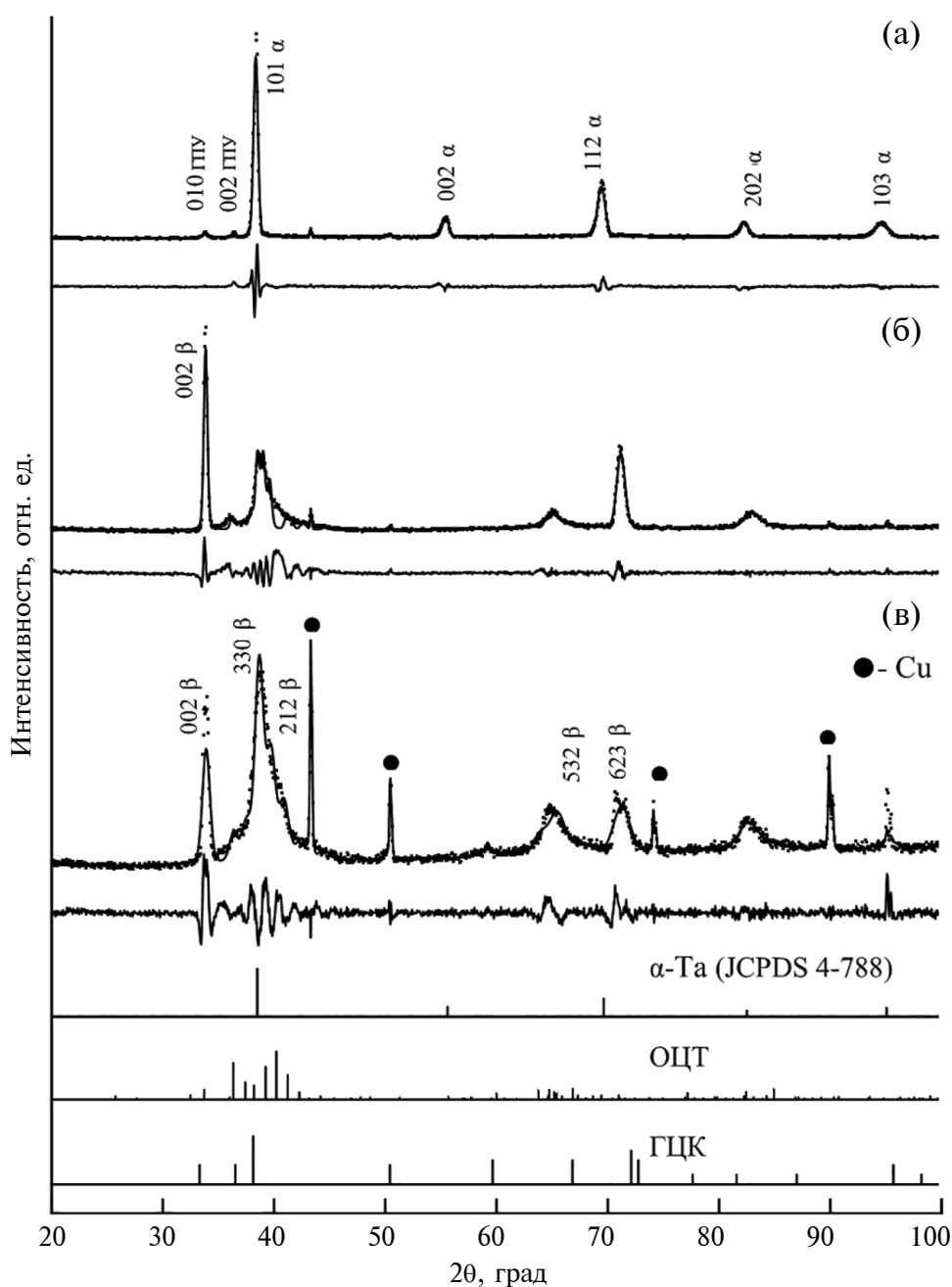


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы танталовых покрытий, полученных химическим газофазным осаждением при низкой концентрации гелия и при температуре: а — 750; б — 700; в — 650°C.

центров зарождения покрытий показывают, что поверхностная подвижность атомов экспоненциально зависит от $-\phi/kT$ (ϕ — некоторый потенциал взаимодействия атома с подложкой) [23]. Предполагается, что атомы адсорбированного газа уменьшают поверхностную подвижность осажденных атомов металла. Захват атомов газа, связанных в основном силами Ван-дер-Ваальса, приводит к образованию пористых и сильно раз-

порядоченных покрытий [23]. В связи этим можно полагать, что наблюдаемое в работе влияние гелия на структуру покрытия обусловлено понижением поверхностной подвижности осажденных атомов тантала в процессе кристаллизации. На рис. 6 представлены результаты оценки прочности сцепления с подложкой. На поверхности образца, полученного при высоких u и $T = 800^\circ\text{C}$, вблизи царапины видны мелкие трещины и отслоения

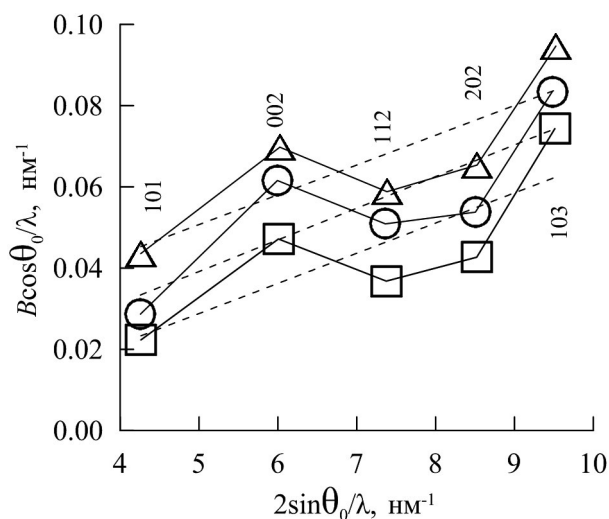


Рис. 5. Построение Вильямсона–Холла для ОЦК-тантала, полученного химическим газофазным осаждением при 800°C и средней концентрации гелия у (Δ), 750°C и низкой у (○), 800°C и низкой у (□). Погрешности на графике не превышают размеров точек.

покрытия (рис. 6а). Более крупные трещины наблюдаются в случае образца, полученного при средних у и $T=800^\circ\text{C}$ (рис. 6б). Практически отсутствуют трещины на покрытии, осажденном при низких у и $T=800^\circ\text{C}$ (рис. 6в). По мере понижения температуры осаждения покрытий от 800 до 650°C (рис. 6г–е) в испытаниях увеличивается сетка трещин и отслоений. Хорошее сцепление наблюдается для α-Ta с низким уровнем дефектов упаковки.

На рис. 7 представлены поляризационные кривые образцов покрытий в сравнении с образцами чистых меди и тантала, на рис. 8 и в табл. 1 — результаты их обработки. Как видно, поляризационные кривые покрытий не совпадают с кривой чистого тантала. Можно полагать, что это обусловлено развитой поверхностью осажденных покрытий, наличием пор. По виду кривых (близость к кривой тантала или меди), потенциалу коррозии E_{cor} и защитному действию Z можно выделить три группы покрытий: I — $Z < 90\%$, отсутствие защитного действия ($E_{\text{cor}} \approx E_{\text{corCu}}$, $i_{\text{cor}} \geq 0.01 \text{ mA/cm}^2$), образцы получены при высоких у или при $T \leq 700^\circ\text{C}$; II — $Z = 94\%$, слабое защитное действие ($E_{\text{cor}} \approx E_{\text{corTa}}$, $i_{\text{cor}} = 0.009 \text{ mA/cm}^2$), образцы получены при средних у и 800°C или при низких у и 750°C; III — $Z = 99.996\%$, высокое защитное действие ($E_{\text{cor}} \approx E_{\text{corTa}}$, $i_{\text{cor}} = 0.003 \text{ mA/cm}^2$), образец получен при низких у и 800°C. В I группу попадают покрытия на основе β-Ta, а в группы II и III — на основе α-Ta. Близость поляризационных кривых в группе I к кривым меди свидетельствует о присутствии сквозных пор либо отслоений покрытий. Подобное поведение было отмечено ранее в [5], где было изучено коррозионное поведение сталей AISI 4340 с покрытиями из α- и β-Ta. Авторами [5] было показано, что пористость покрытий толщиной менее 10 мкм (α- и β-Ta) была значительной, а открытые поры приводили к сильной локальной коррозии стальной подложки, отслоению и полному разрушению покрытия. Кроме того, покрытия из β-Ta были более подвержены расслаиванию, чем покрытия

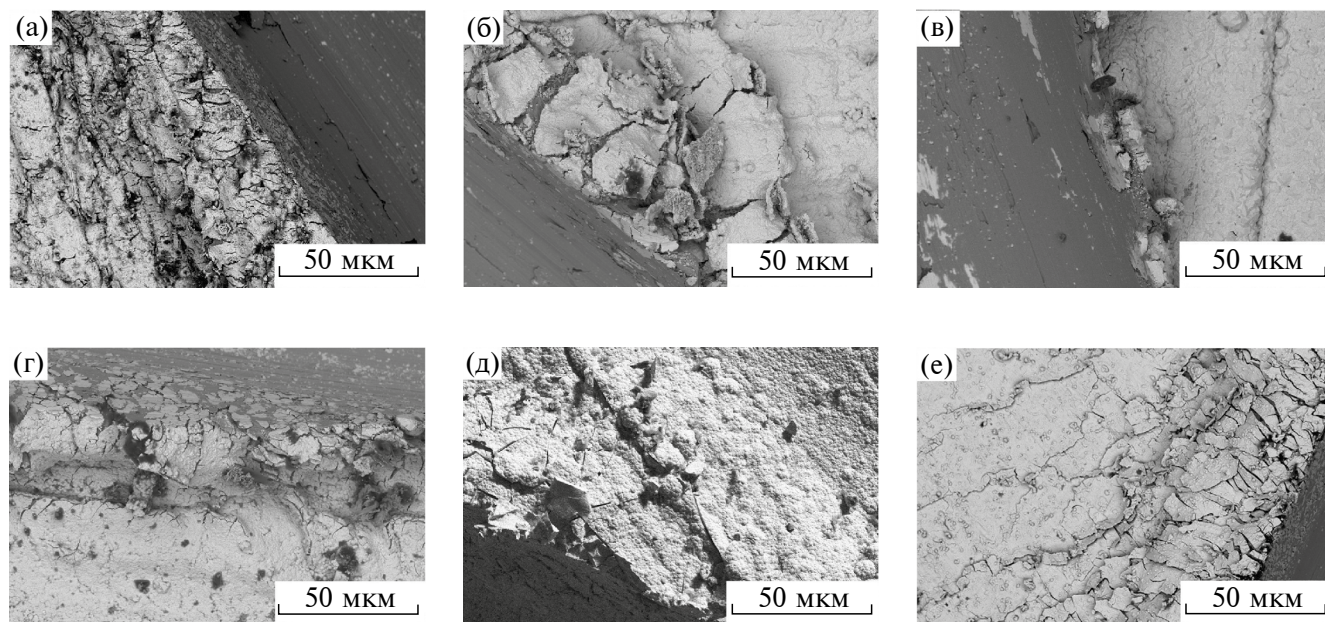


Рис. 6. Тест царапанием танталовых покрытий, полученных химическим газофазным осаждением при 800°C и высокой (а), средней (б) и низкой (в) концентрации гелия у, при низкой у и 750 (г), 700 (д) и 650°C (е).

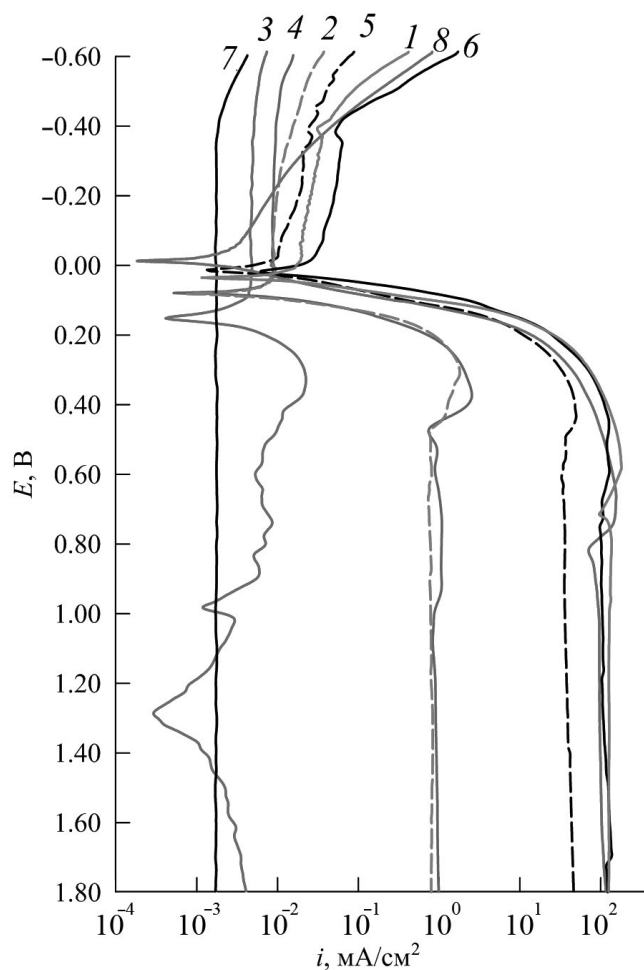


Рис. 7. Поляризационные кривые танталовых покрытий, полученных химическим газофазным осаждением при 800°C и высокой (1), средней (2) и низкой (3) концентрации геля у, при низкой у и 750 (4), 700 (5) и 650°C (6), а также тантала (7) и медной подложки без покрытия (8). Среда съемки — 0.5 М H_2SO_4 .

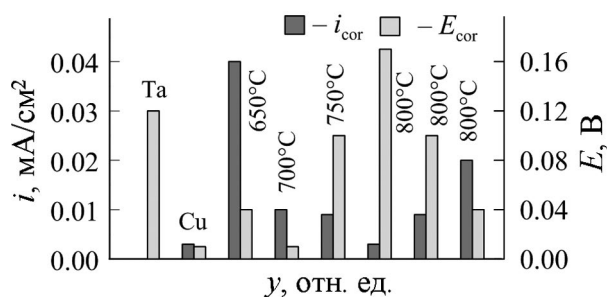


Рис. 8. Результаты электрохимических испытаний в 0.5 М растворе H_2SO_4 танталовых покрытий в зависимости от условий их осаждения (температуры и содержания геля у): i_{cor} и E_{cor} — плотность тока и потенциал коррозии соответственно. Также приведены данные для чистых металлов Cu и Ta. Относительные погрешности определения i_{cor} и E_{cor} не превышают 15%.

на основе α -Ta. Полученные в работе результаты по сравнительной стойкости покрытий на основе α - и β -Ta согласуются с данными [5]. Они показывают, что защитное действие танталовых покрытий коррелирует с прочностью сцепления и низкой вероятностью формирования дефектов упаковки в α -Ta.

Как было показано выше, при высокой концентрации геля и пониженной температуре тантал осаждается в виде ГПУ-фазы. Атомный механизм фазового превращения α (ОЦК) $\rightarrow$ ϵ (ГПУ) в железе под давлением был предложен в [24–26] и еще раньше Бюргерсом [27]. Механизм превращения включает две стадии [26]: сжатие ОЦК-решетки в направлении [100] (уменьшение межплоскостного расстояния d_{200}) с одновременным растяжением вдоль направления [110] (увеличение d_{110}); неполный сдвиг в плоскости (112) в направлении [110]. Схематически такой механизм превращения представлен на рис. 9. Видно, что искажения неправильного шестиугольника приводят к формированию гексагона — характерного элемента ГПУ-решетки. Неполный сдвиг в плоскостях (112) в направлении [110] (сдвиг на $1/6$ межатомного расстояния) является дефектом упаковки в ОЦК-Ta. Как было отмечено, дефекты упаковки в осажденном ОЦК-Ta, также ГПУ-фазы наблюдались при повышенном содержании геля или при пониженной температуре. Из рис. 9 видно, что межатомные расстояния вдоль направления [111] ($\sqrt{3}a_{\text{ОЦК}}/2$) соответствуют параметру a ГПУ-решетки новой фазы. По данным табл. 1 они равны 0.288 и 0.285–0.310 нм соответственно, что показывает применимость данной модели образования ГПУ-фазы (на основе дефектов упаковки в ОЦК-Ta) к рассматриваемому процессу осаждения тантала.

