

Номер 3

ISSN 1028-0960

Март 2023



ПОВЕРХНОСТЬ

*Рентгеновские, синхротронные
и нейтронные исследования*

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Номер 3, 2023

Исследование модификации внутренней поверхности каналов полых полисульфоновых волокон при облучении их пучком электронов с энергией 10 кэВ

Л. В. Мышеловка, К. А. Вохмянина, А. Д. Пятигор, В. С. Сотникова, А. А. Кубанкина, В. Ю. Новиков, Ю. В. Григорьев

5

Особенности воздействия мощного ионного пучка наносекундной длительности на полиэтилентерефталат

В. С. Ковивчак

11

Модификация свойств поверхностных слоев алюминиевых сплавов под действием мощного ионного пучка

Т. В. Панова, В. С. Ковивчак

16

Нанорельеф поверхности тонких пленок сплавов Al–Mn и Al–Ni при ионно-ассистированном осаждении на стекло

И. И. Ташлыкова-Бушкевич, И. А. Столяр

23

Влияние имплантации ионов Ba^{+} на состав и электронную структуру силикатных стекол

Д. А. Ташмухамедова, А. Н. Уроков, Г. Абдурахманов, Б. Е. Умирзаков

40

Изменение локальной атомной структуры сплава Fe–Ni в результате облучения ионами аргона

И. К. Аверкиев, А. А. Колотов, О. Р. Бакиева

46

Формирование нанокластеров в кристаллическом кварце, имплантированном цинком

В. В. Привезенцев, А. А. Фирсов, В. С. Куликаускас, В. В. Затекин, А. Н. Терещенко

53

О мониторинге положения заряженной частицы, движущейся вблизи металлической сферы, с помощью дифракционного излучения

В. В. Сыщенко, А. И. Тарновский

59

Эффекты резонансного рассеяния каналированных частиц с генерацией электронных и фононных возбуждений

Е. А. Мазур

63

Моделирование потенциальной энергии взаимодействия двух атомов с помощью решения системы нелинейных уравнений

В. П. Кощеев, Ю. Н. Штанов

69

О математической модели диффузии экситонов в полупроводнике с учетом их переменного времени жизни

Е. В. Серегина, М. А. Степович, М. Н. Филиппов

74

Оптимизация реакции окисления угарного газа на поверхности наночастиц палладия методом машинного обучения с подкреплением

М. С. Лифарь, А. А. Терещенко, А. Н. Булгаков, А. А. Гуда, С. А. Гуда, А. В. Солдатов

79

Влияние вибраций ростовой аппаратуры на конвективные процессы при выращивании легированных кристаллов полупроводников

В. Н. Власов, В. И. Стрелов, Е. Н. Коробейникова

87

Исследование морфологии поверхности каналов микрофлюидных чипов с помощью рентгеновской томографии и растровой электронной микроскопии

С. В. Чапек, И. А. Панкин, Д. В. Ходакова, А. А. Гуда, А. С. Гончарова, А. В. Солдатов

92

Спектроскопические и кинетические исследования проницаемости поверхностных слоев мембран в процессе микрофльтрационного разделения водно-органических растворов

Д. Н. Коновалов, И. В. Хорохорина, С. И. Лазарев, С. А. Нагорнов, А. Ю. Корнев, С. И. Котенев

98

Магнитные свойства бериллиевой бронзы БрБ-2, состаренной в постоянном магнитном поле

Ю. В. Осинская, А. В. Покоев, С. В. Дивинский, С. Г. Магамедова

105

Contents

No. 3, 2023

Study of Modification of the Inner Surface of the Hollow Poly-Sulphone Fiber Channels When Irradiated by a Beam of Electrons of Energy 10 keV	
<i>L. V. Myshelovka, K. A. Vokhmyanina, A. D. Pyatigor, V. S. Sotnikova, A. A. Kubankina, V. Yu. Novikov, Yu. V. Grigoriev</i>	5
Features of the Effect of a High-Power Ion Beam of Nanosecond Duration on Polyethylene Terephthalate	
<i>V. S. Kovivchak</i>	11
Modification of the Properties of the Surface Layers of Aluminum Alloys under the Action of a High-Power Ion Beam	
<i>T. V. Panova, V. S. Kovivchak</i>	16
Nanorelief of the Surface of Thin Films of Al–Mn and Al–Ni Alloys upon Ion-Assisted Deposition on Glass	
<i>I. I. Tashlykova-Bushkevich, I. A. Stoliar</i>	23
Influence of Implantation of Ions Ba ⁺ on the Composition and Electronic Structure of Silicate Glasses	
<i>D. A. Tashmukhamedova, A. N. Urokov, G. Abdurakhmanov, B. E. Umirzakov</i>	40
Change in the Local Atomic Structure of the Fe–Ni Alloy Due to Irradiation by Argon Ions	
<i>I. K. Averkiev, A. A. Kolotov, O. R. Bakieva</i>	46
Formation of Nanoclusters in Zinc-Implanted Crystalline Quartz	
<i>V. V. Privezentsev, A. A. Firsov, V. S. Kulikauskas, V. V. Zatekin, A. N. Tereshchenko</i>	53
On the Moving Charged Particle's Position Monitoring Using Its Diffraction Radiation on the Metal Sphere	
<i>V. V. Syshchenko, A. I. Tarnovsky</i>	59
Effects of Resonant Scattering of Channeling Particles with the Generation of Electron and Phonon Excitations	
<i>E. A. Mazur</i>	63
Modeling of the Potential Energy of Interaction of Two Atoms by Solving a System of Nonlinear Equations	
<i>V. P. Koshcheev, Yu. N. Shtanov</i>	69
On a Mathematical Model of the Diffusion of Excitons in a Semiconductor Taking into Account Their Variable Lifetime	
<i>E. V. Seregina, M. A. Stepovich, M. N. Filippov</i>	74
Reaction of CO Oxidation on the Surface of Pd Nanoparticles: Optimization by Reinforcement Learning	
<i>M. S. Lifar, A. A. Tereshchenko, A. N. Bulgakov, A. A. Guda, S. A. Guda, A. V. Soldatov</i>	79

Influence of Growth Equipment Vibrations on Convective Processes during Doped Semiconductor Crystals Growth

V. N. Vlasov, V. I. Strelov, E. N. Korobeynikova

87

Study of Surface Morphology of Microfluidic Chip Channels via X-Ray Tomography and Scanning Electron Microscopy

S. V. Chapek, I. A. Pankin, D. V. Khodakova, A. A. Guda, A. S. Goncharova, A. V. Soldatov

92

Spectroscopic and Kinetic Investigations of the Permeability of the Surface Layers of Membranes in the Process of Microfiltration Separation of Water-Organic Solutions

D. N. Konovalov, I. V. Khorokhorina, S. I. Lazarev, S. A. Nagornov, A. Yu. Kornev, S. I. Kotenev

98

Magnetic Properties of Beryllium Bronze BrB-2 Aged in a Constant Magnetic Field

Yu. V. Osinskaya, A. V. Pokoev, S. V. Divinsky, S. G. Magamedova

105

УДК 539.5

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ КАНАЛОВ ПОЛЫХ ПОЛИСУЛЬФОНОВЫХ ВОЛОКОН ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИХ ПУЧКОМ ЭЛЕКТРОНОВ С ЭНЕРГИЕЙ 10 кэВ

© 2023 г. Л. В. Мышеловка^{а, *}, К. А. Вохмянина^а, А. Д. Пятигор^а,
В. С. Сотникова^{а, б}, А. А. Кубанкина^а, В. Ю. Новиков^а, Ю. В. Григорьев^с

^аБелгородский государственный национальный исследовательский университет (НИУ БелГУ),
Белгород, 308015 Россия

^бБелгородский Технологический Университет им. В.Г. Шухова (БГТУ),
Белгород, 308012 Россия

^сИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”,
Москва, 119333 Россия

*e-mail: lareczn@gmail.com

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.

После доработки 17.08.2022 г.

Принята к публикации 17.08.2022 г.

В работе представлены результаты спектрального анализа поверхности полисульфонового волокна (канала) после прохождения через него пучка электронов с энергией 10 кэВ. Настоящая работа является продолжением исследования зависимости количества электронов, прошедших без потери энергии через массив, сформированный из полых полисульфоновых волокон, от угла поворота массива по вертикальной оси. Данные анализа показали существенную модификацию внутренней поверхности канала после его облучения электронами. Выявлено, что при длительном облучении пучками заряженных частиц полисульфоновых трубок образуется темный налет на поверхностном слое канала, который может оказывать существенное влияние на пропускную и управляющую способности каналов в области управления заряженными частицами. Сравнение элементного состава поверхности волокна до и после скользящего взаимодействия с ней пучка электронов с энергией 10 кэВ выявило увеличение концентрации углерода в облученном волокне на 50 вес. % и на 40 вес. % увеличилось содержание кислорода. Количество серы не изменяется, сохраняется на уровне около 10 вес. % как в облученном, так и в необлученном образце.

Ключевые слова: модификация поверхности, полисульфоновое волокно, диэлектрический канал, спектральный анализ, пучок электронов, характеристическое излучение, электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, углеродосодержащий слой, концентрация вещества.

DOI: 10.31857/S1028096023030111, EDN: LECRBR

ВВЕДЕНИЕ

Возможность управления пучками заряженных частиц с помощью диэлектрических каналов впервые была продемонстрирована в работе [1] и получила название “гайдинг”. На сегодняшний день в данной области исследования не решен вопрос о свойствах диэлектрических поверхностей, которые используют для управления пучками заряженных частиц [2–4], а также ведут поиск наиболее эффективных управляющих структур и конфигураций [5–19]. Однако отсутствуют работы, в которых целенаправленно исследовано наличие модификации поверхности используемых каналов в результате облучения диэлектрического канала заряженными частицами. Вопрос о мо-

дификации поверхности диэлектриков после проведения гайдинга является важным, так как любое изменение поверхностных свойств каналов может повлиять на их управляющую способность.

Выполненное в настоящей работе исследование является продолжением проведенной ранее работы [20], в которой изучено прохождение быстрых электронов (с энергией 10 кэВ) через массив, сформированный из 36 полых полисульфоновых волокон с внутренним диаметром каждого канала 200–220 мкм, толщиной стенки 60 мкм, длиной 7 мм. Для предотвращения зарядки входов каналов передний торец массива был покрыт тонким (до 100 нм) слоем серебра. Было показано

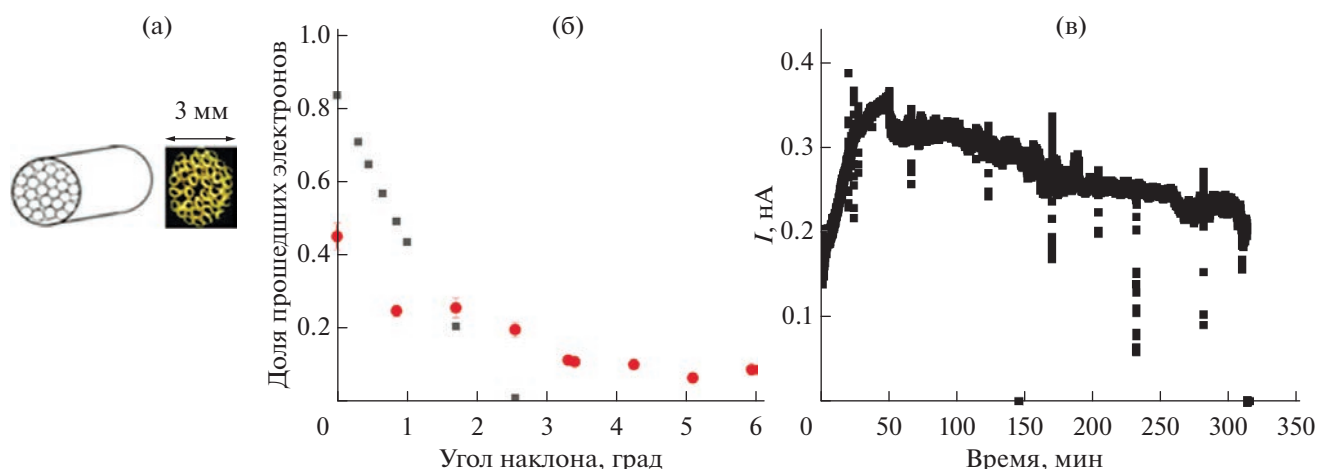


Рис. 1. Результаты исследования гайдинга для 10 кэВ электронов, полученные в работе [8]: а — схема массива, сформированного из полисульфоновых волокон (слева) и вид торцевой части в масштабе (справа); б — сравнение доли электронов падающего пучка, прошедших без потери энергии через диэлектрический (экспериментальные данные, кружки) и металлический каналы (расчет, квадраты); в — временная зависимость количества электронов, прошедших через массив каналов, без потери энергии I .

наличие управляющих свойств указанного массива по отношению к пучку быстрых электронов. Настоящая работа посвящена исследованию внутренней поверхности полисульфоновых волокон массива после проведения указанного эксперимента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 представлена схема массива, сформированного из полисульфоновых волокон, и результат исследования гайдинга электронов с энергией 10 кэВ, полученный в работе [20]. В данной работе были представлены экспериментальные результаты исследования прохождения электронов с энергией 10 кэВ через диэлектрические каналы, представляющие собой полые полисульфоновые волокна, собранные в единый массив. Массив каналов наклоняли относительно оси падающего пучка, и на выходе измеряли ток прошедшего пучка, а также оценивали долю электронов, которые потеряли менее 10% своей первоначальной энергии. Данные показатели необходимы для определения возможности использования каналов из исследуемого диэлектрического материала в качестве элементов оптики пучка. Следует отметить, что количество электронов, прошедших без потери энергии через канал (I), имело типичную временную зависимость, показанную на рис. 1в. Из рис. 1в видно, что прохождение электронов, которое начиналось “мгновенно” (отсчет времени начинали в момент пуска пучка), со временем уменьшалось до полного “запирания” канала.

В настоящей работе представлены результаты спектрального анализа поверхности отдельно взятого полисульфонового волокна из массива, состоящего из 30 полых волокон с внутренним диаметром канала 160 ± 60 мкм, после его облучения пучком электронов с энергией 10 кэВ. Исследования проводили методами просвечивающей растровой электронной микроскопии в режиме темного поля, энергодисперсионного анализа, просвечивающей электронной микроскопии и дифракционного анализа на микроскопе Tescan Osiris и Tescan G²30ST при ускоряющем напряжении 15 кВ. Для исследования образцов полисульфоновых волокон необходимо было получить тонкий срез, который выполняли с помощью ультрамикротомы (Leica EM UC7). Срез поверхности волокон изучали с помощью двулучевого растрового электронно-ионного микроскопа FEI Scios.

Анализ проводили на поперечном срезе полисульфоновой трубочки (рис. 2). Результаты показали присутствие на внутренней поверхности канала покрытия, которое имеет большое число пор, а также ближе к внутренней поверхности волокна обнаружено пятно налета, толщина которого составляет 400 нм. Анализ состава налета производили на различных глубинах от 400 нм до 6 мкм (рис. 3) от поверхности канала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 собраны данные соответствия толщины слоя полисульфонового образца и концентрации вещества в данном слое (для необлученного волокна). В составе слоя выявлено преобладание

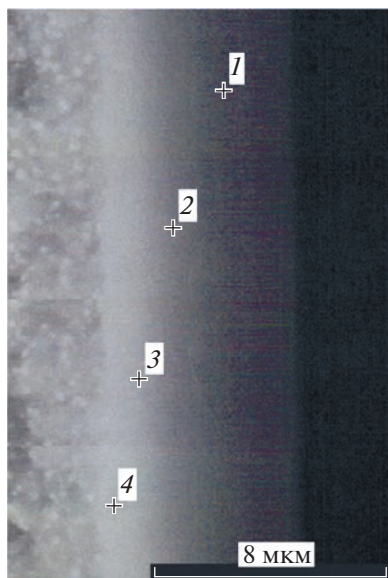


Рис. 2. Изображение налета, образованного на внутренней стенке полисульфонового волокна, после облучения. Точками отмечены области измерения состава, расположенные на глубине 2 (1); 4 (2); 5 (3); 6 (4) мкм.

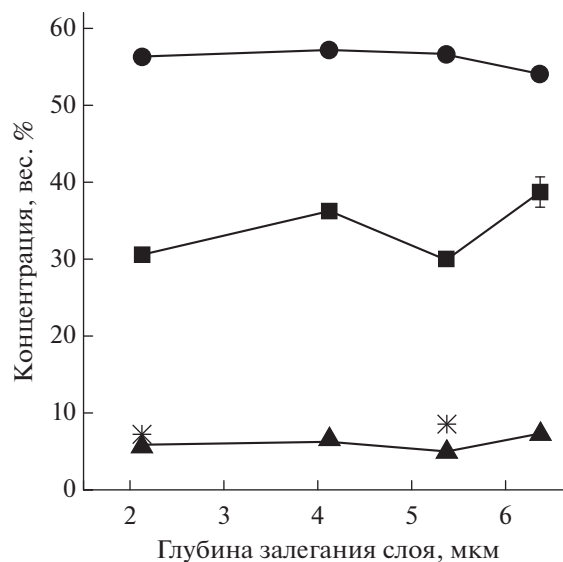


Рис. 3. График зависимости концентрации кислорода (круги), углерода (квадраты), серы (треугольники), азота (звездочки) в слое налета от глубины расположения области измерения состава в облученном образце.

кислорода (56 вес. %) и углерода (30 вес. %) по всей исследуемой толщине налета по сравнению с серой и азотом (менее 10 вес. %). В табл. 2 собраны данные соответствия толщины слоя полисульфонового образца и концентрации вещества в слое для облученного волокна. На рис. 4 представлена зависимость концентрации вещества в

слое от глубины слоя в волокне (для облученного образца).

При сравнении результатов анализа состава облученного волокна с необлученным (рис. 5) была обнаружена разница в концентрации углерода в поверхностном слое (толщина около 400 нм) и в более глубоком слое (толщина 60 мкм)

Таблица 1. Данные соответствия толщины слоя и концентрации вещества в данном слое (для необлученного волокна)

Толщина слоя, мкм	Концентрация углерода, %	Концентрация кислорода, %	Концентрация серы, %
0.5	74.3	10.7	12.3
3.0	83.2	10.8	5.0
5.0	85.1	9.5	4.6
60.0	83.8	11.7	4.4

Таблица 2. Данные соответствия толщины слоя и концентрации вещества в данном слое (для облученного волокна)

Толщина слоя, мкм	Концентрация углерода, вес. %	Концентрация кислорода, %	Концентрация серы, %	Концентрация азота, %
2	30.6	56.3	5.8	7.2
4	36.3	57.2	6.5	—
5	29.9	56.6	5.0	8.5
6	38.7	54.0	7.3	—

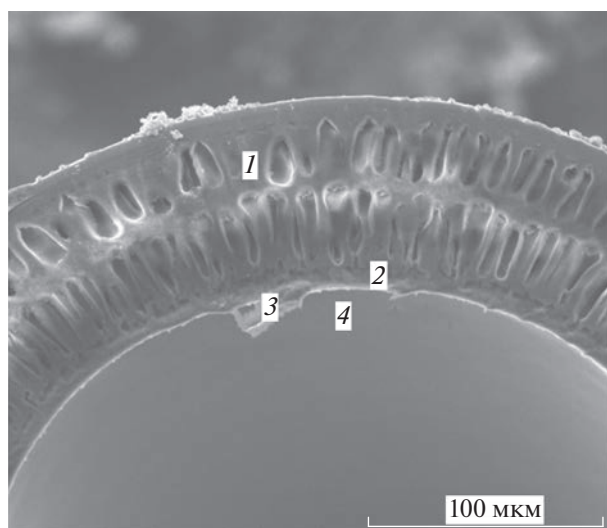


Рис. 4. Изображение полисульфонового волокна в разрезе. Точками отмечены области измерения состава, расположенные на глубине 60 (1); 5 (2); 3 (3); 0.5 (4) мкм.

(рис. 6). Анализ проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Заметим, что в каждом слое волокна после облучения на 50% уменьшилось содержание углерода и на 40% увеличилось содержание кислорода. Количество серы не изменяется и составляет около 10 вес. % и для облученного, и для необлученного образцов.

Следует отметить, что прохождение электронов, которое начиналось “мгновенно” после облучения пучком электронов, со временем уменьшалось до полного “запирания” канала. Возможно, на “запирание” канала, показанное в эксперименте [20] и представленное на рис. 1в, повлияло

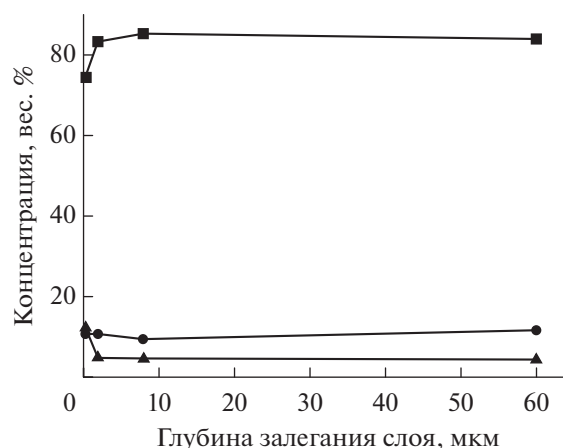


Рис. 5. График зависимости концентрации кислорода (круги), углерода (квадраты), серы (треугольники) в слое необлученного волокна от глубины расположения области измерения состава.

возникновение налета на внутренней поверхности полисульфонового волокна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе представлены результаты спектрального анализа поверхности отдельно взятого полисульфонового волокна после его облучения пучком электронов с энергией 10 кэВ. Проведен сравнительный анализ состава вещества до облучения и после него на глубине от 400 нм до 6 мкм.

Выявлено, что при длительном облучении пучками заряженных частиц полисульфоновых трубок происходит модификация поверхностного слоя (образование налета), что может оказывать существенное влияние на пропускную и

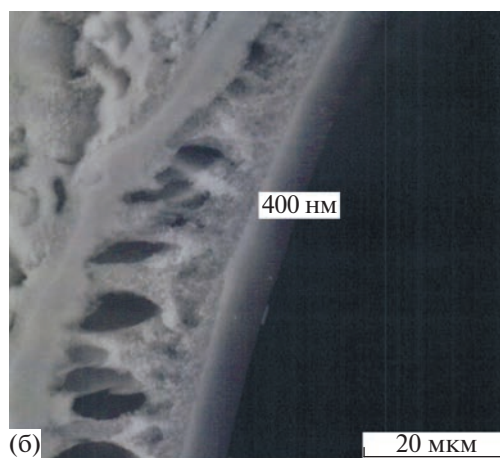
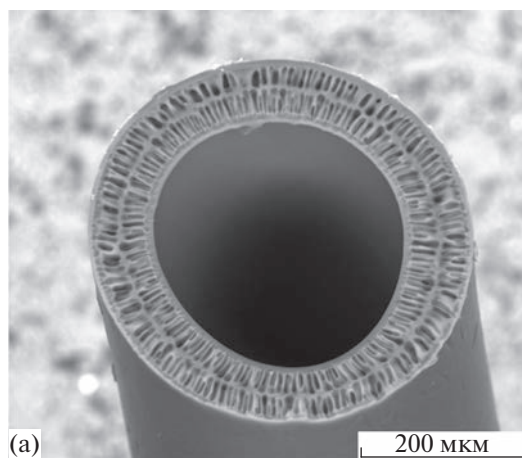


Рис. 6. Изображения канала из полисульфонового волокна в разрезе.

управляющую способности каналов в области управления заряженными частицами. Поскольку эффект гайдинга присутствует лишь некоторое время (около 2 ч) [20] для каждого угла наклона волокна по отношению к оси падения пучка электронов, можно предположить, что часть электронов способствует не только формированию заряда на внутренней поверхности каналов, но и протеканию более сложных процессов в полимерном веществе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке конкурсной части госзадания по созданию и развитию лабораторий, проект № FZWG-2020-0032 (2019-1569), с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” при поддержке Минобрнауки РФ (проект RFMEFI62119X0035).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stolterfoht N., Bremer J.H., Hoffmann V., Fink D., Hellhammer R., Petrov A., Sulik B.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 133201.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.133201>
2. *Ikeda T., Ikekame M., Hikima Y., Mori M., Kawamura S., Minowa T., Jin W.-G.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2020. V. 470. P. 42.
<https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/1412/24/242007>
3. *Milosavljevic A., Viktor G., Pesic Z., Kolarz P., Sevic D., Marinkovic B., Matefi-Tempfli S., Matefi-Tempfli M., Piraux L.* // Phys. Rev. A. 2007. V. 75. P. 030901.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevA.75.030901>
4. *Wang W., Qi D., Yu D., Zhang M., Ruan F., Chen J., Cai X.* // J. Phys.: Conf. Series. 2009. V. 163. P. 012093.
<https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/163/1/012093>
5. *Gál G.A.B., Rajta I., Szilasi S.Z., Juhász Z., Biri S., Cserhádi C., Csik A., Sulik B.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2011. V. 269. P. 2322.
<https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2011.02.024>
6. *Gruber E., Kowarik G., Ladinig F., Waclawek J.P., Schrempf D., Aumayr F.* // Phys. Rev. A. 2012. V. 86. P. 062901.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevA.86.062901>
7. *Wickramarachchi S.J., Dassanayake B.S., Keerthisinghe D., Ikeda T., Tanis J.A.* // Phys. Scr. 2013. V. 156. P. 014057.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevA.94.022701>
8. *Lemell Ch., Burgdörfer J., Aumayr F.* // Progress Surf. Sci. 2013. V. 88. P. 237.
<https://www.doi.org/10.1016/j.progsurf.2013.06.001>
9. *Dassanayake B.S., Bereczky R.J., Das S., Ayyad A., Tokesi K., Tanis J.A.* // Phys. Rev. A. 2011. V. 83. P. 012707.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevA.83.012707>
10. *Dassanayake B.S., Das S., Bereczky R.J., Tokesi K., Tanis J.A.* // Phys. Rev. A. 2010. V. 81. P. 020701.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevA.81.020701>
11. *Vokhmyanina K.A., Kubankin A.S., Kishin I.A., Nazhmudinov R.M., Kubankin Yu.S., Sotnikov A.V., Sotnikova V.S., Kolesnikov D.A.* // J. Nano-Electronic Phys. 2018. V. 10. № 6. P. 06036.
[https://www.doi.org/10.21272/jnep.10\(6\).06036](https://www.doi.org/10.21272/jnep.10(6).06036)
12. *Das S., Dassanayake B.S., Winkworth M., Baran J.L., Stolterfoht N., Tanis J.A.* // Phys. Rev. A. 2007. V. 76. P. 042716.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevA.76.042716>
13. *Petukhov V.P., Petukhov M.V.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2017. V. 11. № 5. P. 1056.
<https://www.doi.org/10.1134/S1027451017050330>
14. *Nguyen H.-D., Wulfkühler J.-P., Heisig J., Tajmar M.* // Sci. Rep. 2021. V. 11. P. 8345.
<https://www.doi.org/10.1038/s41598-021-87156-4>
15. *Vokhmyanina K.A., Pokhil G.P., Zhukova P.N., Irribarra E., Kubankin A.S., Levina V.S., Nazhmudinov R.M., Oleinik A.N., Kishin I.A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2015. V. 355. P. 307.
<https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2015.02.068>
16. *Vokhmyanina K.A., Zhukova P.N., Kubankin A.S., Kishin I.A., Klyuev A.S., Nazhmudinov R.M., Oleinik A.N., Pokhil G.P.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2015. V. 9. № 2. P. 286.
<https://www.doi.org/10.1134/S1027451015020196>
17. *Vokhmyanina K.A., Kubankin A.S., Myshelovka L.V., Zhang H., Kaplii A.A., Sotnikova V.S., Zhukova M.A.* // J. Instrumentation. 2020. V. 15. P. C04003.
<https://www.doi.org/10.1088/1748-0221/15/04/C04003>
18. *Juhász Z., Sulik B., Biri S., Tíkési K., Bereczky R.J., Rácz R., Kövér Á., Pálinkás J., Stolterfoht N.* // J. Phys.: Conf. Series. 2012. V. 388. P. 132007.
<https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/388/13/132007>
19. *Vokhmyanina K.A., Kubankin A.S., Kishin I.A., Nazhmudinov R.M., Kubankin Yu.S., Sotnikov A.V., Sotnikova V.S., Kolesnikov D.A.* // J. Nano-Electronic Phys. 2018. V. 10. № 6. P. 06036.
[https://www.doi.org/10.21272/jnep.10\(6\).06036](https://www.doi.org/10.21272/jnep.10(6).06036)
20. *Vokhmyanina K.A., Myshelovka L.V., Kolesnikov D.A., Sotnikova V.S., Kaplii A.A., Kubankin A.S., Zhukova P.N., Ionidi V.Yu.* // Tech. Phys. Lett. 2021. V. 47. № 1. P. 31.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063785021080289>

Study of Modification of the Inner Surface of the Hollow Poly-Sulphone Fiber Channels When Irradiated by a Beam of Electrons of Energy 10 keV

L. V. Myshelovka^{1, *}, K. A. Vokhmyanina¹, A. D. Pyatigor¹, V. S. Sotnikova^{1, 2}, A. A. Kubankina¹, V. Yu. Novikov¹, Yu. V. Grigoriev³

¹*Belgorod State National Research University, Belgorod, 308015 Russia*

²*Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, 308012 Russia*

³*Institute of Crystallography named after A. Shubnikov of Federal Research Center "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 119333 Russia*

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

This paper presents the results of a spectral microanalysis of the modified surface of a polysulfone fiber after irradiation with an electron beam with an energy of 10 keV. This work is a continuation of the study on the passage of 10 keV electrons through an array formed of hollow polysulfone fibers depending on the angle of rotation of the array along the vertical axis. The analysis data showed a significant modification of the inner surface of the channel after its irradiation with electrons. We have observed that prolonged irradiation with charged particle beams of polysulfone tubes forms a dark coating on the surface layer of the channel, which can have a significant impact on the throughput and control capabilities of the channels in the field of charged particle control. Comparison of the elemental composition of the surface before and after the irradiation with a 10 keV electron beam revealed an increase in the carbon concentration in the irradiated fiber by 50 wt % and an increase in the oxygen content by 40 wt %. The amount of sulfur in irradiated fibers does not change (about 10 wt %).

Keywords: surface modification, polysulfone fiber, dielectric channel, spectral microanalysis, electron beam, characteristic radiation, electron microscopy, energy dispersive analysis, carbon-containing layer, substance concentration.

УДК 538.975:539.24:54.03

ОСОБЕННОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ

© 2023 г. В. С. Ковивчак^{a, b, *}

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

^bОмский научный центр СО РАН, Омск, 644024 Россия

*e-mail: kvs_docent@mail.ru

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.

После доработки 16.08.2022 г.

Принята к публикации 16.08.2022 г.

Исследованы особенности формирования поверхностной морфологии полиэтилентерефталата при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности. Установлено, что при однократном воздействии такого пучка на полиэтилентерефталат, как и для большинства других полимеров, в приповерхностном слое образуются поры, однако их количество значительно меньше. Существенные отличия начинают проявляться при многократном облучения полимера мощным ионным пучком. Для большинства полимеров это приводит к увеличению пористости поверхности и частичному локальному разрушению приповерхностного слоя. При таких условиях облучения на поверхности полиэтилентерефталата образуются различные пространственные структуры, вид и размеры которых зависят от числа импульсов облучения. Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ приповерхностного слоя показал существенное (в 1.4 раза) снижение содержания кислорода после ионного облучения. Воздействие мощного ионного пучка на полиэтилентерефталат не приводит к образованию на его поверхности тонкого углеродного слоя. Рассмотрены возможные причины формирования такой поверхностной морфологии при воздействии мощного ионного пучка на полиэтилентерефталат.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, мощный ионный пучок, морфология поверхности, периодические структуры.

DOI: 10.31857/S1028096023030068, **EDN:** LJKPDY

ВВЕДЕНИЕ

Воздействие импульсных интенсивных потоков энергии на различные полимерные материалы представляет большой интерес как при изучении поведения таких материалов в экстремальных условиях, так и с точки зрения модификации свойств полимерных материалов для промышленного применения. Наиболее исследованы трансформация поверхностных слоев ряда полимеров в углерод [1–5] и поведение различных полимерных материалов и их композитов при импульсном лазерном воздействии [6–10]. Определены основные механизмы повреждения и разложения таких материалов и особенности их трансформации в углерод. Однако использование импульсного лазерного излучения для промышленной модификации поверхностных слоев полимерных материалов имеет существенные недостатки. Это, прежде всего, малый диаметр лазерного луча, высокая неоднородность распределения энергии по сечению луча, что даже сканирование таким лучом обрабатываемой поверхности не обеспечивает приемлемую шероховатость поверхности поли-

мера. Ионные и электронные пучки имеют существенно большую, по сравнению с лазерным, площадь сечения пучка и могут обеспечивать высокую производительность процесса обработки полимера при сохранении приемлемой шероховатости поверхности. Малый пробег ионов (по сравнению с электронами аналогичной энергии) может обеспечить модификацию поверхностного слоя даже тонкой пленки полимера без ее существенной деформации. Мощный ионный пучок (МИП) наносекундной длительности имеет большие перспективы для промышленной обработки поверхности различных полимерных материалов.