ВЫВОДЫ

Методом рентгеновской дифракции с применением растровой электронной микроскопии, эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда, электрохимии и оценки прочности исследованы дефекты упаковки в тантале, нанесенном в среде геля на медную подложку с помощью химического газофазного осаждения, и их влияние на защитные свойства. Показано, что при 800°C и низком содержании геля осаждается плотное крупнокристаллическое покрытие (5 мкм, α -Ta). Повышение содержания геля или понижение температуры (от 800 до 650°C) приводит к осаждению мелкокристаллических (менее 1 мкм) ГПУ- и ОЦТ-фаз. Вероятность дефектов упаковки в осажденном ОЦК-тантале в плоскостях {112}

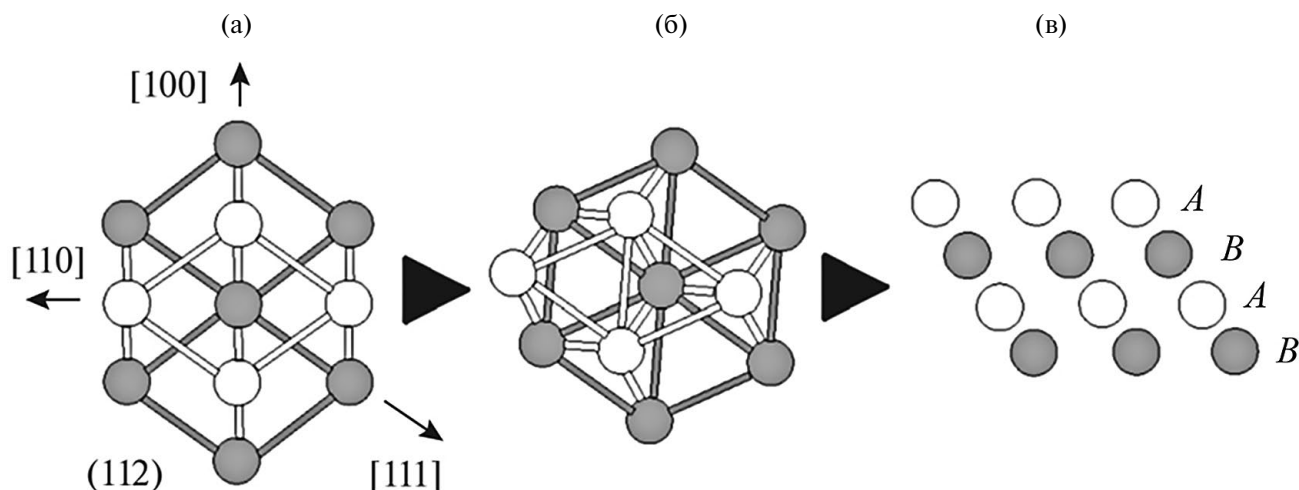


Рис. 9. Схема механизма фазового превращения ОЦК → ГПУ: а — проекция исходной структуры с ОЦК-решеткой на плоскость (112); б — структура, измененная за счет дефекта упаковки на плоскости (112), а также сжатия в направлении [100] с одновременным растяжением вдоль направления [110]; в — структура результирующей ГПУ-фазы.

является чувствительным параметром по отношению к условиям осаждения (температуре и содержанию гелия). С повышением концентрации гелия от высоких до средних значений сумма вероятностей образования деформационных (α) и двойниковых (β) дефектов упаковки $1.5\alpha + \beta$ в α -Та возрастает в пять раз (от 0.025 до 0.13%), при понижении температуры от 800 до 750°C — в 35 раз (от 0.025 до 0.89%). Понижение вероятности возникновения дефектов упаковки в осажденном α -Та тантале связано со значительным повышением коррозионной стойкости и прочности сцепления покрытия с подложкой. Предложен механизм формирования метастабильных ГПУ-фаз тантала на дефектах упаковки в α -Та в плоскостях {112}.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность С.А. Терешкиной за получение рентгеновских дифрактограмм и И.К. Аверкиеву за эксперименты в растровом электронном микроскопе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме НИР (№ 121030100001-3) с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисенко Г.В., Васильев Л.А., Ворошнин Л.Г. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. 424 с.
2. Read M.H., Altman C. // Appl. Phys. Lett. 1965. V. 7. P. 51.
<https://doi.org/10.1063/1.1754294>
3. Myers S., Lin J., Souza R.M., Sproul W.D., Moore J.J. // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 214. P. 38.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.061>
4. Справочник химика. Т. 3. Химическое равновесие и кинетика свойства растворов. Электродные процессы / Ред. Никольский Б.П. и др. М.—Л.: Химия, 1965. 1008 с.
5. Maeng S.M., Axe L., Tyson T.A., Gladczuk L., Sosnowski M. // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. P. 5717.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.128>
6. Feinstein L.G., Huttemann R.D. // Thin Solid Films. 1974. V. 20. P. 103.
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(74\)90038-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(74)90038-8)
7. Feinstein L.G., Huttemann R.D. // Thin Solid Films. 1973. V. 16. P. 129.
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(73\)90163-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(73)90163-6)
8. Lee S.L., Cipollo M., Windover D., Rickard C. // Surf. Coat. Technol. 1999. V. 120. P. 44.
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00337-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00337-0)
9. Mills D., Young L., Zobel F.G.R. // J. Appl. Phys. 1966. V. 1821. № 4. P. 1821.
<https://doi.org/10.1063/1.1708607>
10. Sosniak J., Polito W.J., Rozgonyi G.A. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 3041.
<https://doi.org/10.1063/1.1710059>
11. Kostas T.T., Hampden-Smith M.J. The Chemistry of Metal CVD. New York—Basel—Cambridge—Tokyo: Weinheim, 1994. 546 p.
<https://doi.org/10.1002/9783527615858>

12. Максимкин О.П. Дефекты упаковки, их энергия и влияние на свойства облученных металлов и сплавов. Алматы, 2010. 70 с.
<https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1889.4160>
13. Bauer R., Jägle E.A., Baumann W., Mittemeijer E.J. // *Philos. Mag.* 2011. V. 91. P. 437.
<https://doi.org/10.1080/14786435.2010.525541>
14. Betteridge W. // *Prog. Mater. Sci.* 1980. V. 24. P. 51.
[https://doi.org/10.1016/0079-6425\(79\)90004-5](https://doi.org/10.1016/0079-6425(79)90004-5)
15. Dorofeev G.A., Ladyanov V.I., Lubnin A.N., Mukhgalin V.V., Kanunnikova O.M., Mikhailova O.M., Aksenova V.V. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. V. 39. P. 9690.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.101>
16. Лубнин А.Н., Дорофеев Г.А., Никонова Р.М., Мухгалин В.В., Ладьянов В.И. // *Физика твердого тела.* 2017. Т. 59. С. 2206.
<https://doi.org/10.21883/ftt.2017.11.45063.015>
17. Dorofeev G.A., Lubnin A.N., Ulyanov A.L., Kataeva L.V., Ladyanov V.I., Pushkarev E.S., Shabashov V.A. // *Mater. Lett.* 2015. V. 159. P. 493.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.08.050>
18. Дорофеев Г.А., Лубнин А.Н., Ульянов А.Л., Мухгалин В.В. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2017. Т. 81. № 7. С. 887.
<https://doi.org/10.7868/s0367676517070080>
19. Лубнин А.Н., Ладьянов В.И., Пушкарев Б.Е., Сапегина И.В., Файзуллин Р.Р., Трещёв С.Ю. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2022. № 5. С. 74.
<https://doi.org/10.31857/S1028096022050144>
20. Warren B.E. *X-Ray Diffraction.* Dover Publ., 1990. 400 p.
21. Marcus R.B., Quigley S. // *Thin Solid Films.* 1968. V. 2. P. 467.
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(68\)90060-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(68)90060-6)
22. Janish M.T., Mook W.M., Carter C.B. // *Scr. Mater.* 2015. V. 96. P. 21.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.10.010>
23. Haas G., Thun R.E. *Physics of Thin Films: Advances in Research and Development.* New York: Academic Press, 1963. 421 p.
24. Wang F., Ingalls R. // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 57. P. 5647.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.5647>
25. Mao H.K., Bassett W.A., Takahashi T. // *J. Appl. Phys.* 1967. V. 38. P. 272.
<https://doi.org/10.1063/1.1708965>
26. Basset W.A., Huang E. // *Nature.* 1986. V. 8. P. 2.
<https://doi.org/10.1126/science.238.4828.780>
27. Burgers W.G. // *Physica.* 1934. V. 1. P. 561.
[https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)80244-3](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)80244-3)

Structure, Stacking Faults and Electrochemical Behavior of α -Ta Prepared by Chemical Vapor Deposition

A. N. Lubnin^{1,*}, V. I. Lad'yanov¹, B. E. Pushkarev¹, I. V. Sapegina¹, R. R. Faizullin¹,
L. Kh. Baldaev², S. Yu. Treschev¹

¹Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the RAS, Izhevsk, 426067 Russia

²LLC Technological Systems of Protective Coatings, Moscow, 108851 Russia

*e-mail: qrcad@udman.ru

Using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, glow discharge emission spectroscopy, electrochemistry and strength assessment, stacking faults in tantalum deposited in a helium environment on a copper substrate by chemical vapor deposition and their effect on the protective properties have been studied. It is shown that the probability of formation of stacking faults in deposited bcc tantalum in the {112} planes is a sensitive parameter with respect to the deposition conditions (temperature and helium content). With an increase in helium concentration from high to medium values, the sum of the probabilities of the formation of deformation (α) and twinning (β) stacking faults $1.5\alpha + \beta$ in α -Ta increases five times (from 0.025 to 0.13%), with a decrease in temperature from 800 to 750°C — 35 times (from 0.025 to 0.89%). A decrease in the probability of formation of stacking defects in deposited α -Ta tantalum is associated with a significant increase in corrosion resistance and adhesion strength of the coating to the substrate. A mechanism for the formation of metastable hcp phases of tantalum on stacking faults in α -Ta in the {112} planes is proposed.

Keywords: tantalum, stacking faults, coatings, chemical vapor deposition.

УДК 537.216.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ В ПОТОКЕ ТЕЛЛУРА С ПОМОЩЬЮ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

© 2024 г. В. И. Михайлов^{а,*}, Л. Е. Поляк^а

^аНИЦ “Курчатовский институт”, Москва, 123098 Россия

*e-mail: vmikh1944@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.03.2024 г.

После доработки 18.04.2024 г.

Принята к публикации 18.04.2024 г.

Работа посвящена выяснению соотношения атомов и молекул пара теллура при взаимодействии с различными металлическими подложками (медь, никель). Атомам (Te) и молекулам (Te₂), присутствующим в паровой фазе теллура, при измерениях с помощью масс-спектрометрии соответствуют токи ионов мономеров $J(\text{Te}^+)$ и димеров $J(\text{Te}_2^+)$. Работа выполнена на установке для молекулярно-лучевой эпитаксии с контролем потока десорбции методом масс-спектрометрии и состояния поверхности методом дифракции быстрых электронов. Молекулярный пучок теллура был получен при помощи источника кнудсеновского типа. В настоящей работе показано, что доля мономеров в общем потоке десорбции существенно зависит от температуры подложки. Эта зависимость соответствует энергии диссоциации молекул Te₂ порядка 1.18 эВ. При высоких температурах (900 К) доля мономеров Te может достигать ~85%, а при низких (650 К) ~8%. Это обстоятельство надо учитывать, когда состав паровой фазы из источника пучка может влиять на изучаемые процессы. В частности, при исследованиях с помощью масс-спектрометрии взаимодействия паровой фазы с поверхностью твердого тела, например, в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии CdTe.

Ключевые слова: теллур, масс-спектрометрия, молекулярно-лучевая эпитаксия, мономер, димер, десорбция, энергия диссоциации.

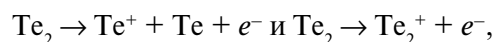
DOI: 10.31857/S1028096024090119, EDN: ENQEQC

ВВЕДЕНИЕ

При получении таких электронных устройств, как транзисторы с высокой подвижностью электронов, лазеры, фотодетекторы важнейшим технологическим этапом является молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) [1–4]. В частности, для производства приборов фотоники широко используют тонкие пленки материалов группы II–VI/II–VI (CdTe/HgTe). Это вызывает интерес к изучению зависимости электронных и структурных характеристик пленок на основе теллура и теллуридов от условий получения [5–10]. Важная характеристика, которую необходимо контролировать при использовании МЛЭ с источником молекулярного пучка Te — это состав паровой фазы Te. Изучению его изменения в результате взаимодействия атомов и молекул пара теллура с металлическими подложками посвящена настоящая работа.

Равновесная паровая фаза теллура, в основном, содержит двухатомные молекулы — димеры, а количество атомов и молекул из трех и более атомов — незначительно [11–15]. При измерениях с помощью масс-спектрометрии [16, 17] атомам Te и молекулам Te₂ соответствуют токи ионов мономеров $J(\text{Te}^+)$ и димеров $J(\text{Te}_2^+)$.

Ток ионов атомов $J(\text{Te}^+)$ часто используют как меру общего потока теллура, так как он значительно превышает ток ионов молекул $J(\text{Te}_2^+)$. Это связано с тем, что ионизация димеров Te₂ происходит двумя способами:



а чувствительность квадрупольных масс-спектрометров с увеличением массы детектируемых ионов уменьшается. Однако, когда исследуют процессы, на которые состав паровой фазы может

оказывать сильное влияние, требуются дополнительные измерения.

Данные эксперименты проведены на установке для молекулярно лучевой эпитаксии [18, 19]. На нагретую металлическую подложку падает постоянный поток молекул V_s из источника пучка Te. V_1 и V_2 — потоки атомов Te и молекул Te_2 соответственно. Суммарный поток десорбции атомов Te и молекул Te_2 — $(J_1 + 2J_2)$, выраженный в атомах Te, если не происходит конденсации пленки, равен суммарному падающему потоку V_s :

$$V_s = V_1 + 2V_2 = J_1 + 2J_2. \quad (1)$$

С помощью масс-спектрометра регистрируют уходящие с поверхности потоки атомов и молекул Te J_1 и J_2 . В ионном токе $J(Te^+)$ присутствует вклад от димеров Te_2 :

$$J(Te^+) = k_{11}J_1 + k_{12}J_2. \quad (2)$$

Ионный ток от димеров:

$$J(Te_2^+) = k_{22}J_2. \quad (3)$$

Все параметры k_{ij} — константы чувствительности масс-спектрометра (размерностью ион/атом) и не зависят от изменений падающих и уходящих потоков. Настоящая работа посвящена определению вклада от димеров Te_2 в ионный ток $J(Te^+)$.

Уходящие с поверхности потоки J_1 и J_2 и токи масс-спектрометра $J(Te^+)$ и $J(Te_2^+)$ связаны такими соотношениями, которые следуют из (1), (2) и (3):

$$k_{11}J_1 = J(Te^+) - J(Te_2^+)k_{12}/k_{22}, \quad (4)$$

$$V_s = J_1 + 2J_2 = [J(Te^+) - J(Te_2^+)k_{12}/k_{22}]/k_{11} + 2J(Te_2^+)/k_{22},$$

$$S = k_{11}V_s = J(Te^+) + aJ(Te_2^+), \quad (5)$$

где S — суммарный падающий поток, выраженный в единицах ионного тока, $a = (2k_{11} - k_{12})/k_{22} = 2f - d$, $d = k_{12}/k_{22}$, $f = k_{11}/k_{22}$.