Ранее было изучено воздействие МИП на различные полимерные материалы [11, 12]. Воздействие такого пучка приводит к быстрому нагреву, плавлению, испарению части поверхностного слоя, а также разложению полимера из-за протекающих радиационно-термических процессов. Разложение полимера приводит к образованию в поверхностном слое пор (открытых и закрытых), имеющих различные размеры и глубину залегания. В хрупких полимерах, например, полиме-

тилметакрилате, наряду с образованием пор, можно наблюдать и поверхностное разрушение с отделением локальных фрагментов облученного поверхностного слоя [13]. При наличии в некоторых полимерах (прежде всего хлорполимерах) добавок органических и неорганических соединений ряда металлов (железо, кобальт и др.) при облучении МИП на поверхности полимера образуются углеродные нановолокна [14, 15]. На их формирование существенное влияние оказывает изменение термодинамических свойств полимера при таком импульсном воздействии.

Из полимеров крупнотоннажного промышленного производства при импульсном энергетическом воздействии менее всего исследован полиэтилентерефталат ($C_{10}H_8O_4$)_n (ПЭТ) [16–18]. Хотя данные о поведении этого полимера при экстремальных воздействиях важны для создания современных экологических чистых технологий модификации поверхностных свойств этого полимера, а также переработки его отходов, например, в углеродный материал, если учесть широкое использование ПЭТ для производства различных изделий. В настоящее время имеется небольшое количество работ, касающихся воздействия импульсного лазерного излучения на ПЭТ [19, 20]. В них было обнаружено формирование на поверхности ПЭТ дендритов под действием такого излучения. Образование дендритов было связано с индуцированной лазерным излучением фрагментацией полимера и повторным осаждением продуктов абляции полимера. Однако в этих работах не уделено внимания исследованию влияния высокой неоднородности облучения, связанной с малым диаметром луча и высокой неоднородностью распределения энергии по сечению луча, на формирование поверхностных структур. Воздействие импульсного ионного пучка на ПЭТ до настоящего времени не исследовано.

Целью настоящей работы было исследование влияния воздействия МИП наносекундной длительности на морфологию поверхности и элементный состав ПЭТ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования выбраны тонкие слои ПЭТ промышленного производства размером $15.0 \times 15.0 \times 0.3$ мм. Облучение образцов при комнатной температуре проводили на ускорителе “Темп” (Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского) пучком ионов с энергией $E \approx 200$ кэВ, длительностью импульса облучения $\tau = 60$ нс, диапазоном плотности тока $30\text{--}150$ А/см²; состав пучка был следующим: 70% С⁺ и 30% Н⁺. Оценочные значения пробегов используемых в эксперименте ионов в ПЭТ составляют около 0.7 мкм для ионов углеро-

да и около 4 мкм для протонов. Морфологию поверхности исследовали с использованием метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) (JSM-6610LV, JEOL с энергодисперсионным анализатором Inca-350). Перед исследованием методом РЭМ из-за низкой поверхностной проводимости ПЭТ на его поверхность методом магнетронного распыления наносили тонкий (~10 нм) слой платины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Воздействие МИП на полимеры приводит, прежде всего, к формированию пор различного диаметра в приповерхностном слое полимера. На рис. 1а показано РЭМ-изображение поверхности поливинилиденфторида (ПВДФ), однократно облученного МИП с плотностью тока 150 А/см². Средний диаметр образующихся пор составляет 5.4 мкм, а их плотность достигала 1.5×10^6 см⁻². Образование пор, в первую очередь, связано с процессами радиационно-термического дегидрофторирования полимера под действием такого пучка. При аналогичных режимах воздействия МИП на ПЭТ образуется существенно меньше пор (рис. 1б). Так средний диаметр пор составляет 1.2 мкм, а плотность 9×10^4 см⁻². Поскольку эти два полимера имеют близкую температуру разложения (~350°C), но разные температуры размягчения и плавления (для ПВДФ ~145 и ~177°C, для ПЭТ ~260 и ~260°C, соответственно), то можно предположить, что меньшее образование пор связано с большей вязкостью расплава ПЭТ при плавлении под действием МИП. При многократном облучении МИП морфология поверхности ПЭТ существенно отличается от морфологии на других облученных полимерах (в том числе и ПВДФ). На большинстве полимеров это приводит к увеличению количества пор в поверхностном слое и, в некоторых случаях, к локальному механическому разрушению пористого поверхностного слоя. РЭМ-изображение поверхностного слоя ПЭТ двукратно облученного МИП с плотностью тока 150 А/см² показано на рис. 2а. На поверхности виден слабо выраженный периодический рельеф со средним периодом ~10 мкм, содержащий локальные неглубокие поры со средним диаметром 15 мкм. Также воздействие МИП приводит к формированию на поверхности ПЭТ протяженных сглаженных углублений размером 120×50 мкм, содержащих внутренние перемычки. Вероятно, их образование связано с гидродинамическим движением расплавленного слоя при воздействии МИП. В пользу этого говорит наличие на поверхности локальных областей с явно выраженным застывшим выступом расплава в центральной части. При увеличении числа импульсов облучения до 3 на поверхности ПЭТ происходит слияние протяженных углублений с

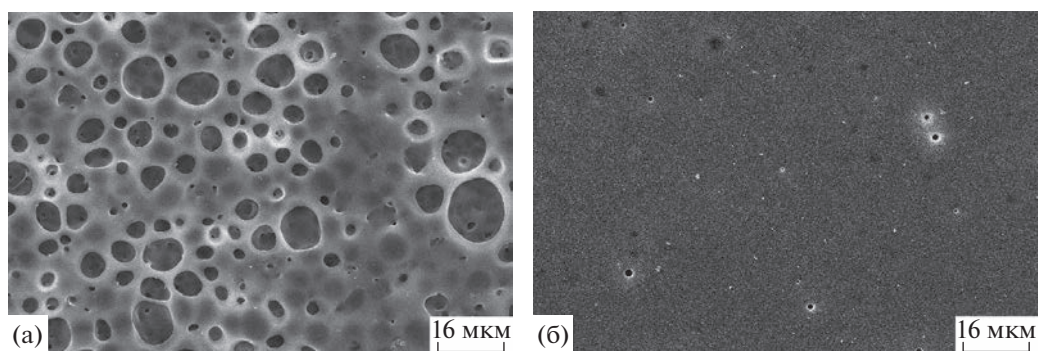


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности ПВДФ (а) и ПЭТ (б), однократно облученных МИП с плотностью тока 150 А/см^2 .

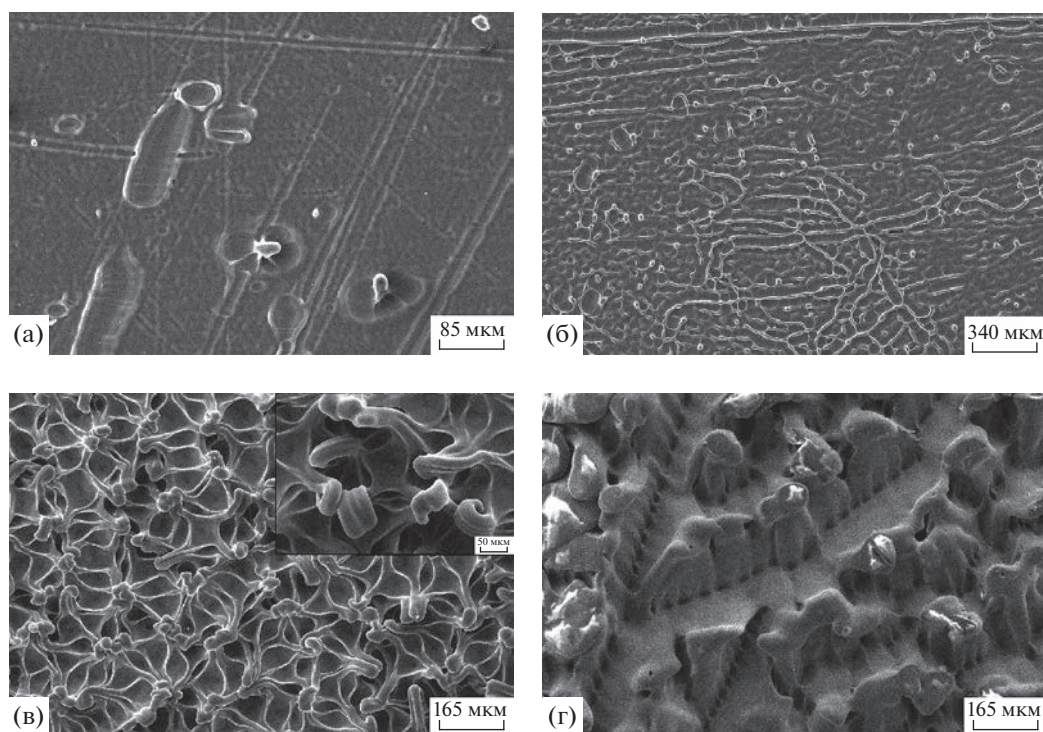


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности ПЭТ, облученного МИП с плотностью тока 150 А/см^2 и числом импульсов облучения: 2 (а), 3 (б), 15 (в) и 30 (г). На вставке увеличенное изображение центральной части.

образованием нового квазипериодического рельефа с периодом $\sim 50 \text{ мкм}$ (рис. 2б). Кардинальное изменение морфологии облученной поверхности можно наблюдать при увеличении числа импульсов облучения до 15 (рис. 2в). В этом случае поверхность представляет собой повторяющийся набор в разной степени деформированных элементов — центрального углубления с 3–4 выступами застывшего расплава полимера. Средний диаметр верхней части выступа составляет $\sim 30 \text{ мкм}$. На вставке рис. 2в показано увеличенное изображение этих выступов. Из-за низкой теплопроводности ПЭТ ($\sim 0.2 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$) образующиеся при облучении выступы медленно остывают и под

действием силы тяжести и неоднородного поверхностного натяжения изгибаются и затвердевают, образуя характерные поверхностные структуры. Дальнейший рост числа импульсов облучения до 30 приводит к очередному кардинальному изменению поверхностной морфологии (рис. 2г). На облученной поверхности образуются ряды выступов с округленной верхней частью. Высота этих образований может достигать до 100 мкм . Вдоль основания каждого ряда видны поры, из которых, вероятно, выбрасываются пары полимера и его расплава при облучении. Далее они конденсируются на выступе, вызывая его дальнейший рост. Для реализации такого механизма

роста необходимо, чтобы испарение ПЭТ под действием МИП происходило раньше, чем его разложение, при котором образуются газообразные продукты разложения. Следует отметить, что при исследованных режимах облучения на поверхности ПЭТ не наблюдали образования дендритов, которые формируются при импульсном лазерном воздействии на ПЭТ [20]. Добавка в ПЭТ полиэтилена высокого давления в количестве ~30 мас. % полностью подавляет образование при облучении МИП развитого рельефа, характерного для облучения чистого ПЭТ. Вероятно, такая добавка существенно изменяет термодинамические свойства этой полимерной композиции, которые в значительной степени определяют формирование наблюдаемой морфологии поверхности ПЭТ.

Исследование элементного состава поверхностного слоя ПЭТ до и после облучения МИП проводили с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. При таком воздействии наиболее удобно характеризовать состав поверхностного слоя полимера отношением наименее летучего элемента (С) к наиболее летучему элементу (О). Следует отметить, что используемый метод анализа не определяет наличие водорода в полимере, поэтому в качестве летучего элемента выбран кислород. По данным анализа в поверхностном слое необлученного ПЭТ ($(C_{10}H_8O_4)_n$) соотношение С : О (в ат. %) составляет 1.00 : 0.20. Воздействие МИП приводит к изменению элементного состава поверхностного слоя, облученного ПЭТ. Для поверхностных выступов после 15 импульсов облучения соотношение С : О = 1.00 : 0.14 (в ат. %). Это говорит о существенном удалении кислорода из поверхностного слоя ПЭТ при облучении. В то же время даже при многократном облучении не происходит изменения цвета поверхностного слоя, его потемнения, характерного для случая образования на поверхности полимера тонкого углеродного слоя. Можно предположить, что это связано с тем, что испарение поверхностного слоя полимера происходит раньше, чем разложение полимера с образованием углеродного остатка. Для облучения ПЭТ таким ионным пучком можно говорить о модификации поверхностного слоя полимера уже на втором импульсе облучения и существенном изменении его термодинамических свойств. Вероятно, такая модификация ПЭТ способствует образованию наблюдаемого сложного рельефа поверхности на последующих импульсах облучения МИП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что воздействие мощного ионного пучка на ПЭТ приводит к формированию морфологии поверхности, существенно отличаю-

щейся от морфологии поверхности других полимеров при подобном воздействии. При однократном облучении на поверхности ПЭТ образуются поры, но их количество значительно меньше, чем на других полимерах. При многократном облучении на поверхности ПЭТ образуются различные структуры, вид и размеры которых зависят от числа импульсов облучения. Формирование подобных структур, вероятно, связано с существенной модификацией термодинамических свойств ПЭТ начальными импульсами облучения. В отличие от большинства хлорполимеров, воздействие мощного ионного пучка на ПЭТ не приводит к образованию на его поверхности тонкого углеродного слоя.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа частично выполнена по государственному заданию Омского научного центра СО РАН (номер государственной регистрации проекта 121121700062-3). При выполнении работы было использовано оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin J., Peng Z., Liu Y., Ruiz-Zepeda F., Ye R., Samuel E.L.G., Yacamán M.J., Jakobson B.I., Tour J.M. // *Nature Commun.* 2014. V. 5. P. 5714. <https://www.doi.org/10.1038/ncomms6714>
2. Beckham J.L., Li J.T., Stanford M.G., Chen W., McHugh E.A., Advincula P.A., Wyss K.M., Chyan Y., Boldman W.L., Rack P.D., Tour J.M. // *ACS Nano.* 2021. V. 15. P. 8976. <https://www.doi.org/10.1021/acsnano.1c01843>
3. Zhang Z., Song M., Hao J., Wu K., Li C., Hu C. // *Carbon.* 2018. V. 127. P. 287. <https://www.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.014>
4. Duy L.X., Peng Z., Li Y., Zhang J., Ji Y., Tour J.M. // *Carbon.* 2018. V. 126. P. 472. <https://www.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.036>
5. Zaccagnini P., Lamberti A. // *Appl. Phys. Lett.* 2022. V. 120. P. 100501. <https://www.doi.org/10.1063/5.0078707>
6. Obilor A.F., Pacella M., Wilson A., Silberschmidt V.V. // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2022. V. 120. P. 103. <https://www.doi.org/10.1007/s00170-022-08731-1>
7. Gutiérrez-Fernández E., Ezquerro T.A., Nogales A., Rebollar E. // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. P. 1123. <https://www.doi.org/10.3390/nano11051123>
8. Abd El-Kader M.F.H., Elabbasy M.T., Ahmed M.K., Menazea A.A. // *J. Mat. Res. Tech.* 2021. V. 13. P. 291. <https://www.doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.04.055>
9. Shivakoti I., Kibria G., Cep R., Pradhan B.B., Sharma A. // *Coatings.* 2021. V. 11. P. 124. <https://www.doi.org/10.3390/coatings11020124>
10. Singh I., George S.M., Tiwari A., Ramkumar J., Balani K. // *J. Mat. Res.* 2021. V. 36. P. 3985. <https://www.doi.org/10.1557/s43578-021-00273-8>

11. Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Мартыненко Е.С., Князев Е.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 8. С. 57.
<https://www.doi.org/10.7868/S0207352815080090>
12. Ковивчак В.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 10. С. 97.
<https://www.doi.org/10.31857/S1028096021100095>
13. Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запеевалова Е.С., Лихолобов В.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 4. С. 61.
<https://www.doi.org/10.7868/S0207352816040089>
14. Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запеевалова Е.С. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 3. С. 84.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063785016020103>
15. Kovivchak V.S., Kryazhev Yu.G., Trenikhin M.V., Arbutov A.B., Zapevalova E.S., Likholobov V.A. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 448. P. 642.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.093>
16. Nistico R. // Polymer Testing. 2020. V. 90. P. 106707.
<https://www.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106707>
17. Xu J., Rong Y., Liu W., Zhang T., Xin G., Huang Y., Wu C. // Micromachines. 2021. V. 12. P. 1356.
<https://www.doi.org/10.3390/mi12111356>
18. Ursu C., Bordianu I., Dobromir M., Drobeta M., Cotofana C., Olaru M., Simionescu B.C. // Rev. Roum. Chim 2012. V. 57. P. 501.
19. Arenholz E., Kirchnebler A., Klose S., Heitz J., Bauerle D. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1998. V. 526. P. 385.
20. Klose S., Arenholz E., Heitz J., Bauerle D. // Appl. Phys. A. 1999. V. 69. P. S487.
<https://www.doi.org/10.1007/s003399900320>

Features of the Effect of a High-Power Ion Beam of Nanosecond Duration on Polyethylene Terephthalate

V. S. Kovivchak^{1, 2, *}

¹Dostoevsky Omsk State University, Omsk, 644077 Russia

²Omsk Scientific Center SB RAS, Omsk, 644024 Russia

*e-mail: kvs_docent@mail.ru

The features of formation of surface morphology of polyethylene terephthalate under the influence of high-power ion beam of nanosecond duration have been investigated. It has been established that at a single exposure of such a beam to polyethylene terephthalate, as well as for the majority of other polymers, pores are formed in a near-surface layer, however their quantity is much less. Significant differences begin to appear when the polymer is repeatedly irradiated with a high-power ion beam. For most polymers this leads to an increase in surface porosity and partial local destruction of the near-surface layer. Under such irradiation conditions, various spatial structures are formed on the polyethylene terephthalate surface, the type and sizes of which depend on the number of irradiation pulses. X-ray microanalysis of the near-surface layer showed a significant (1.4 times) decrease of oxygen content after ion irradiation. Irradiation of polyethylene terephthalate by high-power ion beam does not result in the formation of a thin carbon layer on its surface. The possible reasons of formation of such surface morphology under the action of high-power ion beam on polyethylene terephthalate have been considered.

Keywords: polyethylene terephthalate, high-power ion beam, surface morphology, periodic structures.

УДК 538.975:539.24:54.03

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА

© 2023 г. Т. В. Панова^а, *, В. С. Ковивчак^а

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

*e-mail: panovatv@omsu.ru

Поступила в редакцию 22.06.2022 г.

После доработки 14.07.2022 г.

Принята к публикации 14.07.2022 г.

Исследовано воздействие мощного ионного пучка наносекундной длительности на напряженно-деформированное состояние поверхностного слоя алюминия и его сплавов. Проведено сопоставление данных элементного и фазового анализа, остаточных напряжений, размеров областей когерентного рассеяния и плотности дислокаций с величиной микротвердости для различных режимов облучения. Обнаружено уменьшение параметров решетки α -фазы алюминия с увеличением плотности ионного тока, что свидетельствует о деформирующем влиянии возникающих сжимающих остаточных напряжений при облучении мощным ионным пучком. Анализ размеров областей когерентного рассеяния в сплавах при сравнении с чистым алюминием показал тенденцию к их уменьшению: в сплаве Д16 — в 1.5 раза, плотность дислокаций увеличилась в два раза, а в сплаве В95Т плотность дислокаций возросла в три раза. Такая тенденция говорит о существенном влиянии легирующих элементов на дисперсность и плотность дислокаций при варьировании параметров облучения.

Ключевые слова: мощный ионный пучок, алюминиевые сплавы, фазовый состав, дислокации, напряжения, микротвердость.

DOI: 10.31857/S1028096023030135, EDN: LQVVRH

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большой научный и практический интерес вызывает интенсивная пластическая деформация металлов и сплавов при обработке высокоэнергетическими пучками заряженных частиц, в частности, мощным ионным пучком (МИП) наносекундной длительности [1]. Использование МИП для модификации свойств поверхностных слоев металлов и сплавов основано на быстром нагреве поверхностного слоя, генерации в нем механических напряжений, плавлении и последующей быстрой кристаллизации расплава [2–4]. После затвердевания расплава в приповерхностном слое облученного материала остаются остаточные напряжения, существенно влияющие на эксплуатационные характеристики модифицированных материалов. Формирование растягивающих напряжений может привести к хрупкому разрушению материалов, а формирование сжимающих напряжений — к повышению усталостной прочности. Поэтому исследование напряженного состояния поверхностных слоев различных материалов при воздействии МИП является важным фактором, определяющим

возможность использования пучка для промышленной модификации ответственных деталей различных агрегатов. Генерация в объеме металлических мишеней волн механических напряжений при облучении МИП приводит к образованию различных радиационных и деформационных дефектов, что также влияет на свойства поверхностных слоев [5]. Возможность придания обрабатываемому материалу повышенной прочности за счет формирования высокодефектных структурных состояний позволяет в ряде случаев получить уникальный баланс эксплуатационных свойств [1–6]. Однако в ряде случаев результат воздействия оказывается обратным, сформированное структурно-фазовое и напряженно-деформированное состояние приводит к разупрочнению поверхностного слоя [1–3, 7]. В связи с этим научный и практический интерес представляет сопоставление формирующегося структурно-фазового и напряженно-деформированного состояния металлических мишеней с их свойствами после такой высокоинтенсивной обработки МИП. В качестве металлических мишеней были выбраны алюминий и его сплавы. Целью на-

стоящей работы была оценка влияния различных режимов облучения МИП на прочностные свойства (твердость) поверхностных слоев алюминия и его сплавов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исследуемых материалов были выбраны алюминий чистотой 99.99% и сплавы алюминия: термоупрочняемый Д16 (дюраль, Al–Cu–Mg), ковкий АК4-1 (жаропрочный, Al–Cu–Mg–Ni–Fe) и В95Т (высокопрочный, Al–Zn–Mg–Cu) [8]. Из данных материалов были изготовлены образцы в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 2–3 мм. После предварительной обработки, включающей шлифовку и полировку с использованием окиси хрома и алмазных паст, была проведена химическая очистка и термообработка при температуре 100°C в течение 1 ч. Облучение проводили на ускорителе “Темп” (Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского) протонно-углеродным пучком (30% H⁺ и 70% C⁺) с энергией частиц $E \approx 200$ кэВ, длительностью импульса облучения $\tau = 60$ нс в диапазоне плотностей тока пучка 50–150 А/см². В экспериментах варьировалась плотность тока пучка j при трех импульсах облучения.

Оценочные пробеги ионов МИП в алюминии составляют ~0.573 мкм для ионов углерода и ~2.763 мкм для протонов [9, 10]. Морфологию поверхности и элементный состав модифицированных слоев исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (микроскоп JSM-6610LV, JEOL с энергодисперсионным анализатором Inca-350). Фазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН 3М (CuK_α-излучение). Микротвердость измеряли методом Викерса на твердомере ПМТ-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате передачи энергии от ускоренных частиц пучка облучаемое вещество переходит в неравновесное состояние, резко возрастает температура поверхностного слоя и повышается давление [11]. Это приводит к целому ряду явлений, среди которых можно выделить генерацию полей термомеханических напряжений и ударных волн, которые могут вызывать структурные превращения [11–16], а в ряде случаев и разрушение материала [7].

В результате разогрева приповерхностных слоев и возникновения градиентов температуры в материале создаются поля термических напряжений, которые могут достигать значительной величины, превышающей его пределы текучести и кратковременной прочности. Нагрев материала может также приводить к частичному или полно-

му окислению его поверхности, которое изменяет коэффициент поглощения энергии, и, в конечном счете, кинетику нагрева металлической мишени [11, 12].

Поскольку МИП содержит ионы углерода и водорода, для оценки положения максимума энергосвечения в алюминиевой мишени был произведен теоретический расчет распределения поглощенной энергии ионов углерода и протонов в алюминии по глубине. Расчеты, проведенные с использованием программы TRION, показали, что максимум энергосвечения для протонов находится на глубине порядка 2.5 мкм. Максимум энергосвечения для ионов C⁺ приходится на тонкий приповерхностный слой толщиной ~0.5 мкм, который полностью расплавляется и находится в жидкой фазе. Эти результаты согласуются с результатами расчета, проведенными в [11]. Известно, что теплофизические характеристики мишеней влияют на распределение поглощенной энергии по глубине [6, 7]. Полученные расчеты подтверждены экспериментальными данными об исследовании морфологии поверхности облученных МИП алюминия и его сплавов. На рис. 1 представлена морфология поверхности исследуемых материалов, облученных МИП с плотностью тока 150 А/см². Исследования показали, что при всех используемых в эксперименте режимах облучения наблюдается характерное оплавление поверхности, интенсивность которого возрастает с увеличением плотности тока пучка. На поверхностях всех исследуемых образцов формируются кратеры и частицы овальной формы, которые также были обнаружены на ряде объектов при облучении МИП [17–20]. По данным энергодисперсионного анализа они представляют собой осажденные на поверхность частицы алюминия, испарение и осаждение которого происходит при газодинамическом разлете поверхности. Определяющую роль в изменении состава поверхностного слоя играет интенсивное испарение алюминия. Элементный анализ показал, что в чистом алюминии уменьшилось содержание кислорода на облученной поверхности, что свидетельствует об удалении оксидной пленки при облучении МИП. В сплавах алюминия наблюдается интенсивное перераспределение легирующих элементов, которое удобно оценивать через отношение атомных концентраций R соответствующих элементов сплава. В сплаве Д16 в области α -твердого раствора Cu в Al (серая фаза) отношение $R_{Al:Cu} = 53.4$, с повышением плотности тока до 150 А/см² это отношение стало равно 58.8, что свидетельствует об уменьшении концентрации меди в твердом растворе. Анализ элементного состава в зоне белой фазы (θ -CuAl₂ и S-CuMgAl₂) показал, что отношение $R_{Al:Cu} = 5.2$ для образцов Д16, облученных МИП с плотностью тока 50 А/см², и $R_{Al:Cu} =$

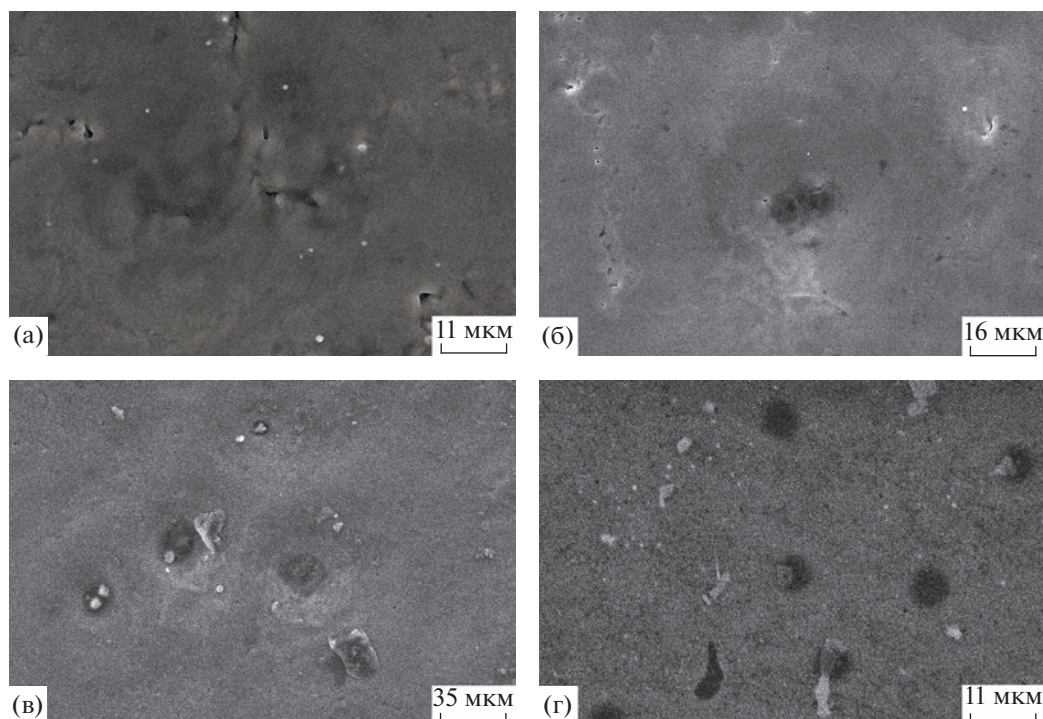


Рис. 1. Морфология поверхности алюминия (а) и сплавов Д16 (б), АК4-1 (в) и В95Т (г), облученных тремя импульсами МИП с плотностью тока 150 А/см^2 .

$= 2.3$ при плотности тока 150 А/см^2 . Это свидетельствует о выделении меди из этих фаз и испарении алюминия. Также в зоне кратеров наблюдается повышение содержания Mg и Si. В сплаве АК4-1 в области α -твердого раствора Cu и Mg в Al отношение $R_{\text{Al:Cu}} = 88.4$ при облучении сплава МИП с плотностью тока 50 А/см^2 , и с увеличением плотности тока это значение возрастает до 99.98 при 100 А/см^2 и 91.4 при 150 А/см^2 . Доля меди в α -твердом растворе уменьшается, причем существует зависимость от плотности тока. В зоне кратеров наблюдается повышение содержания Fe, Si и Mg. В фазах $\theta\text{-CuAl}_2$ и S-CuMgAl_2 отношение $R_{\text{Al:Cu}} = 20.8$ для образцов, облученных МИП с плотностью тока 50 А/см^2 , и $R_{\text{Al:Cu}} = 43$ при облучении с $j = 150 \text{ А/см}^2$. Следует отметить полное исчезновение Mg в этой зоне. В сплаве В95Т ситуация качественно аналогичная. Отношение $R_{\text{Al:Cu}} = 78.9$ в случае образцов, облученных МИП с плотностью тока 150 А/см^2 . В фазах $\theta\text{-CuAl}_2$ и S-CuMgAl_2 отношение равно 28.3. Наблюдаемое небольшое обогащение областей CuAl_2 медью связано с более интенсивным испарением из поверхностных слоев сплава алюминия по сравнению с медью. Это обусловлено различием в давлении насыщенного пара, которое составляет 10^{-5} и 10^{-6} Па (при $\sim 700^\circ\text{C}$) и 1 и 10^{-1} Па (при $\sim 1130^\circ\text{C}$) для алюминия и меди соответственно. В зоне кратеров наблюдается повышенное содержание Fe,

Si, Mn и Zn. Полученные данные говорят об интенсивном перераспределении легирующих элементов в облученной зоне в исследуемых сплавах при варьировании плотности тока пучка. Такое перераспределение не могло не сказаться на параметрах решетки α -фазы.

Методом рентгенофазового анализа было обнаружено, что фазовый состав всех исследуемых сплавов алюминия при облучении МИП качественно не изменяется. Однако изменяются интенсивности максимумов различных фаз, что свидетельствует об их количественном изменении. Кроме того, наблюдаются сдвиги пиков и изменение их полуширины, что говорит о возникновении остаточных напряжений и микронапряжений (рис. 2). Обнаружено уменьшение параметров решетки α -фазы алюминия с увеличением плотности ионного тока, что свидетельствует о деформирующем влиянии возникающих сжимающих остаточных напряжений при облучении МИП. В сплаве Д16 изменения параметров решетки сильно зависят от режимов облучения. Так, при плотности тока 50 А/см^2 параметр решетки растет, а при остальных режимах, используемых в эксперименте, уменьшается, что хорошо согласуется с данными энергодисперсионного анализа об уменьшении содержания меди в зоне α -фазы. В сплавах АК4-1 и В95Т наблюдается идентичная картина: параметр решетки вначале уменьшается, а затем в образцах, облученных

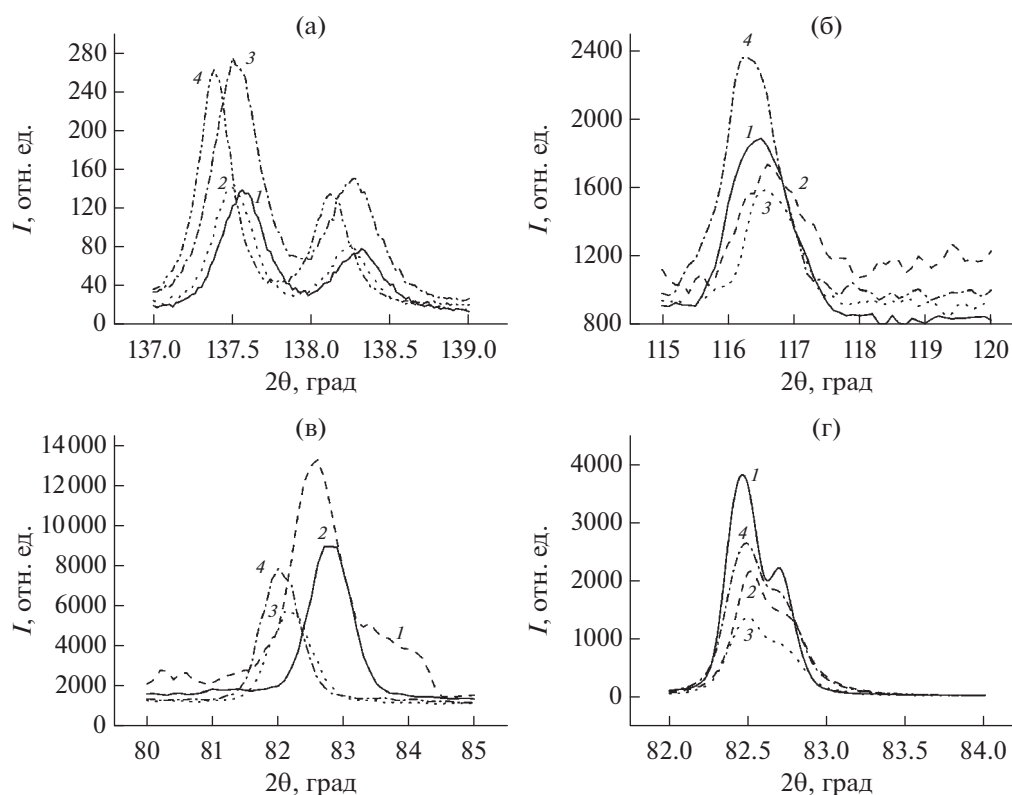


Рис. 2. Участки дифрактограмм чистого алюминия (а), сплавов Д16 (б), АК4-1 (в) и В95Т (г), необлученных (1) и облученных МИП с плотностью тока 50 (2), 100 (3) и 150 А/см² (4).