Величина $a = (2k_{11} - k_{12})/k_{22}$ показывает насколько отличается $J(Te^+)$ от $k_{11}V_s$, т. е. как характеризует он общий поток Te, а ее знак, что больше — удвоенная вероятность регистрации иона Te^+ от мономера Te — $2k_{11}$ или от димера Te_2 — k_{12} . Измеряя $J(Te^+)$ и $J(Te_2^+)$ при различных температурах подложки T и неизменном падающем потоке можно рассчитать постоянные величины a и S в уравнении (5).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Скорости реакций ассоциации мономеров и диссоциации димеров зависят от температуры образца T . При изменении температуры соотношение димеров и мономеров в уходящих с поверхности потоках изменяется. Диапазон изменения выбран в высокотемпературной области, где не происходит конденсации пленки. На рис. 1 показан типичный пример экспериментальных данных. На рис. 1а и 1б — ионные токи $J(Te^+)$ и $J(Te_2^+)$, записанные при изменении температуры образца от 930 до 700 К. Здесь и далее ионный ток выражен в пА. Там же указаны интервалы для измерения фона, когда закрыта заслонка падающего пучка (M_v) или масс-спектрометра (M_s). На рис. 1в показано изменение температуры образца T . При уменьшении температуры образца ионный ток мономеров уменьшается почти в два раза (рис. 1а), а ионный ток димеров увеличивается более чем в три раза (рис. 1б). В начале замера, при высокой температуре образца ($T = 930$ К), отношение ионных токов $J(Te^+)/J(Te_2^+) = 0.67/0.016 = 42$, а в конце, при $T = 700$ К, $J(Te^+)/J(Te_2^+) = 0.37/0.1 = 3.7$. В данном примере соотношение токов изменяется более чем в 10 раз! Очевидно, что в этих условиях ионный ток мономеров не является мерой общего потока десорбции теллура, который остается постоянным.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Проведено несколько серий описанных выше экспериментов. Образец, на поверхности которого происходят исследуемые процессы, загружали в рабочую камеру через шлюзовую систему и располагали на подложке под названием “спутник”. В настоящей работе использованы два типа подложек: спутник с никелевой фольгой (в тексте он обозначен Ni) и спутник, на который нанесена медная пленка (обозначенный Cu). Температура образца T вычисляли из калибровочной таблицы для термопары нагревателя (T_k) и зависит от конструкции спутника, на котором он закреплен. Для образцов Cu использовали поправку на теплопередачу, установленную в отдельном эксперименте: $T = 0.6T_k + 250$.

На рис. 2 показаны результаты первичной обработки всех серий экспериментов для Ni и Cu. Средние значения ионных токов $J(Te^+)$ в зависимости от температуры подложки T даны на рис. 2а, а для $J(Te_2^+)$ — на рис. 2б. Для обеих металлических подложек (никель и медь) получено: $a = 3.8$.

Согласно выражениям (3) и (4) потоки Te — J_1 и Te_2 — J_2 связаны с экспериментальными значе-

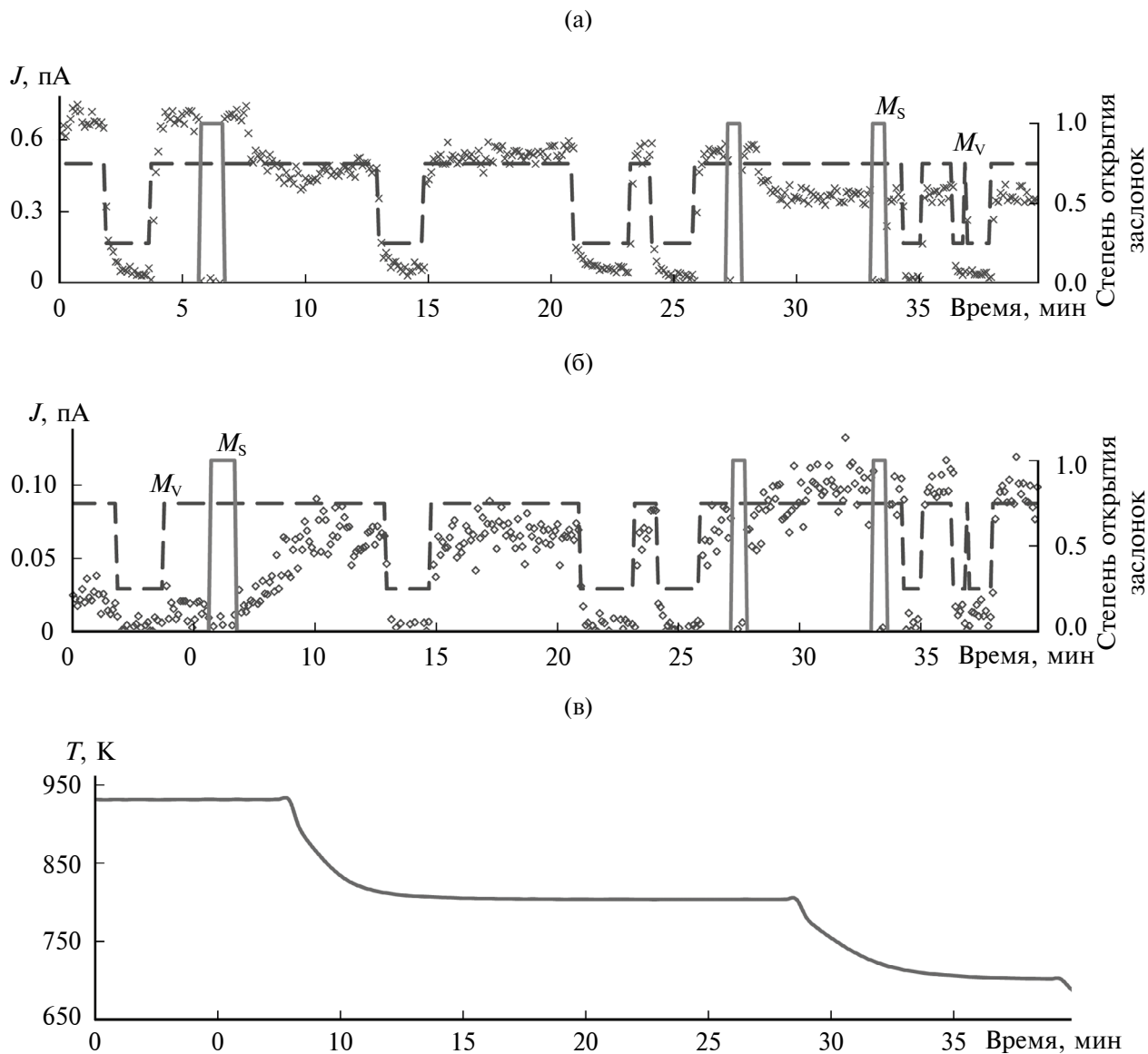


Рис. 1. Пример экспериментальных данных (ось ординат слева, точками): изменение ионных токов $J(\text{Te}^+)$ (а) и $J(\text{Te}_2^+)$ (б) и изменение температуры подложки T (в) в зависимости от времени. На оси ординат справа (сплошные линии) показано положение заслонок падающего пучка Te (M_V) и масс-спектрометра (M_S).

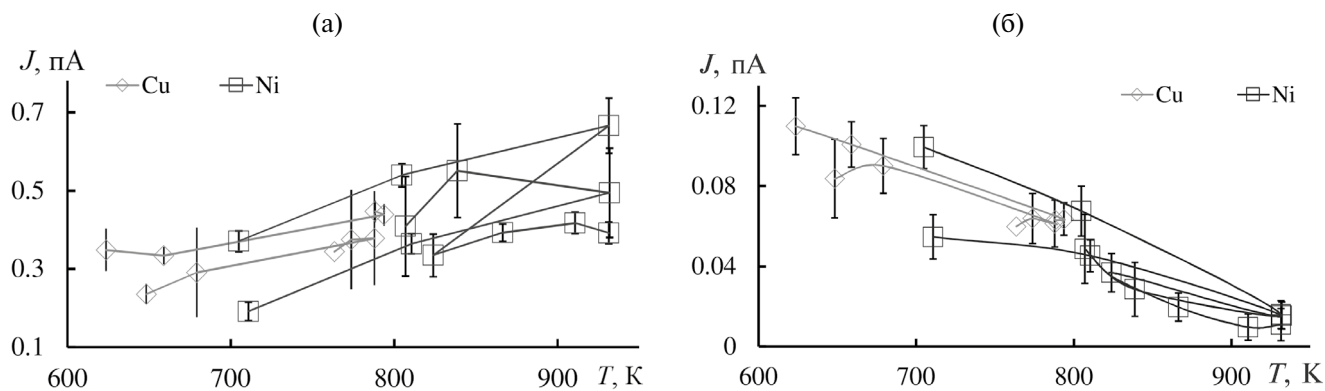


Рис. 2. Данные первичной обработки для подложек Ni и Cu : средние значения ионных токов $J(\text{Te}^+)$ (а) и $J(\text{Te}_2^+)$ (б) в зависимости от температуры образца T .

ниями ионных токов $J(\text{Te}^+)$ и $J(\text{Te}_2^+)$. Если в адсорбционном слое на поверхности подложки устанавливается равновесие реакции $\text{Te}_2 = \text{Te} + \text{Te}$, то зависимость константы равновесия K_r этой реакции от температуры имеет экспоненциальный характер и определяется энергией реакции: $K_r = c \exp(b/T)$. Соотношение потоков Te_2 и Te $F_{kr} = J_1^2/J_2$ пропорционально K_r :

$$F_{kr} = [J(\text{Te}^+) - J(\text{Te}_2^+)]^2/J(\text{Te}_2^+) \sim c \exp(b/T), \quad (6)$$

где c — коэффициент пропорциональности, зависящий от калибровок установки и масс-спектрометра; $b = E/k$, $k = 8.62 \times 10^{-5}$ эВ/К — константа Больцмана; $E = 1.18$ эВ — энергия диссоциации Te_2 .

На рис. 3 в логарифмическом масштабе показана аппроксимирующая функция $F_{\text{ap}} = \ln c + b/T$, где параметр $d = 2.5$ выбран с помощью соответствующего расчета по экспериментальным точкам. Полученное значение энергии диссоциации E согласуется с данными работ по исследованию Te в условиях, приближенных к равновесным [20, 21].

Для обеих металлических подложек (никель и медь) получены следующие параметры: $a = 3.8$, $d = k_{12}/k_{22} = 2.5$, $f = k_{11}/k_{22} = (a + d)/2 = 3.15$.

ОШИБКИ ИЗМЕРЕНИЙ

К экспериментальным ошибкам следует отнести некоторое непостоянство интенсивности молекулярного пучка Te . В результате некоторых флуктуаций температуры охлаждающих экранов рабочей камеры, экранов источника Te в процессе измерения серии поток мог немного изменяться.

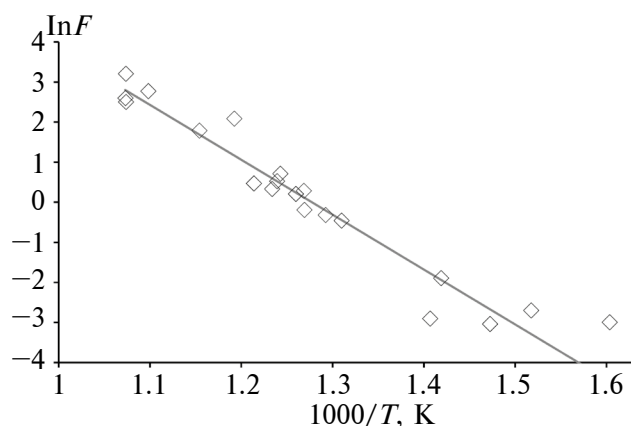


Рис. 3. Эквивалент константы равновесия реакции $\text{Te}_2 = \text{Te} + \text{Te}$: экспериментальные значения функции ионных токов F_{kr} (точками) и аппроксимирующая кривая F_{ap} (сплошная).

Однако влияние этих колебаний на регистрируемый ионный ток для большинства экспериментов было соизмеримым со статистическим шумом ионного тока.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты показывают диапазон изменения потоков мономеров и димеров при различных температурах эксперимента T . Поток мономеров возрастает в 10 раз при повышении T от 650 до 900 К, а димеров уменьшается в 5 раз. Значения ионных токов $J(\text{Te}^+)$ и $J(\text{Te}_2^+)$ при указанных температурах образца и результат расчета потоков атомов ($k_{11}J_1$) и суммарного ($k_{11}V_s$) по рис. 1 и 2 приведены в табл. 1. Поток частиц при 650 К состоит на ~8% (0.05 пА/0.65 пА) из мономеров и ~92% из димеров, а при 900 К момеры составляют 85% (0.55 пА/0.65 пА) от общего потока.

Таблица 1. Токи ионов Te^+ и Te_2^+ в пА при разных температурах подложки

T , К	$J(\text{Te}^+)$	$J(\text{Te}_2^+)$	$k_{11}J_1$, согласно формуле (4)	$k_{11}V_s$, согласно формуле (5)
650	0.3	0.1	0.05	0.65
900	0.6	0.02	0.55	0.65

Еще раз отметим, что при 650 К ионный ток $J(\text{Te}^+)$ в три раза превышает ионный ток димеров $J(\text{Te}_2^+)$, а реальный поток атомов в 10 раз меньше потока димеров. В этом случае может быть оправдано применение оценки суммарного потока ионным током мономеров $J(\text{Te}^+)$, а поток считать состоящим из димеров. Однако при высоких температурах (900 К) поток состоит в основном из мономеров. Таким образом, наши данные указывают на то, что доля мономеров, десорбирующихся с поверхности при высоких температурах, может быть значительна и необходимо ее учитывать, как при исследовании с помощью масс-спектрометрии процессов эпитаксии CdTe [10, 19], так и при определении зависимости характеристик пленок от условий их получения.

ВЫВОДЫ

Приведенные температурные зависимости ионных токов четко указывают на значительное изменение состава пара десорбции теллура при изменении температуры образца в диапазоне 600–900 К. Характер этой зависимости соответствует равновесному состоянию реакции диссоциации теллура с энергией ~1 эВ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”. Работа проведена с использованием оборудования ЦКП подразделения “Кристаллография и фотоника”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Y.-H., Smith D.J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2021. V. 39. P. 030803. <https://www.doi.org/10.1116/6.0000802>
2. Arthur J.R. // Surf. Sci. 2002. V.500. P. 189. [https://www.doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01525-4](https://www.doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01525-4)
3. Herman M.A., Sitter H. Molecular Beam Epitaxy. Springer-Verlag, 1989. 453 p.
4. Эсаки Л., Джойс Б.А., Хекингботтом Р., Менх У., Чо А.И., Ченг Л., Плог К. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры. Пер. с англ. / Ред. Алферов Ж.И., Шмарцев Ю.В. М.: Мир, 1989. 582 с. ISBN 5-03-000737-7
5. Kumagai Y., Imada S., Baba T., Kobayashi M. // J. Cryst. Growth. 2011. V. 323. P. 132.
6. Zhu X., Wu J., Hu Q., Hao X., Li W., Liu C., Su R. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2021. V. 39. P. 063410. <https://doi.org/10.1116/6.0001257>
7. Кожмякин Г.Н., Белов Ю.С., Артемов В.В., Труфанова М.К., Волчков И.С. // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 3. С. 473. <https://doi.org/10.31857/S0023476122030122>
8. Kornienko V., Oklobia O., Irvine S., Jones S., Munshi A., Sampath W., Abbas A., Curson K., Robertson S., Tse Y.Y., Barth K., Bowers J., Walls M. // Thin Solid Films. 2024. V. 793. P. 140277.
9. Talwar D.N., Lu N., Ferguson I.T., Feng Zh.Ch. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2021. V. 39. P. 063401. <https://doi.org/10.1116/6.0001145>
10. Herman M.A., Kozhukhov A.V., Sadowski J.T. // J. Cryst. Growth. 1997. V. 174. P. 768.
11. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М.: Наука, 1961. 396 с.
12. Гельман Ю.А., Сенько А.Ф., Виноградов В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1994. № 4. С. 181.
13. Neubert A. // High Temperature Science. 1978. V. 10. P. 261.
14. Иванов Ю.М., Ванюков А.В. Халькогениды цинка, кадмия и ртути. М.: Металлургия, 1973. 168 с.
15. Alikhanian A.S., Guskov V.N., Natarovsky A.M., Greenberg J.H., Fiederle M., Benz K.W. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 240. P. 73.
16. Рик Г.Р. Масс-спектрокопия. М.: Гос. Изд. Техн.-теор. литературы, 1953. 296 с.
17. Барнард Дж. Современная масс-спектрометрия. Москва: ИЛ, 1957. 416 с.
18. Гельман Ю.А., Дымищ Ю.М., Самохвалов Ю.Ф., Сенько А.Ф., Виноградов В.Ф., Лифшиц И.Е., Станишевский Э.Я., Чернов А.А. // Приборы и техника эксперимента. 1994. № 5. С. 181.
19. Михайлов В.И., Поляк Л.Е. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 7. С. 43. <https://doi.org/10.31857/S102809602107013X>
20. El Sayed S.A. // The Open Thermodynamics Journal. 2013. V. 7. P. 88. <https://doi.org/10.2174/1874396X01307010088>
21. Viswanathan R., Sai Baba M., Darwin D., Raj A., Balasubramanian R., Narasimhan T.S.L., Mathews C.K. // Spectrochimica Acta. B. 1994. V. 49. P. 243.

Determination of the Ratio of Atoms and Molecules in a Tellurium Beam Using a Mass Spectrometer

V. I. Mikhailov^{1,*}, L. E. Polyak¹

¹NRC “Kurchatov institute”, Moscow, 123098 Russia

*e-mail: vmikh1944@yandex.ru

The work is devoted to clarifying the ratio of atoms and molecules of tellurium vapor in interaction with various metal substrates (copper, nickel, atoms (Te) and molecules (Te₂) present in the tellurium vapor phase, in mass spectrometric measurements correspond to ion currents of monomers $J(\text{Te}^+)$ and dimers — $J(\text{Te}_2^+)$. The work was performed on a molecular beam epitaxy unit with desorption flow control by mass spectrometry and surface condition by fast electron diffraction. A molecular tellurium beam was obtained using a Knudsen type source. In this work, it is shown that the proportion of monomers in the total desorption beam significantly depends on the temperature of the substrate. This dependence corresponds to the dissociation energy of Te₂ molecules of the order of 1.18 eV. At high temperatures (900 K), the proportion of Te monomers can reach 85%, and at low temperatures (650 K) — 8%. This circumstance should be taken into account when the composition of the vapor phase from the beam source can affect the processes under study. In particular, in mass spectrometric studies of the interaction of the vapor phase with the surface of a solid, for example, in the process of molecular beam epitaxy of CdTe.

Keywords: tellurium, mass spectrometry, molecular beam epitaxy, monomer, dimer, desorption, dissociation energy.

УДК 537.8

ОБ АНОМАЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛЕ КРЕМНИЯ

© 2024 г. В. В. Сыщенко^а, *, А. И. Тарновский^а, В. И. Дроник^а

^аБелгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, 308015 Россия

*e-mail: syshch@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.01.2024 г.

После доработки 30.02.2024 г.

Принята к публикации 30.02.2024 г.

Аномальной диффузией называют случайный процесс, при котором среднеквадратичное смещение частицы из точки старта нелинейно зависит от времени. Ранее было обнаружено, что такое поведение возможно для частиц высоких энергий, движущихся в кристалле в условиях, близких к аксиальному каналированию. В этом случае быстрое смещение частиц в поперечной атомным цепочкам плоскости (полеты Леви) обусловлено временным захватом частиц в плоскостные каналы. В настоящей работе путем численного моделирования найден показатель аномальной диффузии для различных значений энергии поперечного движения электронов в плоскости (100) кристалла кремния. Установлено, что в случае электронов с энергией поперечного движения, превышающей на 1 эВ высоту седловой точки потенциала системы атомных цепочек [100], результаты согласуются с полученными ранее. Подтверждено, что аномальный характер диффузии обусловлен возможностью кратковременного захвата частицы в плоскостные каналы, с ростом поперечной энергии такая возможность исчезает, и диффузия приобретает нормальный (броуновский) характер.

Ключевые слова: каналирование, кремний, численное моделирование, аномальная диффузия, полеты Леви.

DOI: 10.31857/S1028096024090125, EDN: ENPCIN

ВВЕДЕНИЕ

Быстрая заряженная частица, движущаяся в кристалле вблизи одной из плотноупакованных атомами кристаллографических осей, может захватываться в образованную этими осями потенциальную яму, совершая финитное движение в плоскости, перпендикулярной соответствующей оси, и аномально глубоко проникая в кристалл. Такое явление называется аксиальным каналированием [1–5]. Движение частицы в режиме аксиального каналирования с хорошей точностью может быть описано как движение в поле непрерывного потенциала атомной цепочки, т.е. потенциала, усредненного вдоль оси цепочки. В этом случае сохраняется продольная компонента импульса частицы $p_{\parallel}$, и задача о ее движении сводится к двумерной задаче о движении в поперечной плоскости. Совокупность параллельных атомных цепочек, лежащих в той

или иной плотноупакованной плоскости, может образовать плоскостной канал с возможностью каналирования захваченной в него частицы. Интересная ситуация возникает, когда движение частицы в плоскостном канале слабоустойчиво. В этом случае частица, пройдя некоторый участок пути в плоскостном канале, выбывает из него (неустойчивость движения связана с неоднородностью потенциала набора атомных цепочек, формирующего плоскостной канал) и совершает хаотическое движение в периодическом поле цепочек атомов. Затем, найдя другой канал, она может на какое-то время попасть в него, и так далее. Такое движение частицы в кристалле напоминает так называемые полеты Леви (Lévi flights), известные в теории стохастических процессов (например, [6–10]). Такой режим движения представляет интерес, поскольку приводит к аномальной диффузии частиц.

Нормальная диффузия (броуновское движение) описывается следующим уравнением:

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\rho, t) = a \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) f(\rho, t), \quad (1)$$

где a — коэффициент диффузии, а двумерный случай с $\rho = (x, y)$ как раз соответствует рассматриваемому движению частиц в поперечной к атомным цепочкам кристалла плоскости. Его решение с начальным распределением диффундирующих частиц в виде δ -функции,

$$f(\rho, 0) = \delta(x)\delta(y), \quad (2)$$

имеет вид:

$$f(\rho, t) = \frac{1}{4\pi at} \exp\left(-\frac{\rho^2}{4at}\right) = \frac{1}{\pi \langle \rho^2 \rangle} \exp\left(-\frac{\rho^2}{\langle \rho^2 \rangle}\right) \quad (3)$$

(любой учебник математической физики, например, [11, 12]), т.е. среднеквадратичное смещение частиц из начальной точки зависит от времени линейно:

$$\langle \rho(t)^2 \rangle = at. \quad (4)$$

Ситуация же, когда зависимость этой величины от времени нелинейна:

$$\langle \rho(t)^2 \rangle \sim t^\mu, \quad (5)$$

где μ отлично от единицы, носит название аномальной диффузии.

В [13, 14] было обнаружено, что такое поведение возможно для частиц высоких энергий, движущихся в кристалле в условиях, близких к условиям аксиального каналирования. В этом случае быстрое ($\mu > 1$) смещение частицы в поперечной атомным цепочкам плоскости обусловлено описанным выше временным захватом частиц в плоскостные каналы. В настоящей работе путем численного моделирования найден показатель μ для различных значений энергии поперечного движения электронов в плоскости (100) кристалла кремния. Установлено, что поведение системы качественно согласуется с результатами [13–15], однако количественные результаты допускают неоднозначную интерпретацию.

МЕТОДИКА

Движение релятивистской частицы под малым углом к плотноупакованной атомной цепочке

с хорошей точностью описывается так называемым непрерывным потенциалом, т.е. потенциалом атомов, усредненным вдоль оси цепочки. В работе непрерывный потенциал отдельной атомной цепочки аппроксимирован формулой [1]:

$$U_1(x, y) = -U_0 \ln \left(1 + \frac{\beta R^2}{x^2 + y^2 + \alpha R^2} \right), \quad (6)$$

где для цепочки [100] кристалла кремния $U_0 = 66.6$ эВ, $\alpha = 0.48$, $\beta = 1.5$, $R = 0.194$ Å (радиус Томаса–Ферми), знак “минус” учитывает притягивающий характер потенциала цепочки для налетающего электрона. Такие цепочки образуют в плоскости (100) квадратную решетку с периодом $a = a_z / 2\sqrt{2} \approx 1.92$ Å, где a_z — период решетки кремния, и движение электрона происходит в поле суммарного потенциала всех атомных цепочек кристалла. В используемом алгоритме он аппроксимирован конечной суммой потенциалов 25 ближайших цепочек (рис. 1):

$$U(x, y) = \sum_{i=-2}^2 \sum_{j=-2}^2 U_1(x + ia, y + ja). \quad (7)$$

Уравнение движения релятивистской частицы электрона может быть записано в виде [1, 16]:

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{c^2}{E} \left(\mathbf{F} - \frac{1}{c^2} \mathbf{v}(\mathbf{v}\mathbf{F}) \right), \quad (8)$$

где $\mathbf{v}$ — скорость частицы, $\mathbf{F} = -\nabla U$ — действующая на частицу сила, c — скорость света в вакууме, $E = mc^2 \left(1 - v^2 / c^2 \right)^{-1/2}$ — энергия частицы. В случае движения частицы высокой энергии под малым углом ψ и силы, действующей лишь в по-

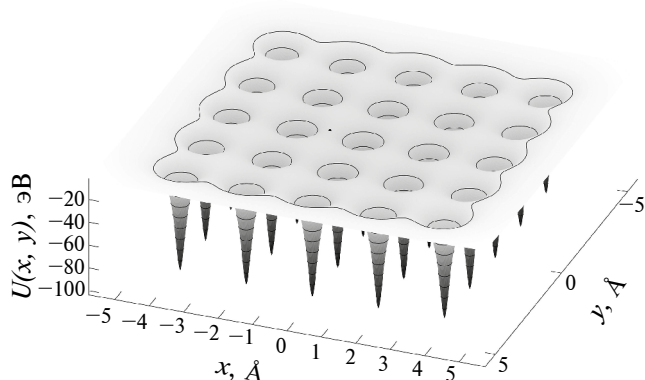


Рис. 1. Потенциальная энергия (7) электрона, движущегося вблизи направления [100] кристалла кремния.

перечной плоскости (что, как отмечено выше, приводит к сохранению продольной компоненты импульса $p_{\parallel}$), уравнение движения в этой плоскости с хорошей точностью может быть сведено к формальному виду нерелятивистского уравнения движения:

$$\frac{dv_{\perp}}{dt} = -\frac{c^2}{E_{\parallel}}, \quad (9)$$

в котором величина $E_{\parallel} / c^2$ играет роль массы частицы, а $E_{\parallel} = (m^2 c^4 + p_{\parallel}^2 c^2)^{1/2}$ — энергия продольного движения [1]. Для его численного интегрирования использован алгоритм Верле в скоростной форме (velocity Verlet algorithm) [17]. Шаг по времени τ выбран таким образом, что

$$c\Delta t = 10 \text{ \AA}. \quad (10)$$

Для нахождения среднеквадратичного смещения частицы как функции времени $\langle \rho(t)^2 \rangle$ моделируют 10^4 траекторий, начальные положения которых (x_0, y_0) разыгрываются в пределах центральной ячейки потенциала (7). На границах этой ячейки на локальную траекторию частицы накладываются периодические граничные условия, информация о глобальном смещении частицы относительно центральной ячейки накапливается.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для всех моделируемых траекторий начальную скорость выбирают из выражения для заданного значения энергии поперечного движения:

$$E_{\perp} = \frac{E_{\parallel} v_{\perp 0}^2}{2c^2} + U(x_0, y_0). \quad (11)$$

В одной серии моделирования направление начальной скорости выбирали для частицы случайным образом (как в [13–15]), а в другой все начальные скорости были выбраны в положительном направлении оси x (т.е. трехмерный вектор начальной скорости лежал в плоскости (110) кристалла кремния), как это имело бы место в случае падения на кристалл пучка электронов. Здесь и далее будем (как и в [13–15]) отсчитывать $E_{\perp}$ от седловой точки потенциала (7), находящейся вблизи центральной ячейки (отмечена точкой на рис. 1). В [13] моделирование было выполнено для единственного значения $E_{\perp} = 1$ эВ, траектории частиц в поперечной плоскости прослеживали вплоть до глубин проникновения $l = ct = 10$ нм

(для выбранной энергии электронов $E_{\parallel} = 10$ ГэВ скорость продольного смещения с хорошей точностью можно считать равной скорости света в вакууме), что при выборе шага по времени (10) соответствует числу шагов по времени $N = 10^7$.

Пример типичной траектории электрона в поперечной плоскости представлен на рис. 2. На нем видно, каким именно образом возникает аномальная диффузия: частица время от времени захватывается в плоскостной канал и быстро удаляется от области предшествующей локализации, что и представляет собой полеты Леви, приводящие к супердиффузии в поперечной плоскости.

В настоящей работе в развитие [13–15] выполнено моделирование траекторий электронов для значений энергии поперечного движения 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 и 3 эВ. Рассматривали начальные условия двух типов: (а) случайный разброс по азимуту направлений падающих электронов, как в [13–15]; (б) одинаковое азимутальное направление всех начальных частиц, соответствующее пучку из ускорителя, падающему параллельно плоскости (110). Для двух типов начальных условий на рис. 3 представлены в логарифмическом масштабе найденные в результате моделирования зависимости $\langle \rho(t)^2 \rangle$ для электронов с энергией из этого набора. Угол наклона такой кривой позволяет судить о показателе степени μ в (5) в зависимости от времени. В первых трех случаях в пределе больших глубин проникновения в кристалл μ заметно превышает единицу, что свидетельствует об аномальном характере диффузии частиц в поперечной плоскости. В оставшихся трех случаях энергия поперечного движения значительно пре-

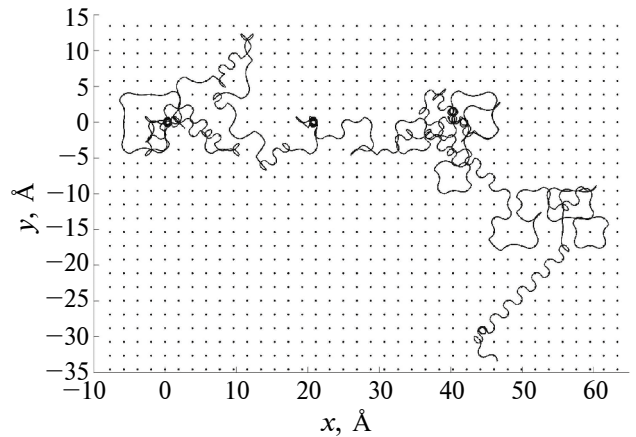


Рис. 2. Типичная траектория электрона в поперечной плоскости [100] кристалла кремния. Энергия поперечного движения электрона 0.5 эВ.

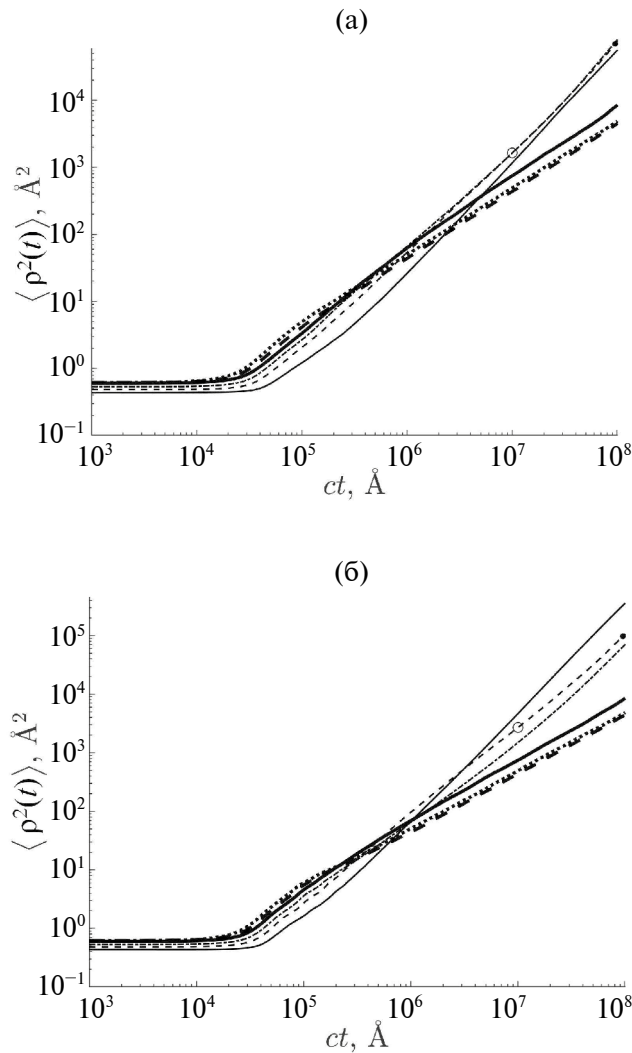


Рис. 3. Найденные численно временные зависимости $\langle \rho(t)^2 \rangle$ в логарифмическом масштабе для электронов с энергией поперечного движения 0.5 (тонкая сплошная линия), 1 (тонкая штриховая линия), 1.5 (тонкая штрихпунктирная линия), 2 (толстая сплошная линия), 2.5 (толстая пунктирная линия) и 3 эВ (толстая штриховая линия) для вариантов (а) и (б) выбора начальных условий. В случае второго варианта на кривой для электронов с $E_{\perp} = 1$ эВ кружком и точкой отмечены значения t_0 , использованные на рис. 4.