МИП с плотностью тока 150 А/см², немного возрастает. Такая картина связана как с перераспределением легирующих элементов, так и с более интенсивным испарением алюминия при облучении с плотностью тока 150 А/см².

С учетом состава пучка основное энерговыделение локализовано в области термализации ионов углерода. При воздействии МИП с небольшой плотностью (~50 А/см²) происходит плавление очень тонкого поверхностного слоя сплава и после окончания импульса облучения — его затвердевание. Из-за распространения тепла вглубь сплава в поверхностном слое возникают остаточные напряжения, которые в случае растягивающих напряжений приводят к возникновению трещин, если величина этих напряжений превысит порог прочности сплава. На рис. 3 представлены значения остаточных напряжений в исследуемых сплавах для различных режимов облучения МИП, полученные на основе данных рентгенофазового анализа. Видно, что в чистом алюминии и сплаве В95Т формируются положительные остаточные напряжения, которые с повышением плотности тока уменьшаются. А в сплавах Д16 и АК4-1 наблюдается формирование как растягивающих, так и сжимающих напряжений.

Анализ размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) в сплавах при сравнении с чистым алюминием показал тенденцию к их уменьшению: в сплавах Д16 и АК4-1 — в 1.5 раза, плотность дислокаций увеличилась в два раза, а в сплаве В95Т плотность дислокаций возросла в три раза. Такая тенденция говорит о существенном влиянии легирующих элементов на дисперсность и плотность дислокаций при варьировании параметров облучения.

На рис. 4 представлены результаты измерения микротвердости в зависимости от глубины проникновения индентора. Микротвердость алюминия (рис. 4а) во всех режимах облучения существенно снизилась по сравнению с исходным значением, что связано как с ростом в два раза размеров ОКР и уменьшением плотности дислокаций с повышением плотности тока пучка. В сплаве Д16 (рис. 4б) микротвердость имеет два максимума (~1.8 и ~6 мкм), которые при увеличении плотности ионного тока смещаются вглубь образца. Максимум микротвердости превышает исходное (необлученное) значение в ~1.5 и ~1.4 раза соответственно. Такое поведение связано, по-видимому, со сложным характером изменения плотности дислокаций при варьировании плотности ионного тока. В сплаве АК4-1 (рис. 4в)

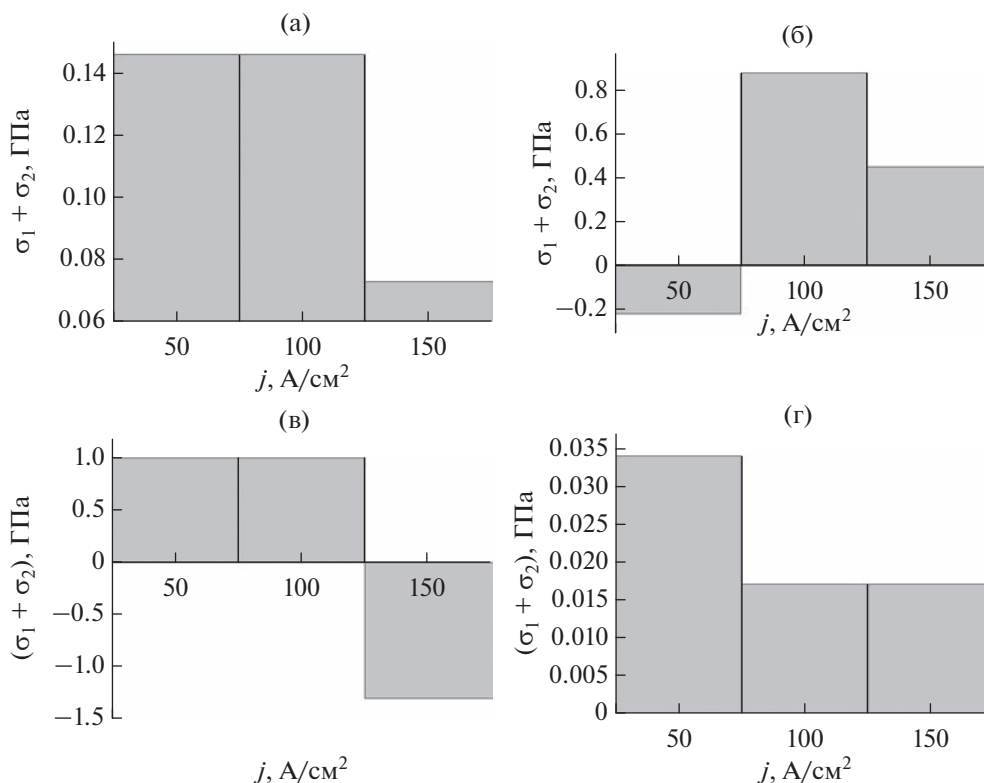


Рис. 3. Остаточные напряжения в алюминии (а) и его сплавах Д16 (б), АК4-1 (в) и В95Т (г), облученных МИП.

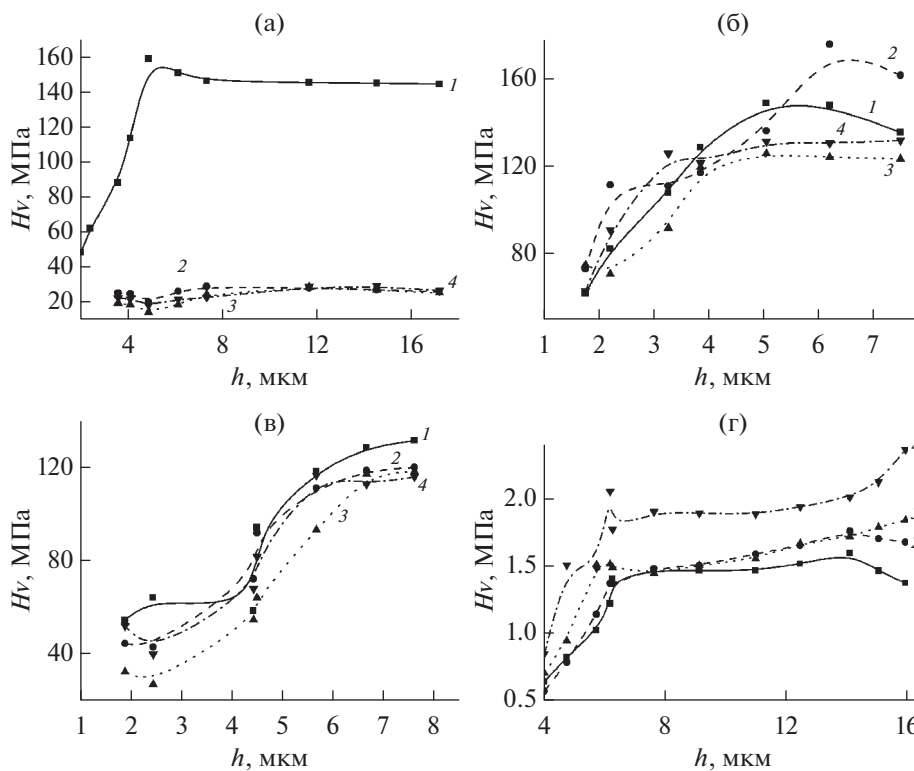


Рис. 4. Зависимость от глубины проникновения индентора микротвердости алюминия (а) и его сплавов Д16 (б), АК4-1 (в) и В95Т (г), необлученных (1) и облученных МИП с плотностью тока 50 (2), 100 (3) и 150 А/см² (4).

обнаружено небольшое уменьшение микротвердости по сравнению с необлученным образцом, что, по-видимому, связано с уменьшением доли упрочняющей фазы при возрастании плотности тока пучка. В сплаве В95Т (рис. 4г) увеличивается микротвердость при увеличении плотности тока МИП. Здесь также наблюдаются два максимума на глубине ~5 и 6 мкм. Такое поведение микротвердости может быть связано с комплексом причин — с изменением плотности дислокаций, измельчением ОКР и кристаллизацией упрочняющей фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенного исследования было установлено, что фазовый состав чистого алюминия и его сплавов после облучения качественно не изменяется, однако в сплавах при изменении режимов облучения меняется количественное соотношение имеющихся фаз.

Параметры решетки α -фазы в Al и его сплаве В95Т уменьшаются с увеличением плотности ионного тока, что свидетельствует о деформирующем влиянии возникающих сжимающих остаточных напряжений при облучении МИП. А сложность поведения параметра кристаллической решетки в Д16 и АК4-1 при разном энергетическом вкладе может быть связана как с усилением диффузионной подвижности примеси, так и с увеличением времени пребывания поверхностного слоя при высоких температурах.

Микротвердость алюминия во всех режимах облучения уменьшается, что связано с ростом ОКР. У дюралюминия и сплава АК4-1 микротвердость ведет себя неоднозначно, что, по-видимому, определяется сложным характером распределения поля напряжений и плотности дислокаций. Рост микротвердости в сплаве В95-Т хорошо согласуется с возрастанием плотности дислокаций при увеличении плотности ионного тока МИП.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ремнев Г.Е., Тарбоков В.А., Павлов С.К. // Физика и химия обработки материалов. 2021. № 2. С. 5. <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2021-2-5-26>
2. Грибков В.А., Григорьев В.И., Калинин Б.А., Якушин В.Л. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов. М.: Круглый год, 2001. 528 с.
3. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / Ред. Поута Дж.М. и др. М.: Машиностроение, 1987. 423 с.
4. Ремнев Г.Е., Погребняк А.Д. // Новости науки и техники. Сер. Новые материалы, технология их производства и обработки. М.: ВИНТИ, 1990. 30 с.
5. Ремнев Г.Е., Погребняк А.Д., Исанов И.Ф. и др. // Физика и химия обработки материалов, 1987. Вып. 6. С. 4.
6. Чистяков С.А., Халиков С.В., Яловец А.П. // ЖТФ. 1993. Т. 63. № 1. С. 31.
7. Ковивчак В.С., Панова Т.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 8. С. 69. <https://doi.org/10.1134/S0207352818080115>
8. Шеметев Г.Ф. // Алюминиевые сплавы: составы, свойства, применение. Учебное пособие по курсу "Производство отливок из сплавов цветных металлов". Ч. I. Санкт-Петербург, 2012. С. 16.
9. Аброян И.А., Андронов А.Н., Титов А.И. Физические основы электронной и ионной технологии. М.: Высшая школа, 1984. 320 с.
10. Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы. М.: Металлургия, 1990. 216 с.
11. Блейхер Г.А., Кривоногов В.П., Пащенко О.Б. // Изв. вузов. Физика. 1997. № 2. С. 67.
12. Фень Л.Ц., Ремнев Г.Е., Салтымаков М.С. и др. // Изв. вузов. Физика. 2007. Т. 50. № 1. С. 66.
13. Коротаев А.Д., Тюменцев А.Н., Третьяк М.В. и др. // Физика металлов и металловедение. 2000. Т. 89. № 1. С. 54.
14. Бойко В.И., Валяев А.Н., Погребняк А.Д. // УФН. 1999. Т. 169. № 11. С. 1243.
15. Ремнев Г.Е. // Изв. Томского политех. ун-та. 2000. Т. 303. № 2. С. 59.
16. Чернов И.П., Белоглазова П.А., Березнеева Е.В. и др. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 7. С. 95.
17. Панова Т.В., Ковивчак В.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 11. С. 94. <https://doi.org/10.1134/S1028096019110177>
18. Ковивчак В.С., Панова Т.В., Михайлов К.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 4. С. 95. <https://doi.org/10.7868/S0207352817040126>
19. Ковивчак В.С., Панова Т.В., Михайлов К.А., Князев Е.В. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 1. С. 11.
20. Панова Т.В., Ковивчак В.С., Докучаев К.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 3. С. 48. <https://doi.org/10.7868/S0207352814030196>

Modification of the Properties of the Surface Layers of Aluminum Alloys under the Action of a High-Power Ion Beam

T. V. Panova^{1, *}, V. S. Kovivchak¹

¹*Dostoevsky Omsk State University, Omsk, 644077 Russia*

**e-mail: panovatv@omsu.ru*

The effect of a high-power ion beam of nanosecond duration on the stress-strain state of the surface layer of aluminum and its alloys was studied. The data of elemental and phase analysis, residual stresses, sizes of coherent scattering regions and dislocation density were compared with the microhardness value for different irradiation regimes. A decrease in the lattice parameters of the α -phase of aluminum with an increase in the ion current density was found, which indicated the deforming effect of the resulting compressive residual stresses during irradiation with a high-power ion beam. The analysis of the sizes of the coherent scattering regions in alloys compared with pure aluminum showed a tendency to their decrease; in the D16 alloy the grinding occurred by a factor of 1.5, the dislocation density increased by a factor of two, and in the V95T alloy, the dislocation density increased by a factor of three. This trend indicates a significant influence of alloying elements on the dispersion and density of dislocations with varying irradiation parameters.

Keywords: high-power ion beam, aluminum alloys, phase composition, dislocations, stresses, microhardness.

УДК 539.23.234:538.975:546.621

НАНОРЕЛЬЕФ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК СПЛАВОВ Al–Mn И Al–Ni ПРИ ИОННО-АССИСТИРОВАННОМ ОСАЖДЕНИИ НА СТЕКЛО

© 2023 г. И. И. Ташлыкова-Бушкевич^а, *, И. А. Столяр^б

^аБелорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, 220013 Беларусь

^бБелорусский государственный университет, Минск, 220050 Беларусь

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

Поступила в редакцию 22.07.2022 г.

После доработки 09.09.2022 г.

Принята к публикации 09.09.2022 г.

Исследованы закономерности формирования структуры, а также смачиваемость тонких пленок алюминия и сплавов Al–2.1 ат. % Mn и Al–1.4 ат. % Ni, осажденных на стеклянные подложки при ассистировании собственными ионами. Применение сканирующей зондовой (СЗМ) и растровой электронной микроскопии позволило охарактеризовать топографические неоднородности нано- и микрометрового размера на поверхности пленок и изучить характер их смачиваемости, измеренной методом покоящейся капли. В рамках профильного и топографического подходов для аналитического анализа СЗМ-изображений использован набор дискретных параметров шероховатости, дополненных безразмерными параметрами-комплексными (ψ и k) и параметром-функцией плотности вероятности высот выступов/впадин нанорельефа поверхности. Предложенный исследовательский гибридный параметр k характеризует форму неровностей профиля нанорельефа, нагляден и связывает амплитуду и шаг шероховатости. Показана информативность системы выбранных девяти параметров для оценки шероховатости и нерегулярности локальной структуры поверхности пленок в поперечном и продольном сечениях, позволяющей не только численно исследовать структурно-морфологические изменения при легировании алюминия, но и определить количественные соотношения, связывающие микрогеометрию поверхности пленок с условиями осаждения. Выявлено влияние исходного рельефа стекла-подложки на параметры неоднородностей поверхности пленок, которые имеют вид субмикронных конусов и локальных холмиков. Получено гауссово распределение нанорельефа пленок алюминия и его сплавов по площади поверхности, и поверхность покрытий можно рассматривать как реализацию случайного нормального процесса. Частотные распределения микрокапельной фракции по размерам носят логнормальный характер. Обнаружена корреляция параметров шероховатости пленок с размером и плотностью микрочастиц капельной фракции. Установлено, что осаждение Al-содержащих пленок понижает гидрофильность поверхности системы пленка/стекло–подложка. При легировании алюминия степень морфологической неоднородности поверхности пленок, а также их смачиваемость снижается. Обсуждается гомогенный режим смачивания пленок водой и его зависимость от материала, морфологии и однородности химического состава поверхности.

Ключевые слова: ионно-ассистированное осаждение, сканирующая зондовая микроскопия, растровая электронная микроскопия, смачиваемость, сплавы Al–Mn, сплавы Al–Ni.

DOI: 10.31857/S1028096023030172, **EDN:** LJYYUC

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительное внимание уделяют исследованию механизмов формирования и модифицирования структуры и свойств тонких металлических пленок, полученных ионно-пучковыми методами с использованием собственных ионов и применяемых в качестве светотражающих, упрочняющих и проводящих покрытий. Представляющие интерес технологии ионно-ассистированного нанесения тонкопленочных покрытий (ion-beam assisted deposition) [1–3] перспективны для синтеза оптических пленок металлов на диэлектрических подложках для устройств современной микро- и наноэлектроники, а также солнечной фотоэнергетики. Стекла-подложки широко востребованы для многих прикладных задач, в том числе получения образцов для лабораторных исследований. Например, солнечные элементы с высокими характеристиками изготавливают как на металлических под-

ночных покрытий (ion-beam assisted deposition) [1–3] перспективны для синтеза оптических пленок металлов на диэлектрических подложках для устройств современной микро- и наноэлектроники, а также солнечной фотоэнергетики. Стекла-подложки широко востребованы для многих прикладных задач, в том числе получения образцов для лабораторных исследований. Например, солнечные элементы с высокими характеристиками изготавливают как на металлических под-

ложках, так и на подложках из стекла и Al_2O_3 [4]. Разработка научных основ инженерии поверхностей металлических покрытий в условиях неравновесного затвердевания при воздействии пучков ионов материала требует понимания влияния условий нанесения пленок металлов на структурное состояние поверхностных слоев системы покрытие/подложка, в значительной мере определяющее физико-химические и эксплуатационные свойства покрытий, в том числе их проводящие, коррозионные и отражающие свойства, а также степень гидрофильности/гидрофобности поверхности образцов [1–3].

Для описания нано- и микроструктуры осажденных пленок в последние годы все чаще используют методы статистической физики и фрактального анализа [5–7], позволяющие обобщить имеющиеся данные и обнаружить закономерности формирования рельефа поверхности покрытий при неравновесных условиях процесса роста. В частности, особое внимание уделяют тонким пленкам толщиной от единиц до десятков нанометров, свойства которых зависят от толщины покрытий и выбора материала подложки [8, 9]. Однако при достаточно большом количестве стандартизированных общепринятых параметров [10, 11] на сегодняшний день остается открытым вопрос об универсальном наборе статистических параметров шероховатости, описывающих наиболее полно степень упорядочения структуры поверхности и ее связь с условиями получения образцов и их свойствами. Многие специалисты отмечают, например [12, 13], что в мировой практике отсутствует единый подход к оценке шероховатости, и при изучении пленок и покрытий часто ограничиваются измерением и анализом только параметров высоты шероховатости, несмотря на то, что они не дают информации о геометрии и шаге неровностей профиля поверхности. Согласно современному уровню исследований считается актуальным дополнительно к дискретным параметрам использовать интегральные и дифференциальные функции распределения случайных для информативного описания шероховатых поверхностей. В то же время проводят поиск корреляционных связей топографических параметров и разработку дополнительных комплексных параметров шероховатости [13–18]. В теоретических расчетах реальный профиль могут заменять на синусоидальный, пилообразный и другие. Например, в работе [17], посвященной вопросам управления смачивания водой образцов из алюминиевых сплавов, разработана модель, в которой профиль реальной поверхности с искусственно созданным рельефом заменяют пи-

лообразным и предлагают использовать отношение высоты к ширине пиков соседних пилообразных структур поверхности в качестве параметра, для того чтобы установить взаимосвязь между микрорельефом поверхности и объемом капли воды, проникающей в углубления поверхности.

Целью настоящей работы было изучение закономерностей формирования структуры и смачиваемости тонких пленок алюминия и сплавов $\text{Al}-2.1 \text{ ат. \% Mn}$ и $\text{Al}-1.4 \text{ ат. \% Ni}$ на стеклянных подложках, полученных методом осаждения при ассистировании собственными ионами (ОПАСИ). При ионно-ассистированном осаждении металлическая пленка формируется в условиях гипервысоких скоростей охлаждения, поскольку скорость “кристаллизации” (охлаждения каскадов) достигает $10^{12}-10^{13} \text{ K/c}$ [19]. При формировании тонкопленочного покрытия вакуумное осаждение нейтральной фракции металла сопровождается облучением ионами ионизированной фракции того же металла [20, 21]. Выбор алюминия и его сплавов $\text{Al}-\text{Mn}$ и $\text{Al}-\text{Ni}$ обусловлен перспективностью расширения области применения тонкопленочных структур на основе алюминия в качестве оптических пленок, а также лицевых контактов солнечных элементов [3, 22–24]. Достоинства сплавов алюминия, имеющих относительно низкую температуру плавления, заключаются в достаточно высокой твердости, хорошей прочности, пластичности, а также высокой коррозионной стойкости. Как известно, микроструктура сплавов алюминия напрямую зависит от вводимых добавок, которые могут повышать термическую стабильность материала, тормозя процессы рекристаллизации и, следовательно, приводя к стабилизации структуры пленок, в том числе морфологии их поверхности. Поэтому в целях применения алюминиевых пленок и управления их физико-химическими и механическими свойствами очень важно определить степень влияния легирующих элементов на структурно-морфологические характеристики пленок.

В настоящей работе при комплексном исследовании морфологии и топографии поверхности металлических пленок, включая шероховатость, в нано- и микрометровом диапазоне использовали сканирующую зондовую микроскопию (СЗМ) совместно с растровой электронной микроскопией (РЭМ). Для количественного описания структуры поверхности измеряли дискретные характеристики топографии в соответствии с параметрами шероховатости, определяемыми Международной организацией по стандартизации (ИСО) (поперечные (высотные) и продольные (шаговые) характеристики нанорельефа), а также параметр-

функцию — функцию плотности вероятности высот выступов/впадин. При учете аperiodичности структурных элементов морфологии поверхности пленок в настоящем исследовании была проведена статистическая обработка параметров локальных элементов топографической структуры профилей поверхности и рассчитан дополнительный исследовательский параметр — гибридный коэффициент [25–27], отражающий изменение формы неровностей профиля нанорельефа пленок при легировании алюминия, что важно для диагностики качества поверхности системы пленка/подложка. Статистические методы анализа также были использованы при обработке РЭМ-изображений. Поскольку состав материала и условия ионно-ассистированного осаждения оказывают непосредственное влияние на структуру пленок и, следовательно, на их свойства, в работе был использован метод покоящейся капли для измерения краевого угла смачивания как чувствительного индикатора состояния поверхности твердых тел. Часто для оценки эксплуатационных и защитных свойств твердых материалов рассматривают свободную поверхностную энергию [28], которая характеризует такие физико-химические явления, как смачивание, адгезия, адсорбция, диспергирование. Поскольку свободная поверхностная энергия твердых материалов не может быть измерена непосредственно, анализируют краевой угол смачивания поверхности различными жидкостями. Это наглядно свидетельствует о прикладном значении явления смачиваемости.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки алюминия (99.995) и его сплавов Al–2.1 ат. % Mn и Al–1.4 ат. % Ni были получены методом осаждения при ассистировании собственными ионами на стеклянные подложки с применением резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы [20] при ускоряющем напряжении 3.0 кВ и давлении в рабочей камере $\sim 10^{-2}$ Па. Используемые электроды ионного источника, одновременно генерирующего нейтральный поток атомов и поток ионов осаждаемого металла, были изготовлены из материала наносимого покрытия (алюминия и его сплавов). Сила ионного тока и его плотность составляли 100 мкА и 5.1 мкА/см² соответственно. Отношение плотности ионного потока к плотности потока нейтральных атомов j_i/j_A составляло 0.1–0.4 и соответствовало росту покрытия на подложке. Время осаждения покрытий было 6 ч (сплав Al–Ni), 9.1 ч (сплав Al–Mn) и 10 ч (Al). Поскольку скорость осаждения металла ~ 0.1 – 0.2 нм/мин,

толщина пленок в среднем составила 50 нм (сплав Al–Ni) и 80 нм (сплав Al–Mn), а для покрытия из алюминия — 90 нм.

Для визуализации наноструктуры и поверхностного нанорельефа пленок с помощью СЗМ был использован атомно-силовой микроскоп (АСМ) NT-206 [29] с управляющим программным обеспечением SurfaceScan. Применяли зонды марки CSC-38. Изображения размером 20×20 мкм, полученные в контактном режиме на воздухе, представляли собой цифровые трехмерные изображения шероховатости поверхности и были обработаны с применением фильтров по программам SurfaceXplorer и SurfaceView (ОДО “Микротестмашины”, Беларусь [30]).

Для количественного описания топографии пленок были использованы шесть параметров шероховатости, определенных согласно основным стандартам (ГОСТ 25 142-82 с изменением от 30.01.2017): четыре амплитудных параметра (среднеарифметическая шероховатость R_a , среднеквадратичная шероховатость R_q , асимметричность R_{sk} и островершинность R_{ku} профиля) и два шаговых параметра (средний шаг между выступами профиля S и средний шаг неровностей профиля S_m). Дополнительно определяли параметр “высоты неровностей профиля по десяти точкам”, используя обозначение R_{10z} , предложенное научной группой [13, 16]. Входящий до недавнего времени в ГОСТ 25 142-82 R_{10z} теперь исключен из современной редакции стандартов параметров шероховатости, и его прежнее обозначение (R_z) используется для другого параметра. Тем не менее по параметру R_{10z} , наряду с другими, накоплен значительный объем статистических данных, и его продолжают широко использовать на практике. Также были рассчитаны следующие безразмерные комплексы: параметр соотношения шаговых параметров профиля $\psi = S/S_m$ [16, 31] и исследовательский гибридный коэффициент $k = R_{10z}/S$ [25–27], зависящий от амплитуды и шага шероховатости нанорельефа.

Параметр среднеарифметической шероховатости R_a считают статистически устойчивым, он был выбран для контроля корректности результатов описанного в настоящей работе аналитического способа обработки АСМ-изображений. Среднеарифметическую шероховатость поверхности каждого образца определяли по четырем–пяти изображениям. Затем отбирали ту площадку, для которой измеренная величина R_a была максимально близка к определенному усреднен-

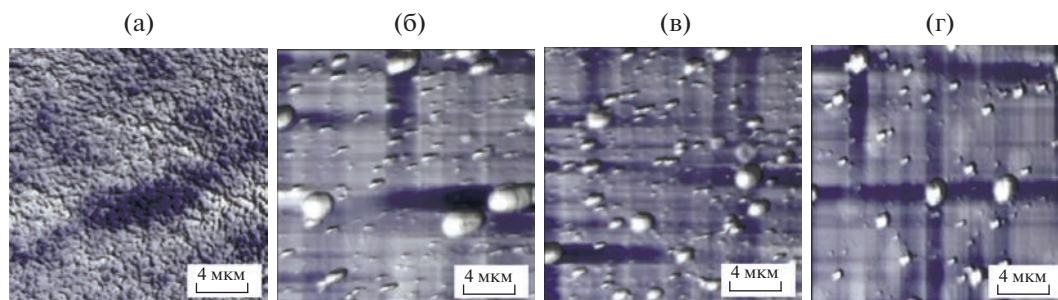


Рис. 1. АСМ-изображения нанорельефа поверхности исходной стеклянной подложки (а), а также тонких осажденных на стекло пленок Al (б), сплавов Al–2.1 ат. % Mn (в) и Al–1.4 ат. % Ni (г).

ному значению данного параметра. Поскольку программа SurfaceXplorer не вычисляет R_{10z} , а шаговые параметры шероховатости измеряют только для отдельного профиля, авторами для топографического анализа поверхности образца был разработан и реализован алгоритм статистической обработки данных АСМ с использованием программного пакета OriginPro и электронных таблиц MS Excel при расчете усредненных значений параметров R_z , S и S_m , определенных по стандартным формулам [32] методом подсчета пересечений с уровнем квантования профиля. Для каждой поверхности было записано и обработано по 11 профилеграмм. Для получения заданной точности и степени достоверности результатов измерения при оценке микротопографических параметров отклонение величины R_a , рассчитанной аналитически при профилном и топографическом анализе, от значения этого параметра, измеренного в программе SurfaceXplorer, составляло 5–15%.

В качестве параметра-функции, характеризующей топографию, была выбрана высота неровностей (пиков/впадин) относительно средней линии — базовой линии для расчета шероховатости. Экспериментально определенные полигоны частот $f(z)$ сравнивали с теоретической функцией плотности вероятности нормального распределения в OriginPro.

РЭМ-анализ осуществляли в микроскопе марки LEO1455VP с приставкой HKL CHANNEL5 в режиме регистрации обратно отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. Методом секущих [33] были определены средний размер $\bar{D}$, объемная доля V и удельная поверхность границ $s_{уд}$ микрочастиц капельной фракции на РЭМ-изображениях с помощью электронных таблиц MS Excel по стандартным формулам. Погрешность измерений составила ~15%.

Смачиваемость дистиллированной водой (ГОСТ Р 58144-2018) поверхности структур пленка/стеклянная подложка, полученных методом ОПАСИ, была определена по величине равновесного краевого угла смачивания θ . Измерения выполняли методом покоящейся капли сразу после нанесения капли на установку, описанной в [34], при температуре окружающей среды $20 \pm 3^\circ\text{C}$. Объем капли составлял 9.3 мкл. Время стабилизации системы образец–капля было 60 с. Погрешность измерения составила ~5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены характерные изображения рельефа поверхности стеклянной подложки, а также осажденных на стекло тонких пленок Al и сплавов Al–2.1 ат. % Mn и Al–1.4 ат. % Ni. По данным АСМ морфология стеклянной подложки “мелкоэлементная” (рис. 1а) — размах высот типичного рельефа поверхности 20 мкм не превышает 1 нм. Исследуемая поверхность пленок алюминия и его сплавов шероховатая и характеризуется неровностями различного геометрического типа с разной степенью неоднородности в зависимости от элементного состава образцов и времени ионно-ассистированного нанесения на стекло (рис. 1). Среднеарифметическая шероховатость R_a , измеренная для разных покрытий, при окне сканирования 20×20 мкм варьировалась в интервале 17–32 нм и указана в табл. 1, где также приведены остальные параметры, характеризующие морфологические особенности поверхности стекла и пленок. С научной точки зрения большой интерес представляют корреляционные связи между параметрами шероховатости. Различие между амплитудными параметрами R_a и R_q колеблется в интервале 1.6–1.8 раз. Как видно из табл. 1, среднеквадратичная шероховатость R_q тем больше, чем выше степень шероховатости пленки

Таблица 1. Значения параметров, описывающих морфологию, шероховатость и смачиваемость стеклянной подложки, пленок Al и сплавов Al–2.1 ат. % Mn и Al–1.4 ат. % Ni, осажденных на стекло

Образец	t , ч	R_a , нм	R_q , нм	ψ	k , $\times 10^{-2}$	$\bar{D}$, мкм	V , %	$s_{уд}$, 10^{-2} мкм $^{-1}$	θ , град
Стекло	—	0.17	0.22	1.23	0.04	—	—	—	22.0
Al	10.0	31.51	51.52	1.23	2.14	0.88	5.45	20.21	73.20
Al–Mn	9.1	23.87	39.92	1.27	3.19	0.96	3.82	13.01	74.40
Al–Ni	6.0	17.09	30.69	1.28	2.13	0.46	1.77	12.68	81.30

сплава. В табл. 1 также включены комплексные параметры ψ и k , рассчитанные ниже.

Для оценки формы неровностей профиля поверхности и сравнения образцов друг с другом был проведен дополнительный статистический анализ нанорельефа металлических пленок на стекле по данным АСМ-измерений. Общий алгоритм профильного и топографического анализа, описанный ниже, выполняли на примере покрытия из сплава Al–Ni, типичное АСМ-изображение которого представлено на рис. 1г. На начальном этапе вручную проводят растровое сканирование полученного АСМ-изображения участка поверхности образца следующим образом: вдоль направления X выбирают последовательность близко расположенных параллельных линий-траекторий для профилирования нанорельефа (рис. 2а). Перемещение вдоль оси Y осуществляют на такой шаг Δy , чтобы среднее значений R_a отдельных профилей, определенных по программе SurfaceXplorer, в пределах погрешности 5–15% совпало с величиной R_a , измеренной для всей площадки 20×20 мкм (SurfaceXplorer). Получено, что заданный уровень точности достигается при $\Delta y = 2$ мкм, т.е. достаточно провести измере-

ния для набора из 11 горизонтальных линий сканирования (рис. 2б). На рис. 2в приведены профили поперечного сечения $z(x, y)$ поверхности пленки сплава Al–1.4 ат. % Ni, полученные при сканировании АСМ-изображения на рис. 2б вдоль линий с порядковыми номерами 4, 8 и 9. Этот пример наглядно демонстрирует, что широко используемый при АСМ-анализе в качестве основного параметр шероховатости R_a не содержит информацию о форме профиля поверхности: участки с различным распределением по высоте неровностей разной формы могут иметь близкие значения среднеарифметической шероховатости – от 9.5 до 10.6 нм (рис. 2в).

На рис. 3 схематично показан типичный профиль нанорельефа пленки, имеющий ярко выраженную нерегулярную форму. Согласно ГОСТам, амплитудные параметры шероховатости определяют относительно средней линии. На участке базовой длины средняя линия профиля имеет вид прямой. На практике при АСМ-измерениях базовая длина l совпадает со стороной квадратной площадки окна сканирования, где оценивают шероховатость поверхности участка. Линии выступов и впадин эквидистантны средней линии

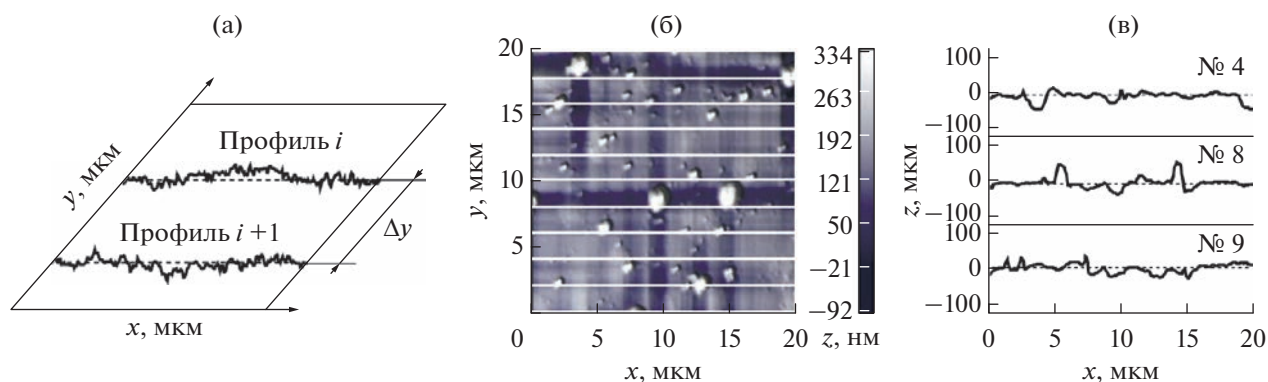


Рис. 2. Алгоритм статистического анализа характеристик топографии поверхности металлической пленки сплава Al–1.4 ат. % Ni: а – траектории сканирования АСМ-изображения, индекс i изменяется от 1 до 11, указывая на номер профиля сканирования, отсчитываемого от верхнего края изображения; б – АСМ-изображение с выбранными линиями сканирования поверхности; в – профили поперечного сечения нанорельефа поверхности, измеренные для траекторий № 4, № 8 и № 9, со среднеарифметической шероховатостью 9.46, 10.61 и 10.29 нм соответственно.

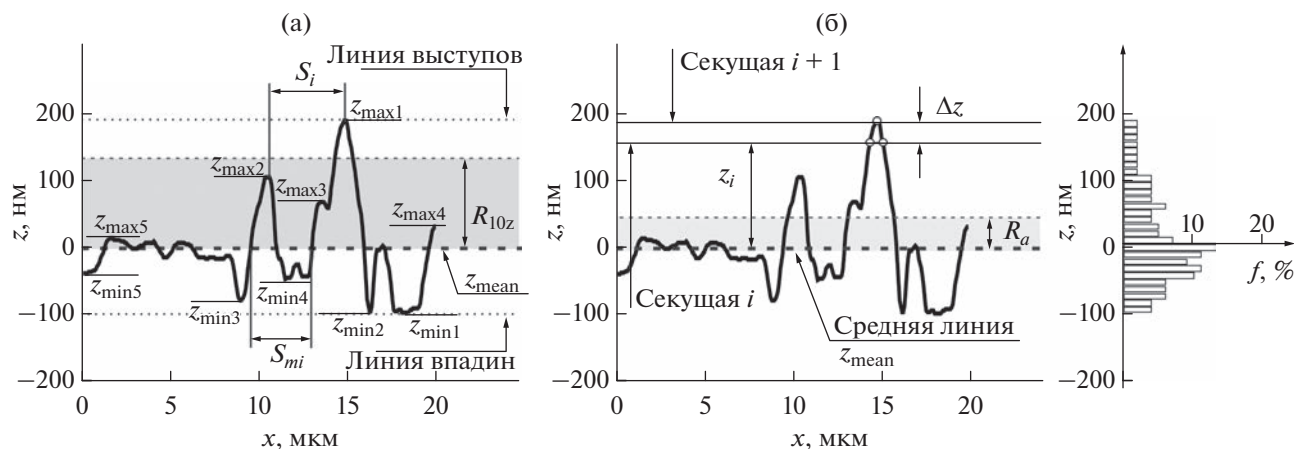


Рис. 3. К определению стандартизированных параметров шероховатости R_{10z} , S и S_m (а) и частотного распределения высот/впадин (б) профиля поперечного сечения поверхности пленки, $z_{mean} \approx 0$, $|z_{maxi}| > |z_{maxi+1}|$ и $|z_{mini}| > |z_{mini+1}|$, $i = \overline{1,5}$.

(рис. 3а). Ее положение z_{mean} , определяемое в метрологии шероховатых поверхностей с помощью метода наименьших квадратов, численно измеряли по программе SurfaceXplorer. На рис. 3а графически показана процедура аналитического вычисления следующих усредненных параметров шероховатости: высоты неровностей профиля R_{10z} , среднего шага местных выступов профиля S и среднего шага неровностей профиля S_m . По определению R_{10z} характеризует среднюю высоту наибольших неровностей, ее измеряют по 10 точкам локальных минимумов и максимумов профиля в пределах базовой длины как среднее расстояние между пятью наивысшими точками (выступы/пики) и пятью наинизшими точками (впадины) рельефа [32]:

$$R_{10z} = \frac{1}{5} \left(\sum_{i=1}^5 |z_{maxi}| + \sum_{i=1}^5 |z_{mini}| \right),$$

где z_{maxi} — высота i -го наибольшего выступа и z_{mini} — глубина i -й наибольшей впадины. Средний шаг местных выступов профиля S есть среднее расстояние между соседними вершинами характерных неровностей S_i в пределах базовой длины [32]:

$$S = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_i,$$

где n — число локальных пиков вдоль профиля. Учитывают только те соседние пики, разность высот которых не меньше 10% [32] от наибольшей высоты неровностей профиля, обозначенной в современной редакции ГОСТа как R_z . Этот экс-

тремальный параметр профиля R_z характеризует максимальную высоту профиля и вычисляется как расстояние между линиями выступов и впадин (рис. 3а). Ниже этого слоя располагается сплошной материал пленки. Используя данный высотный параметр, можно оценить толщину шероховатого, иногда называемого возмущенным [35], поверхностного слоя, частично заполненного материалом. Именно в шероховатом слое происходит изменение рельефа поверхности. Для пленок алюминия и его сплавов с марганцем и никелем получено, что при сканировании вдоль отдельных траекторий, как правило, R_{zi} превышает среднюю толщину пленок и в среднем R_z равен, соответственно, 180.1, 206.0 и 107.3 нм.

Средний шаг неровностей профиля S_m определяют как среднее арифметическое значение шага неровностей профиля S_{mi} в пределах базовой длины:

$$S_m = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m S_{mi},$$

где m — число отрезков средней линии, содержащих впадину и выступ вдоль средней линии профиля поверхности. Смысл S_m пояснен на рис. 3а. Получено, что для пленок алюминия и его сплавов значения среднего шага неровностей профиля S_m , который можно считать эквивалентным средней длине волны λ_a профиля [15], лежат в интервале ~ 2.0 – 5.8 мкм.

Отношение выше рассмотренных шаговых параметров профиля, определенных с использованием SurfaceXplorer, позволяет вычислить параметр $\psi = S/S_m$, характеризующий ширину спектра

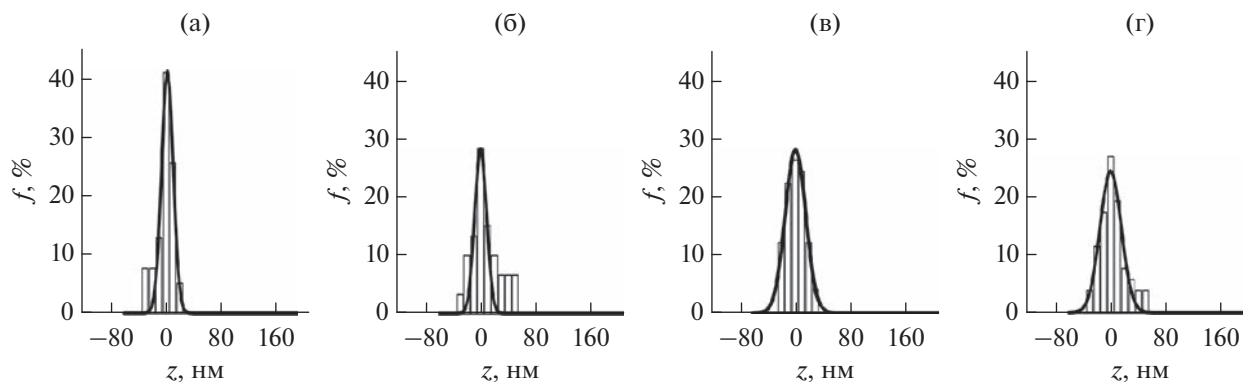


Рис. 4. Аналитически рассчитанные гистограммы распределения высот/впадин нанорельефа поверхности пленки сплава Al–1.4 ат. % Ni для профилей поперечного сечения нанорельефа вдоль линий сканирования № 4 (а), № 8 (б), № 9 (в) и всей поверхности (г) (пик расположен при –2.01 нм). Значения R_a , измеренные (аналитически), и σ (Origin-Pro): а – 8.72 и 8.45; б – 15.83 и 8.52; в – 10.60 и 14.85; г – 18.28 и 15.30 нм соответственно.

профиля. Экспериментально найденные значения ψ для стеклянной подложки и пленки алюминия совпадают и равны 1.23 (табл. 1). Для сплавов величина ψ приблизительно одна и та же и только на 4% выше исходного значения, рассчитанного для алюминиевой пленки, составляя в среднем 1.28.

Для каждого образца в результате описанной процедуры анализа рассчитан исследовательский гибридный параметр k , характеризующий пространственную неоднородность и форму нанорельефа поверхности пленок. Вычисленные значения k внесены в табл. 1 для сравнения микрогеометрии поверхности образцов. С увеличением времени осаждения пленок наблюдается немонотонное изменение гибридного параметра при росте шероховатости поверхности. Экспериментально получено, что значения указанного параметра для пленок алюминия и его сплава с никелем практически совпадают и равны ~2.14, что более чем в 50 раз выше его значения, определенного для стекла. Для сплава Al–Mn параметр k возрастает на 50% по сравнению с другими пленками и равен 3.19.

Исследование пространственной неоднородности и статистических характеристик топографии поверхности пленки, кроме определения параметров шероховатости, включало также процедуру построения гистограмм распределения высот/впадин неровностей как для одиночного профиля, так и для всего сканируемого участка поверхности. На рис. 3б графически показан способ нахождения частотного состава f шероховатости одиночного профиля поверхности методом подсчета числа пересечений профиля вспомогательными секущими, проведенными параллельно средней линии профиля поверхности с шагом

Δz . Для контроля корректности результатов статистической обработки АСМ-изображений параметр R_a аналитически рассчитывали как среднеарифметическое абсолютных значений отклонений профиля от средней линии в пределах базовой длины l по формуле [32]:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |z(x)| dx \approx \frac{1}{n} \sum_{i=1}^N |z_i - z_{\text{mean}}| = \frac{\sum_{i=1}^N |z_i - z_{\text{mean}}| n_i}{\sum_{i=1}^N n_i},$$

где $z(x)$ – функция отклонений профиля поверхности от средней линии, n – число разбиений профиля, z_i – отклонение профиля в произвольном сечении, n_i – число пересечений профилем вспомогательной i -й секущей на высоте z_i ; N – число секущих. С учетом экспериментальных значений параметра R_z , задающего максимальную высоту неровностей профиля, удовлетворительной степени точности R_a , рассчитанной аналитически, достигали при шаге $\Delta z = 10$ нм.

На рис. 4 представлен пример аналитического измерения частотного состава поверхности пленки сплава Al–Ni, осажденной на стекло при $U = 3.0$ кВ и $t = 6$ ч. Профильный анализ на рис. 4а–4в был выполнен для нанорельефов, построенных вдоль выбранных линий сканирования пленки сплава Al–1.4 ат. % Ni (рис. 2в). Отметим, что в программе SurfaceXplorer построение гистограмм для отдельного профиля поперечного сечения поверхности не предусмотрено. Исходя из допущения, что закон распределения материала (ме-

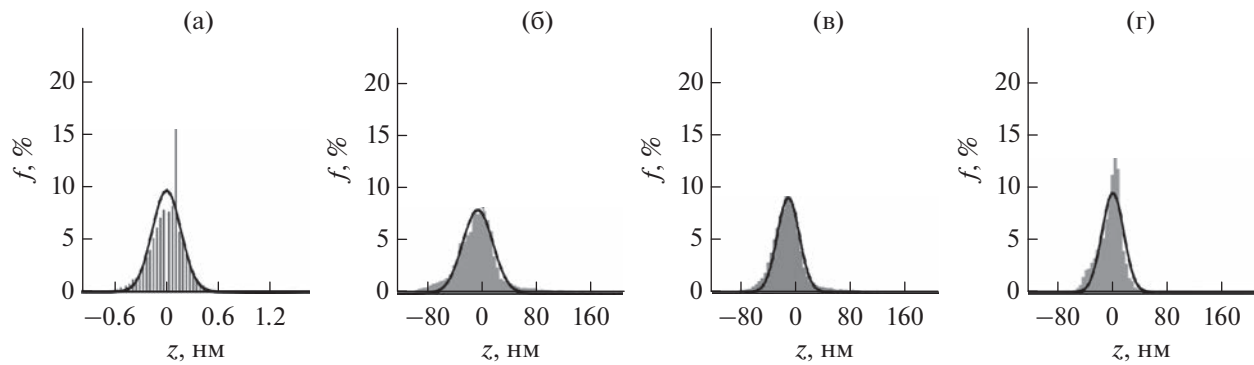


Рис. 5. Гистограммы распределения высот/впадин нанорельефа поверхности исходной стеклянной подложки (а), а также тонких осажденных на стекло пленок Al (б), сплавов А–2.1 ат. % Mn (в) и Al–1.4 ат. % Ni (г), полученные с помощью программы SurfaceXplorer и аппроксимированные в OriginPro распределением Гаусса.

талла/сплава) по высоте шероховатого поверхностного слоя пленки близок к нормальному, экспериментальные гистограммы аппроксимировали распределением Гаусса. Среднеквадратичное отклонение высот точек поверхности σ , определяемое в OriginPro при аппроксимации, можно рассматривать как статистический параметр, характеризующий нерегулярность рельефа, т.е. степень его “гетерогенности”, или меру нарушения его “планарности”. Как видно из рис. 4а–4в, чем больше σ , тем выше “изборожденность” профиля поверхности (рис. 2в) и тем удовлетворительнее описывается кривой Гаусса эмпирическое распределение. Кривая Гаусса указывает на то, как часто повторяется в профиле та или иная локальная высота/впадина. Например, наиболее часто встречается высота, совпадающая со средней линией профиля. Результат аналитического топографического анализа поверхности пленки, изображенной на рис. 2б, показан на рис. 4г.

На рис. 5 представлены полученные с использованием SurfaceXplorer гистограммы распределения высот/впадин нанорельефа стеклянной под-

ложки и пленок Al и его сплавов, АСМ-изображения которых приведены на рис. 1. Установлено, что эмпирические частотные распределения ординат профиля $f(z)$ исследованных поверхностей унимодальны и качественно согласуются с нормальным распределением. Параметры, описывающие гистограммы после цифровой обработки в OriginPro и аппроксимации распределением Гаусса, приведены в табл. 2. Обнаружено, что в случае стекла степень отклонения распределения рельефа поверхности по высоте от нормального ($R_{sk} = 0$, $R_{ku} = 3$) минимальна. Для пленок при увеличении времени их нанесения наблюдается рост R_{ku} при повышении R_{sk} . При сравнении рис. 5г и 4б обнаруживается следующая масштабная зависимость от участка анализа поверхности: в случае топографического анализа при усреднении по всей поверхности высота итоговой гистограммы закономерно понижается.

Согласно полученным РЭМ-изображениям на рис. 6 тонкие пленки Al и сплавов Al–2.1 ат. % Mn и Al–1.4 ат. % Ni, осажденные на стекло, представляют собой сплошные покрытия без деформации.

Таблица 2. Значения параметров, описывающих гистограммы распределения высот/впадин нанорельефа поверхности исходной стеклянной подложки и осажденных на стекло пленок Al и сплавов Al–2.1 ат. % Mn и Al–1.4 ат. % Ni (рис. 5)

Материал		SurfaceXplorer			OriginPro				
образец	t , ч	R_{sk}	R_{ku}	z_{mean} , нм	z_c , нм	f_{max} , %	A , усл. ед.	σ , нм	$COD(R^2)$
Стекло	—	–0.40	4.03	–0.1	–0.02	9.72	4.04	0.17	0.89
Al	10.0	1.72	10.11	–3.21	–4.57	7.87	432.97	22.0	0.98
Al–Mn	9.1	2.76	15.64	–4.01	–10.39	8.92	356.44	15.95	0.98
Al–Ni	6.0	–0.80	7.35	–2.07	1.0	9.43	371.90	15.77	0.95

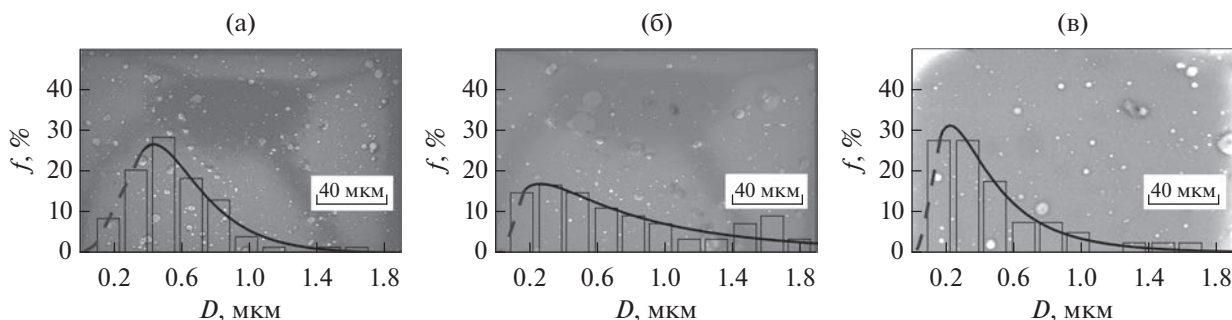


Рис. 6. Типичные РЭМ-изображения поверхности осажденных на стеклянную подложку тонких пленок Al (а), а также сплавов Al–2.1 ат. % Mn (б) и Al–1.4 ат. % Ni (в) с соответствующими гистограммами распределения микрочастиц капельной фракции по размерам.

ций. Присутствие микрочастиц капельной фракции из наносимого покрытия на поверхности пленок объясняется наличием капель катодного материала в потоках плазмы, генерируемых дугой. Большинство микрочастиц имеет сферическую форму. Частичное расплющивание некоторых микрочастиц, указывающее на то, что они попали на поверхность пленки в расплавленном состоянии, может способствовать увеличению их адгезии к поверхности пленок. В табл. 1 представлены результаты статистического анализа РЭМ-изображений, проведенного с помощью метода секущих. Можно видеть, что при сравнительно малом времени осаждения пленки микрочастицы капельной фракции на поверхности пленки сплава Al–Ni имеют наименьший размер и наименьшую объемную долю (0.46 мкм и 1.77%) по сравнению с остальными пленками. Обнаружено, что значения удельной поверхности границ $s_{уд}$ микрочастиц на поверхности пленок сплавов Al–Mn и Al–Ni одинаковы, их размер и объемная доля примерно в два раза выше в случае сплава с марганцем (0.96 мкм и 3.82%). Это свидетельствует о меньшей поверхностной плотности микрочастиц капельной фракции на поверхности пленки сплава Al–Mn, в том числе из-за замуровывания ранее

осажденных микрочастиц по мере роста покрытия с течением времени нанесения.

Кривые частот распределения размеров микрочастиц (рис. 6) демонстрируют положительное отклонение от нормального закона и с достоверностью аппроксимации $COD(R^2)$ 0.84–0.98 описываются логнормальными кривыми. В табл. 3 приведены следующие статистические параметры моделирования: модальное значение z_{max} , соответствующее максимуму логнормального распределения, а также медианное z_c и среднее $\langle z \rangle$ значения. Получено, что в качестве характеристики размера микрокапель предпочтительно использовать значения $\langle z \rangle$, поскольку в этом случае интервалы погрешности определения среднего размера диаметра микрочастиц методом секущих и с помощью построения функции логнормального распределения удовлетворительно перекрываются. Статистический анализ данных РЭМ позволяет выделить размерную группу микрочастиц капельной фракции, которая внесла наибольший вклад в формирование рельефа поверхности пленок. Получено, что наибольшая доля (60–70%) микрочастиц на поверхности пленок имеет размер до 0.6 мкм. При увеличении време-

Таблица 3. Значения параметров моделирования, аппроксимирующего гистограммы распределения частиц микрокапельной фракции по размерным группам на поверхности осажденных на стекло пленок Al и сплавов Al–2.1 ат. % Mn и Al–1.4 ат. % Ni (рис. 6)

Материал		OriginPro							
образец	t , ч	z_{max} , мкм	z_c , мкм	$\langle z \rangle$, мкм	f_{max} , %	A , усл. ед.	σ , мкм	CV , %	$COD(R^2)$
Al	10.0	0.43	0.55	0.61	27.88	16.24	0.31	31.17	0.95
Al–Mn	9.1	0.44	0.76	1.27	16.97	19.90	1.70	41.26	0.84
Al–Ni	6.0	0.23	0.34	0.48	27.30	16.14	0.39	40.48	0.98

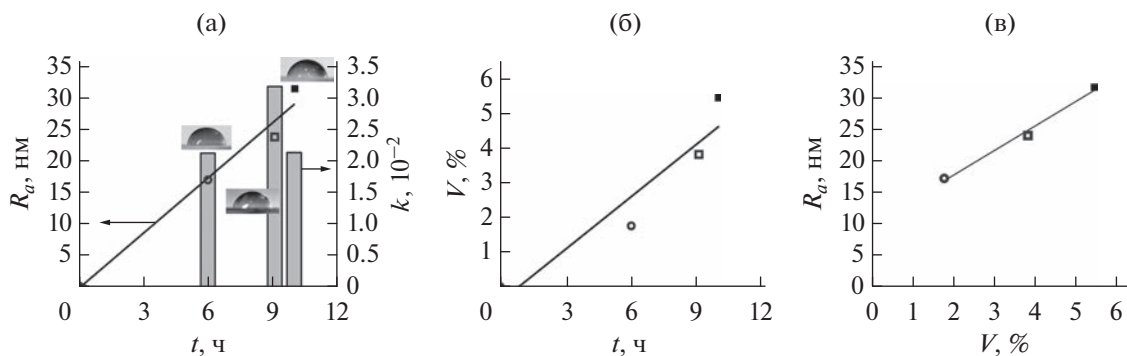


Рис. 7. Корреляция между топографическими параметрами R_a , k (а) и объемной долей частиц микрокапельной фракции V (б) и временем осаждения покрытий на стеклянную подложку (●), а также зависимость R_a от V (в) для тонких пленок Al ($t = 10$ ч) (■) и сплавов Al–2.1 ат. % Mn ($t = 6$ ч) (○) и Al–1.4 ат. % Ni ($t = 9.1$ ч) (□). Показана форма капель дистиллированной воды на поверхности пленок. Эмпирические значения коэффициентов уравнения $y = ax + b$ и $COD(R^2)$ при аппроксимации данных: $a = 2.92$, $b = -0.17$, $COD = 0.98$ (а); $a = 0.50$, $b = -0.37$, $COD = 0.90$ (б); $a = 3.89$, $b = 9.83$, $COD = 0.99$ (в).

ни осаждения от 6 до 10 ч доля более крупных микрочастиц диаметром 0.6–1.0 мкм возрастает, площадь под кривой логнормального распределения практически не изменяется. Значение коэффициента вариации CV , характеризующего степень однородности данных, для пленок сплавов превышает 33% (случай однородной совокупности) в отличие от пленки алюминия, для которой получено, что распределение по размерам микрочастиц более однородно ($CV = 31.2\%$).

В ходе проведенных исследований по смачиванию образцов дистиллированной водой установлено, что пленки алюминия и его сплавов проявляют гидрофильные свойства. Форма капля на поверхности пленок показана на рис. 7а. Осаждение на стеклянную подложку пленки Al, как и его сплавов Al–2.1 ат. % Mn и Al–1.4 ат. % Ni, при $U = 3.0$ кВ понижает степень гидрофильности поверхности стекла, которое частично смачивается водой ($\theta = 22.0^\circ$). В случае пленок равновесный краевой угол смачивания увеличивается и достигает наибольшего значения (81.30°) для алюминиевого сплава с никелем (табл. 1).

Тонкопленочные покрытия в настоящей работе были сформированы методом ОПАСИ, отличительным преимуществом которого является применение ионов осаждаемого металла в качестве ассистирующих ионов, что обеспечивает получение покрытий без введения примесей инертных газов. При ионно-лучевом осаждении энергия осаждающихся частиц лежит в диапазоне от единиц до десятков эВ и не снижается в процессе нанесения пленок, так как процесс протекает в высоком вакууме. Использование метода ОПАСИ обеспечивает повышенные свойства пленок, в

том числе хорошее сцепление покрытия с подложкой без каких-либо ограничений на состав наносимых слоев и их толщину [36]. В качестве катодного плазмообразующего материала могут быть использованы как тугоплавкие, так и легкоплавкие металлы или сплавы, позволяющие синтезировать пленки разнообразного состава. В процессе осаждения пленок скорость “кристаллизации” при остывании каскадов атомных столкновений составляет 10^{12} – 10^{13} К/с [19], что значительно выше, чем, например, в случае высокоскоростной кристаллизации из жидкой фазы (10^6 К/с) [37], а достаточные для моделирования свойств сплавов концентрации легирующих компонентов не превышают нескольких атомных процентов. Это стимулирует исследование закономерностей формирования структуры слабелегированных сплавов алюминия, модифицированных ионно-лучевыми методами. Получение материалов в неравновесных условиях при гипервысоких скоростях охлаждения, таким образом, позволяет разрабатывать сплавы алюминия, обладающие уникальными физико-химическими свойствами, которых невозможно достичь при использовании традиционных методов синтеза и термической обработки. В частности, морфология поверхности пленок, осаждаемых ионно-плазменным напылением, играет исключительно важную роль в управлении комплексом поверхностных свойств покрытий, которые определяются не столько характеристиками материала в целом, сколько структурой поверхностных слоев системы покрытие/подложка, включая рельеф поверхности.

Как следует из полученных в данном исследовании результатов, влияние исходного рельефа подложки на формирование морфологии тонких пленок обнаруживается при анализе продольных параметров шероховатости. Соотношение шаговых параметров профиля ψ металлических пленок незначительно отличается от значения, определенного для стеклянной подложки ($\psi = 1.23$) (табл. 1). Поскольку $\psi > 1$, это указывает на то, что шероховатую поверхность и стекла, и металлических пленок нельзя рассматривать в виде синусоидального профиля ($\psi = 1$). К этому же выводу приводит анализ соотношения поперечных параметров R_q/R_a . Считают, что среднеквадратичная шероховатость R_q является параметром, альтернативным шероховатости, характеризующей среднюю высоту неровностей профиля R_a , и в наиболее полной мере характеризует профили, описываемые случайными функциями. В случае покрытия с синусоидальным профилем эти параметры различаются незначительно, и согласно теории $R_q = 1.11R_a$ [38]. В настоящей работе при условии, что стеклянная подложка не имеет выраженного рельефа, отношение для стекла R_q/R_a равно 1.29 (табл. 1), т.е. достаточно хорошо выполняется известное соотношение $R_q = 1.25R_a$, справедливое для гауссовской случайной поверхности [38]. Поэтому закономерным представляется экспериментально определенный факт, что в случае стеклянной подложки усредненные амплитудные параметры шероховатости — асимметрия и эксцесс плотности распределения ординат профиля поверхности — близки к теоретическим значениям для нормального случайного профиля ($R_{sk} = 0$, $R_{ku} = 3$). Однако в поперечном сечении рельеф поверхности пленок алюминия и его сплавов на первый взгляд не повторяет рельеф стеклянной подложки. Во-первых, шероховатость поверхности тонкой пленки сплава Al—Ni хотя и минимальна по сравнению с другими образцами, но величина R_q на 80% выше, чем R_a . В то же время для пленок сплава Al—Mn и чистого алюминия различие между этими параметрами высоты менее значительно, составляет около 65%. Если также учесть асимметричность гистограммы поверхности пленки сплава Al—Ni в области частотного распределения впадин, то получаем, что результаты АСМ-анализа хорошо согласуются и указывают на островковый механизм роста пленок [39] по механизму Фольмера—Вебера (Vollmer—Weber). Во-вторых, если в случае пленки сплава Al—Ni толщиной ~50 нм обнаружены сравнительно глубокие впадины ($R_{sk} = -0.8$), то положительная

асимметрия ($R_{sk} = 1.72-2.76$) частотных распределений высот/впадин поверхности алюминия (90 нм) и его сплава с марганцем (80 нм) характеризует более толстые пленки как покрытия, имеющие высокие неровности при неглубоких впадинах. Значения коэффициента эксцесса распределения R_{ku} для пленок выше трех, что указывает на острый пик частотного распределения локальных максимумов и минимумов, когда наблюдается наибольшее сосредоточение структурных элементов вблизи средней линии профиля. Рельеф поверхности пленки сплава Al—Mn характеризуется наибольшим эксцессом ($R_{ku} = 15.64$). Подобная зависимость означает, что при длительном осаждении пленок параллельно заполнению впадин формируются остроконечные выступы. Этот процесс преобладает над сглаживанием крупных пиков и может быть объяснен формированием субмикронной конусообразной морфологии. Поскольку в большинстве случаев допустимо считать нормальным распределение с асимметрией, значение которой по модулю близко к двум [40], нанорельеф пленок алюминия и его сплавов, полученных методом ОПАСИ, можно в целом рассматривать как реализацию случайного нормального процесса. Таким образом, среди факторов, определяющих формирование структуры осажденных алюминиевых пленок, необходимо учитывать и характеристики поверхности используемой стеклянной подложки. Причиной достаточно высоких значений эксцесса профилей пленок может быть чувствительность данного параметра к отдельным выступам/впадинам.

Дополнительно отметим, что легирование алюминия приводит к уменьшению дисперсии размеров структурных элементов поверхности пленки в нанометровом масштабе, поскольку среднеквадратичное отклонение σ , определенное при аппроксимации полигонов частот $f(z)$, снижается в 1.4 раза (табл. 2). Отличительной чертой морфологии пленок сплавов является одинаковая величина дисперсии распределения локальных максимумов и минимумов. Как видно из рис. 7а, в процессе осаждения пленок исследовательский гибридный параметр ведет себя немонотонно с изменением шероховатости и имеет максимум для сплава Al—Mn. Оба амплитудных параметра R_a и R_{10z} , как известно, линейно коррелируют, однако зависимость k от R_a не является линейной. Это указывает на то, что если поверхности пленки сплава Al—Ni свойственна достаточно высокая плотность мелких структурных элементов, то длительное (до 9.1 ч) ионно-ассистированное осаждение сплава Al—Mn приводит не только к

формированию конусообразной морфологии, но и к уменьшению расстояния между выступами неровностей профиля рельефа по сравнению с остальными пленками (рис. 1).

Графики на рис. 4, полученные аналитически, показывают существенное изменение вероятностных характеристик параметров шероховатости при переходе от профильной оценки к топографической. Высокая степень достоверности микротопографических параметров обусловлена тем, что базовая площадка шероховатой поверхности наиболее информативна по сравнению с одиночным сечением поверхности в пределах базовой длины. Согласно результатам профилирования пленок алюминия и его сплавов, шаг неровностей (длин волн) шероховатости λ_a в среднем равен 3.9 мкм, и, следовательно, максимальная пространственная частота, обратная по величине λ_a [41], равна 0.25 мкм^{-1} . Как известно, при дискретизации непрерывной функции, чтобы не была потеряна информация о ее спектральном составе, на каждый цикл колебания должно приходиться не менее двух отсчетов [41]. Из литературы [41, 42] следует, что шаг дискретизации при анализе не должен превышать $\lambda_a/2$. Поскольку поверхность пленок можно считать однородной и изотропной, по крайней мере, в рамках базовой длины, а профилирование возможно проводить в разных направлениях, получаем условие, выполнение которого обеспечивает статистическую достоверность результатов профилирования при измерении совокупности амплитудных и шаговых параметров шероховатости: шаг Δu ограничивается величиной 2 мкм при аналитическом топографическом анализе. Это подтверждает справедливость выбора шага перемещений $\Delta u = 2 \text{ мкм}$ (рис. 2а) при задании траекторий профилирования на предварительной стадии предложенного алгоритма анализа рельефа топографической карты поверхности по оцифрованному АСМ-изображению пленок.

Таким образом, сравнение микротопографических параметров поверхности в продольном и поперечном направлениях, а также анализ поверхностной плотности и размеров крупномасштабных неоднородностей — частиц микрокапельной фракции — показывают, что в результате легирования степень морфологической неоднородности поверхности пленок сплавов, в том числе объемная доля микрочастиц (рис. 7б), снижается. Согласно теории зародышеобразования и роста пленок [43], размер устойчивых зародышей обратно зависит от температуры плавления металла. В экспериментах существенной зависимо-

сти размеров микрокапельной фракции от температуры плавления материала (660.4°C для Al, 693.7°C для сплава Al–2.1 ат. % Mn и 658.3°C для сплава Al–1.4 ат. % Ni [44]) не наблюдалось. Заметим, что в процессе осаждения скорость роста объемной доли частиц микрокапельной фракции примерно в шесть раз ниже, чем скорость возрастания среднеарифметической шероховатости пленки с повышением времени осаждения до 10 ч (значения коэффициента a положительной линейной зависимости вида $y = ax + b$ на рис. 7а, 7б). Линейный характер корреляции среднеарифметической шероховатости поверхности и объемной доли микрокапель со временем нанесения покрытия на рис. 7в свидетельствует о существенном вкладе поверхностных микронеровностей в виде микрокапель в топографию поверхности. Однако наличие на поверхности пленок микрочастиц из наносимого на подложку покрытия не приводит к бимодальности частотного распределения (рис. 5), как можно было бы ожидать при геометрической детерминированности процесса формообразования пленок. Значит морфология тонких металлических пленок на основе алюминия определяется в основном механизмом их роста, обсужденным выше.