вышает высоту потенциальных барьеров. Поэтому захват частицы в плоскостные каналы на значительное время не происходит, и показатель μ близок к единице, т.е. процесс диффузии носит нормальный (броуновский) характер. Как показано в [13], такая же диффузия имеет место в системе случайно расположенных параллельных цепочек.

Зависимость показателя степени μ в (5) от времени в [13–15] предложено брать из найденной

в результате моделирования зависимости $\langle \rho(t)^2 \rangle$, вычисляя отношение

$$\mu(t) = \frac{\ln(\langle \rho(t)^2 \rangle / \langle \rho(t_0)^2 \rangle)}{\ln(t / t_0)}, \quad (12)$$

где t_0 — некоторый стандартный момент времени, $t_0 \ll t$, причем в [13, 14] значение t_0 не конкретизируется, а в [15] упоминается, что оно соответствует глубине проникновения $l = 1$ мм. Однако к получаемым таким образом результатам следует относиться с осторожностью, поскольку формула (12) дает однозначный результат лишь в случае не зависящего от времени показателя μ . Действительно, аппроксимация полученной в результате моделирования функции $\langle \rho(t)^2 \rangle$ степенной зависимостью (5) будет иметь вид:

$$\langle \rho(t)^2 \rangle = \langle \rho(t_0)^2 \rangle (t / t_0)^{\mu(t)}, \quad (13)$$

где деление на t_0 необходимо, чтобы аргумент степенной функции сделать безразмерным. Нетрудно понять, что для заданной функции времени в левой части (13) различный выбор t_0 будет приводить к различным значениям показателя $\mu(t)$, вычисляемого по формуле (12). Эти различия иллюстрирует рис. 4, на котором представлены графики $\mu(t)$, полученные по формуле (12) для $ct_0 = 1$ мм (как в [15]) и $ct_0 = 9.5$ мм, а также как производная функции, аппроксимирующей логарифмическую кривую на рис. 3б, соответствующую $E_{\perp} = 1$ эВ,

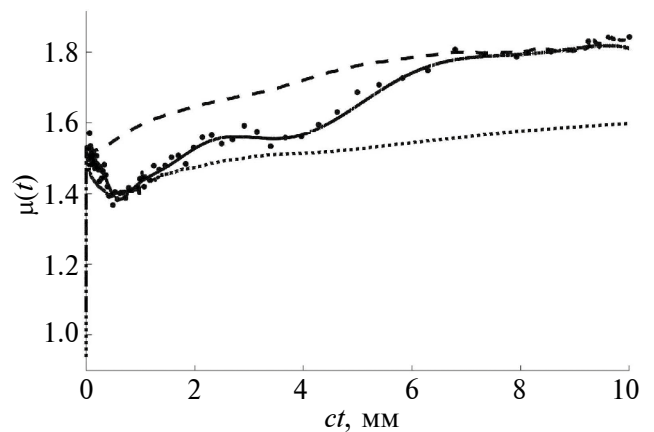


Рис. 4. Графики $\mu(t)$ в случае $E_{\perp} = 1$ эВ, полученные по формуле (12) для $ct_0 = 1$ мм (пунктирная линия) и $ct_0 = 9.5$ мм (штриховая линия), а также как производная функции, аппроксимирующей логарифмическую кривую на рис. 4 полиномом 25-й степени (сплошная линия). Точки соответствуют найденным численно значениям наклона касательных к логарифмической кривой на рис. 3б.

Таблица 1. Степенной показатель диффузии на максимальной глубине проникновения в кристалл, рассчитанный по формуле (12) для $ct_0 = 1$ мм (μ), а также по наклону касательной к логарифмической кривой, отображающей результаты моделирования на рис. 3 (μ_{end}) для начальных условий двух типов: случайный разброс электронов по азимутальным направлениям (а) и параллельный пучок электронов (б)

$E_{\perp}$, эВ	Начальные условия (а)		Начальные условия (б)	
	μ	μ_{end}	μ	μ_{end}
0.5	1.68	1.65	1.88	1.79
1.0	1.67	1.93	1.57	1.75
1.5	1.70	1.89	1.69	1.90
2.0	1.05	1.19	1.06	1.19
2.5	1.01	1.01	1.00	1.02
3.0	0.99	1.02	1.01	0.99

полиномом 25-й степени. Кроме того, на график нанесены точки, соответствующие найденным численно значениям наклона касательных к логарифмической кривой на рис. 3б.

На рис. 5 приведены кривые зависимости $\mu(t)$ для всех исследованных значений $E_{\perp}$, рассчитанные по формуле (12) для $ct_0 = 1$ мм (разрывы на кривых соответствуют исключенной области малых знаменателей в (12) вблизи t_0). Во второй и четвертой колонках (для вариантов различных начальных условий соответственно) табл. 1 при-

ведены значения $\mu(t)$, достигаемые при $ct \rightarrow 10$ мм. Отметим, в частности, что в случае $E_{\perp} = 1$ эВ получен показатель $\mu(t) = 1.67$ для выбора (а) начальных условий и 1.57 для выбора (б), что близко к полученному в [13–15] значению 1.51. Для исследования асимптотического поведения диффузии электронов в поперечной плоскости при больших временах (соответствующих большим глубинам проникновения в кристалл) интерес могут представлять значения μ_{end} , соответствующие наклону логарифмических кривых на рис. 3 при $ct \rightarrow 10$ мм. Эти значения приведены в третьей и пятой колонках таблицы, а также отмечены горизонтальными линиями по правому краю рис. 5а, б.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнено моделирование движения ансамбля электронов высокой энергии, движущихся в кристалле кремния под малым углом к оси [100], ненамного превышающим критический угол аксиального каналирования. В случае, когда энергия движения электронов в поперечной плоскости незначительно превышает высоту потенциальных барьеров, создаваемых системой атомных цепочек кристалла, результаты моделирования показывают аномальную диффузию в поперечной плоскости. Эти результаты качественно согласуются с результатами [13–15], где это явление было впервые обнаружено при прохождении частиц высоких энергий через кристалл. В дополнение к [13–15] был исследован набор различных значений энергии поперечного движения электронов. Показано, что с увеличением $E_{\perp}$ характер

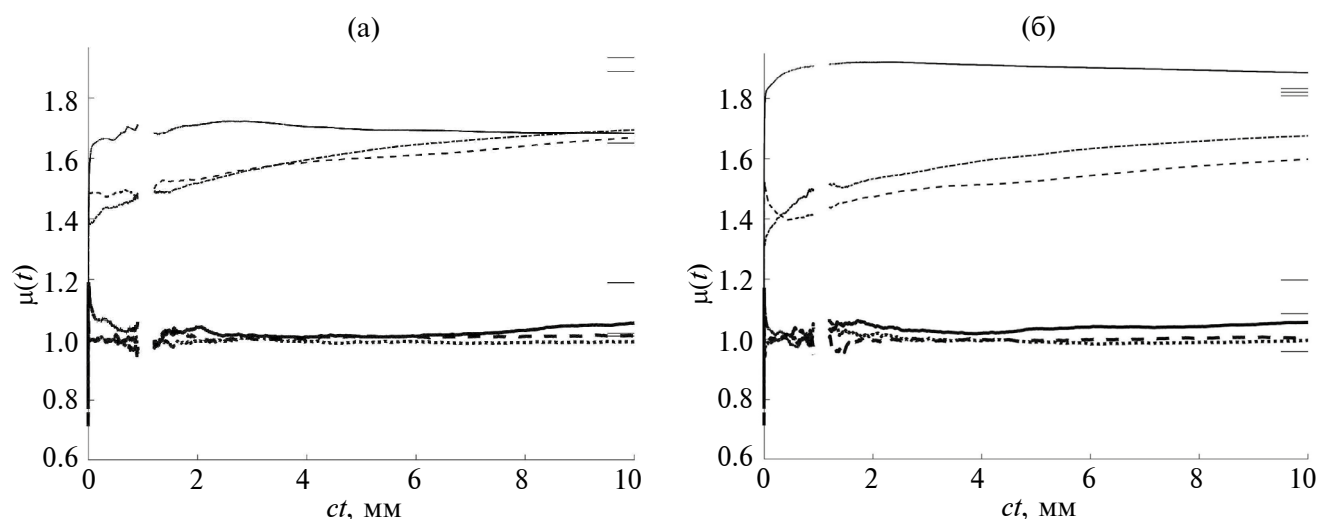


Рис. 5. Зависимости $\mu(t)$ для всех исследованных значений $E_{\perp}$, рассчитанные по формуле (12) для $ct_0 = 1$ мм для вариантов (а) и (б) выбора начальных условий; типы линий соответствуют рис. 3. Короткие горизонтальные линии на рисунках справа соответствуют значениям μ_{end} из табл. 1.

движения приближается к нормальной (броуновской) диффузии, что обусловлено исчезновением возможности захвата электрона в плоскостные каналы. Другим результатом работы является демонстрация неоднозначности извлекаемой с помощью подхода [13–15] зависимости степенного показателя диффузии от времени. Таким образом, количественная характеристика аномальной диффузии, извлекаемая из результатов моделирования, нуждается в уточнении перед использованием в дальнейших приложениях, таких как описание диффузии кинетическими уравнениями с пространственными производными дробного порядка [8, 11, 18]. В то же время качественно случаи аномальной и нормальной диффузии заметно различаются независимо от деталей используемой процедуры. Отметим также, что в работе были исследованы начальные условия двух типов: случайный разброс направлений падающих электронов по азимуту, как в [13–15], и параллельный пучок падающих частиц. Качественный характер диффузии в поперечной плоскости в обоих случаях один и тот же.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахиезер А.И., Шульга Н.Ф. Электродинамика высоких энергий в веществе. М.: Наука, 1993. 344 с.
2. Ахиезер А.И., Шульга Н.Ф., Трутень В.И., Гриненко А.А., Сыщенко В.В. // УФН. 1995. Т. 165. № 10. С. 1165.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0165.199510c.1165>
3. Gemmel D.S. // Rev. Mod. Phys. 1974. V. 46. P. 129.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.46.129>
4. Uggerhøj U.I. // Rev. Mod. Phys. 2005. V. 77. P. 1131.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.77.1131>
5. Lindhard J. // Kongel. Dan. Vidensk. Selsk., Mat.-Fys. Medd. 1965. V. 34. № 14. P. 1.
6. Bouchaud J.-P., Georges A. // Phys. Rep. 1990. V. 195. P. 127.
[https://doi.org/10.1016/0370-1573\(90\)90099-N](https://doi.org/10.1016/0370-1573(90)90099-N)
7. Shlesinger M.F., Zaslavsky G.M., Klafter J. // Nature. 1993. V. 363. P. 31.
<https://doi.org/10.1038/363031a0>
8. Metzler R., Klafter J. // Phys. Rep. 2000. V. 339. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/S0370-15730000070-3>
9. Zaslavsky G.M. // Phys. Rep. 2002. V. 371. P. 461.
[https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(02\)00331-9](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(02)00331-9)
10. Chechkin A.V., Klafter J., Gonchar V.Yu., Metzler R., Tanatarov L.V. // Phys. Rev. E. 2003. V. 67. 010102 (R).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.67.010102>
11. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1977. 736 с.
12. Мэттьюз Дж., Уокер Р. Математические методы физики. М.: Атомиздат, 1972. 392 с.
13. Greenenko A.A., Chechkin A.V., Shul'ga N.F. // Phys. Lett. A. 2004. V. 324. P. 82.
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2004.02.053>
14. Shul'ga N.F., Greenenko A.A., Truten' V.I. // Ukr. J. Phys. 2006. V. 51. № 2. P. 147.
15. Шульга Н.Ф. Некоторые вопросы теории рассеяния быстрых частиц в веществе и во внешних полях. Киев: Наукова думка, 2010. 199 с.
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория поля. М.: Наука, 1988. 512 с.
17. Гулд Х., Тобочник Я. Компьютерное моделирование в физике. Ч. 1. М.: Мир, 1990. 349 с.
18. Brockmann D., Geisel T. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. P. 170601.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.170601>

On Anomalous Diffusion of Fast Electrons through the Silicon Crystal

V. V. Syshchenko^{1,*}, A. I. Tarnovsky¹, V. I. Dronik¹

¹Belgorod State University, Belgorod, 308015 Russia

*e-mail: syshch@yandex.ru

Anomalous diffusion is a random process in which the root-mean-square displacement of a particle from the starting point depends nonlinearly on time. The possibility of such behavior for high energy particles moving through the crystal under conditions close to axial channeling was found earlier. In this case, the rapid displacement of particles in a plane transverse to atomic strings (Lévi flights) is due to the temporary capture of the particles in planar channels. In this work, by means of numerical simulation, the anomalous diffusion exponent was found for different values of the energy of electron transverse motion in the (100) plane of a silicon crystal. It has been established that in the case of electrons with an energy exceeding by 1 eV the height of the saddle point of the potential of a system of atomic chains [100], the results are consistent with those obtained earlier. It has been confirmed that the anomalous nature of diffusion is due to the possibility of short-term capture of particles in planar channels. With increasing transverse energy, this possibility disappears, and diffusion becomes normal (Brownian).

Keywords: channeling, silicon, numerical simulation, anomalous diffusion, Lévi flights.

УДК 538.97

ОЦЕНКА КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА И ТОЛЩИНЫ ИЗМЕНЕННОГО СЛОЯ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА И ТАНТАЛА ПРИ СТАЦИОНАРНОМ РАСПЫЛЕНИИ ИОНАМИ ГЕЛИЯ

@ 2024 г. В. В. Манухин*

Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, 111250 Россия

**e-mail: manukhinvv@mpei.ru*

Поступила в редакцию 20.02.2024 г.

После доработки 22.04.2024 г.

Принята к публикации 22.04.2024 г.

Предложен метод расчета компонентного состава и толщины измененного в результате длительного (стехиометрического) распыления слоя двухкомпонентных мишеней при облучении легкими ионами. Метод основан на ранее апробированной модели распыления неоднородных двухкомпонентных материалов легкими ионами. В случае стационарного распыления карбидов вольфрама и тантала ионами гелия приведены результаты расчетов компонентного состава и толщины измененного слоя в сравнении с экспериментальными данными.

Ключевые слова: стехиометрическое распыление, преимущественное распыление, модифицированный поверхностный слой, легкие ионы, слоисто-неоднородная поверхность, концентрация компонентов.

DOI: 10.31857/S1028096024090133, **EDN:** EHOQAG

ВВЕДЕНИЕ

Многие элементы конструкций плазменных установок работают в условиях постоянного ионного облучения. Длительное облучение потоками легких ионов материалов, состоящих из двух и более компонентов, изменяет компонентный состав поверхностных слоев мишеней. К изменению состава приводят ионное распыление материала мишени, ионно-индуцированная диффузия, радиационно-индуцированная сегрегация и другие явления [1–3]. При ионном распылении мишени [4–6] более легкие и (или) менее связанные атомы материала распыляются более интенсивно, что обедняет поверхность этими атомами. Следует отметить, что при ионном распылении не только происходит перераспределение атомов компонентов по объему мишени, но и удаляется часть атомов из облучаемого материала. При ионно-индуцированной диффузии [7] к поверхности (из глубины мишени) интенсивно перемещаются атомы, которыми обеднены поверхностные слои, что увеличивает толщину измененного слоя. Радиационно-индуцированная сегрегация

[8] приводит к локальной неоднородности распределения компонентов соединения. Ионное перемешивание компонентов соединения в результате гомогенизации также может изменить толщину модифицированного слоя. Учет влияния всех явлений на изменение состава поверхностного слоя и его толщины представляет собой чрезвычайно сложную задачу. В настоящей работе предложен метод оценки толщины и состава измененного поверхностного слоя карбидов вольфрама и тантала при стационарном (стехиометрическом) распылении мишеней легкими ионами. В основе метода лежит модель распыления слоисто-неоднородных двухкомпонентных материалов легкими ионами [9, 10], позволяющая достаточно адекватно описать процесс распыления неоднородных мишеней. В большинстве теорий и моделей распыления [11–13] рассматривают однородную по глубине мишень, что не позволяет в принципе определить толщину измененного слоя. Предложенная модель учитывает границы распределения распыляемых атомов (слоистая модель мишени), что дает возможность более корректно рассчитывать коэффициенты распыления компонентов

поверхностных слоев [14] и оценить толщину модифицированного слоя. На основе этой модели, а также при условии, что при стехиометрическом процессе распыления должен сохраняться баланс атомов [15], предложен метод оценки толщины измененного слоя карбида вольфрама (карбида тантала) и его компонентного состава при длительном распылении мишени легкими ионами.