Проблеме смачивания шероховатых поверхностей уделяется большое внимание, поскольку модель идеально гладкой и химически однородной поверхности редко применима при описании реальных поверхностей. Краевой угол смачивания — это макроскопический параметр, и он является интегральной характеристикой гидрофильности/гидрофобности поверхности твердой фазы. Чем сильнее взаимодействие между частицами жидкости и частицами, составляющими поверхность твердого тела, тем благоприятнее условия для смачивания и поверхность эффективнее адсорбирует молекулы воды. В выполненных экспериментах получено, что размер капли дистиллированной воды многократно превышает характерный размер обнаруженных топографических неоднородностей нано- и микромасштаба на поверхности пленок алюминия и его сплавов, что позволяет считать угол смачивания неизменным вдоль линии соприкосновения жидкой и твердой фаз. Как известно, при смачивании водой различных разновидностей стекол минимального краевого угла достигают на силикатном стекле [45]. Измеренный в работе равновесный краевой угол смачивания для капель дистиллированной воды на стеклянной подложке ($\theta = 22^\circ$) хорошо согласуется с литературными данными для силикатного стекла [45]. Приведенные в табл. 1 результаты демонстрируют, что в результате осаждения на

стеклянную подложку методом ОПАСИ покрытия — пленок алюминия или его бинарных сплавов с марганцем или никелем — смачиваемость системы покрытие/подложка понижается и зависит как от рельефа, так и элементного состава поверхности. В частности, установлено, что увеличение шероховатости поверхности пленок при длительном осаждении приводит к большему растеканию капли воды и закономерному уменьшению равновесного краевого угла смачивания. Следовательно, равновесное состояние капли на шероховатой поверхности пленок алюминия и его сплавов описывается моделью Дерягина—Венцеля [46]. Рис. 7а наглядно иллюстрирует реализацию гомогенного режима смачивания пленок водой: в устойчивом состоянии Венцеля сглаживание рельефа увеличивает краевой угол гидрофильной поверхности, т.е. ухудшает ее смачиваемость. Прямая корреляционная зависимость между равновесным краевым углом смачивания и гибридным коэффициентом k для пленок алюминия и его бинарных сплавов с марганцем и никелем не наблюдается. Значит жидкость, контактируя с нано- и микронеровностями поверхности, заполняет все полости нанорельефа пленок, легко проникая в углубления независимо от формы неровностей профиля.

Как упомянуто выше, краевой угол смачивания можно также рассматривать как параметр, пригодный для оценки свободной поверхностной энергии пленок, которая является функцией состояния поверхности. Вместе с тем современные исследования показывают, что, поскольку свободная поверхностная энергия металла, имеющая дисперсионную и полярную составляющие, изменяется при введении в него добавок, легирование позволяет влиять на смачиваемость поверхности образцов, способствуя ее гидрофобизации или гидрофилизации [47, 48]. Краевой угол смачивания выше для поверхностей с малой энергией [28, 46, 49]. По своей природе металлы, в частности алюминий (865 мН/м), характеризуются высокими значениями поверхностной энергии в отличие от стеклянной подложки (20 мН/м) и, следовательно, можно ожидать, что вода, имеющая низкую поверхностную энергию (72 мН/м), должна хорошо растекаться на поверхности исследованных ионно-осажденных пленок алюминия и его сплавов. Однако при рассмотрении зависимости гидрофилизации смачиваемой поверхности пленок от их состава обнаружено, что их степень смачиваемости ниже ожидаемой. Образцы характеризуются равновесными краевыми углами смачивания, лежащими в интервале от 73° до 82°, которые в разы выше, чем обычно сообща-

ется в литературе для образцов из алюминия [50–53]. Установленное противоречие означает, что на величину равновесного краевого угла смачивания изученных поверхностей оказывают влияние физические и химические факторы, которые понижают свободную поверхностную энергию пленок. Во-первых, на понижение гидрофильных свойств пленок, очевидно, влияет наличие в покрытиях, сформированных при ионно-ассистированном осаждении металлов [54], водорода, углерода и кислорода. Часть атомов водорода, углерода и кислорода находится в несвязанном состоянии [54]. Источником этих примесей в пленках является остаточная атмосфера вакуумной камеры, содержащая летучие фракции углеводорода вакуумного масла диффузионного паромасляного насоса. О росте свободной поверхностной энергии после очистки поверхности ГЦК-металлов в том числе без изменения при обработке шероховатости поверхности сообщается в [55]. Во-вторых, ухудшение смачиваемости алюминиевых материалов водой, когда углы смачивания θ лежат в интервале 70°–90°, авторы [34, 53, 56, 57] объясняют формированием на воздухе на поверхности образцов оксидно-гидроксидного слоя, поскольку величина краевого угла смачивания при контакте водной капли с покрытием в том числе зависит от концентрации ОН-групп на поверхности. Дополнительно следует обратить внимание на то, что нанесение пленки из сплава Al–Ni значительно понижает гидрофильность поверхности системы тонкая пленка/подложка, формируемой при ионном ассистировании. Наоборот, осаждение пленки сплава Al–Mn вместо алюминия на стекло-подложку не приводит к какому-либо значительному изменению гидрофильности изучаемой системы. Это указывает на то, что существенное влияние на образование защитного слоя на алюминии оказывают в том числе легирующие элементы в сплаве. В процессе синтеза в неравновесных условиях сплавов алюминия, например, при высокоскоростной кристаллизации методом центробежной закалки расплава, легирующие добавки могут концентрироваться в приповерхностном слое получаемых фольг [58] и тем самым повышать их устойчивость к окислению. С этой точки зрения особый интерес вызывают результаты, полученные ранее для быстро затвердевших бинарных сплавов Al–Mn и Al–Ni [59, 60], согласно которым поверхность синтезированных фольг обеднена марганцем, но обогащена никелем. Исследованиями быстро затвердевших фольг чистого алюминия и сплавов Al–Cr, в которых приповерхностные области образцов, как и в случае сплавов Al–Mn,

обеднены легирующим элементом (хромом), с помощью фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения подтверждено, что в состав оксидной пленки входят гиббсит $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, диаспор $\alpha\text{-AlOOH}$ и бемит $\gamma\text{-AlOOH}$ [61]. Кроме того, на поверхности фольг неравномерно распределены высокодисперсные включения (возможно, кластеры) хрома, в области которых алюминий и хром находятся преимущественно в металлическом состоянии. Это указывает на то, что сложный характер изменения угла смачивания при переходе от пленки чистого алюминия к пленкам его бинарных сплавов может быть обусловлен химической неоднородностью поверхности образцов. При контакте капли воды с поверхностью, содержащей гетерогенные участки с различной смачиваемостью, смачивание неоднородно (смешанное) и протекает по гетерогенному механизму [62, 63]. Однако, как показали исследования последних лет, теоретические исследования в этой области сталкиваются с трудностью определения доли твердого тела, которое смачивается водой при контакте с каплей, когда учитывают топографию его поверхности, что усложняет анализ явления смачиваемости для нано- и микроразмерных систем. Обзор нерешенных вопросов и проблем смачивания, включая рассмотрение факторов, которые могут оказывать влияние на механизм смачивания поверхности реальных тел, выходит за рамки данной работы. Этому посвящены тематические обзоры, например [64]. Поэтому вопросы определения роли состава и химического состояния поверхности металлических материалов, в частности на основе алюминия, в реализации режимов гомогенного/гетерогенного смачивания при контакте с водными средами остаются мало изученными, и их исследуют целенаправленно с фундаментальной и прикладной точек зрения.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты указывают на сильную корреляцию равновесного краевого угла смачивания, зависящего от химического состава материала пленок, осажденных на стеклянные подложки методом ОПАСИ, как с параметрами шероховатости нанорельефа, так и с физико-химическим состоянием гетерофазной поверхности образцов. Для определения элементного состава неоднородной структуры оксидно-гидроксидного слоя на поверхности пленок алюминия и его сплавов необходимы дополнительные исследования, которые планируется в дальнейшем выполнить методом резерфордовского обратного рассеяния. Обнаруженные в работе закономерности структурообразования пленок алюминия при его леги-

ровании могут быть использованы для управления свойствами тонкопленочных структур, в частности прогнозирования их смачиваемости, и хорошо согласуются с предварительными данными, полученными для тонких пленок сплавов Al–Cr и Al–Fe в [27, 65]. Полученные результаты указывают на перспективность продолжения исследования взаимосвязи параметров шероховатости с физико-химическими свойствами сформированных при гиперскоростной кристаллизации пленок на стеклянных подложках путем модифицирования состава покрытий и условий ионно-ассистированного осаждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительные исследования поверхности тонких пленок алюминия и его бинарных сплавов с марганцем и никелем методами АСМ и РЭМ позволили оценить изменение однородности структуры пленок в зависимости от их состава и времени осаждения на стеклянную подложку при асистирувании собственными ионами и выявить корреляцию между топографическими параметрами и такими компонентами структуры поверхности, как частицы микрокапельной фракции из плазмы вакуумно-дугового разряда. Аппроксимация частотных распределений была выполнена с помощью стандартных статистических методов в математическом пакете OriginPro. На АСМ-изображениях проявляется островковый характер поверхности пленок. Среднеарифметическая шероховатость покрытий изменяется в интервале 17–32 нм. Статистическая обработка поперечных и латеральных размеров элементов рельефа поверхности металлических пленок позволила определить совокупность поперечных, продольных и комплексных параметров для оценки шероховатости поверхности и ее локальной микроструктуры. Экспериментальные функции распределения высот и впадин нанорельефа поверхности пленок унимодальны и удовлетворительно согласуются с распределением Гаусса. Частотные распределения микрокапельной фракции по размерам имеют логнормальный характер. Установлено, что при формировании субмикронной конусообразной морфологии степень морфологической неоднородности поверхности пленок сплавов снижается по сравнению с пленками чистого алюминия. При длительном осаждении количество микрочастиц на поверхности образцов с увеличением их диаметра уменьшается. Для пленок сплавов характерен разброс микрокапель по размерам. Изменение среднеарифметической шероховатости пленок как функции объемной доли

микрокапель описывается положительной линейной зависимостью.

Описанный подход позволил выявить зависимость рельефа поверхности пленок от структуры стекла-подложки, а также изучить влияние поверхностных неоднородностей на смачивающие свойства синтезированных гидрофильных покрытий. В частности, гибридный параметр k , рассчитанный инструментами АСМ при анализе профилей шероховатости поверхности образцов для оценки формы неровностей, возможно использовать как индикатор характера смачивания пленок водой. Предложенная методология определения параметров структуры поверхности с использованием аналитического профильного и топографического анализа АСМ-изображений пленок алюминия и его сплавов может быть адаптирована для реализации в программном обеспечении промышленно выпускаемых приборов и пригодна для количественного анализа морфологии и топографии образцов в нано- и микрометровом диапазонах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках программы ГПНИ “Физическое материаловедение, новые материалы и технологии” (2016–2020 гг., подпрограмма “Материаловедение и технологии материалов”, задание 1.40, № ГР 20161123). Авторы благодарны О.Г. Бобровицу (БГТУ), С.В. Гусаковой (Межвузовский центр обслуживания научных исследований, БГУ) и Ю.С. Яковенко (БГПУ) за помощь при получении образцов методом ОПАСИ и проведении РЭМ- и АСМ-измерений.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mbat S.O., Nwonu S.E., Orelaja O.A., Nwigwe U.S., Gou X.-F.* // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. № 12. P. 122001. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab52cd>
2. *Možetič M., Vesel A., Primc G. et al.* // Thin Solid Films. 2018. V. 660. P. 120. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.05.046>
3. *Холодкова Н.В., Холодков И.В.* // Электронная обработка материалов. 2016. Т. 52. № 5. С. 75.
4. *Гременок В.Ф., Тиванов М.С., Залесский В.Б.* Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов. Минск: Центр БГУ, 2007. 222 с.
5. *Антонец И.В., Голубев Е.А., Щеглов В.И.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 6. С. 85.
6. *Божсков В.Г., Торхов Н.А., Ивонин И.В., Новиков В.А.* // ФТП. 2008. Т. 42. № 5. С. 546.
7. *Остапчук А.К., Кузнецова Е.М., Михалищев А.Г.* // Зауральский научн. вестн. 2014. № 2(6). С. 15.
8. *Антонец И.В., Котов Л.Н., Некипелов С.В., Голубев Е.А.* // Журн. технической физики. 2004. Т. 74. № 3. С. 24.
9. *Антонец И.В., Голубев Е.А., Котов Л.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2007. № 8. С. 65.
10. *Зайцева А.О.* // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. 2015. Т. 2. С. 83.
11. *Сдобняков Н.Ю., Антонов А.С., Иванов Д.В.* Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях. Монография. Тверь, 2019. 168 с.
12. *Сергеев В.Е., Воротынцев В.М., Сазанова Т.С., Воротынцев И.В., Кононов С.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 9. С. 12. <https://doi.org/10.31857/S1028096020090186>
13. *Афанасьева Л.Е., Измайлов В.В., Новоселова М.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 5. С. 68. <https://doi.org/10.31857/S1028096021050022>
14. *Измайлов В.В., Новоселова М.В.* // Вестн. Тверского гос. техн. ун-та. Сер. Технические науки. 2020. № 3(7). С. 5. <https://doi.org/10.46573/2658-5030-2020-3-5-13>
15. *Григорьев А.Я.* Физика и микрогеометрия технических поверхностей. Минск: Беларуская навука, 2016. 247 с.
16. *Измайлов В.В., Афанасьева Л.Е., Новоселова М.В.* // Механика и физика процессов на поверхности и в контакте твердых тел, деталей технологического и энергетического оборудования. 2020. № 13. С. 4.
17. *Lu B., Li N.* // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 326. P. 168. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.138>
18. *Kubiak K.J., Wilson M.C.T., Mathia T.G., Carval P.* // Wear. 2011. V. 271. № 3–4. P. 523. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.03.029>
19. *Sigmund P.* // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 25. № 3. P. 169. <https://doi.org/10.1063/1.1655425>
20. *Ташлыков И.С., Белый И.М.* Способ нанесения покрытий. Патент РБ № 2324. Бюл. гос. пат. Ведомства Республики Беларусь, 1999. № 1. С. 30.
21. *Картер Г., Коллигон Д., Ташлыков И.С.* // Перспективные материалы. 1999. № 1. С. 5.
22. *McEvoy A.J., Castaner L., Markvart T.* Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation. Amsterdam: Academic press, 2013. 600 p.
23. *Garcia-Mendez M., Morales-Rodriguez S., Machorro R., De La Cruz W.* // Revista Mexicana de Fisica. 2008. V. 54. № 4. P. 271.
24. *Rau U., Schock H.W.* // Clean Electricity from Photovoltaics. 2001. P. 277.
25. *Ташлыкова-Бушкевич И.И., Мойсейчик Е.С., Лобач Р.Д., Суходольский Д.В.* // Материалы и структуры современной электроники: материалы VIII Междунар. науч. конф. Минск, 2018. С. 111.
26. *Ташлыкова-Бушкевич И.И., Яковенко Ю.С., Мойсейчик Е.С., Бейда А.И.* // Актуальные проблемы

- физики твердого тела: сб. докл. VIII Междунар. науч. конф. В 3 т. Т. 1. Минск, 2018. С. 170.
27. *Tashlykova-Bushkevich I., Izmailovich A., Stoliar I., Ahkarkina A., Derkach A.* // Взаимодействие излучений с твердым телом: матер. 14-й Междунар. конф. Минск, 2021. С. 396.
 28. *Рудакова А.В., Емелин А.В.* // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 1. С. 3.
 29. *Суслов А.А., Чикунов В.В., Шашолко Д.И., Чижик С.А.* // Докл. VI Белорус. семинара по сканирующей зондовой микроскопии БЕЛСЗМ-6. Минск, 2004. С. 123.
 30. *SurfaceXplorer*. <http://microtm.com/sx/sxr.htm>.
 31. *Экслер Л.И.* Метрологические и технологические исследования качества поверхности. Рига: Зинатне, 1976. С. 37.
 32. *Raposo M., Ferreira Q., Ribeiro P.A.* // Modern Research and Educational Topics in Microscopy. 2007. V. 1. P. 758.
 33. *Салтыков С.А.* Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976. 272 с.
 34. *Ташлыкова-Бушкевич И.И., Яковенко Ю.С., Шепелевич В.Г., Ташлыков И.С.* // Физика и химия обработки материалов. 2016. № 3. С. 65.
 35. *Новак А.В., Новак В.Р.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 19. С. 32.
 36. *Gailliard J.P.* // Surface Engineering. Dordrecht: Springer, 1984. P. 32.
https://doi.org/10.1007/978-94-009-6216-3_2
 37. *Kurz W., Rappaz M., Trivedi R.* // Int. Mater. Rev. 2020. V. 66. № 1. P. 30.
<https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1757894>
 38. *Азабабов С.Г., Экслер Л.И.* // Теплофизика высоких температур. 1971. Т. 9. № 3. С. 522.
 39. *Venables J.A., Spiller G.D.T.* // Surface Mobilities on Solid Materials. Boston: Springer, MA, 1983. P. 341.
https://doi.org/10.1007/978-1-4684-4343-1_16
 40. *Наследов А.* IBM SPSS Statistics 20 и AMOS: профессиональный статистический анализ данных. СПб.: Питер, 2013. 416 с.
 41. *Бендат Дж., Пирсол А.* Прикладной анализ случайных данных. М.: Мир, 1989. 540 с.
 42. *Измайлов В.В., Новоселова М.В.* // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. № 13. С. 457.
<https://doi.org/10.26456/pcascnn/2021.13.457>
 43. *Технология тонких пленок / Ред. Майссел Л., Глэнг Р. М.: Сов. радио, 1977. 350 с.*
 44. *Мондольфо Л.Ф.* Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979. 640 с.
 45. *Зимон А.Д.* Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974. 416 с.
 46. *Бойнович Л.Б.* // Вестн. Росс. акад. наук. 2013. Т. 83. № 1. С. 10.
<https://doi.org/10.7868/S0869587313010039>
 47. *Чибодаева В.В., Комарова Е.Г., Шаркеев Ю.П., Рудакова А.В., Емелин А.В.* // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 1. С. 3.
<https://doi.org/10.31857/S0023291221010109>
 48. *Thomsen F.* // Adhesion Adhesives + Sealants. V. 10. № 4. P. 12.
<https://doi.org/10.1365/s35784-013-0230-1>
 49. *Emeline A.V., Rudakova A.V., Sakai M., Murakami T., Fujishima A.* // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 23. P. 12086.
<https://doi.org/10.1021/jp400421v>
 50. *Liu W., Sun L., Luo Y., Wu R., Jiang H., Chen Y., Zeng G., Liu Y.* // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 280. P. 193.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.124>
 51. *Bizi-Bandoki P., Benayoun S., Valette S., Beaugiraud B., Audouard E.* // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. P. 5213.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.089>
 52. *Lee C., Cho H., Kim D., Hwang W.* // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 288. P. 619.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.084>
 53. *Ташлыкова-Бушкевич И.И., Шепелевич В.Г., Амати М., Грегоратти Л., Кускинова М.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 1. С. 81.
<https://doi.org/10.31857/S1028096020010197>
 54. *Бобрович О.Г., Ташлыков И.С., Тульев В.В., Барайшук С.М.* // Физика и химия обработки материалов. 2006. № 1. С. 54.
 55. *Рупенко В.С., Ерофеев М.В., Шулепов М.А., Тарасенко В.Ф.* // Изв. вузов. Физика. 2016. Т. 59. № 9. С. 252.
 56. *Rahimi M., Fojan P., Gurevich L., Afshari A.* // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 296. P. 124.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.059>
 57. *Lu B., Li N.* // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 326. P. 168.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.138>
 58. *Tashlykova-Bushkevich I.I., Shepelevich V.G.* // J. Alloys Compd. 2000. № 299. P. 205.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00750-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00750-1)
 59. *Tashlykova-Bushkevich I.I.* // J. Alloys Compd. 2009. V. 478. P. 229.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.006>
 60. *Ташлыкова-Бушкевич И.И.* // Быстрозакаленные материалы и покрытия: сб. докл. 3-й Всеросс. науч.-техн. конф. М., 2004. С. 23.
 61. *Tashlykova-Bushkevich I.I., Amati M., Alemán B., Sezen H., Gregoratti L., Kiskinova M.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2016. V. 41. № 21. P. 9100.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.193>
 62. *Israelachvili J.N., Gee M.L.* // Langmuir. 1989. V. 5. № 1. P. 288.
<https://doi.org/10.1021/la00085a059>
 63. *Wang J., Bratko D., Luzar A.* // Proceed. Nation. Acad. Sci. USA. 2011. V. 108. № 16. P. 6374.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1014970108>
 64. *Drelich J.W., Boinovich L., Chibowski E., Volpe C.D., Hołysz L., Marmur A., Siboni S.* // Surf. Innovations. 2020. V. 8. № 1–2. P. 3.
<https://doi.org/10.1680/jsuin.19.00007>
 65. *Tashlykova-Bushkevich I.I., Yakovenko J.S., Bushkevich I.A.* // Int. J. Nanosci. 2019. V. 18. № 3–4. P. 1940062.
<https://doi.org/10.1142/S0219581X19400623>

Nanorelief of the Surface of Thin Films of Al–Mn and Al–Ni Alloys upon Ion-Assisted Deposition on Glass

I. I. Tashlykova-Bushkevich^{1, *}, I. A. Stoliar²

¹*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, 220013 Belarus*

²*Belarusian State University, Minsk, 220050 Belarus*

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

The patterns of structure formation, as well as the wettability, were investigated for thin films of aluminum and Al–2.1 at % Mn and Al–1.4 at % Ni alloys on glass substrates prepared by ion beam-assisted deposition. The application of scanning probe microscopy (SPM) and scanning electron microscopy allowed characterizing nano- and micrometer-sized topographic heterogeneities on the film surfaces and studying the nature of their wettability measured by sessile drop method. Within the framework of the profile and topographic approaches for the analytical analysis of SPM images, a set of discrete roughness parameters was used, supplemented by dimensionless parameters-complexes (ψ and k) and a parameter-function of probability density of the heights and valleys of the surface nanorelief. The proposed research hybrid parameter k characterizes the shape of the irregularities of the nanorelief profile, has visibility and relates to the amplitude and roughness step. The informativity of the system of nine selected parameters for estimating the roughness and irregularity of the local structure of the film surface in the cross-section and longitudinal section was shown, which allowed not only studying numerically structural-morphological changes during aluminum doping, but also determining the quantitative relationships between the microgeometry of film surface and the deposition conditions. The effect of the initial relief of the glass substrate on the parameters of the surface irregularities of the films, which, as obtained, have the form of submicron cones and local hillocks, was revealed. The Gaussian distribution of the film nanorelief of aluminum and its alloys over the surface area was obtained, and the coating surfaces could be considered as a realization of a random normal process. The frequency distributions of the microdroplet fraction by size were lognormal. The film roughness parameters were found to correlate with the size and density of droplet fraction microparticles. It was revealed that the deposition of Al-containing films reduced the surface hydrophilicity of the film/glass substrate system. When doping aluminum, the degree of morphological heterogeneity of the film surface, as well as their wettability, decreased. The homogeneous regime of film wetting with water and its dependence on the material, morphology, and chemical composition homogeneity of the surface are discussed.

Keywords: ion-assisted deposition, scanning probe microscopy, scanning electron microscopy, wettability, Al–Mn alloys, Al–Ni alloys.

УДК 533.537

ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ Ba^{+} НА СОСТАВ И ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

© 2023 г. Д. А. Ташмухамедова^{a, *}, А. Н. Уроков^a, Г. Абдурахманов^b, Б. Е. Умирзаков^a

^aТашкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова,
Ташкент, 100095 Узбекистан

^bНациональный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Ташкент, 100174 Узбекистан

*e-mail: ftmet@mail.ru

Поступила в редакцию 17.01.2022 г.

После доработки 26.06.2022 г.

Принята к публикации 26.06.2022 г.

В работе с использованием методов оже-электронной спектроскопии, ультрафиолетовой фото-электронной спектроскопии и спектроскопией поглощения света исследовано влияние имплантации ионов Ba^{+} в силикатное стекло и последующего отжига на состав, плотность электронных состояний и параметры энергетических зон. Показано, что после ионной имплантации в ионно-легированном слое образуются нестехиометрические оксиды Si, Pb и Ba, а также несвязанные атомы этих же элементов. Вследствие этого происходит существенное изменение электронной структуры силикатного стекла, в частности, ширина запрещенной зоны уменьшается на ~ 2 эВ. После отжига при $T = 1000$ К в ионно-легированном слое исчезают (в пределах чувствительности оже-электронного спектрометра) несвязанные атомы Si, Pb, Ba и формируются стехиометрические оксиды типа SiO_2 , PbO и BaO .

Ключевые слова: силикатное стекло, ионная имплантация, доза ионов, спектроскопия, параметры зон, нанопленки, энергия фотонов, ионное травление, оже-спектр, профили распределения.

DOI: 10.31857/S1028096023030184, **EDN:** LGKNIT

ВВЕДЕНИЕ

подавляющее большинство силикатов является хорошими электрическими изоляторами. Например, свинцовосиликатное стекло состава $2SiO_2 \cdot PbO$ имеет удельное сопротивление более 10^{16} Ом · см и ширину запрещенной зоны около 3.3 эВ [1]. После легирования оксидами переходных металлов (Cu, Fe, Mn, V, Ru и др.) удельное сопротивление силикатного стекла снижается до 10^{-2} – 10^{-3} Ом · см [2], коэффициент термоЭДС возрастает от ~ 10 до 1700 мкВ/К [3–7].

Отметим, что под легированием силикатного стекла подразумевают процесс, сходный с легированием полупроводников: синтезированное при температуре 1100–1500°C стекло в виде порошка смешивают в нужной пропорции с порошком легирующего оксида (лигатуры) и повторно спекают, но уже при температуре $T_f = 500$ – 950 °C. В настоящее время хорошо изучены состав и структура поверхности силикатных стекол следующего состава: 33 мас. % SiO_2 + 67 мас. % PbO (C71-K), 29 мас. % SiO_2 + 67 мас. % PbO + 4 мас. % BaO (Б34Е).

Интерес к исследованию легированных силикатных стекол, прежде всего, обусловлен применением их при создании пленочных резисторов и чипов в датчиках различных физических и химических воздействий [8–10].

В работе [11] представления о псевдощели и нанокристаллах использованы для объяснения механизма электропроводности силикатного стекла, легированного оксидами переходных металлов (толстопленочные резисторы). Псевдощель возникает между “потолком” валентной зоны стекла и примесной зоной, созданной диффузией атомов лигатуры в стекло при спекании. Нанокристаллы образуются в стекле в процессе его варки, претерпевают структурные превращения при высоких температурах и действуют как центры локализации носителей заряда. Достигнуто качественное соответствие модели с экспериментальной температурной зависимостью проводимости легированного стекла в интервале от 85 до 1100 К. Отметим, что легирование во всех случаях осуществляли в процессе синтеза силикатных стекол, и поэтому оно имело объемный характер.

Самые первые исследования механизма электропроводности толсто пленочных резисторов, основой которых являются силикатные стекла разных составов, выполняли на образцах с ионной имплантацией [12]. Было показано, что проводимость не ионная и обеспечена не прыжками электронов. Однако в дальнейшем все исследования легированных силикатных стекол [13–16] проводили на образцах, легированных совместным спеканием порошков силикатных стекол с частицами субмикронного размера и легирующего оксида металла при температурах около 1123 К. Все исследователи предполагали, что размягченное стекло только скрепляет частицы лигатуры, а проводимость осуществляется прыжками электронов между этими частицами (мотовская проводимость). Хотя в [17] и [18] было выяснено методом электронного микроскопического анализа, что атомы Ru из RuO_2 (основная лигатура) диффундируют в стекло на расстояние около 1 мкм, но этот факт не принимали во внимание при рассмотрении механизмов электропроводности легированного стекла. Только в [19] было показано, что в процессе спекания стекло и лигатура интенсивно взаимодействуют, в частности, происходит диффузия атомов лигатуры в стекло на расстояние, превышающее диаметр частиц стекла. Поэтому весь объем стекла легирован и становится проводящим. Однако в [19] состояние атомов лигатуры в легированных стеклах не изучено.

Настоящая работа посвящена влиянию имплантации ионов Ba^{+} с энергией $E_0 = 1$ кэВ при высоких дозах (при дозе насыщения $D = D_{sat} = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) на элементный и химический состав, плотность электронных состояний валентной зоны и параметры энергетических состояний силикатных стекол приблизительного состава 33 мас. % SiO_2 + 67 мас. % PbO .

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Образцы силикатных стекол для экспериментов готовили из порошков с размером частиц 0.1–0.2 мкм, полученных измельчением в агатовых барабанах планетарной мельницы XQM-0.4A TENCAN. Шихта для варки стекла состояла из кварцевого песка марки ВС-050-1 ГОСТ 22551-2019 (для варки хрусталя), остальные оксиды химически чистые. Стекло состава $2SiO_2 \cdot PbO$ варили в платиновых тиглях при температуре 1770 ± 10 К в течение 1 ч, стекла других составов – при 1620 ± 10 К в течение 1 ч. Далее порошок стекла смешивали с органической связкой (10% раствор нитроцеллюлозы в α -терпентиоле). Полученную пасту через сетчатый трафарет наносили на керамическую подложку из 96% Al_2O_3 (М7), сушили при 420 ± 10 К в течение 1 ч и спекали при $1123 \pm$

± 1 К в течение 10 мин (общее время спекания 1 ч). После спекания на подложке образуется сплошной, однородный (проверено с помощью оптического микроскопа) слой стекла толщиной около 25 мкм с гладкой поверхностью и с характерным стеклянным блеском. Эта технология типичная для изготовления толсто пленочных резисторов с тем только отличием, что в последнем случае к порошку стекла добавляют легирующий оксид металла (часто RuO_2 или рутенаты висмута, свинца) с размерами частиц 0.3–0.5 мкм. Содержание легирующего оксида металла меняется от 5 до 60 мас. % в зависимости от требуемого удельного сопротивления образца. Распределение частиц порошков стекла и легирующего оксида по размерам определяли лазерным анализатором Photocor Mini с погрешностью 1%.

Импантацию проводили ионами Ba^{+} с энергиями от 0.5 до 5 кэВ при дозе насыщения $D = D_{sat} = (6–8) \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Источником бария служили таблетки титаната бария ($BaTi$). При нагревании кварцевой трубки, заполненной таблетками $BaTi$, образуются пары бария, часть которых, попадая на поверхность раскаленной вольфрамовой спирали, ионизируется. Основные исследования проводили при энергии ионов $E_0 = 1$ кэВ. При $E_0 \geq 2$ кэВ соединение BaO в ионно-имплантированном слое с хорошей стехиометрией не образовались.

Исследования проводили с использованием методов оже-электронной спектроскопии, фотоэлектронной спектроскопии и метода измерения интенсивности света, проходящего через образец. Энергию фотонов $h\nu$ изменяли в пределах 0.2–1.5 эВ ($\lambda \approx 6200–800 \text{ нм}$). Профили распределения атомов по глубине d определяли методом оже-электронной спектроскопии в сочетании с послойным травлением поверхности ионами Ag^{+} с энергией $E_0 = 2$ кэВ под углом $5^{\circ}–10^{\circ}$ относительно поверхности образца. Концентрация компонентов силикатного стекла до и после ионной имплантации определяли с погрешностью 5–8 ат. %, а параметры энергетических зон ~ 0.1 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перед ионной имплантацией силикатное стекло обезгаживали прогревом при $T = 1000$ К в течение 2–3 ч, при вакууме 10^{-6} Па. На рис. 1 приведены оже-спектр поверхности хорошо обезгаженного силикатного стекла и имплантированного ионами Ba^{+} с энергией $E_0 = 1$ кэВ при дозе $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ до и после прогрева при $T = 1000$ К в течение 40 мин. Видно, что в спектре силикатного стекла в основном обнаружены интенсивные пики, соответствующие SiO_2 , PbO . Кроме этих элементов обнаружены малоинтенсивные пики Mn, Cu и

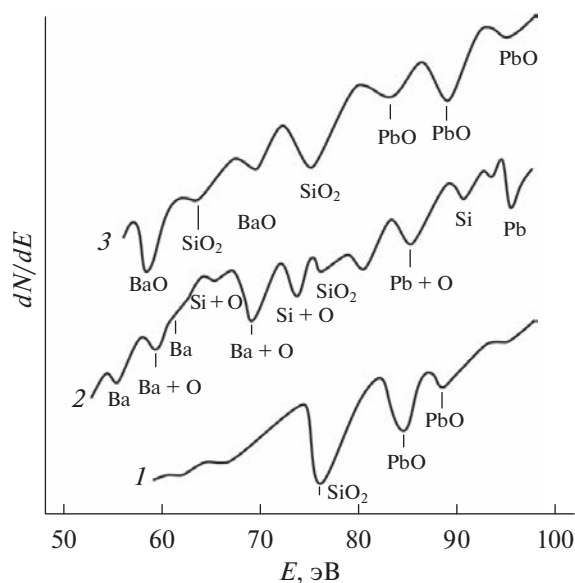


Рис. 1. Оже-спектры: хорошо обезгаженного силикатного стекла (1); силикатного стекла после имплантации ионами Ba^+ с $E_0 = 1$ кэВ при $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (2); ионно-имплантированного силикатного стекла после прогрева при $T = 1000$ К (3).