МОДЕЛЬ

В предлагаемой модели основной процесс, приводящий к модификации поверхности карбидов вольфрама и тантала при длительной бомбардировке легкими ионами, — преимущественное распыление. Для описания распыления двухкомпонентных материалов легкими ионами использована модель [10], которая была неоднократно протестирована на различных комбинациях ион—мишень. Она позволяет рассчитать парциальные коэффициенты распыления компонентов измененного слоя карбида вольфрама (тантала), находящегося на подложке основной мишени (компонентный состав подложки отличается от состава слоя), в зависимости от толщины измененного слоя. При учете того, что в ходе стационарного (длительного) распыления должен наблюдаться баланс атомов компонентов (отношение парциальных коэффициентов распыления компонентов должно быть пропорционально отношению концентраций компонентов в основном материале), концентрацию атомов компонентов в измененном слое рассчитывают исходя из соотношения Паттерсона и Ширна [15]:

$$Y_{W(Ta)}(E_0, \theta_0, x_0) / Y_C(E_0, \theta_0, x_0) = c_{W(Ta)}^b / c_C^b. \quad (1)$$

Здесь $Y_{W(Ta)}(E_0, \theta_0, x_0)$ — парциальный коэффициент распыления вольфрама (тантала), $Y_C(E_0, \theta_0, x_0)$ — парциальный коэффициент распыления углерода, $c_{W(Ta)}^b$ — относительная концентрация вольфрама (тантала) в основном материале мишени, c_C^b — относительная концентрация углерода в основном материале мишени.

Парциальные коэффициенты распыления компонентов, которые входят в это соотношение, неявным образом зависят от относительных концентраций компонентов в измененном слое ($c_{W(Ta)}^s$ и c_C^s). Многие параметры, определяющие парциальные коэффициенты распыления, также зависят от относительных концентраций компонентов в распыляемом слое. Также от состава поверхностного слоя зависит и энергия связи компонентов U_i , которую рассчитывают по формуле:

$$U_i = \left(U_{0i} + \sum_{j=1, j \neq i}^2 c_j^s U_{0j} \right) / \left(1 + \sum_{j=1, j \neq i}^2 c_j^s \right), \quad (2)$$

где U_{0i} — энергия связи атомов i -го компонента в однокомпонентном материале.

Таким образом, соотношение (1) представляет собой нелинейное уравнение относительно концентраций компонентов $c_{W(Ta)}^s$ и c_C^s в измененном слое. Его решение при условии, что $c_{W(Ta)}^s + c_C^s = 1$, позволяет определить содержание компонентов в измененном слое независимо от его толщины при стационарном (стехиометрическом) режиме распыления мишени. Уравнение решено численным методом деления отрезка пополам с точностью 0.0001. Предварительные результаты расчетов [14] показали, что с ростом толщины измененного в результате стационарного распыления слоя концентрации компонентов меняются незначительно, и начиная с толщины порядка 10 Å изменения сравнимы с точностью расчета. Что касается парциальных коэффициентов распыления, они меняются в диапазоне больших толщин (сравнимых с проективным пробегом ионов в мишени) и достигают максимального значения при больших толщинах модифицированного слоя.

Учитывая динамичность процесса распыления двухкомпонентных соединений, а также подчинение любой динамической системы принципу Гамильтона, предлагаем толщину измененного слоя определять исходя из условия достижения парциальных коэффициентов максимального значения. Результаты расчетов показывают, что толщина измененного слоя может достигать нескольких десятков ангстрем.

Согласно многим теоретическим работам [16, 17], а также результатам компьютерного моделирования [18–20], толщина слоя, из которого вылетают выбитые атомы, составляет два–три атомных слоя, т.е. не более 10 Å. Таким образом, распределение компонентов по толщине измененного слоя неравномерно: в приповерхностных слоях концентрация компонентов будет отличаться от концентрации в глубине слоя и основного материала. В предлагаемом методе расчета парциальных коэффициентов распыления измененный слой однороден по всей толщине (концентрация компонентов одинакова во всем измененном слое, но отличается от концентрации компонентов в основном материале мишени). Поэтому окончательную концентрацию рассчитывают путем усреднения по толщине измененного слоя концентрации в первых атомных слоях и кон-

центрации компонента в основном материале, которая должна быть на внутренней границе измененного слоя.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Расчеты проводили в случае стехиометрического распыления мишеней из карбида вольфрама (WC) и карбида тантала (TaC) ионами гелия (He) с различной энергией. Выбор этих материалов для исследования был обусловлен наличием экспериментальных данных и данных компьютерного моделирования, а также ярко выраженным эффектом обеднения поверхности мишеней углеродом (при длительном распылении) вследствие большой разницы масс компонентов.

На рис. 1 и 2 представлены результаты расчетов полных коэффициентов распыления мишеней WC (рис. 1) и TaC (рис. 2) ионами гелия (нормальное падение) в зависимости от энергии ионов в случаях стехиометрического распыления (образуется измененный поверхностный слой) и распыления без образования модифицированного поверхностного слоя (кратковременное распыление мишеней). Результаты расчетов приведены в сравнении с экспериментальными данными [21]. Из рисунков видно, что результаты расчетов коэффициентов распыления модифицированных слоев WC и TaC лучше совпадают с экспериментальными значениями, чем коэффициенты распыления однородных (неизмененных) мишеней. Объясняется это тем, что экспериментальные

значения получены в результате длительного распыления мишеней, а значит, должен был образоваться измененный поверхностный слой.

Результаты расчетов толщины измененных слоев WC и TaC в зависимости от энергии ионов гелия (нормальное падение) приведены на рис. 3 и 4. На рис. 4 также представлены экспериментальные толщины измененного слоя карбида тантала [22], которые верифицируют результаты расчетов. Несмотря на очень большой разброс экспериментальных значений, можно сделать вывод, что рассчитанные значения толщины измененного слоя карбида вольфрама соответствуют этим значениям. Зависимость толщины измененного слоя карбида вольфрама от энергии ионов подобна зависимости карбида тантала.

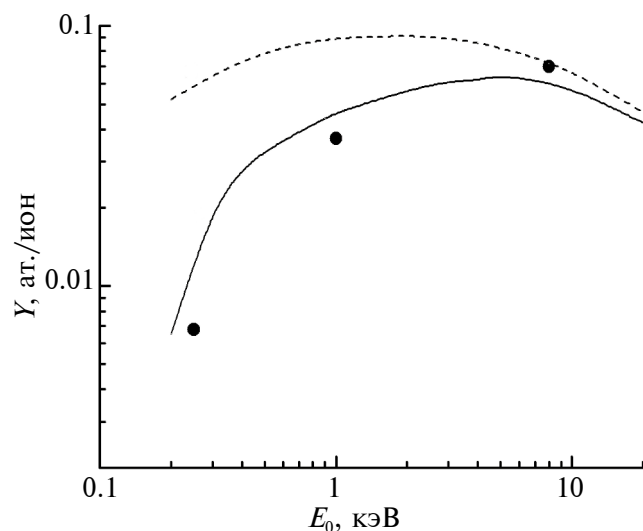


Рис. 1. Полные коэффициенты распыления WC в зависимости от энергии ионов гелия (нормальное падение), расчет: сплошная линия — стехиометрическое распыление измененного слоя; штриховая линия — без образования измененного слоя; символы — эксперимент [21].

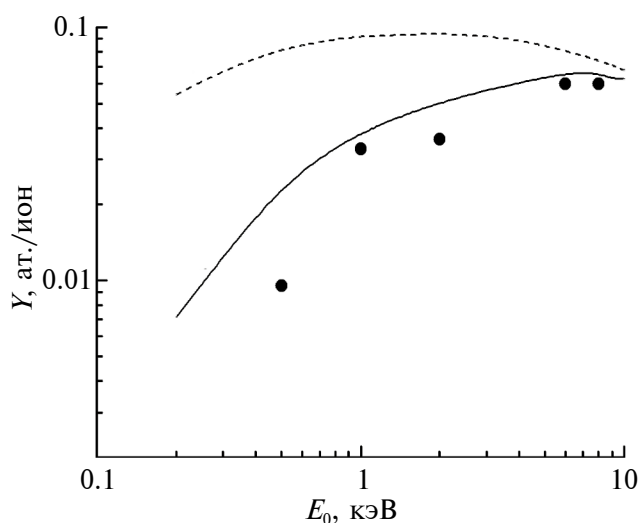


Рис. 2. Полные коэффициенты распыления TaC в зависимости от энергии ионов гелия (нормальное падение), расчет: сплошная линия — стехиометрическое распыление измененного слоя; штриховая линия — без образования измененного слоя; символы — эксперимент [21].

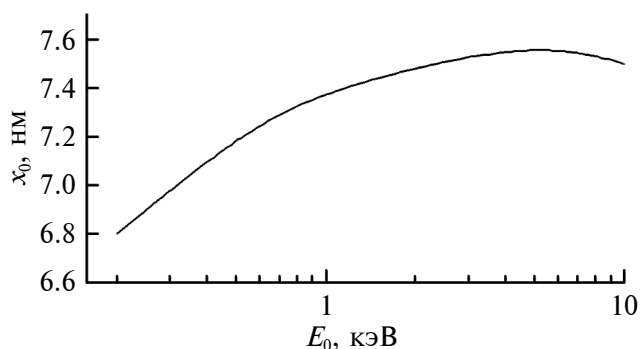


Рис. 3. Расчет толщины измененного слоя при стехиометрическом распылении WC ионами гелия в зависимости от энергии ионов (нормальное падение).

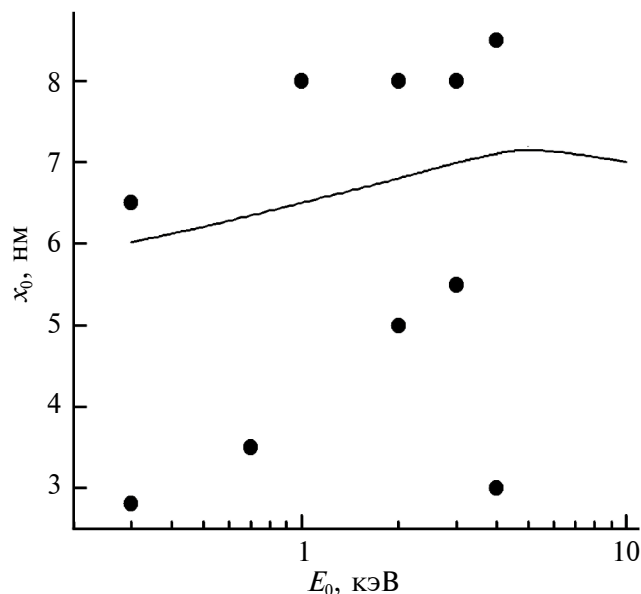


Рис. 4. Зависимость толщины измененного слоя от энергии ионов гелия (нормальное падение) при стехиометрическом распылении TaC: сплошная линия — расчет; символы — эксперимент [22].

Рис. 5 и 6 иллюстрируют результаты расчетов относительной концентрации вольфрама и тантала в измененном слое WC и TaC в сравнении с экспериментальными данными [22, 23]. Результаты расчетов хорошо согласуются с данными экспериментов. В случае распыления WC (бомбардировка ионами под углом 30°) также приведены данные компьютерного моделирования [24]. Относительная концентрация вольфрама, рассчитанная с помощью программы TRIM SP, несколько ниже, чем результаты представленного расчета и экспериментальные значения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты расчетов, проведенных в рамках предлагаемой модели оценки компонентного состава и толщины измененного поверхностного слоя при стационарном (стехиометрическом) распылении неоднородных двухкомпонентных мишеней легкими ионами, верифицированы экспериментальными данными. Поэтому предлагаемая модель может быть использована для создания материалов с заданными свойствами поверхностного слоя (концентрация компонентов и толщина измененного слоя) путем продолжительного распыления легкими ионами средних энергий.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

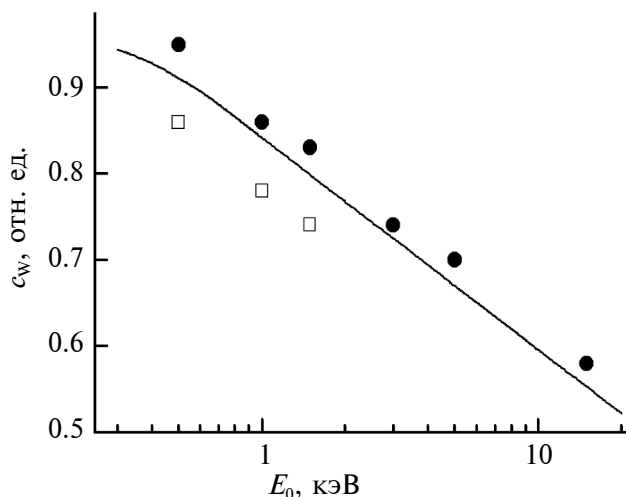


Рис. 5. Результаты расчетов относительной концентрации вольфрама в измененном слое при стехиометрическом распылении WC ионами He в зависимости от энергии ионов (падение под углом 30°): сплошная линия — расчет; $\square$ — данные компьютерного моделирования [24]; $\bullet$ — эксперимент [23].

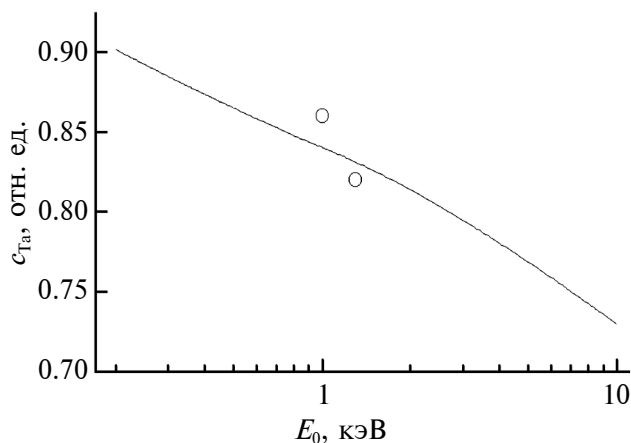


Рис. 6. Результаты расчетов относительной концентрации тантала в измененном слое при стационарном распылении TaC ионами He в зависимости от энергии ионов (нормальное падение): сплошная линия — расчет; символы — эксперимент [22].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wiederish H. // Surface Modification and Alloying. N.Y.: Springer, 1983. P. 261.
2. Betz G., Wehner G.K. // Sputtering by Particle Bombardment II. / Ed. Behrisch R. Berlin—Heidelberg: Springer-Verlag, 1983. P. 11.
3. Andersen H.H. // Ion Implantation and Beam Processing / Ed. Williams J.S., Poate J.M. Sydney: Academic, 1984. P. 128.
4. Sigmund P., Oliva A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1993. V. 82. P. 242.