Mg, общая концентрация этих элементов не превышает 2–3 ат. %, в расчетах они не учтены.

Оценочные концентрации оксидов SiO_2 , PbO на поверхности и в объеме приведены в табл. 1. Данные для объема получены из работы [1]. Видно, что концентрации оксидов на поверхности и в объеме заметно отличаются.

При бомбардировке ионами Ba^+ с энергией $E_0 = 1$ кэВ резко изменяется состав и структура поверхности (рис. 1, кривая 2). Концентрация Ba на поверхности составляет ~40–45 ат. %, основная часть из них (~80–85%) образуют соединения с кислородом, т.е. происходит резкое изменение состава поверхности. В частности, интенсивность оже-пигов, соответствующих SiO_2 и PbO , резко уменьшается, появляются пики, характерные для нестехиометрических соединений Pb-O , Si-O и Ba-O , а также пики несвязанных атомов Pb, Si и Ba (табл. 2). После прогрева при $T = 1000$ К оже-пики, связанные с атомами Ba, Si и Pb, исчезают и появляются интенсивные пики SiO_2 , PbO и BaO . В табл. 2 приведены оценочные концентрации оксидов и свободных атомов до и после прогрева ионно-имплантированных силикатных стекол при оптимальной температуре ($T = 1000$ К). Из табл. 2 видно, что после прогрева ионно-имплантированного силикатного стекла поверхностная концентрация свободных атомов Si, Pb и Ba уменьшается до нуля. Концентрации оксидов SiO_2 и PbO заметно увеличиваются, а нестехиометрического соединения Ba-O уменьшается на

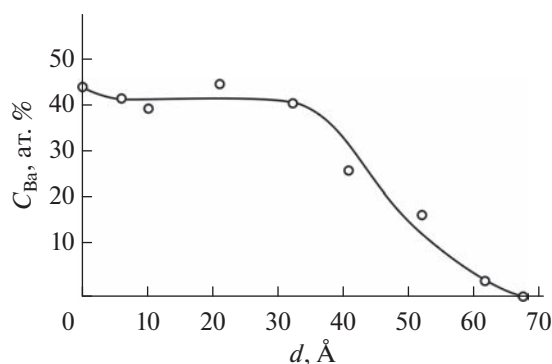


Рис. 2. Зависимость концентрации Ba от глубины образца для стекла, имплантированного ионами Ba^+ с $E_0 = 1$ кэВ при дозе $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

8–10 мол. %. По-видимому, после прогрева происходит интенсивная десорбция Ba из ионно-имплантированных слоев толщиной ~25–30 Å. Эти слои состоят из оксидов SiO_2 , PbO , BaO с стехиометрическим составом, достаточно хорошим для применения в силикатных стеклах.

На рис. 2 приведены профили распределения общей концентрации атомов Ba (C_{Ba}) по глубине стекла. Видно, что концентрация бария до глубины 25–30 Å практически не меняется. Можно полагать, что в интервале $d = 0$ –30 Å концентрации и других элементов также не меняются. При $d \geq 30$ Å C_{Ba} резко уменьшается и при $d = 70$ Å приближается к нулю.

Была получена информация о плотности состояния валентных электронов “чистого” и ионно-имплантированного силикатных стекол. На рис. 3 приведены кривые энергетического распределения фотоэлектронов “чистого” и ионно-легированного (ионами с энергией $E_0 = 0.5$ кэВ, доза составляла $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) силикатного стекла до и после прогрева при $T = 1000$ К, снятые при облучении фотонами с энергией 10.8 эВ. Для интерпретации особенностей (максимумов), наблюдаемых на спектрах, мы предварительно получали спектры фотоэлектронов для сравнительно толстых (толщиной больше 200 Å) пленок SiO_2 , PbO и BaO . В случае нелегированного стекла особенность, наблюдаемая при $E_{\text{св}} = -1$ эВ, мы приписываем к поверхностным состояниям.

Таблица 1. Содержание оксидов на поверхности и в объеме образца стекла

Объект	C, мас. %	
	SiO_2	PbO
На поверхности	39	61
В объеме [1]	33	67

Таблица 2. Содержание нестехиометрических оксидов и атомов Si, Pb и Ba (моль. %) на поверхности силикатного стекла, имплантированного ионами Ba^+ с энергией $E_0 = 1$ кэВ при $D = 6 \times 10^{16}$ см $^{-2}$, до и после прогрева при $T = 1000$ К

Объект	Si—O	Pb—O	Ba—O	Ba	Si	Pb
До прогрева	16	30	38	10	2	4
После прогрева	28SiO $_2$	43PbO	29BaO	0	0	0

Таблица 3. Зонно-энергетические параметры исследуемых образцов силикатного стекла: до обработки ионами, после облучения ионами Ba^+ с энергией $E_0 = 1$ кэВ и после прогрева стекла, имплантированного ионами бария, при $T = 1000$ К

Образец	Параметры зон, эВ		
	E_V , эВ	E_g , эВ	χ , эВ
До обработки	5.2	3.4	1.8
После облучения	4.35	1.45	2.9
После прогрева	4.7	3.1	1.6

Особенности при $E_{св} = -1.8$ и -5.2 эВ относятся к SiO $_2$, особенности при $E_{св} = -2.2$ и -3.3 эВ к PbO. После ионной имплантации положения основных максимумов изменяются и их интенсивности существенно уменьшаются, появляются новые особенности при $E_{св} = -0.3$ и -0.8 эВ, по-видимому обусловленные возбуждением электронов из атомов Ba и нестехиометрического оксида бария. Эти изменения связаны с разложением оксидов Pb и Si, формированием нестехиометрических

оксидов Pb, Ba и Si, а также наличием на поверхностных слоях несвязанных атомов Ba, Pb и Si. После прогрева ионно-имплантированного образца на спектре устанавливаются явно выраженные максимумы, характерные для BaO, SiO $_2$ и PbO. По спектру фотоэлектронов можно определить “потолок” валентной зоны E_V , относительно уровня вакуума, которая равна работе выхода Φ фотоэлектронов:

$$E_V = \Phi = h\nu - \Delta E, \quad (1)$$

где ΔE — ширина кривой энергетического спектра. Отметим, что исследования зависимости интенсивности проходящего света через образец позволяют определить основные параметры зон исследуемых материалов.

На рис. 4 приведена зависимость интенсивности I света, проходящего через образец, от энергии фотонов для этих систем. Во всех случаях [20, 21] сначала значение I с ростом $h\nu$ заметно не меняется. При достижении определенной энергии фотонов I резко уменьшается практически до нуля. Экстраполяция этой части кривой к оси $h\nu$ дает примерное значение ширины запрещенной зоны E_g . Зная величины Φ и E_g можно определить значения сродства к электрону χ по формуле:

$$\chi = E_C = \Phi - E_g. \quad (2)$$

В табл. 3 даны зонно-энергетические параметры исследуемых образцов. Видно, что после имплантации ионов Ba^+ все параметры энергетических зон существенно изменяются. В частности усредненное значение E_g уменьшается до ~ 2 эВ (~ 2.5 раза), что можно объяснить формированием нестехиометрических оксидов Si—O, Pb—O, Ba—O и появлением в них несвязанных атомов Si, Pb и Ba. После прогрева этой системы при $T = 1000$ К фор-

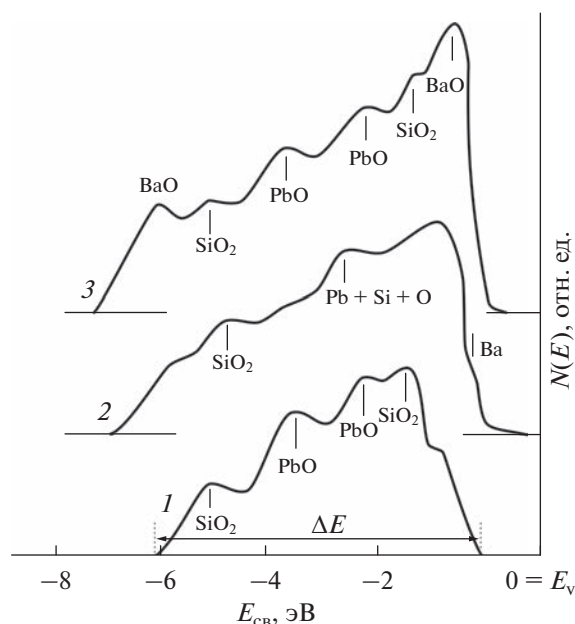


Рис. 3. Кривые энергетического распределения фотоэлектронов для: нелегированного стекла (1); стекла после имплантации ионов Ba^+ с $E_0 = 1$ кэВ при $D = 6 \times 10^{16}$ см $^{-2}$ (2); после прогрева ионно-имплантированного образца при $T = 1000$ К (3).

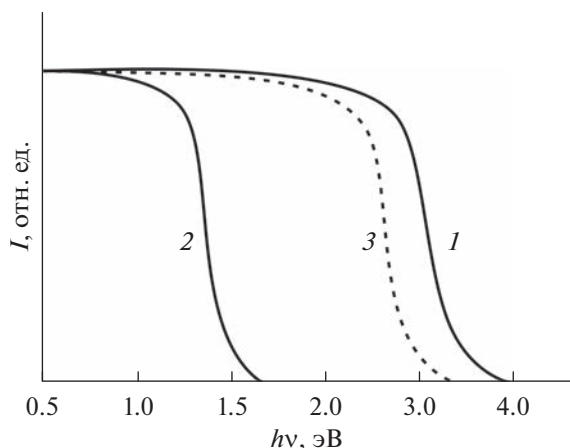


Рис. 4. Зависимость интенсивности проходящего света от энергии фотонов для: нелегированного стекла (1); стекла после имплантации ионов Ba^+ с $E_0 = 1$ кэВ при $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (2); после прогрева ионно-имплантированного образца при $T = 1000 \text{ K}$ (3).

мируются оксидная пленка, состоящая из стехиометрических окислов BaO , SiO_2 и PbO .

ВЫВОДЫ

Показано, что содержание оксидов на поверхности и объеме силикатного стекла приблизительного состава 33 мас. % SiO_2 + 67 мас. % PbO существенно отличаются. Определены оптимальные условия имплантации ионов Ba^+ и последующего отжига для получения на поверхности силикатного стекла пленки нанометровой толщины, состоящей из оксидов Ba , Si и Pb . Определены плотности состояния валентных электронов и оценены параметры энергетических зон исследуемых образцов. В частности, показано, что ионная имплантация приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны E_g силикатных стекол в 2.5 раза. Выяснены основные механизмы изменения электронной структуры поверхности силикатных стекол в процессе ионной имплантации и последующего отжига.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abdurakhmanov G.* // New Insights into Physical Science V. 4. Chapter 6. Electrical Conduction in Doped Silicate Glasses (Thick Film Resistors). Hooghly-London: Book Publishers International, 2020. <https://www.doi.org/10.9734/bpi/nips/v4>
2. *Abdurakhmanov G., Abdurakhmanova N.G.* // Physica Status Solidi A. 2005. V. 202. P. 1799. <https://www.doi.org/10.1002/pssa.200420036>
3. *Zheng Y., Atkinson J., Sion R.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. V. 36. P. 1153. <https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/36/9/314>
4. *Grimaldi C.* Printed Films. Chapter 5 / Ed. M. Prudenziati, J. Hormadaly. Cambridge: Woodhead Publishing, 2012..
5. *Moroz M.* Thick Film Systems for Challenging Applications / IMAPS SoCal'15 Technical Symposium. Santa Ana, CA, USA, 2015.
6. *Adachi K., Kuno H.* // American Ceram. Society. 2000. V. 83. № 10. P. 2441. <https://www.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01574.x>
7. *Murthy K.S.R.C.* // Int. J. Adv. Res. 2019. V. 7. № 4. P. 238. <https://www.doi.org/10.21474/IJAR01/8811>
8. *Bindu S., Suresh M.S.* // British J. Appl. Sci. Technol. 2015. V. 6. № 4. P. 342.
9. *Wen M., Guan X., Li H., Ou J.* // Physical A. 2020. V. 301. P. 111779 <https://www.doi.org/10.1016/j.sna.2019.111779>
10. *Абдурахманов Г., Шиманский В.И., Оксенгендлер Б.Л., Умирзаков Б.Е., Уроков А.Н.* // ЖТФ. 2021. Т. 91. Вып. 2. С. 281. <https://www.doi.org/10.21883/JTF.2021.02.50363.165-20>
11. *Sartain C.C., Ryden W.D., Lawson A.W.* // J. Non-Cryst. Solids. 1970. V. 5. № 1. P. 55. [https://www.doi.org/10.1016/0022-3093\(70\)90196-1](https://www.doi.org/10.1016/0022-3093(70)90196-1)
12. *Prudenziati M., Hormadali J.* // Printed Films. Material Science and Applications in Sensors, Electronics and Photonics. Cambridge-New Delhi: Woodhead Publishing, 2012.
13. *Гудаев О.А., Малиновский В.К.* // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. Вып. 12. С. 2120.
14. *Zhao X.J., Zhao J.Y.* // Adv. Mater. Res. 2012. V. 472–475. P. 1514. <https://www.doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.472-475.1514>
15. *Flachbart K., Pavlík V., Tomašovičová N., Adkins C.J., Somora M., Leib J., Eska G.* // Physica Status Solidi B. 1998. V. 205. № 1. P. 399.
16. *MacDonald D.K.C.* Thermoelectricity. An Introduction to the Principles. Mineola, N.Y.: Dover Publications, Inc., 2006.
17. *Adachi K., Iida S., Hayashi K.* // J. Mater. Res. 1994. V. 9. № 7. P. 1668. <https://www.doi.org/10.1557/JMR.1994.1866>
18. *Abe O., Taketa Y.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1991. V. 24. P. 1163. <https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/24/7/022>
19. *Abdurakhmanov G., Vakhidova G.S., Tursunov L.* // World J. Condensed Matter Phys. 2011. V. 1. № 1. P. 1. <https://www.doi.org/10.4236/wjcmp.2011.11001>
20. *Эргашов Е.С., Ташмухамедова Д.А., Раббимов Э.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 4. С. 38. <https://www.doi.org/10.7868/S0207352815040083>
21. *Эргашов Е.С., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 4. С. 104. <https://www.doi.org/10.7868/S0207352817040084>

Influence of Implantation of Ions Ba⁺ on the Composition and Electronic Structure of Silicate Glasses

D. A. Tashmukhamedova^{1, *}, A. N. Urokov¹, G. Abdurakhmanov², B. E. Umirzakov¹

¹*Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, Tashkent, 100095 Uzbekistan*

²*National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Tashkent, 100174 Uzbekistan*

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

In this work, using the methods of Auger electron spectroscopy, ultraviolet photoelectron spectroscopy and light absorption spectroscopy, the influence of the implantation of Ba⁺ ions into silicate glass and subsequent annealing on the composition, density of electronic states and parameters of energy bands was investigated. It has been shown that nonstoichiometric oxides Si, Pb, and Ba, as well as unbound atoms of the same elements, are formed in the ion-implanted layer after ion implantation. As a result, there is a significant change in the electronic structure of silicate glass, in particular, the band gap decreases by ~2 eV. After annealing at $T = 1000$ K, unbound Si, Pb, and Ba atoms disappear in the ion-implanted layer (within the sensitivity of the Auger electron spectrometer) and stoichiometric oxides such as SiO₂, PbO, and BaO are formed.

Keywords: silicate glass, ion implantation, ion dose, spectroscopy, zone parameters, nanofilms, photon energy, ion etching, auger spectrum, distribution profiles.

УДК 543.428

ИЗМЕНЕНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВА Fe–Ni В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ АРГОНА

© 2023 г. И. К. Аверкиев^а, *, А. А. Колотов^а, О. Р. Бакиева^а

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения
Российской академии наук, Ижевск, 426008 Россия

*e-mail: averkiev1997@mail.ru

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.

После доработки 22.07.2022 г.

Принята к публикации 22.07.2022 г.

В настоящей работе проведена модификация поверхности сплава Ni8 ионами аргона в импульсно-периодическом режиме. Методами электронной спектроскопии *in situ* проведено исследование изменений химического состава и локальной атомной структуры, вызванных ионным воздействием на поверхность. Химический состав был определен с помощью электронной оже-спектроскопии с использованием профилирования ионами аргона. Анализ локальной атомной структуры проведен методом спектроскопии протяженных тонких структур энергетических потерь электронов. Получены спектры возбуждения $M_{2,3}$ -края железа и K -края кислорода в геометрии обратного рассеяния от поверхности. Вариация энергии падающего электронного потока позволила получить сигнал от возбуждения атомов кислорода и железа с одинаковой глубины. Анализ экспериментальных данных проведен методом решения обратной задачи на нахождение парных корреляционных функций с использованием регуляризации по Тихонову. Исследование локальной атомной структуры проведено на глубине профилирования 5, 25 и 50 нм. Показано, что ионно-модифицированный слой в пределах проективного пробега ионов аргона состоит преимущественно из оксидов железа. На глубине профилирования 50 нм параметры локального окружения атомов Fe близки параметрам неокисленного железа. Никель в результате поверхностной диффузии обнаружен на глубине более 50 нм.

Ключевые слова: ионная имплантация, аргон, железоникелевые сплавы, химический состав, локальная атомная структура, оже-электронные спектры, EXELFS-спектроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096023030020, EDN: LGKSUX

ВВЕДЕНИЕ

Система Fe–Ni — одна из важнейших составляющих многих сплавов, используемых в различных отраслях промышленности. Наиболее распространенными сплавами являются мартенситно-старяющиеся стали, содержащие в себе до 20 мас. % никеля. Для получения интерметаллических включений, протекания процессов старения добавляют легирующие металлы, такие как молибден, хром, кобальт, алюминий и титан [1–4]. Обширное применение данных сплавов обусловлено наличием ряда полезных свойств: способности сохранять свои размеры и упругость благодаря большой прочности и высокому сопротивлению хрупкому разрушению; жаропрочности и устойчивости к окислению при температурах до 1100°C; коррозионной устойчивости в агрессивных средах; улучшенным параметрам магнитной проницаемости; повышенной износостойкости.

Добавление хрома к базе Fe–Ni улучшает его жаропрочность и антикоррозионные свойства, добавка Y_2O_3 повышает прочность на ползучесть

и вязкость, а внедрение NiO обеспечивает формирование плотного непрерывного коррозионностойкого слоя на поверхности основного материала. Поверхностный оксидный слой позволяет решить проблему получения инертных анодов. Таким образом, существует необходимость в изучении коррозионно-электрохимических свойств системы Fe–Ni, а также в способах их улучшения. Следует отметить, что высокоэнергетическая обработка поверхности позволяет создать защитный слой или модифицировать естественный поверхностный слой (уменьшить количество дефектов и увеличить антикоррозионные свойства). Одним из способов формирования на поверхности металлов химически активных коррозионностойких слоев является ионная имплантация. В работах, выполненных ранее, было показано, что облучение ионами различной химической активности может приводить к созданию на поверхности металла барьерного слоя, предотвращающего коррозионные поражения [5–9]. В работах [10, 11] были проведены исследования влияния облуче-

ния аргоном и кислородом на поверхность железа. Полученные результаты показали, что при определенных параметрах ионного воздействия на поверхности железа образуется пассивирующий слой, предотвращающий дальнейшее окисление металла. Кроме того, серия экспериментов по радиационному воздействию на поверхность сплавов Cu–Mn показала, что в пределах проективного пробега ионов формируется оксидный слой из того компонента сплава, который имеет большее сродство к кислороду [12, 13]. Поскольку Fe имеет большую, чем Ni, электроотрицательность, можно предположить, что после ионного воздействия в поверхностном слое преимущественно будет содержаться железо в окисленном состоянии. Таким образом, целью настоящей работы было исследование химического состава и локальной атомной структуры поверхности сплава Fe–Ni после облучения ионами аргона. Объектом исследования являлся сплав Н18 [14]. Известно, что этот сплав является основой для широкого спектра конструкционных материалов, поэтому изучение микроскопических параметров, определяющих макроскопические характеристики, имеет практическое применение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе объектом исследования являлись образцы сплава Н18 до и после облучения ионами аргона. Размер образцов составил $10 \times 10 \times 2.5$ мм. Облучение ионами аргона проводили в ионно-лучевой установке на базе сверхвысоковакуумного поста “УСУ-4” с источником ионов “Пион-1М” в импульсно–периодическом режиме с длительностью импульсов 1 мс и частотой следования 100 Гц, плотностью тока в импульсе $j = 100$ мкА/см², $E = 30$ кэВ, при флюенсе 5×10^{16} ион/см².

Исследования химического состава и локального атомного строения образцов проводили *in situ* с помощью электронного оже-спектрометра Jamp-10S (Jeol, Япония). Для определения химического состава ионно-модифицированных поверхностей использовали метод оже-электронной спектроскопии, поскольку он имеет высокую поверхностную чувствительность (1–3 нм). Проведено профилирование ионами аргона в течение 25 циклов травления по 1 мин при ускоряющем напряжении $U = 3$ кэВ. Профилирование проводили до того момента, пока форма и интенсивность оже-линий не перестали изменяться. Для количественного анализа оже-спектров и определения относительной концентрации химических элементов C_i использовали метод коэффициентов относительной чувствительности:

$$C_i = \frac{I_a/S_a}{\sum_i I_i/S_i}, \quad (1)$$

где I — интенсивность пика; S — коэффициент чувствительности для каждого химического элемента [15]. Значения коэффициентов S были определены по справочной литературе [16].

Исследования локальной атомной структуры проведены с помощью анализа спектров протяженной тонкой структуры энергетических потерь электронов. Данный метод основан на возбуждении электронов на внутреннем уровне атома вещества потоком электронов с заданной энергией. В результате этого в спектрах можно наблюдать края характеристических потерь энергии электронов. На полученных спектрах характеристических потерь после края присутствуют осцилляции с периодом 15–20 эВ и протяженностью до 500 эВ, которые формируются в результате когерентного рассеяния вторичного электрона на локальном атомном окружении. Эти осцилляции и называются протяженной тонкой структурой спектров энергетических потерь электронов — EXELFS. Анализ EXELFS-спектров позволяет определить параметры локальной атомной структуры — парциальные длины химической связи, координационные числа и параметры тепловой дисперсии атомов. В настоящей работе спектры энергетических потерь электронов получены в режиме отражения от поверхности образца. При использованной энергии падающего электронного потока глубина анализируемого слоя составила 5 нм.

EXELFS-спектры за $M_{2,3}$ -краем возбуждения железа получены при энергии падающего электронного пучка 900 эВ, EXELFS-спектры за K -краем кислорода — при энергии 1400 эВ, что обеспечивает одинаковую глубину выхода вторичных электронов относительно как атомов железа, так и атомов кислорода. Анализ локальной атомной структуры проводили на глубине травления 5, 25 и 50 нм. Обработка экспериментальных EXELFS-спектров и количественный анализ был проведен по методике, описанной в [17, 18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На исходной (до ионного облучения) поверхности сплава Н18 концентрация обнаруженных химических элементов составляла: С — 16 ат. %, О — 8 ат. %, Fe — 58 ат. %, Ni — 18 ат. %. На рис. 1 показан оже-спектр, полученный с поверхности сплава перед облучением ионами аргона, указаны обнаруженные элементы.

Анализ химического состава сплава Н18 после облучения ионами аргона по глубине проводили с помощью ионного профилирования. На рис. 2 показано сравнение оже-спектров, полученных с поверхности сплава Н18 сразу после облучения,

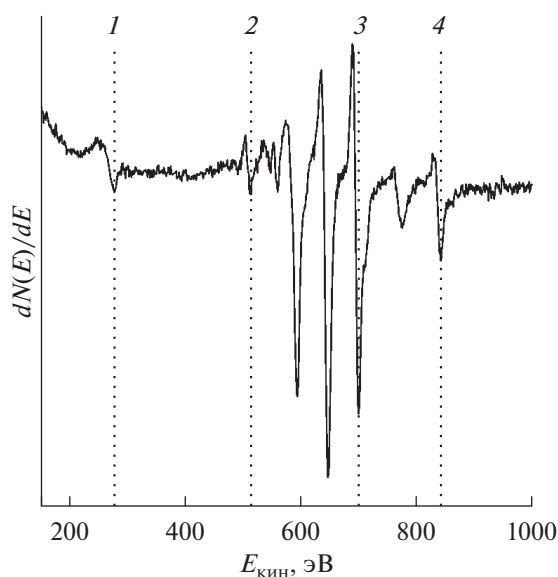


Рис. 1. Оже-спектр поверхности сплава Н18 до облучения ионами аргона. Цифрами обозначены пики, соответствующие С (1), О (2), Fe (3), Ni (4).

после 10 и 20 циклов травления, что соответствует глубине профилирования 0, 25 и 50 нм, соответственно, указаны обнаруженные химические элементы. Определены концентрации химических элементов на каждом интервале профилирования (табл. 1). Анализ полученных результатов показал, что ионно-модифицированная поверхность кроме компонент сплава содержит углерод и кислород, содержание углерода снижается до нуля уже на втором цикле травления. Никель обнаружен только на 23 мин травления, что соответствует глубине профилирования 57.5 нм, однако его концентрация на глубине 62.5 нм не превышает 13 ат. %.

Можно предположить, что в результате ионного облучения происходит формировании сильно развитой поверхности, которая при вынесении из камеры облучения окисляется в результате взаимодействия с адсорбированным из атмосферы кислородом.

Исследования локальной атомной структуры были проведены на глубине профилирования 5, 25 и 50 нм (рис. 3). В настоящей работе параметры локальной атомной структуры были определены с помощью анализа парных корреляционных функций [19].

На рис. 4 представлен результат, полученный с глубины профилирования 5 нм сплава Н18, в сравнении с парными корреляционными функциями, рассчитанными для стехиометрического оксида Fe_2O_3 (параметры решетки $a = 5.038 \text{ \AA}$, $c = 13.772 \text{ \AA}$, пространственная группа $R-3c$). Парная корреляционная функция представляет со-

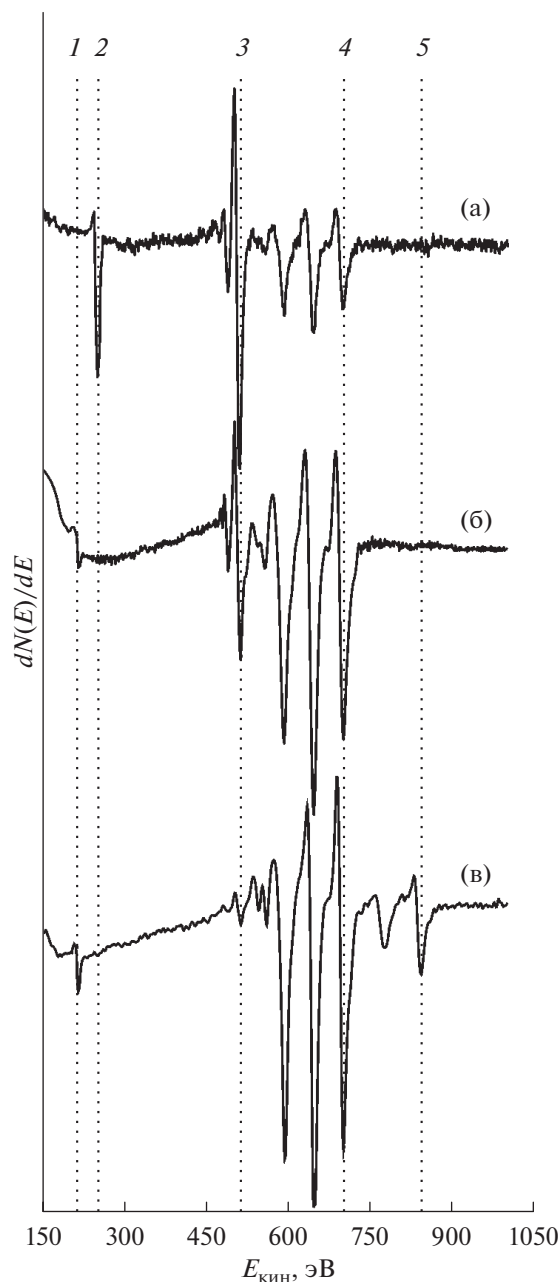


Рис. 2. Оже-спектры сплава Н18 после облучения ионами аргона, полученные до профилирования (а), после 10 циклов (б) и после 25 циклов профилирования (в). Цифрами обозначены пики, соответствующие Ag (1), С (2), О (3), Fe (4), Ni (5).

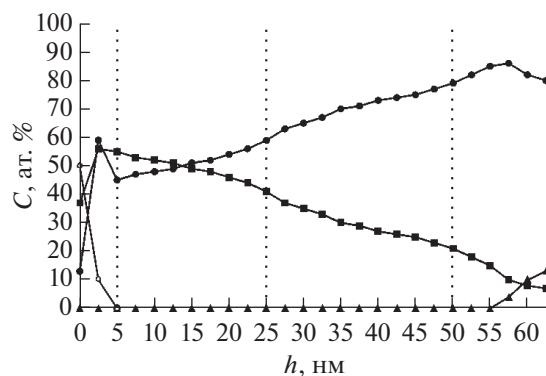
бой суперпозицию пиков, положение максимума которых соответствует радиусу координационной сферы, а взвешенная площадь — соответствующему координационному числу. В табл. 2 представлены параметры локальной атомной структуры, полученные по экспериментальным данным и в результате моделирования. При сравнении парных корреляционных функций, полученных из экспериментальных данных, с расчетными

Таблица 1. Относительные атомные концентрации химических элементов, содержащихся в сплаве Н18 после облучения ионами аргона

t , мин	h , нм	Fe, ат. %	O, ат. %	C, ат. %	Ni, ат. %
0	0	13	37	50	0
1	2.5	59	56	10	0
2	5.0	45	55	0	0
3	7.5	47	53	0	0
4	10.0	48	52	0	0
5	12.5	49	51	0	0
6	15.0	51	49	0	0
7	17.5	52	48	0	0
8	20.0	54	46	0	0
9	22.5	56	44	0	0
10	25.0	59	41	0	0
11	27.5	63	37	0	0
12	30.0	65	35	0	0
13	32.5	67	33	0	0
14	35.0	70	30	0	0
15	37.5	71	29	0	0
16	40.0	73	27	0	0
17	42.5	74	26	0	0
18	45.0	75	25	0	0
19	47.5	77	23	0	0
20	50.0	79	21	0	0
21	52.5	82	18	0	0
22	55.0	85	15	0	0
23	57.5	86	10	0	4
24	60.0	82	8	0	10
25	62.5	80	7	0	13

видно, что положения первых пиков для пар атомов O–O и Fe–O совпадают, т.е. длины химических связей в пределах погрешности соответствуют оксиду Fe_2O_3 . Следует отметить, что первый пик в парной корреляционной функции для пар атомов Fe–Fe (рис. 4б) содержит явную асимметрию, в результате чего соответствующее расстояние отличается от модельного расчета Fe_2O_3 более чем на $0.2 \text{ \AA}$ (табл. 2). Можно предположить, что увеличение расстояния Fe–Fe в пределах данной глубины анализа вызвано имплантацией ионов аргона.

Параметры локальной атомной структуры сплава Н18, полученные с глубины 25 нм, также представлены в табл. 2. Анализ этих результатов показал, что в пределах достигнутой глубины профилирования в образце формируется структура, близкая по параметрам оксиду FeO (параметры решетки $a = 4.2774 \text{ \AA}$, пространственная группа $Fm-3m$). Однако было обнаружено отличие в рас-


Рис. 3. Распределение относительных атомных концентраций химических элементов в зависимости от глубины профилирования образца Н18, облученного ионами аргона (● — Fe, ■ — O, ▲ — Ni, ○ — C). Вертикальными линиями отмечены значения глубины (5, 25 и 50 нм), при которых исследована локальная атомная структура.

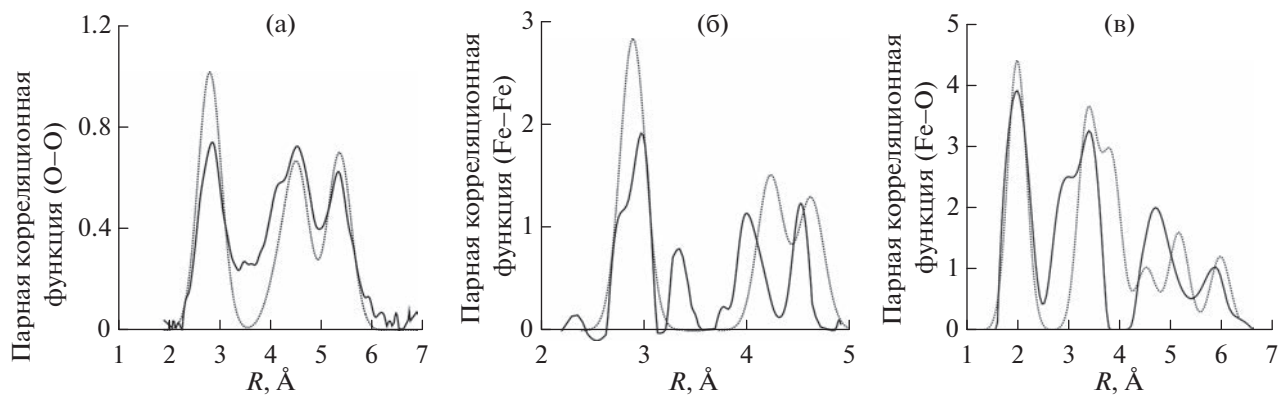


Рис. 4. Парные корреляционные функции для пар атомов О–О (а), Fe–О (б), Fe–Fe (в). Пунктирная линия – результат расчета для стехиометрического оксида Fe_2O_3 , сплошная линия – экспериментальные данные, полученные с глубины 5 нм ионно-модифицированной поверхности Н18.