5. *Seah M.P., Nunney T.S.* // J. Phys. D. 2010. V. 43. № 25. P. 253001.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/25/253001>
6. *Lian S., Yang H., Terblans J.J., Swart H.C., Wang J., Xu C.* // Thin Solid Films. 2021. V. 721. P. 138545.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138545>
7. *Sukenobu S., Gomay Y.* // J. Nucl. Sci. Technol. 1984. V. 21. № 5. P. 366.
<https://doi.org/10.1080/18811248.1984.9731057>
8. *Kelly R., Oliva A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1986. V. 13. P. 283.
9. *Manukhin V.V.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1683. P. 032002.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1683/3/032002>
10. *Manukhin V.V.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2022. V. 2388. P. 012009.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2388/1/012009>
11. *Sigmund P., Oliva A., Falcone G.* // Nucl. Instrum. Methods. 1982. V. 194. P. 541.
12. *Sigmund P., Oliva A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1993. V. 82. P. 242.
13. *Galkute L., Pranevičius L., Zubauskas G.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1987. V. 21. P. 46.
14. *Манухин В.В.* // Журнал технической физики. 2023. Т. 93. Вып. 6. С. 13.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2023.06.55610.52-23>
15. *Patterson W.L., Shirn G.A.* // J. Vacuum Sci. Technol. 1967. V. 4. P. 343.
16. *Falcone G., Sigmund P.* // Appl. Phys. 1981. V. 25. P. 307.
17. *Vicanek M., Jimenez-Rodriguez J.J., Sigmund P.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1989. V. 36. P. 124.
18. *Eckstein W.* Computer Simulation of Ion–Solid Interaction. Berlin–Heidelberg: Springer–Verlag, 1991. 296 p.
19. *Biersack J.P.* // Fusion Technol. 1984. V. 6. P. 475.
20. *Chou P.S., Ghoniem N.M.* // J. Nucl. Mater. 1986. V. 141–143. P. 216.
21. *Roth J., Bohdanský J., Martinelli A.P.* // Radiat. Effects. 1980. V. 48. P. 213.
22. *Varga P., Taglauer E.* // J. Nucl. Mater. 1982. V. 111–112. P. 726.
23. *Taglauer E., Heiland W.* // Proc. Symp. on Sputtering. Wien, 1980. P. 423.
24. *Eckstein W., Biersack J.P.* // Appl. Phys. A. 1985. V. 37. P. 95.

Evaluation of the Component Composition and Thickness of the Modified Layer of Tungsten and Tantalum Carbides During Stationary Sputtering by Helium Ions Bombardment

V. V. Manukhin*

National Research University “MPEI”, Moscow, 111250 Russia

*e-mail: manukhinvv@mpei.ru

A method is proposed for calculating the component composition and thickness of a layer of two-component targets changed as a result of prolonged (stoichiometric) sputtering when irradiated with light ions. The method is based on a previously tested model of sputtering inhomogeneous two-component materials with light ions. In the case of stationary sputtering of tungsten and tantalum carbides with helium ions, the results of calculations of the component composition and thickness of the modified layer are presented in comparison with experimental data.

Keywords: stoichiometric sputtering, preferential sputtering, modified surface layer, light ions, layered inhomogeneous surface, component concentration.

УДК 666.3-13

МИКРОСТРУКТУРА И ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НОВЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ЛАМИНИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ Ta/Ti₃Al(Si)C₂–TiC

© 2024 г. А. В. Абдульменова^{а, *}, Е. Б. Кашкаров^{а, **}, Д. Г. Кроткевич^а, Н. Травицкий^б

^аНациональный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия

^бDepartment of Materials Science, Glass and Ceramics, Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen–Nürnberg, Erlangen, 91054 Germany

*e-mail: ava75@tpu.ru

**e-mail: egor_kashkarov@mail.ru

Поступила в редакцию 27.02.2024 г.

После доработки 17.04.2024 г.

Принята к публикации 17.04.2024 г.

Получены новые металлокерамические ламинированные композиты Ta/Ti₃Al(Si)C₂–TiC методом искрового плазменного спекания. Образцы синтезировали при температуре 1250°C, давлении 50 МПа в течение 5 мин. Для формирования композитов использованы прекерамическая бумага с порошковым наполнителем на основе МАХ-фазы Ti₃Al(Si)C₂, а также металлические фольги из тантала. Фазовый состав, микроструктура и элементный состав были проанализированы методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии соответственно. Установлено, что в результате спекания формируются плотные многослойные композиты, состоящие из металлических слоев тантала, керамических слоев, содержащих фазы Ti₃Al(Si)C₂, TiC и Al₂O₃, а также реакционных слоев толщиной ~13 мкм на границе металл–керамика, обогащенных Ta, Al и Si. На основе данных механических испытаний определен предел прочности на изгиб полученных композитов ($\sigma_{пр} \sim 430$ МПа). Показано, что ламинированные металлокерамические композиты с тугоплавким танталовым слоем демонстрируют вязкий механизм разрушения, сопровождающийся увеличением более чем в четыре раза абсолютной деформации в сравнении с керамическим композитом на основе Ti₃Al(Si)C₂. Этого достигают за счет отклонения, разветвления трещин на границах металл–керамика и пластической деформации слоев из тантала.

Ключевые слова: МАХ-фазы, искровое плазменное спекание, металлокерамические композиты, функциональные материалы, тантал, прекерамическая бумага, реакционный слой, рентгеновская дифракция, растровая электронная микроскопия, трехточечный изгиб.

DOI: 10.31857/S1028096024090148, EDN: EHNSLQ

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы обладают многими преимуществами, такими как износостойкость, повышенная твердость и прочность, стойкость к коррозии и высоким температурам, химическая инертность, а также низкая плотность [1, 2]. Они находят широкое применение в машиностроении [3], аэрокосмической промышленности [4] и энергетике [5]. Однако эксплуатационные характеристики керамических материалов сильно ограничены их низкой надежностью, обусловленной присущей им хрупкостью и склонностью к хрупкому разрушению [6].

Материалы на основе МАХ-фаз — сравнительно новый класс керамических материалов [7]. Как правило, это семейство тройных нанослойных нитридных или карбидных соединений, представленных общей формулой $M_{n+1}AX_n$, где $n = 1-3$, M обозначает переходный металл, A — элементы групп IIIA и IVA таблицы Менделеева, а X — азот или углерод [8]. В настоящее время этим керамическим материалам уделяют большое внимание благодаря уникальному сочетанию свойств, характерных для керамики и металлов [9]. Как металлы МАХ-фазы электро- и теплопроводны [10], поддаются механической обработке [11],

пластичны при высоких температурах (более 1000–1100°C, в зависимости от состава и структуры) [12]. Как керамика МАХ-фазы устойчивы к окислению и коррозии [13], имеют высокие модули упругости [14], низкую плотность [12]. Эти материалы могут найти применение в различных отраслях промышленности: энергетике, авиакосмическом машиностроении, автомобилестроении [12]. Требования, предъявляемые к материалам, значительно различаются в зависимости от области применения. В частности, для авиационного назначения конструкционные материалы нового поколения должны обладать стойкостью к высоким температурам (выше 1100°C), жаропрочностью, высокой трещиностойкостью [15]. Несмотря на достаточно высокие механические характеристики МАХ-фаз, при невысоких температурах (ниже 1000°C) наличие механических напряжений может привести к их хрупкому разрушению [10].

Вязкость разрушения МАХ-фаз может быть повышена путем текстурирования зерен в предпочтительной ориентации [16], добавления частиц с высокой твердостью и модулем упругости [17], армирования волокнами [18]. Однако вязкость разрушения, достигнутая данными методами [16, 19], значительно уступает металлическим материалам [20]. Одними из перспективных материалов с повышенной вязкостью разрушения являются металлокерамические слоистые композиты [21]. Использование нескольких подходов, включающих армирование частицами и образование вторичных фаз, добавление слоев пластичных металлов могут значительно повысить вязкость разрушения и прочность разрабатываемых материалов. Ранее [22] были получены новые металлокерамические слоистые композиты в процессе искрового плазменного спекания прекерамических бумаг на основе МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ и фольг из Nb, в которых использование слоев металла обеспечило повышение сопротивления материала дальнейшему распространению трещины. Однако было показано, что эти композиты недостаточно стойкие к окислению при повышенных температурах (более 1200°C) [23]. Возможная причина — обеднение внешних слоев керамики алюминием за счет образования реакционного слоя на границе металл–керамика, состоящего преимущественно из интерметаллидов Nb–Al. Тантал, имея более высокую температуру плавления (3017°C) [24] и, соответственно, меньшую реакционную способность [25], будучи пластичным металлом [26], может быть использован при создании стойких к повышенным температурам композитов с высокой вязкостью разрушения.

Таким образом, целью настоящей работы было получение и исследование новых металлокерамических слоистых композитов искровым плазменным спеканием фольг Ta и прекерамических бумаг на основе МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных материалов для получения ламинированных композитов использовали прекерамическую бумагу на основе МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ (ТАС) толщиной ~300 мкм и металлические фольги Ta толщиной ~100 мкм. Прекерамическая бумага была произведена с использованием бумагоделальной машины D7 Sumet Systems GmbH (Денклинген, Германия). Состав листов бумаги: 87 мас. % порошка $Ti_3Al_{0.75}Si_{0.25}C_2$, 7.3 мас. % целлюлозных волокон, 3 мас. % порошка Al_2O_3 и 2.7 мас. % добавок для удержания. Из исходного сырья были подготовлены “стеки” с укладкой прекерамических бумаг и фольг тантала один через один слой с общим количеством слоев 25 (внешними слоями были слои ТАС). Образцы ламинированных композитов получали методом искрового плазменного спекания на установке SPS 10-4 (GT Advanced Technologies, USA) при температуре 1250°C в условиях вакуума (0.1 Па), приложенном давлении прессования 50 МПа и времени изотермического выдерживания 5 мин.

Фазовый состав полученных образцов исследовали на дифрактометре XRD 7000S (Shimadzu, Япония) в геометрии Брэгга–Брентано (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$) при следующих параметрах: $U = 40 \text{ кВ}$, $I = 30 \text{ мА}$. Для идентификации фаз использовали программное обеспечение Sieve (ICDD, США) и базу данных PDF4+ 2021. Микроструктура и элементный состав были проанализированы с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Vega3 (Tescan, Чешская Республика), оснащенного приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Все исследования проводили на поперечных шлифах образцов.

Для оценки прочности при изгибе синтезированных композитных материалов были проведены испытания на трехточечный изгиб с использованием машины для растяжения Al-7000M (GOTECH, Тайвань). Для механических испытаний были подготовлены прямоугольные балки с размерами $18 \times 2 \times 1.7 \text{ мм}$. Расстояние между опорами составляло 16 мм, скорость перемещения траверсы 0.1 мм/мин. Приведенные значения рассчитывали по пяти и более испытаниям

образцов. Все расчеты проводили в соответствии со стандартом ГОСТ Р 56810-2015 для испытаний на трехточечный изгиб.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе был проведен анализ дифрактограмм прекерамической бумаги и полученного композита Та/ТАС (рис. 1). В прекерамической бумаге, используемой в качестве исходного сырья, содержатся кристаллические фазы ТАС (90 об. %) с гексагональной плотноупакованной решеткой, кубическая фаза TiC (7 об. %) и α - Al_2O_3 (3 об. %) с ромбоэдрической структурой, а также аморфная фаза органических волокон целлюлозы. При спекании фольг Та и прекерамических бумаг был получен композит, представленный кубической фазой Та, соответствующей металлическим слоям, и фазами ТАС, TiC, α - Al_2O_3 , соответствующими керамическим слоям. Соответственно, в керамических слоях композита присутствуют те же кристаллические фазы, что и в исходном сырье. Более того, в синтезированном композите не наблюдается аморфная фаза органических волокон, поскольку в процессе спекания прекерамических бумаг они термически разлагаются преимущественно с выделением углерода и газообразных продуктов (CO , CO_2) [27]. Также стоит отметить, что отношение содержания МАХ-фазы к TiC уменьшается в сравнении с исходной прекерамической бумагой, что обусловлено частичным разложением ТАС до TiC в процессе спекания прекерамических бумаг [28] и образованием реакционного слоя на границе керамика–металл.

На следующем этапе было проанализировано РЭМ-изображение поперечного сечения полученного композита Та/ТАС (рис. 2). В результате спекания сформировалась плотная слоистая микроструктура с чередующимися слоями керамики на основе ТАС толщиной 103 ± 3 мкм, и слоями Та толщиной 62.9 ± 0.6 мкм (без учета реакционного слоя). Хорошо видно, что на границе слоев сформировался реакционный слой толщиной 12.9 ± 0.9 мкм (рис. 3). В сравнении с ранее полученными ламинированными композитами Nb/Ti₃Al(Si)C₂–TiC [22] толщина реакционного слоя уменьшилась на ~30%, что свидетельствует о том, что в процессе спекания слои Та меньше вступают в реакцию с прекерамической бумагой, чем слои Nb.

Анализ состава реакционного слоя методом энергодисперсионной спектроскопии (рис. 3, табл. 1) показал, что он состоит преимущественно из Та, Al, Si и небольшого количества примесного Fe. Присутствие Si в слое Та обусловлено перекрытием их спектральных линий. Присутствие

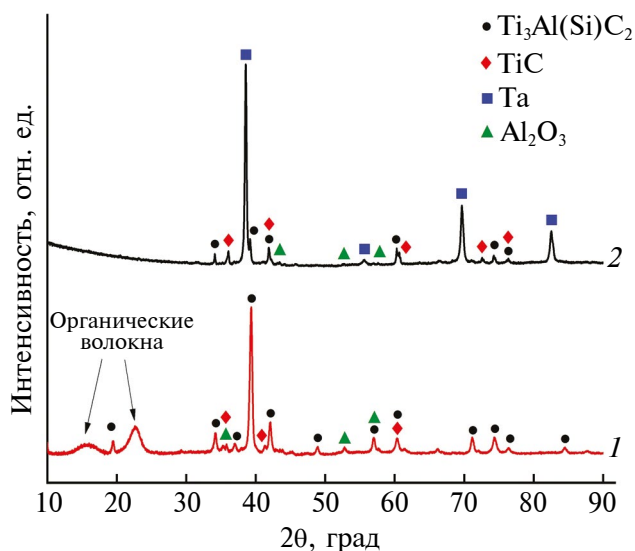


Рис. 1. Дифрактограммы прекерамической бумаги (1) и поперечного сечения спеченного ламинированного композита Та/ТАС–TiC (2).

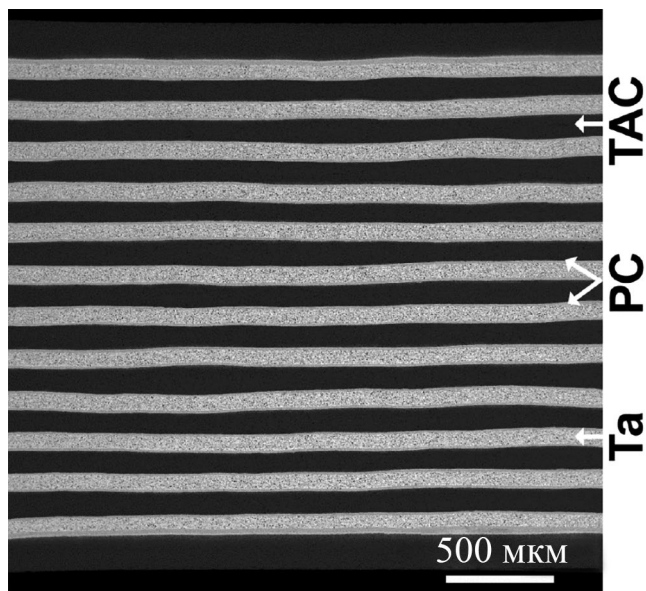


Рис. 2. РЭМ-изображение поперечного сечения ламинированного композита Та/ТАС–TiC. PC — реакционный слой.

примеси железа связано с его использованием изготовителем для снижения температуры синтеза порошков МАХ-фазы. На основе данных точечного анализа состава (табл. 1) предполагается, что реакционный слой имеет микроструктуру, состоящую из четырех основных слоев: I — $(\text{Ti,Ta})_5\text{Si}_3\text{C}_x$; II — $(\text{Ta,Ti})_5\text{Si}_3\text{C}_x$; III — $\text{Ta}(\text{Al,Fe})_2$ (темный контраст) + Ta_3Si_3 (светлый контраст); IV — Ta_2Al + Ta_2C .