стоянии Fe–Fe в меньшую сторону по сравнению с расчетом для FeO, а также что значения парциальных координационных чисел меньше, чем в стехиометрическом оксиде. Это может говорить о том, что в поверхностном слое толщиной ~5 и ~25 нм формируются оксиды, обедненные по кислороду. Это предположение может быть подтверждено результатами количественного анализа оже-электронных спектров (рис. 3). Можно предположить, что недостаток кислорода вызван тем, что на первом этапе облучения в матрицу образца внедряется аргон, вероятно, по межзеренным границам и дефектам.

Проведен анализ локальной атомной структуры ионно-модифицированного слоя Н18 на глубине профилирования 50 нм. Поскольку в пределах этой глубины концентрация кислорода не превышает 30%, то сигнал в спектрах энергетических потерь электронов был слаб на фоне есте-

ственного шума. Поэтому анализ проведен только по EXELFS-спектрам за $M_{2,3}$ -краем возбуждения железа. Проведено решение однокраевой обратной задачи [20, 21], полученная парная корреляционная функция представлена на рис. 5 в сравнении с расчетом, сделанным для ОЦК-структуры железа (параметры решетки $a = 2.87 \text{ \AA}$, пространственная группа $Im\bar{3}m$). Можно отметить, что значение межатомного расстояния Fe–Fe меньше по сравнению с модельным расчетом, что может быть следствием ионного облучения. В области $2 \text{ \AA}$ появляется пик, который соответствует окружению атома Fe легкими элементами. Наиболее вероятно, что легким элементом в данном случае является кислород. Таким образом, можно предположить, что в пределах 50 нм локальная атомная структура соответствует преимущественно ОЦК-железу с небольшим включением окислов.

Таблица 2. Параметры локальной атомной структуры сплава Н18 после облучения аргоном на глубине 5, 25 и 50 нм: длина химической связи R , координационное число N и параметры среднеквадратичного отклонения атомов $\frac{1}{3}\langle\Delta R^2\rangle$. В скобках указаны табличные значения параметров для оксидов Fe_2O_3 , FeO и Fe

Глубина профилирования	Химическая связь	$R, \text{ \AA}$	N	$\frac{1}{3}\langle\Delta R^2\rangle, \times 10^{-2} \text{ \AA}^2$
5 нм	O–O	2.9 ± 0.1 (2.8)	$1.7 \pm 5\%$ (4.0)	1.90 ± 0.05 (1.74)
	Fe–O	1.9 ± 0.1 (1.9)	$1.9 \pm 5\%$ (3.0)	1.10 ± 0.05 (0.96)
	Fe–Fe	3.1 ± 0.1 (2.9)	$2.8 \pm 5\%$ (4.0)	1.10 ± 0.05 (1.02)
25 нм	O–O	2.9 ± 0.1 (3.0)	$6.7 \pm 5\%$ (12.0)	2.30 ± 0.05 (2.12)
	Fe–O	2.2 ± 0.1 (2.1)	$4.9 \pm 5\%$ (6.0)	1.20 ± 0.05 (1.16)
	Fe–Fe	2.8 ± 0.1 (3.0)	$8.8 \pm 5\%$ (12.0)	0.70 ± 0.05 (0.60)
50 нм	O–O	—	—	—
	Fe–O	2.1 ± 0.1	$6.2 \pm 5\%$	1.10 ± 0.05
	Fe–Fe	2.4 ± 0.1	$3.2 \pm 5\%$	0.50 ± 0.05

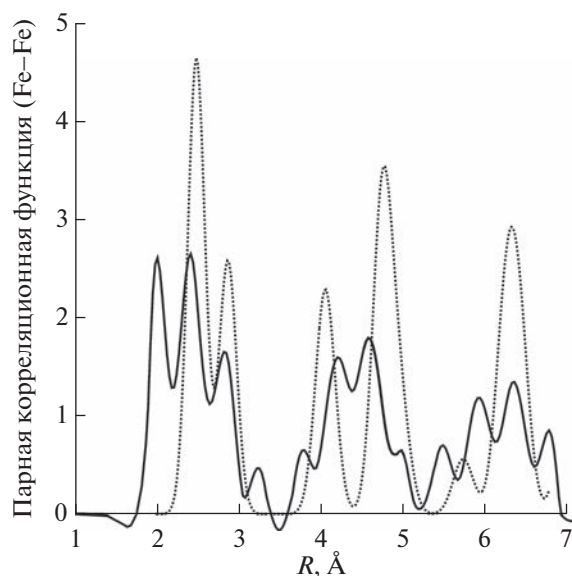


Рис. 5. Парная корреляционная функция для железа. Пунктирная линия — результат расчета для металлического железа, сплошная линия — экспериментальные данные, полученные с глубины 50 нм ионно-модифицированного сплава H18.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Проведено исследование изменений химического состава и локальной атомной структуры сплава H18 в результате облучения ионами аргона. Показано, что в ионно-модифицированном слое происходит существенное перераспределение железа и никеля. Анализ химического состава слоя в пределах глубины 50 нм соответствует оксидам железа. Локальная атомная структура поверхности ионно-модифицированного слоя по параметрам близка к структуре оксида железа Fe_2O_3 . С увеличением глубины до 25 нм параметры структуры близки к значениям, соответствующим оксиду FeO . На глубине 50 нм локальная атомная структура соответствует структуре металлического железа с присутствием связи Fe–O . Это может говорить о том, что в результате облучения аргоном формируются благоприятные условия для внедрения в ионно-модифицированный слой как атомов аргона, так и кислорода, а также происходит диффузия никеля в глубь сплава.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 121030100002-0. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sha W., Guo Z.* Maraging Steels: Modelling of Microstructure, Properties and Applications. Woodhead Publishing, 2009. 203 p.
2. *Raabe D., Sandlöbes S., Millan J., Ponge D., Assadi H., Herbig M., Choi P.* // *Acta Materialia*. 2013. V. 61. № 16. P. 6132.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.055>
3. *Guo L., Zhang L., Andersson J., Ojo O.* // *J. Mater. Sci. Technol.* 2022. V. 120. P. 227.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jmst.2021.10.056>
4. *Rohit B., Muktinutalapati N.R.* // *J. Mater. Engineer. Performance*. 2021. V. 30. № 4. P. 2341.
<https://www.doi.org/10.1007/s11665-021-05583-w>
5. *Решетников С.М., Гильмутдинов Ф.З., Борисова Е.М. и др.* // *Коррозия: материалы, защита*. 2017. № 9. С. 10.
6. *Решетников С.М., Гильмутдинов Ф.З. и др.* // *Коррозия: материалы, защита*. 2015. № 10. С. 1.
7. *Картапова Т.С., Бакиева О.Р. и др.* // *Физика и химия обработки материалов*. 2019. № 4. С. 27.
<https://www.doi.org/10.30791/0015-3214-2019-4-27-35>
8. *Решетников С.М., Бакиева О.Р., Борисова Е.М. и др.* // *Коррозия: материалы, защита*. 2017. № 12. С. 1.
9. *Решетников С.М., Бакиева О.Р., Борисова Е.М. и др.* // *Коррозия: материалы, защита*. 2018. № 4. С. 1.
10. *Решетников С.М., Гильмутдинов Ф.З., Борисова Е.М. и др.* // *Коррозия: материалы, защита*. 2015. № 10. С. 1.
11. *Averkief I.K., Bakieva O.R., Nemtsova O.M., et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 539. P. 148243.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148243>
12. *Бакиева О.Р., Аверкиев И.К., Гильмутдинов Ф.З. и др.* // *Физика металлов и металловедение*. 2020. Т. 121. № 1. С. 53.
<https://www.doi.org/10.31857/S0015323020010027>
13. *Сурнин Д.В., Воробьев В.Л., Гильмутдинов Ф.З. и др.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2016. № 4. С. 74.
<https://www.doi.org/10.7868/S0207352816010170>
14. *Арзамазов Б.Н., Брострем В.А., Буше Н.А. и др.* Конструкционные материалы: Справочник. М.: Машиностроение, 1990. 688 с.
15. *Бриггс Д., Сух М.П.* Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 599 с.
16. *Childs K.D., Carlson B.A., LaVanier L.A. et al.* Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Minnesota: Physical Electronics Inc., 1995.
17. *Guy D., Bakieva O., Grebennikov V. et al.* // *J. Electron Spectroscopy Related Phenomena*. 2010. V. 182. P. 115.
<https://www.doi.org/10.1016/j.elspec.2010.09.004>
18. *Bakieva O.R., Nemtsova O.M.* // *J. Electron Spectroscopy Related Phenomena*. 2018. V. 222. P. 15.
<https://www.doi.org/10.1016/j.elspec.2017.10.004>

19. Бакиева О.Р., Гай Д.Е., Деев А.Н., Гильмутдинов Ф.З. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2009. № 5. С. 25.
20. Бакиева О.Р., Немцова О.М., Сурнин Д.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 10. С. 53.
<https://www.doi.org/10.7868/S0207352815060049>
21. Гай Д.Е., Желтышева О.Р., Сурнин Д.В., Гильмутдинов Ф.З. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2006. № 12. С. 86.

Change in the Local Atomic Structure of the Fe–Ni Alloy Due to Irradiation by Argon Ions

I. K. Averkiev^{1, *}, A. A. Kolotov¹, O. R. Bakieva¹

¹*Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, 426008 Russia*

**e-mail: averkiev1997@mail.ru*

In this work, the surface of the N18 alloy was modified with argon ions in a repetitively pulsed regime. In situ electron spectroscopy methods were used to study changes in the chemical composition and local atomic structure caused by ion action on the surface. The chemical composition was determined by Auger electron spectroscopy using argon ion profiling. The analysis of the local atomic structure was carried out by the method of spectroscopy of extended thin structures of electron energy losses. The excitation spectra of the iron $M_{2,3}$ -edge and the K -edge of oxygen were obtained in the geometry of backscattering from the surface. The variation in the energy of the incident electron beam made it possible to obtain a signal from the excitation of oxygen and iron atoms from the same depth. The analysis of experimental data was carried out by the method of solving the inverse problem for finding pair correlation functions using regularization according to Tikhonov. The study of the local atomic structure was carried out at profiling depths of 5, 25, and 50 nm. It is shown that the ion-modified layer within the projective range of argon ions consists mainly of iron oxides. At a profiling depth of 50 nm, the parameters of the local environment of Fe atoms are close to those of unoxidized iron. Nickel as a result of surface diffusion is found at a depth of more than 50 nm.

Keywords: ion implantation, argon, iron-nickel alloys, chemical composition, local atomic structure, Auger electron spectra, EXELFS spectroscopy.

УДК 548.4

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКЛАСТЕРОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КВАРЦЕ, ИМПЛАНТИРОВАННОМ ЦИНКОМ

© 2023 г. В. В. Привезенцев^{а, *}, А. А. Фирсов^а, В. С. Куликаускас^б,
В. В. Затекин^б, А. Н. Терещенко^с

^аНаучно-исследовательский институт системного анализа Российской академии наук,
Москва, 117218 Россия

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

^сИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН,
Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.

После доработки 06.08.2022 г.

Принята к публикации 06.08.2022 г.

Представлены результаты синтеза нанокластеров металлического цинка и его оксида в кристаллическом кварце, имплантированном дозой ионов $^{64}\text{Zn}^+ 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ с энергией 40 кэВ и отожженном в атмосфере кислорода в диапазоне температур 400–900°C. Для исследования использованы методы растровой электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией, а также электронная оже-спектроскопия и фотолюминесценция. После имплантации на поверхности и в приповерхностном слое кварца зафиксированы отдельные нанокластеры металлического цинка размером менее 1 мкм. Установлено, что в процессе отжига в образце реализуется переход из фазы металлического Zn в фазы его оксида ZnO и силиката Zn_2SiO_4 . После отжига при 700°C, наиболее оптимального для получения фазы ZnO, в приповерхностном слое кварца образуются нанокластеры оксида цинка размером менее 500 нм. В спектре фотолюминесценции наблюдается пик в форме дублета на длине волны 370 нм, обусловленный экситонной люминесценцией в оксиде цинка. После отжига при 800°C происходит деградация фазы ZnO и образование фазы силиката цинка Zn_2SiO_4 .

Ключевые слова: кварц, имплантация, цинк, отжиг, нанокластеры, оксид цинка, силикат.

DOI: 10.31857/S1028096023030147, **EDN:** LFUSDC

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы материалов, и в частности оксида цинка, синтезированные в различных матрицах, вызывают интерес из-за специфических физических свойств, значительно отличающихся от свойств объемных материалов [1]. Наночастицы оксида цинка играют важную роль, поскольку ZnO является прямозонным материалом с шириной запрещенной зоны 3.37 эВ, имеет большую энергию связи 60 МэВ между электроном и дыркой в экситоне. Такие наночастицы могут использоваться в источниках УФ-излучения [2, 3] и электролюминесцентных дисплеях [4]. Другие важные свойства ZnO, например эффект адсорбции [5], пьезоэлектричество [6], ферромагнетизм при комнатной температуре [7], обеспечивают применение таких наночастиц, помещенных в различные матрицы, в солнечном элементе нового поколения — ячейке, сенсibilизированной

органическим красителем (ячейке Гретцеля [8]), в химических сорбционных датчиках [9], а также в медицине [10] и биологии [11]. Ранее наночастицы ZnO были сформированы в кварце, имплантированном Zn с последующим отжигом, как термическим (в окислительной среде или вакууме), так и фотонным [12–16]. Метод имплантации является одним из наиболее чистых и гибких технологических способов [17]. Он позволяет получать концентрации Zn гораздо выше (на несколько порядков) его предельной равновесной растворимости при напылении и термической диффузии при избыточном давлении в откачанных ампулах. Это способствует выпадению цинка в преципитаты после имплантации, а затем следует окисление этих преципитатов до фазы оксида цинка.

В работе приведены результаты исследования структуры, состава и свойств кристаллического

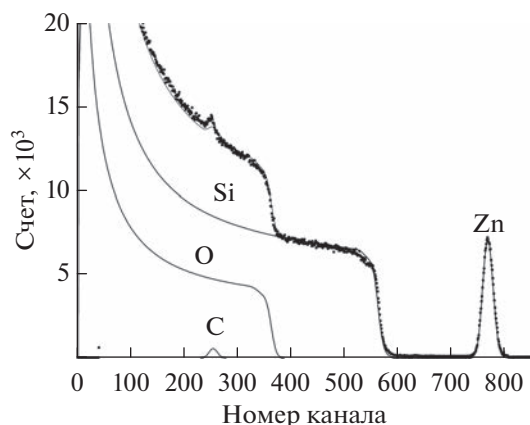


Рис. 1. Спектры РОР кварца после имплантации цинка: экспериментальный (точки); модельный (сплошная линия); парциальные.

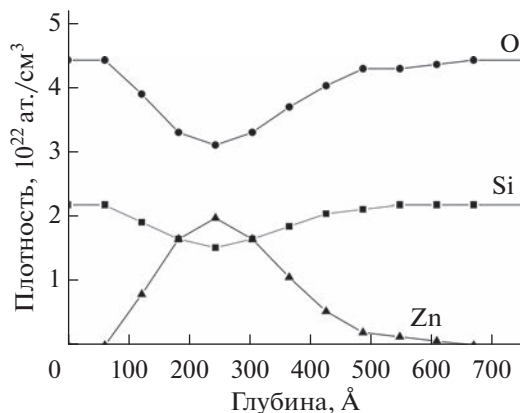


Рис. 2. Профили цинка и элементов матрицы кварца.

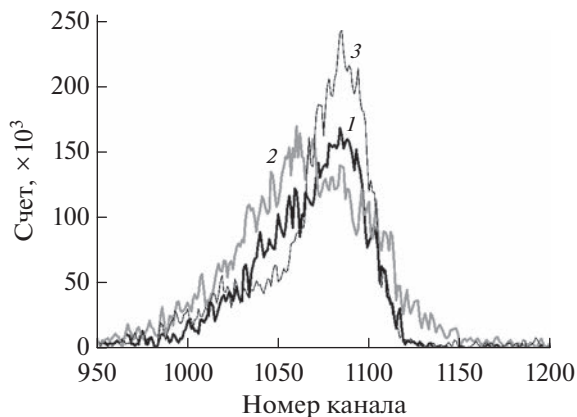


Рис. 3. Спектры РОР кварца для зоны Zn после отжигов при температурах 400 (1), 600 (2) и 800°C (3).

кварца, имплантированного цинком и отожженного на воздухе при температуре 400–900°C.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы кристаллического кварца размером $10 \times 10 \times 0.25$ мм были имплантированы ионами $^{64}\text{Zn}^+$ с дозой $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и энергией 40 кэВ. Во время имплантации плотность ионного тока была менее 0.35 мкА/см^2 , так что температура образцов не превышала 30°C. Затем образцы были подвергнуты последовательному изохронному отжигу в течение 1 ч на воздухе в температурном диапазоне от 400 до 900°C с шагом 100°C.

Профили имплантированного цинка были исследованы методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов He^+ с энергией 2 МэВ. Поверхность образцов исследовали с помощью растерного электронного микроскопа (РЭМ) COXEM+ с использованием детектора вторичных электронов в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией и построением карт отдельных элементов. Идентификацию фаз, полученных при отжигах, проводили с помощью фотолюминесценции при температуре 10 К в диапазоне длин волн 330–620 нм с использованием накачки лазером He-Cd с длиной волны 325 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

РОР-исследования

На рис. 1 представлен спектр РОР образца после имплантации. На рис. 2 изображен расчетный по программе SRIM [18] профиль цинка в имплантированном образце, а также профили Si и O. Анализ кривых показывает, что в имплантируемом состоянии профиль Zn симметричный и имеет гауссову форму.

На рис. 3 показаны экспериментальные спектры РОР в зоне цинка (энергия ионов He 700 кэВ). Как известно, профиль цинка незначительно изменяется с температурой в диапазоне 400–600°C. При этих температурах цинк перемещается внутрь образца в бездефектную область. Ситуация начинает изменяться при температурах 700°C и выше, когда атомы Zn приобретают чрезвычайную подвижность в кварце. Зона рекристаллизации проходит через максимум концентрации цинка, и имплантированные атомы Zn начинают мигрировать к поверхности образца, которая является для них неограниченным стоком. Форма профиля концентрации имплантированного цинка изменяется — теперь он становится асимметричным, а общее количество цинка в подложке уменьшается за счет его обратной диффузии в атмосферу.

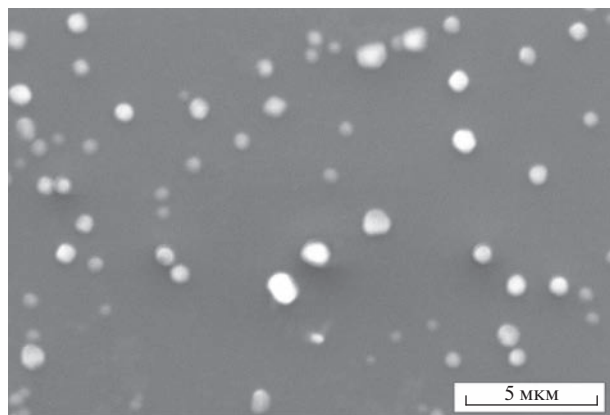


Рис. 4. Обзорное РЭМ-изображение поверхности образца кварца после имплантации Zn.

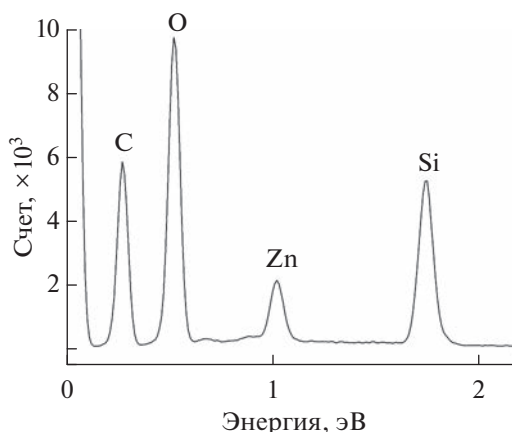


Рис. 5. Энергодисперсионный спектр образца кварца после имплантации Zn по кадру на рис. 4.

РЭМ-исследования

На рис. 4 представлены РЭМ-изображения (топологический контраст): на поверхности образца кварца наблюдаются отдельные яркие частицы (бугорки) с размером до 100 нм. На рис. 5 показан энергодисперсионный спектр по кадру, из которого следует, что приповерхностный слой кварца после имплантации содержит имплантированный Zn и загрязнения углеводородами. Их численные значения приведены в табл. 1. Загрязнение образца углеводородными соединениями связано с недостаточной очисткой атмосферы вакуумной камеры от паров масла, так как при имплантации осуществляют предварительную масляную откачку.

На рис. 6 представлены РЭМ-изображения поверхности после имплантации с большим увеличением и соответствующие энергодисперсионные карты элементов (многослойное изображение и карты отдельных элементов). Из рисунка становится ясно, что наблюдаемые нанокластеры состоят из оксида цинка, поскольку на картах кремния (рис. 6в) и кислорода (рис. 6г), т.е. элементов матрицы кварца, темные пятна, иначе говоря, отсутствие этих элементов, соответствуют ярким пятнам на РЭМ-изображении (рис. 6а). На карте цинка (рис. 6д) наблюдается яркое пятно, отвечающее металлическому цинку, а на карте углерода (рис. 6е) в этом месте — темное пятно, т.е. углерод отсутствует. Светлые пятна на карте C соответствуют тонкой пленке углеводородов на поверхности нанокластера цинка. Из рисунка следует, что яркие частицы (бугорки) на поверхности кремния после имплантации цинка (рис. 5а) содержат металлический цинк.

На рис. 7 представлено РЭМ-изображение поверхности после отжига при 700°C. Поскольку при РЭМ-исследовании образец сильно заряжается, получить корректные энергодисперсион-

ные карты не представляется возможным. На рис. 8 показан энергодисперсионный спектр образца после отжига при 700°C.

В табл. 2 приведены численные значения концентрации элементов в приповерхностном слое. Из анализа таблицы следует, что в отожженном образце значительно (более чем в два раза) уменьшилось содержание углеводородов, и за счет этого увеличилось процентное содержание кремния. Концентрация имплантированного цинка тоже сильно уменьшилась, поскольку из-за обратной диффузии он мог вылететь в окружающую атмосферу. Как было отмечено выше, имплантированный цинк при высокотемпературных отжигах смещается к поверхности образца.

Исходя из вышеизложенного предполагаем, что в случае отожженного образца яркие пятна (бугорки) (рис. 7) представляют собой Zn-содержащие наночастицы, предположительно, состава ZnO, возможно, с некоторой долей фазы силиката Zn_2SiO_4 .

Фотолюминесценция

На рис. 9 представлены спектры фотолюминесценции имплантированного и отожженного на воздухе в температурном диапазоне 400–900°C с шагом 100°C образцов кристаллического квар-

Таблица 1. Примерное содержание элементов в кварце после имплантации

Элемент	Тип линии	Концентрация, ат. %
O	K-серия	31.56
Si	K-серия	15.77
C	K-серия	49.98
Zn	L-серия	2.69
Всего		100.00

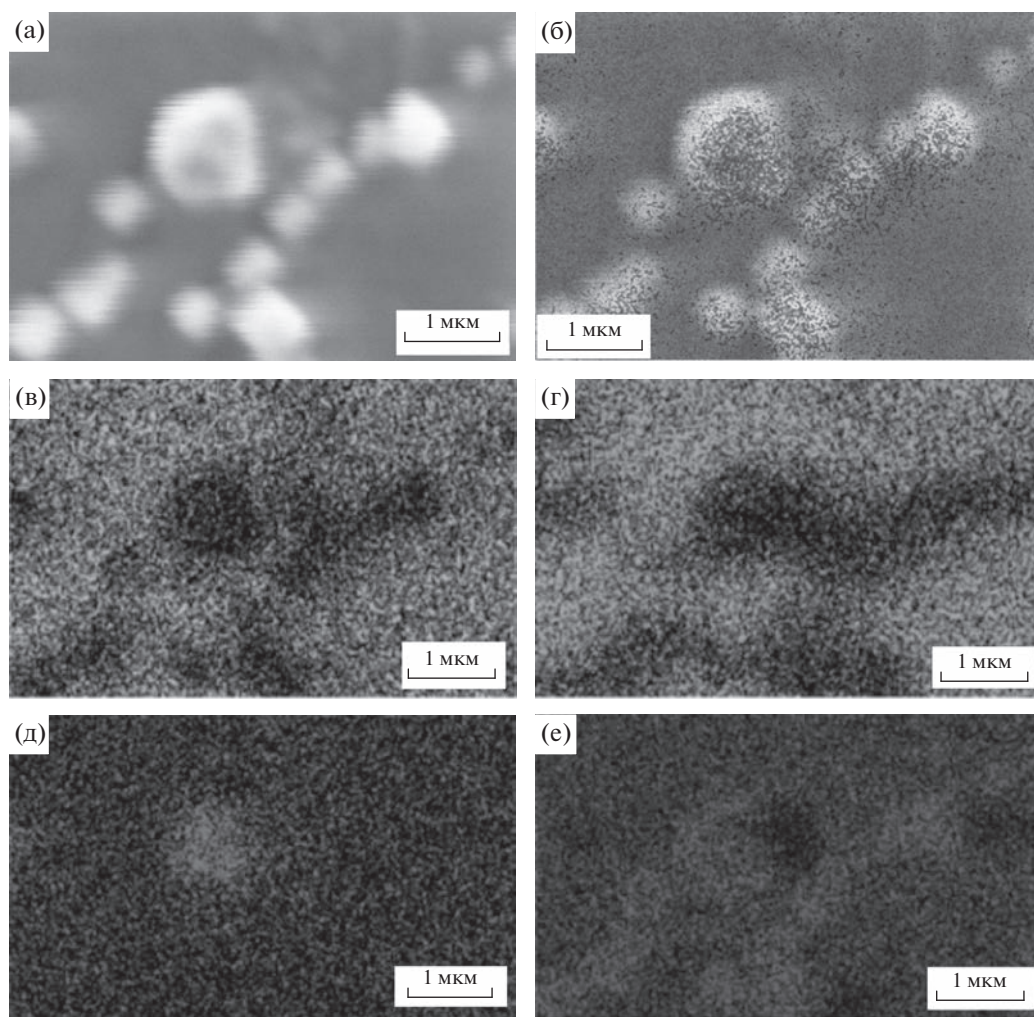


Рис. 6. РЭМ-изображение (а) и соответствующие энергодисперсионные карты для разных элементов: б — многослойное изображение; в — $\text{SiK}_{\alpha 1}$; г — $\text{OK}_{\alpha 1}$; д — $\text{ZnL}_{\alpha 1,2}$; е — $\text{CK}_{\alpha 1,2}$.

ца. После имплантации наблюдается широкий спектр фотолюминесценции с максимумом при 420 нм, возникающий из-за образования радиационных точечных дефектов и их кластеров в кварцевой подложке [19]. После первых отжига при 400 и 500°C (не приведены на рис. 8) сигнал фотолюминесценции незначительно возрос. Однако после окисления при 600°C был выявлен

максимум на длине волны 370 нм, что естественно связано с экситонной рекомбинацией в фазе ZnO . Другими словами, после отжига в атмосфере кислорода при этой температуре в течение 1 ч появляется устойчивая фаза ZnO в кварцевой матрице. После следующего отжига в кислороде в течение 1 ч при температуре 700°C максимум в спектре фотолюминесценции увеличивается, а также появляется пик на длине 384 нм — это вторые фоновые реплики. В длинноволновой области спектра после отжига при температурах 600 и 700°C проявляется слабый максимум при 520 нм, что обычно связывают со стехиометрическими дефектами в самих наночастицах ZnO , главными из которых являются кислородные вакансии и межузельные атомы цинка [20]. Соотношение интенсивности фотолюминесценции между линией экситонной рекомбинации и зеленой полосой, обусловленной дефектами, зависит от качества ZnO , и обычно эти две составляющие спектра фотолю-

Таблица 2. Примерное содержание элементов после отжига при 700°C

Элемент	Тип линии	Концентрация, ат. %
O	K-серия	33.28
Si	K-серия	43.78
C	K-серия	22.55
Zn	L-серия	0.39
Всего		100.00

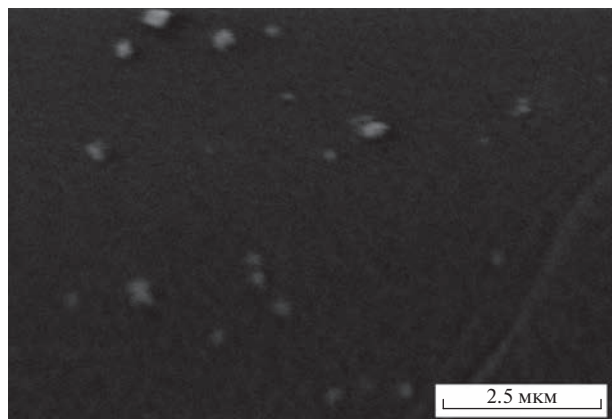


Рис. 7. РЭМ-изображение поверхности кварца после отжига при 700°C.

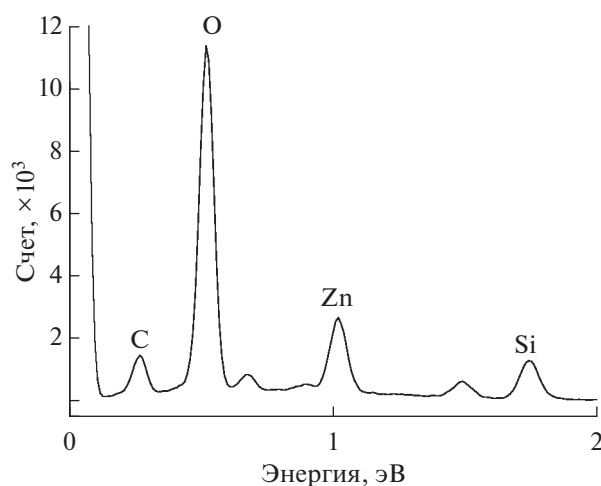


Рис. 8. Энергодисперсионный спектр образца кварца после имплантации Zn и отжига при 700°C.

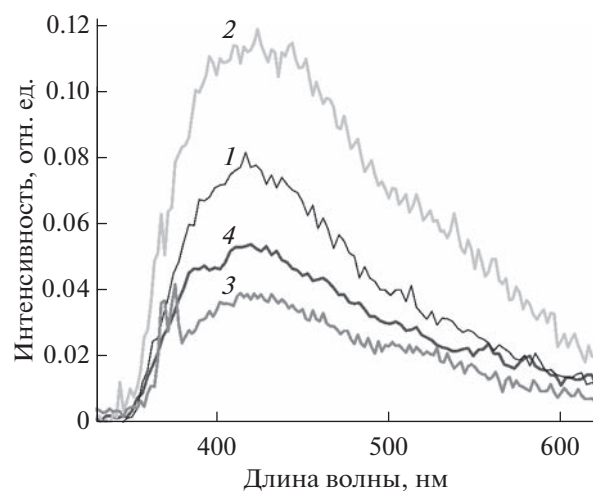


Рис. 9. Спектры фотолюминесценции имплантированного Zn (1) и затем отожженного на воздухе образца кварца при температуре: 600 (2); 700 (3); 900°C (4).

минесценции сосуществуют друг с другом. После отжига при 900°C происходит деградация фазы ZnO (что приводит к исчезновению в спектре фотолюминесценции соответствующего пика при 370 нм) и образованию фазы силиката Zn_2SiO_4 .

ВЫВОДЫ

После имплантации кварца ионами $^{64}\text{Zn}^+$ с энергией 40 кэВ и дозой $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ на глубине около $R_p = 30 \text{ нм}$ были синтезированы нанокластеры металлического Zn со средним размером менее 100 нм. В процессе последовательных изохронных ступенчатых отжигов на воздухе в течение 1 ч на каждом шаге в 100°C в температурном диапазоне от 400 до 900°C происходило превращение фазы металлического Zn в оксидную ZnO и силикатную Zn_2SiO_4 фазы. После отжига при 700°C Zn-содержащие нанокластеры состояли преимущественно из фазы ZnO со средним размером около 100 нм. После отжига при 800°C и выше нанокластеры состоят преимущественно из фазы Zn_2SiO_4 .

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзадания ФНЦ НИИСИ РАН по теме № FNEF-2022-0003 “Исследование нейроморфных систем обработки больших данных и технологии их изготовления” (1021060808723-2-1.2.1). Работа частично профинансирована в рамках госзадания ИФТТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Оксид цинка. Получение и свойства. М.: Наука, 1984. 166 с.
2. Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 041301.
3. Litton C.W., Collins T.C., Reynolds D.S. Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Application. Chichester: Wiley, 2011.
4. Amekura H., Kishimoto N. Toward Functional Nanomaterials // Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology / Ed. Wang Zh.M. 2009. V. 5.
5. Liu Y.X., Liu Y.C., Shen D. et al. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 240. P. 152.
6. Zatsëpin D., Zatsëpin A., Boukhvalov D.W. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 432. P. 183.
7. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 205206.
8. Smestad G.P., Gratzel M. // J. Chem. Educ. 1998. V. 75. P. 752.
9. Urfa Y., Çorumlu V., Altındal A. // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 264. P. 124473.
10. Sirelkhatim S., Mahmud A., Seeni N.H.M., Kaus L.C., Ann S.K., ohd Bakhori, Hasan H., Mohamad D. // Nano-Micro Lett. 2015. V. 7. P. 219.