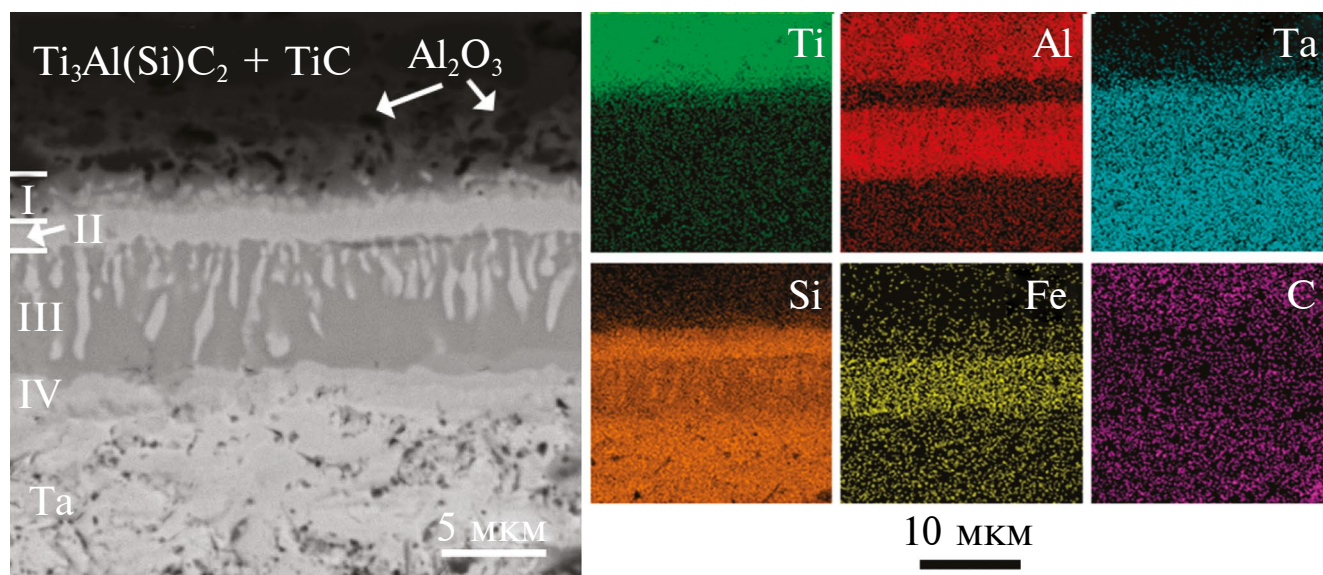


Рис. 3. РЭМ-изображение и соответствующие карты распределения элементов реакционного слоя.

Таблица 1. Состав различных слоев реакционного слоя

Слой	Элементное содержание, ат. %						Возможные фазы
	Ta	Ti	Al	Si	C	Fe	
I	7	30	5	23	34	1	$(\text{Ti}, \text{Ta})_5\text{Si}_3\text{C}_x$
II	22	4	9	18	45	2	$(\text{Ta}, \text{Ti})_5\text{Si}_3\text{C}_x$
III	23	—	30	—	40	7	$\text{Ta}(\text{Al}, \text{Fe})_2$
	24	—	12	13	49	2	$\text{Ta}(\text{Al}, \text{Fe})_2, \text{Ta}_5\text{Si}_3$
IV	32	—	13	—	55	—	$\text{Ta}_2\text{Al}, \text{Ta}_2\text{C}$

На последнем этапе исследований анализировали результаты механических испытаний образцов на трехточечный изгиб (рис. 4). Предел прочности ламинированного композита Ta/TAC составил 430 ± 40 МПа. Он больше в сравнении с композитом Nb/TAC, предел прочности которого составляет $\sim 350 \pm 20$ МПа [22]. Это связано с тем, что предел прочности чистого Ta выше, чем Nb [29]. Наличие слоев тантала оказывает значительное влияние на деформационное поведение полученного композита. Для сравнительного анализа на рис. 4 приведена кривая деформации композитной керамики TAC без металлических слоев. Кривая напряжение–деформация ламинированного композита Ta/TAC имеет характерный пик при максимальной нагрузке, указывающий на образование трещины во внешнем керамическом слое TAC, что приводит к его частичному разрушению. Однако при дальнейшей деформации не наблюдается полное разрушение (хрупкое разрушение) образца, как в случае керамических композитов TAC без металлических

слоев тантала. Более того, кривая приобретает вид, характерный для пластически деформируемых материалов, за счет присутствия слоев пластичного Ta. Стоит обратить внимание на то, что предел прочности при изгибе Ta/TAC ниже, чем у монолитных образцов TAC (~ 520 МПа). Тем не менее наличие ламинированной металло-керамической структуры обеспечивает высокую работу разрушения и увеличение абсолютной деформации более чем в четыре раза.

Анализ поверхностей разрушения после испытаний на изгиб показал ступенчатое разрушение композита Ta/TAC (рис. 5а), сопровождающееся многократным растрескиванием реакционных и керамических слоев, а также образованием шеек в слоях Ta (рис. 5б) вследствие их пластической деформации под действием растягивающих напряжений. Такое поведение полученных ламинированных композитов можно объяснить тем, что керамические слои TAC демонстрируют хрупкое разрушение, в то время как слои Ta — вязкий

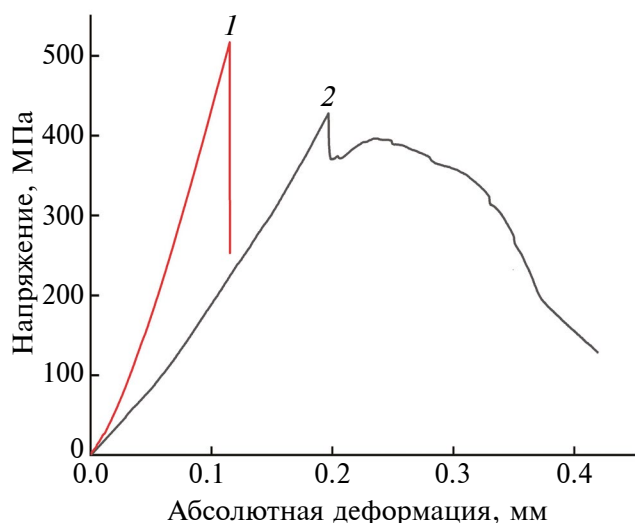


Рис. 4. Деформационные кривые монолитного образца ТАС (1) и ламинированного композита Ta/TAC–TiC (2).

механизм разрушения, что приводит к высокой относительной деформации композита Ta/TAC в сравнении с монолитным керамическим композитом ТАС (рис. 5а). Также можно отметить, что при деформации ламинированного композита трещина распространяется путем повторного и многократного возникновения в следующих слоях ТАС. На более детальном изображении области распространения трещины (рис. 5б) видно расслоение композита вдоль границы керамика–реакционный слой, что обусловлено присутствием хрупких силицидных фаз в этом слое вблизи слоя ТАС. Как и в случае композита Nb/TAC [22],

наличие большого количества границ раздела керамика–металл затрудняет распространение трещин из-за их разветвления и отклонения, а также расслоения слоев в композите Ta/TAC.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были исследованы фазовый состав, микроструктура и механические свойства новых ламинированных композитов Ta/Ti₃Al(Si)C₂–TiC, полученных методом искрового спекания прекерамических бумаг на основе МАХ-фазы Ti₃Al(Si)C₂ и фольг из тантала. На основе комплексного анализа микроструктуры и деформационного поведения композитов можно сделать следующие выводы.

Методом искрового плазменного спекания прекерамических бумаг на основе МАХ-фазы Ti₃Al(Si)C₂ и фольг из тантала получены плотные слоистые композиты, состоящие из металлических слоев Ta толщиной ~63 мкм и керамических слоев на основе Ti₃Al(Si)C₂ и TiC толщиной ~103 мкм.

При температуре спекания 1250°C в течение 5 мин на границах раздела керамических и металлических слоев формируются реакционные слои толщиной ~13 мкм, состоящие из интерметаллических соединений Ta–Al различной стехиометрии и силицидов титана и тантала. Образование реакционных слоев объясняется взаимной диффузией Ta и элементов МАХ-фазы (преимущественно Al и Si) в процессе спекания.

Полученные композиты демонстрируют вязкий механизм разрушения с пределом прочности

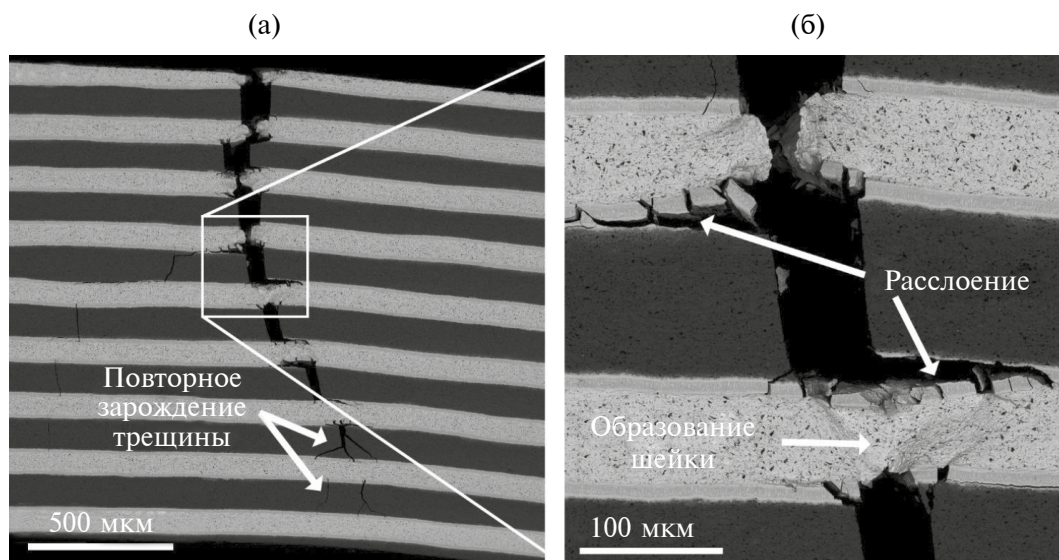


Рис. 5. РЭМ-изображения поперечного сечения поверхности разрушения (а) и области распространения трещины в ламинированном композите Ta/TAC–TiC (б).

на изгиб ~430 МПа и большей абсолютной деформацией в сравнении с керамическим композитом без слоев Ta (более чем в четыре раза). Последнее связано с увеличением сопротивления распространению трещин границами раздела керамика–металл путем разветвления, отклонения трещин и частичного расслоения композита, а также с пластической деформацией слоев тантала.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-19-00109).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Medvedovski E. // Wear. 2001. V. 249. № 9. P. 821. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00820-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00820-1)
2. Joshua P. // Mechanical Properties of Ceramics. Canada: Springer, 2014. P. 782. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-04492-7>
3. Munz D., Fett T. // Ceramics: Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection. New York: Springer, 1999. P. 299. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-58407-7>
4. Shvydyuk K.O., Nunes-Pereira J., Rodrigues F.F., Silva A.P. // Ceramics. 2023. V. 6. P. 195. <https://doi.org/10.3390/ceramics6010012>
5. Cramer C.L., Ionescu E., Graczyk-Zajac M., Nelson A.T., Katoh Y., Haslam J.J., Wondraczek L., Aguirre T.G., LeBlanc S., Wang H., Masoudi M., Tegeler E., Riedel R., Colombo R., Minary-Jolandan M. // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. № 7. P. 3049. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.01.058>
6. Chen X., Bei G. // Materials. 2017. V. 10. P. 366. <https://doi.org/10.3390/ma10040366>
7. Sun Z.M. // Int. Mater. Rev. 2011. V. 56. № 3. P. 143. <https://doi.org/10.1179/1743280410Y.0000000001>
8. Eklund P., Beckers M., Jansson U., Högborg H., Hultman L. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. № 8. P. 1851. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.07.184>
9. Lei X., Lin N. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2022. V. 47. № 5. P. 736. <https://doi.org/10.1080/10408436.2021.1966384>
10. Barsoum M.W., Radovic M. // Annu. Rev. 2011. V. 41. P. 195. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100448>
11. Hadi M.A. // J. Phys. Chem. Solids. 2020. V. 138. P. 109275. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109275>
12. Gonzalez-Julian J. // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 2. P. 659. <https://doi.org/10.1111/jace.17544>
13. Basu S., Obando N., Gowdy A., Karaman I., Radovic M. // J. Electrochem. Soc. 2011. V. 159. № 2. P. 90. <https://doi.org/10.1149/2.052202jes>
14. Li X., Xie X., Gonzalez-Julian J., Malzbender J., Yang R. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 15. P. 5258. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.043>
15. Сорокин О.Ю., Кузнецов Б.Ю., Лунегова Ю.В., Ерасов В.С. // Композиционные материалы. 2020. Т. 88. № 4–5. С. 42. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-45-42-53>
16. Xie X., Yang R., Cui Y., Jia Q., Bai C. // J. Mater. Sci. Technol. 2020. V. 38. P. 86. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.070>
17. Luo Y.M., Li S.Q., Chen J., Wang R.G., Li J.Q., Pan W. // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. № 12. P. 3099. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00589.x>
18. Lagos M.A., Pellegrini C., Agote I., Azurmendi N., Barcena J., Parco M., Silvestroni L., Zoli L., Sciti D. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 9. P. 2824. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.037>
19. He G., Xu J., Zhang Z., Qian Y., Zuo J., Li M., Liu C. // Mater. Sci. Eng. A. 2021. V. 827. P. 142069. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142069>
20. Ashby M.F., Cebon D. // J. Phys. IV France. 1993. V. 3. № 7. P. 1. <https://doi.org/10.1051/jp4:1993701>
21. Wu C., Wang Z., Li Q., Shi G. // J. Asian Ceram. Soc. 2014. V. 2. № 4. P. 322. <https://doi.org/10.1016/j.jasc.2014.07.007>
22. Kashkarov E.B., Krotkevich D.G., Abdulmenova A.V., Ivashutenko A.S., Perevislov S.N., Lider A.M., Travitzky N. // Materialia. 2023. V. 27. P. 101673. <https://doi.org/10.1016/j.mtl.2023.101673>
23. Kashkarov E.B., Abdulmenova A.V., Pushilina N.S., Syrtanov M.S., Mingazova Y.R., Nassyrbayev A., Krotkevich D.G., Travitzky N.A. // J. Alloys Compd. 2024. V. 982. P. 173848. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173848>
24. Chen W.S., Ho H.J., Lin K.Y. // Materials. 2019. V. 12. P. 1220. <https://doi.org/10.3390/ma12081220>
25. Laing M. // J. Chem. Educ. 2001. V. 78. № 8. P. 1054. <https://doi.org/10.1021/ed078p1054>
26. Lunk H.J., Hartl H. // ChemTexts. 2019. V. 5. № 3. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s40828-019-0088-1>
27. Krotkevich D.G., Kashkarov E.B., Syrtanov M.S., Murashkina T.L., Lider A.M., Schmiedecke S., Travitzky N. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 9. P. 12221. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.070>
28. Sun X., Han W., Liu Q., Hu P., Hong C. // Mater. Des. 2010. V. 31. № 9. P. 4427.
29. Knabl W., Leichtfried G., Stickler R. // Refractory Metals and Refractory Metal Alloys. Switzerland: Springer Nature, 2018. P. 307. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-69743-7>

Microstructure and Deformation Behavior of Novel Metal–Ceramic Laminated Composites Ta/Ti₃Al(Si)C₂–TiC

A. V. Abdulmenova^{1,*}, E. B. Kashkarov^{1,**}, D. G. Krotkevich¹, N. Travitzky²

¹*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia*

²*Department of Materials Science, Glass and Ceramics, Friedrich-Alexander-Universitat Erlangen-Nurnberg, Erlangen, 91054 Germany*

**e-mail: ava75@tpu.ru*

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

New metal–ceramic laminated composites Ta/Ti₃Al(Si)C₂–TiC were obtained by spark plasma sintering. The samples were synthesized at a temperature of 1250°C and a pressure of 50 MPa for 5 min. For the formation of composites, preceramic paper with a powder filler based on the MAX phase Ti₃Al(Si)C₂, as well as metal foils made of tantalum, were used. The phase composition, microstructure and elemental composition were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy, respectively. It was found that as a result of sintering, dense multilayer composites were formed, consisting of tantalum metal layers, ceramic layers containing Ti₃Al(Si)C₂, TiC and Al₂O₃ phases, as well as reaction layers ~13 μm thick at the metal–ceramic interface, enriched with Ta, Al and Si. Based on mechanical test data, the ultimate bending strength of the obtained composites was determined ($\sigma_{bs} \approx 430$ MPa). Metal–ceramic laminated composites with a refractory tantalum layer were shown to exhibit a ductile fracture mechanism, accompanied by a more than fourfold increase in absolute deformation compared to a Ti₃Al(Si)C₂-based ceramic composite. This is achieved due to deflection, branching of cracks at the metal–ceramic interface and plastic deformation of tantalum layers.

Keywords: MAX-phases, spark plasma sintering, metal–ceramic composites, functional materials, tantalum, preceramic paper, reaction layer, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, three-point bending test.