11. Inbasekaran S., Senthil R., Ramamurthy G., Sastry T.P. // Intern. J. Innov. Res. Sci. Engin. Technol. 2014. V. 3. P. 8601.
12. Jiang C.Y., Sun X.W., Lo G.Q. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 263501.
13. Li C., Yang Y., Sun X.W. et al. // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 135604.
14. Chu S., Olmedo M., Yang Zh. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 181106.
15. Amekura H., Ohnuma M., Kishimoto N. et al. // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 114309.
16. Privezentsev V.V., Makunin A.V., Batrakov A.A. et al. // Semiconds. 2018. V. 52. P. 645.
17. Броудай И., Мепей Дж. Физические основы микро-технологии. М.: Мир, 1985. 496 с.
18. Ziegler J.F., Biersack J.P. SRIM 2008 (<http://www.srim.org>).
19. Chen Y., Bagnall D.M., Koh H.J. et al. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. P. 3912.
20. Amekura H., Umeda N., Sakuma Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 013109.

Formation of Nanoclusters in Zinc-Implanted Crystalline Quartz

V. V. Privezentsev^{1, *}, A. A. Firsov¹, V. S. Kulikauskas², V. V. Zatekin², A. N. Tereshchenko³

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

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

³Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia

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

The results of the synthesis of nanoclusters of metallic zinc and its oxide in crystalline quartz implanted with $^{64}\text{Zn}^+$ ions with a dose of $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ and energy of 40 keV and annealed in an oxygen atmosphere in the temperature range 400–900°C are presented. Scanning electron microscopy combined with energy-dispersive spectroscopy, as well as Auger electron spectroscopy and photoluminescence, were used for the study. After implantation, separate nanoclusters of metallic zinc with a size of less than 1 μm were fixed on the surface and in the near-surface layer of quartz. It was established that, during annealing, the sample underwent a transition from the phase of metallic Zn to the phases of its oxide ZnO and silicate Zn_2SiO_4 . After annealing at 700°C, which is the most optimal for obtaining the ZnO phase, zinc oxide nanoclusters smaller than 500 nm in size were formed in the near-surface layer of quartz. A peak in the form of a doublet at a wavelength of 370 nm was observed in the photoluminescence spectrum due to exciton luminescence in zinc oxide. After annealing at 800°C, the ZnO phase degraded and the zinc silicate phase Zn_2SiO_4 was formed.

Keywords: quartz, implantation, zinc, annealing, nanoclusters, zinc oxide, silicate.

УДК 537.531.3

О МОНИТОРИНГЕ ПОЛОЖЕНИЯ ЗАРЯЖЕННОЙ ЧАСТИЦЫ, ДВИЖУЩЕЙСЯ ВБЛИЗИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СФЕРЫ, С ПОМОЩЬЮ ДИФРАКЦИОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. В. В. Сыщенко^а, *, А. И. Тарновский^а

^аБелгородский государственный национальный исследовательский университет,
Белгород, 308015 Россия

*e-mail: syshch@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.

После доработки 15.08.2022 г.

Принята к публикации 15.08.2022 г.

Равномерно движущаяся заряженная частица порождает переходное излучение, если движется в неоднородной среде (в частности, пересекает границу раздела двух сред), и дифракционное излучение, если движется вблизи неоднородностей среды без пересечения их границ. Оба этих вида излучения могут быть использованы для детектирования частиц и мониторинга пучков в ускорителях. В то время как методы диагностики как релятивистских, так и нерелятивистских пучков, использующие переходное излучение, широко распространены, использование дифракционного излучения для этих целей остается предметом интенсивных исследований. Генерация дифракционного излучения крайне слабо возмущает движение частиц пучка, что позволяет разрабатывать неразрушающие методы диагностики пучков. Ранее было построено описание дифракционного излучения нерелятивистской заряженной частицы на проводящей сфере на основе известного из электростатики метода изображений. В рамках этого подхода был предложен способ определения параметров пролета частицы мимо центра сферы с использованием единственного точечного детектора, регистрирующего интенсивность и поляризацию дифракционного излучения. В настоящей статье предложена схема с тремя детекторами, решающая ту же задачу без регистрации поляризации излучения.

Ключевые слова: дифракционное излучение, проводящая сфера, метод изображений, мониторинг частиц, диагностика пучков, детектор, поляризация.

DOI: 10.31857/S1028096023030160, **EDN:** LSZFZO

ВВЕДЕНИЕ

Равномерно движущаяся частица может породить излучение электромагнитных волн либо в однородной среде, если выполняется условие возникновения излучения Вавилова–Черенкова, либо при взаимодействии с неоднородностями среды. В последнем случае принято разделять переходное излучение, возникающее при пересечении движущейся частицей границы двух сред [1–3], и дифракционное излучение, отвечающее случаю движения частицы вблизи пространственно-локализованной неоднородности среды (мишени) без пересечения ее границы [4, 5]. Дифракционное и переходное излучение широко используют для диагностики и мониторинга пучков заряженных частиц (например, [6–8] и ссылки в них).

В работах [9–11] был развит подход к описанию дифракционного и переходного излучения, возникающего при движении нерелятивистской частицы вблизи проводящей сферы, основанный на известном в электростатике методе изображе-

ний [2, 3]. В [12, 13] развитый подход был использован для вычисления поляризации дифракционного излучения. Там же был предложен способ определения азимута траектории пролетающей частицы относительно центра сферы с использованием единственного точечного детектора, регистрирующего поляризацию излучения, испущенного в некотором выбранном направлении. В настоящей статье мы обращаем внимание на принципиальную возможность определения положения частицы в плоскости, перпендикулярной ее скорости, однозначного в пределах одного квадранта, с помощью трех детекторов, регистрирующих лишь интенсивность, но не поляризацию излучения.

МЕТОДИКА

В методе изображений [12, 13] влияние проводящей поверхности на распределение электрического поля в пространстве имитируют введением, наряду с реальным точечным зарядом, одного

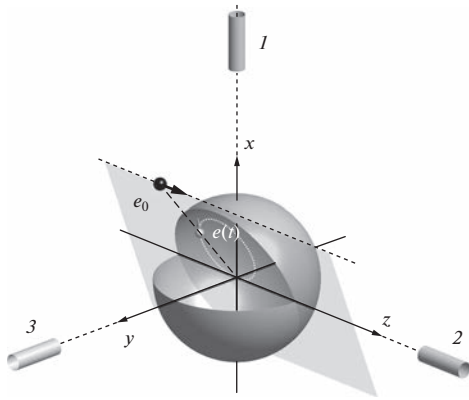


Рис. 1. Положения реального заряда e_0 и его “изображения” $e(t)$ относительно заземленной проводящей сферы радиуса R , а также трех детекторов излучения 1–3.

или нескольких фиктивных зарядов (“изображений” реального заряда). В частности, распределение электрического поля точечного заряда вблизи расположенной рядом заземленной сферы будет таким же, как поле двух точечных зарядов, реального, размещенного вне сферы, и фиктивного, расположенного внутри сферы (рис. 1). Для выполнения этого условия реальный заряд e_0 и фиктивный заряд $e = -e_0 R/r_0$ должны быть расположены на одной прямой с центром сферы радиуса R , где r_0 – расстояние от реального заряда до центра сферы, а расстояние от фиктивного заряда до центра сферы составляет $r = R^2/r_0$.

Рассмотрим ситуацию, когда реальный заряд движется прямолинейно и равномерно со скоростью $\mathbf{v}_0$ под некоторым двумерным прицельным параметром $\mathbf{b} = (x, y)$ мимо центра сферы. Очевидно, что в этом случае движение фиктивного заряда будет ускоренным, что и приведет к возникновению излучения.

Амплитуда расходящейся волны векторного потенциала поля излучения пропорциональна величине [14–16]

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

где ω и $\mathbf{k}$ – частота и волновой вектор излученной волны, $|\mathbf{k}| = \omega/c$, c – скорость света в вакууме, $e(t)$, $\mathbf{r}(t)$, $\mathbf{v}(t)$ – величина, траектория и скорость фиктивного заряда соответственно. Спектрально-угловую плотность излучения произвольно движущегося заряда можно описать известными формулами [15, 16]:

$$\left(\frac{dE}{d\omega d\Omega} \right)_a = \frac{\omega^2}{4\pi^2 c^3} |\mathbf{e}_a \mathbf{I}|^2, \quad (2)$$

где $\mathbf{e}_a$, $a = 1, 2$ – единичные векторы поляризации излучения, ортогональные $\mathbf{k}$ и друг другу, а суммирование по поляризациям дает

$$\frac{dE}{d\omega d\Omega} = \frac{1}{4\pi^2 c} |\mathbf{k} \times \mathbf{I}|^2. \quad (3)$$

Рассмотрим систему в пределе малых частот излучения, на которые приходится максимум интенсивности дифракционного излучения нерелятивистской частицы, как было показано в [9, 11]. Например, для сферы радиусом 1 см и близкого к этому значению прицельного параметра максимум интенсивности излучения частицы, движущейся со скоростью $v_0 = 0.1c$, где c – скорость света, придется на частоту порядка 1 ГГц. В пределе малых частот излучения

$$\omega \ll cb/R^2 \quad (4)$$

или, в терминах длины волны $\lambda = 2\pi c/\omega$,

$$\lambda \gg 2\pi R^2/b\lambda \gg 2\pi R/b,$$

интеграл (1) можно вычислить аналитически:

$$I_x = i \frac{4}{3} e_0 R^3 \frac{\omega^2}{v_0^2} \frac{x}{b} K_1 \left(\frac{\omega}{v_0} b \right), \quad (5)$$

$$I_y = i \frac{4}{3} e_0 R^3 \frac{\omega^2}{v_0^2} \frac{y}{b} K_1 \left(\frac{\omega}{v_0} b \right), \quad (6)$$

$$I_z = -\frac{4}{3} e_0 R^3 \frac{\omega^2}{v_0^2} K_0 \left(\frac{\omega}{v_0} b \right) - \frac{2}{3} e_0 R^3 \frac{\omega}{v_0 b} K_1 \left(\frac{\omega}{v_0} b \right), \quad (7)$$

где $K_0(x)$ и $K_1(x)$ – модифицированные функции Бесселя третьего рода (функции Макдональда). Мы видим, таким образом, что в пределе (4) величины I_x и I_y оказываются чисто мнимыми, а I_z – вещественной.

Вычисления [12, 13] показывают принципиальную возможность определить обе компоненты двумерного прицельного параметра $\mathbf{b} = (x, y)$ траектории пролетающей частицы с помощью регистрации интенсивности и поляризации излучения детектором, установленным под некоторым углом $0 < \theta < \pi/2$, $\varphi = 0$. В настоящей статье мы обращаем внимание на более простую возможность мониторинга этой величины, без использования поляризационно-чувствительных детекторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим просуммированную по поляризации спектрально-угловую плотность излучения (3). С учетом того, что в области, ограниченной выражением (4), компоненты I_x и I_y вектора $\mathbf{I}$ оказываются чисто мнимыми, а I_z – вещественной, раскрытие модуля векторного произведения в (3) даст

$$\begin{aligned} \frac{dE}{d\omega d\Omega} = & \frac{\omega^2}{4\pi^2 c^3} \left\{ \sin^2 \theta |I_z|^2 + \right. \\ & + (\cos^2 \varphi \sin^2 \theta + \cos^2 \theta) |I_y|^2 + \\ & + (\sin^2 \varphi \sin^2 \theta + \cos^2 \theta) |I_x|^2 + \\ & \left. + 2 \sin \varphi \cos \varphi \sin^2 \theta |I_x| |I_y| \right\}. \end{aligned} \quad (8)$$

Нетрудно увидеть, что детектор, установленный в направлении оси x ($\theta = \pi/2$, $\varphi = 0$, положение 1 на рис. 1), будет регистрировать интенсивность излучения, пропорциональную

$$\left(\frac{dE}{d\omega d\Omega} \right)_1 = \frac{\omega^2}{4\pi^2 c^3} \{ |I_z|^2 + |I_y|^2 \}. \quad (9)$$

Детектор, размещенный в направлении оси y ($\theta = \pi/2$, $\varphi = \pi/2$, положение 2 на рис. 1) – пропорциональную

$$\left(\frac{dE}{d\omega d\Omega} \right)_2 = \frac{\omega^2}{4\pi^2 c^3} \{ |I_z|^2 + |I_x|^2 \}, \quad (10)$$

а детектор в направлении оси z ($\theta = 0$, положение 3 на рис. 1), соответственно,

$$\left(\frac{dE}{d\omega d\Omega} \right)_3 = \frac{\omega^2}{4\pi^2 c^3} \{ |I_x|^2 + |I_y|^2 \}. \quad (11)$$

Таким образом, из трех измеряемых величин (9)–(11) можно найти абсолютные значения всех трех компонент вектора $\mathbf{I}$. С учетом выражений (5) и (6), можно увидеть, что измерения интенсивности дифракционного излучения на сфере в трех направлениях позволяют определить координаты x и y пролетающей частицы, если известно, что они лежат в пределах одного квадранта. Последнее ограничение как раз и обусловлено потерей информации о знаках компонент вектора $\mathbf{I}$ при вычислении их абсолютных значений по формулам (9)–(11).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье показана принципиальная возможность определения положения частицы в плоскости, перпендикулярной ее скорости, однозначно в пределах одного квадранта, с помощью трех детекторов, регистрирующих лишь интенсивность, но не поляризацию излучения. Развиваемый подход применим лишь для нерелятивистских частиц. Однако и такие задачи представляют значительный интерес, как показано, например, в недавних работах [17, 18], посвященных использованию переходного излучения для диагностики пучка нерелятивистских частиц.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гинзбург В.Л., Цытович В.Н. Переходное излучение и переходное рассеяние. М.: Наука, 1984. 360 с.
2. Джексон Дж. Классическая электродинамика. М.: Мир, 1965. 702 с.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1992. 664 с.
4. Болотовский Б.М., Воскресенский Г.В. // УФН. 1966. Т. 88. Вып. 2. С. 209. <https://doi.org/10.3367/UFN.0088.196602a.0209>
5. Болотовский Б.М., Галстян Е.А. // УФН. 2000. Т. 170. № 8. С. 809. <https://doi.org/10.3367/UFN.0170.200008a.0809>
6. Castellano M., Verzilov V.A. // Phys. Rev. ST Accel. Beams. 1998. V. 1. P. 062801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevSTAB.1.06280>
7. Potylitsyn A.P., Ryazanov M.I., Strikhanov M.N., Tishchenko A.A. // Diffraction Radiation from Relativistic Particles. Springer Tracts in Modern Physics. V. 239. Berlin Heidelberg: Springer, 2010. 277 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-12513-3>
8. Potylitsyn A.P. // Electromagnetic Radiation of Electrons in Periodic Structures. Springer Tracts in Modern Physics. V. 243. Berlin Heidelberg: Springer, 2011. 213 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-19248-7>
9. Shul'ga N.F., Syshchenko V.V., Larikova E.A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2017. V. 402. P. 167. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.03.013>
10. Syshchenko V.V., Larikova E.A., Gladkih Yu.P. // JINST. 2017. V. 12. P. C12057. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/12/12/C12057>
11. Сыщенко В.В., Ларинова Э.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 4. С. 100. <https://doi.org/10.1134/S0207352819040188>
12. Shul'ga N.F., Syshchenko V.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2019. V. 452. P. 55. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.05.066>
13. Сыщенко В.В., Ларинова Э.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 10. С. 108. <https://doi.org/10.1134/S0207352819100196>
14. Аббасов И.И., Болотовский Б.М., Давыдов В.А. // УФН. 1986. Т. 149. Вып. 4. С. 709. <https://doi.org/10.3367/UFN.0149.198608f.0709>
15. Базылев В.А., Жеваго Н.К. Излучение быстрых частиц в веществе и во внешних полях. М.: Наука, 1987. 272 с.
16. Ахизер А.И., Шульга Н.Ф. Электродинамика высоких энергий в веществе. М.: Наука, 1993. 344 с.
17. Singh R., Reichert T., Walasek-Hoehne B. Transition radiation based transverse beam diagnostics for non-relativistic ion beams. <https://arxiv.org/pdf/2104.08487>
18. Singh R., Reichert T. Longitudinal charge distribution measurement of non-relativistic ion beams using coherent transition radiation. <https://arxiv.org/pdf/2107.08689>

On the Moving Charged Particle's Position Monitoring Using Its Diffraction Radiation on the Metal Sphere

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

¹Belgorod National Research University, Belgorod, 308015 Russia

*e-mail: syshch@yandex.ru

The uniformly moving charged particle generates the transition radiation under the motion in the non-uniform medium (in particular, under crossing the interface between two media) and the transition radiation under the motion near the non-uniformities of the medium without crossing their boundaries. Both diffraction and transition radiation can be used for detection of the charged particles and beam monitoring. While the methods based on the transition radiation from both relativistic and non-relativistic particles are widely used, the utilization of the diffraction radiation for that goals are still under study. The diffraction radiation generation is weakly perturbing for the particle's motion that permits to develop the non-destructive methods of the beam diagnostics. The description of the diffraction radiation from the charged particle on the conducting sphere has been developed earlier using the method of images known from electrostatics. The method of finding the parameters of the particle's flying by the sphere based on that approach using the single point detector sensitive to both intensity and polarization of diffraction radiation was proposed earlier. Here we propose the scheme with three detectors that solves the same problem without registration of the polarization.

Keywords: diffraction radiation, conducting sphere, method of images, particles monitoring, beam diagnostics, detector, polarization.

УДК 538.9

ЭФФЕКТЫ РЕЗОНАНСНОГО РАССЕЯНИЯ КАНАЛИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ С ГЕНЕРАЦИЕЙ ЭЛЕКТРОННЫХ И ФОНОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ

© 2023 г. Е. А. Мазур^{a, b, *}

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

^bНациональный исследовательский ядерный университет МИФИ,
Москва, 115409 Россия

*e-mail: eugen_mazur@mail.ru

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.

После доработки 10.08.2022 г.

Принята к публикации 10.08.2022 г.

Рассмотрены эффекты резонансного рассеяния быстрых релятивистских лептонов при малом угле влета относительно выделенной кристаллографической плоскости. Одновременно рассмотрены с единой точки зрения процессы излучения и генерации возбуждений в кристаллах коллимированным пучком каналированных лептонов, влетающим в монокристалл под малыми углами (как больше, так и меньше линдхардовского θ_L). Теоретически исследованы процессы комбинационного рассеяния монохроматической электромагнитной волны на каналированных релятивистских лептонах (электронах, позитронах), испытывающих эффект резонансного рассеяния при малом угле влета относительно выделенной кристаллографической плоскости, а также процессы комбинационного рассеяния на релаксирующей, глубоко неравновесной электронно-фононной системе полупроводника, возбужденной релятивистским пучком заряженных лептонов субнаносекундной длительности, направляемым под малыми углом ($\theta < \theta_L$) к кристаллографической плоскости.

Ключевые слова: каналирование, излучение, матрица диэлектрической проницаемости, недиагональные элементы, плазмон, фотон, резонансная генерация, кристалл, ориентированная частица.

DOI: 10.31857/S1028096023030093, EDN: LUOKJV

ВВЕДЕНИЕ

Рассмотрим эффект резонансного неупругого рассеяния быстрых релятивистских лептонов (электронов, позитронов) при малом угле влета относительно выделенной кристаллографической плоскости. При попадании в кристалл после “затухания” недиагональных по импульсным аргументам элементов матрицы плотности частицы попадают при таких углах влета в состояния, отвечающие определенным квантовым уровням в потенциальной яме атомной плоскости (или двух соседних плоскостей). Под “затуханием” недиагональных по импульсным аргументам элементов матрицы плотности частицы понимаем уменьшение вплоть до нуля этих элементов по мере изменения импульса влетевшей в кристалл частицы.

Угол $\theta = \frac{P_y}{P_z}$ влета лептона по отношению к какой-

либо системе цепочек атомов кристалла, лежащих в плоскости каналирования, предполагается малым, но больше угла захвата в состояние каналирования θ_L (угла Линдхарда) для осевого когерентного движения. Фактическая дискретность

потенциала атомной плоскости каналирования способна возбудить когерентную частицу с переходом в связанное квантовое состояние в усредненном поперечном по отношению к движению быстрой частицы поле потенциала кристалла с большей энергией связанного состояния при условии сохранения полной энергии системы когерентная частица—кристалл. Аналогичная ситуация может иметь место при возбуждении электронно-фононной системы кристалла каналированной частицей при условии совпадения частоты коллективного возбуждения в кристалле (плазмона, пакета фононов) с частотой столкновений каналированной частицы в поле усредненного вдоль направления движения быстрой частицы дискретного потенциала кристалла, или с частотой столкновений в поле усредненного потенциала атомов кристалла, располагающихся на кристаллографических осях, ориентированных вдоль направления движения быстрой частицы. При движении вдоль кристаллографической оси со скоростью V частица испытывает периодическое воздействие поля потенциала кристалла с перио-

дом $T = \frac{a}{V}$, где a — постоянная решетки кристалла вдоль данного направления. Частица может при этом совершать квантовые переходы с изменением поперечной энергии на $\hbar\omega = \frac{2\pi\hbar}{T} = \frac{2\pi\hbar V}{a} = \hbar KV$,

где $K = \frac{2\pi}{a}$ — вектор обратной решетки кристалла.

Аналогичным образом такая частица может генерировать коллективные возбуждения в кристалле. При условии совпадения энергии $\hbar\omega$ с разностью значений поперечной энергии квантов в собственной системе отсчета частицы (либо с частотами коллективных колебаний электронно-фононной системы кристалла) переходы частицы становятся резонансными. В лабораторной системе отсчета возмущающий периодический в пространстве потенциал является статическим. Поэтому переходы ориентированной частицы идут с сохранением ее полной энергии, иными словами, переходы между уровнями поперечного движения совершаются за счет изменения продольной энергии. Энергия $\hbar\omega$ в случае ориентированного электрона с энергией $E = 1$ МэВ составляет $\hbar\omega \sim 2$ кэВ, что на два порядка больше глубины потенциальной ямы V_0 , связанной с усредненным потенциалом кристаллографических плоскостей 20 эВ. В случае ориентированного быстрого иона $\hbar\omega$ составит величину 10 эВ при его кинетической энергии $T \sim 1$ МэВ, что делает резонансную ситуацию в принципе осуществимой, однако квазиклассический характер движения иона приводит к большому количеству практически перекрывающихся уровней в яме. Вклад отдельного перехода не может быть выделен на общем сплошном фоне. В случае лептонов существует, однако, и другая характерная частота возмущения ω_l со стороны потенциала решетки, действующая на пролетающую ориентированную частицу, — частота пересечения быстрой частицей кристаллографических осей, лежащих в плоскости ее каналирования. Указанная частота влияет на интенсивность возбуждения фононов быстрой ориентированной частицей. Эта частота может регулироваться при изменении ориентации влета частицы по отношению к плоскости каналирования и при уменьшении угла влета относительно осей до $\theta = \frac{P_y}{P_z} \sim 0.001$ может быть сведена к величине $\hbar\omega \sim 2$ эВ, что делает эффект наблюдаемым.

УСЛОВИЕ РЕЗОНАНСА ПРИ РАССЕЯНИИ

Перейдем теперь к квантово-механическому описанию резонансного процесса рассеяния быстрой ориентированной частицы. Описанный процесс отвечает сохранению полной энергии

системы кристалл—частица при изменении импульса быстрой частицы на вектор обратной решетки $\hbar\mathbf{K}$: $E_n(\mathbf{q}) = E_n(\mathbf{q} + \mathbf{K})$,

$$\begin{aligned} m_0^2 c^4 + \hbar q_y^2 c^2 + \hbar q_z^2 c^2 + H_n^2(q_x) c^2 = \\ = m_0^2 c^4 + \hbar^2 (q_y + K_y)^2 + \hbar q_z^2 c^2 + \\ + 2E\hbar\omega_{pl} + H_{n'}^2(q_x) c^2. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь K_z равно нулю, поскольку выполнение законов сохранения энергии—импульса (1) в случае лептонов при $K_z \neq 0$ невозможно. В (1) $H_n^2(q_x)$ — дисперсионный закон n -й зоны поперечного движения лептона в лабораторной системе отсчета, $H_n^2(q_x) = 2EE_n(q_x)$, а $E_n(q_x)$ — аналогичный закон в собственной системе отсчета лептона, $\hbar\omega_{pl}$ — энергии коллективного возбуждения кристалла (плазмона, пакета фононов). Отсюда в предположении малости вектора обратной решетки K_y по сравнению с поперечным по отношению к осям волновым вектором влета q_y ($q_y \gg K_y$) получаем:

$$2\hbar K_y q_y c^2 = H_n^2 - H_{n'}^2. \quad (2)$$

Учитывая, что $\hbar q_y/m_{rel} = V_y$ (V_y — составляющая скорости релятивистского лептона перпендикулярно осям в плоскости каналирования), окончательно запишем:

$$\hbar K_y V_y = E_n - E_{n'} \quad (3)$$

или

$$2\pi\hbar V \sin \theta / a_y = E_n - E_{n'}. \quad (4)$$

Уравнение Дирака второго порядка [1] для релятивистского лептона в пренебрежении векторным потенциалом полей (т.е. эффектами запаздывания и излучения) запишем в виде:

$$\left[\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \frac{e}{c} U(\epsilon) \right)^2 + \hbar^2 \Delta - m^2 c^2 - i \frac{e\hbar}{c} \vec{\alpha} \frac{\partial U}{\partial \Sigma} \right] \varphi = 0. \quad (5)$$

Переходя в этом уравнении к квазиклассике по y и z и в пренебрежении градиентными поправками к волновой функции $\varphi(\mathbf{r})$, от уравнения (5) можно перейти к уравнению типа Шредингера:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial t} = \left\{ \left[\hbar^2 c^2 \Delta_{xx} + E^2 - m^2 c^4 - \hbar^2 P_z^2 c^2 - \right. \right. \\ \left. \left. - \hbar^2 P_y^2 c^2 - 2EeU(x) \right] / E + V \exp(i\omega_l t) \right\} \varphi(x, t). \end{aligned} \quad (6)$$

Запись (6) фактически соответствует собственной системе отсчета ориентированной частицы, а периодическое возмущение $V(t) = V_0 \exp(i\omega_l t)$ отвечает рассмотренной выше физической ситуации. Решение уравнения (6) рассмотрено в [2]: в условиях резонанса (3) или (4) система перио-

дически переходит с уровня поперечного движения с волновой функцией $\varphi_n(x)$ на уровень поперечного движения с волновой функцией $\varphi_m(x)$ с периодом $T = \pi\hbar/V_{mn}$. Фактически при переходе к квазиклассике по y и z устанавливается взаимно-однозначное соответствие между временем t и координатами z и y частицы аналогично тому, как это было предложено в [3].

При таком условии импульс каналированной частицы может изменяться на вектор обратной решетки $\mathbf{K} = \{K_x, K_y, K_z\}$ кристалла. В случае, когда $V(K_y \sin \theta + K_z \cos \theta) = \Delta E_\perp$, будет иметь место эффект резонансного возбуждения каналированной частицы с переходом на иной уровень поперечного движения. Здесь $\Delta E_\perp$ — расстояние между уровнями поперечного движения частицы. В условиях резонанса каналированные частицы будут интенсивно рассеиваться на дискретные углы в направлениях, перпендикулярных плоскости каналирования. Резонансная ситуация достигается при плавном изменении угла влета θ при фиксированной полной энергии лептона. Эффект рассеяния и его интенсивность могут быть зарегистрированы по появлению соответствующей компоненты в рассеянном пучке. Интенсивность эффекта также меняется при изменении первоначальной заселенности квантовых состояний усредненного потенциала плоскости.

ЭФФЕКТ ГЕНЕРАЦИИ КИЛЬВАТЕРНОГО ЗАРЯДА

Рассмотрим новые явления при генерации кильватерного заряда в многокомпонентной плазме кристалла, содержащей несколько сортов носителей тока с различными эффективными массами (например, плазма в полуметалле Bi и полупроводнике PbTe). Основное отличие многокомпонентной плазмы от однокомпонентной сводится к появлению добавочной ветви коллективных возбуждений носителей — акустических плазмонов — коллективных колебаний тяжелого компонента носителей, экранированных жидкостью носителей более легкого компонента. Закон дисперсии акустических плазмонов линейный в отличие от обычных (оптических) плазмонов, энергия которых слабо зависит от волнового вектора. Малость индуцированного заряда в акустической плазменной волне делает слабой связь акустических плазмонов с пучком пролетающих заряженных частиц, в силу чего эффект возбуждения акустических плазмонов пролетающими заряженными частицами практически не был обнаружен. В настоящей работе показано, однако, что высокоэнергетическая заряженная частица в кристалле, так же, как и световая волна [2], взаимодействует не с суммарной плотностью флуктуирую-

щего заряда носителей в кристалле, а в основном с флуктуациями заряда более легких частиц, что приводит к выводу об исключительно высокой вероятности генерации акустических плазмонов пролетающими частицами и может позволить изучать нелинейные явления в распространении акустических плазмонов.

Последовательное рассмотрение кильватерной плотности заряда и кильватерных полей частицы будем проводить с помощью полной системы макроскопических уравнений Максвелла:

$$\text{div} \mathbf{H} = 0, \quad \text{rot} \tilde{\mathbf{E}} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad (7)$$

$$\text{div} \mathbf{E} = 4\pi\rho_{\text{st}} + 4\pi\rho_{\text{kil}}, \quad (8)$$

$$\text{rot} \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_{\text{st}} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \frac{\partial \mathbf{P}_{\text{kil}}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_{\text{kil}}. \quad (9)$$

Будем считать, что частица с зарядом e движется прямолинейно со скоростью $\mathbf{v}$ без замедления. В этом случае распределение сторонних зарядов и токов выглядит следующим образом:

$$\rho_{\text{st}} = e\delta(\mathbf{r} - \mathbf{v}t), \quad \mathbf{j}_{\text{st}} = e\mathbf{v}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{v}t), \quad (10)$$

$$\text{div} \mathbf{P}_{\text{kil}} = 4\pi\rho_{\text{kil}}. \quad (11)$$

Определим теперь стандартным образом скалярный φ и векторный $\mathbf{A}$ потенциалы:

$$\mathbf{H} = \text{rot} \mathbf{A}, \quad \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \text{grad} \varphi. \quad (12)$$

В уравнениях Максвелла (7)–(9) индуцированные плотности заряда ρ_{kil} и индуцированные токи $\mathbf{j}_{\text{kil}}$ могут быть представлены в виде рядов по степеням различных комбинаций потенциалов $\mathbf{A}$ и φ . Разложения ρ_{kil} и $\mathbf{j}_{\text{kil}}$ по степеням $\mathbf{A}$ и φ есть разложения по степеням истинного поля в среде, или, иначе говоря, по степеням экранированного средой поля быстрой частицы:

$$\rho_{\text{kil}}(\mathbf{q}, \omega) = \chi(\mathbf{q}, \omega)\varphi(\mathbf{q}, \omega) + (\text{квадратичное по } \varphi \text{ и } \mathbf{A} \text{ слагаемое}), \quad (13)$$

$$\mathbf{j}_{\text{kil}}(\mathbf{q}, \omega) = \sigma(\mathbf{q}, \omega)\mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) + (\text{квадратичное по } \varphi \text{ и } \mathbf{A} \text{ слагаемое}). \quad (14)$$

В (14) член $\sigma\mathbf{E}$ включает в себя суммарный линейный отклик тока в кристалле на экранированные в среде (т.е. истинные) поля $\varphi(\mathbf{q}, \omega)$ и $\mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega)$ (например, [1]). С использованием только первых слагаемых в (13) и (14) уравнения Максвелла решаются точно, и при введении дополнительного стандартного условия Лоренца решение имеет вид:

$$\mathbf{A}_{\mathbf{K}}^{(1)} = \frac{4\pi Ze}{c} \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{K}^2 - \omega^2 \epsilon_T(\mathbf{K}, \omega)/c^2} \times \exp(-i\omega t) \delta(\omega - \mathbf{K}\mathbf{V}). \quad (15)$$

Здесь ε_L и ε_T — продольная и поперечная диэлектрические проницаемости соответственно. В этом приближении кильватерная плотность заряда выразится формулой:

$$\rho_{kil}(\mathbf{r}, t) = -\rho_{st}(\mathbf{r}, t) + \text{div} \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \exp(i\mathbf{K}\mathbf{V}) \times \\ \times \left(\frac{i\omega}{c} \mathbf{A}_\mathbf{K} + \mathbf{K}\varphi_\mathbf{K} \right) = \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \frac{1}{\varepsilon_L(\mathbf{K}, \omega) - 1} \delta(\omega - \mathbf{K}\mathbf{V}). \quad (16)$$

Это выражение совпадает с выражением для кильватерного заряда в случае неучета поляритонных эффектов [3]. Таким образом, можно сделать вывод, что в линейном приближении поляритонные эффекты не приводят к изменению кильватерной плотности заряда независимо от выполнения условий черенковского излучения $\omega > Kc/\varepsilon_T$. Кильватерный заряд на акустических плазмонах, определяемый с помощью формулы линейного приближения (16), будет крайне мал из-за квазиэлектронейтральности такого возбуждения.

Аппроксимируя теперь истинные потенциалы в среде $\varphi_\mathbf{K}$ и $\mathbf{A}_\mathbf{K}$ их линейными приближениями $\varphi_\mathbf{K}^{(1)}$ (9) и $\mathbf{A}_\mathbf{K}^{(1)}$, приведем градиентно-инвариантный набор квадратичных по потенциалам слагаемых в формуле (13), пренебрегая для простоты всеми аналогичными поправками в формуле (14) для $\mathbf{j}_{kil}$:

$$\rho_{kil}(\mathbf{q}, \omega) = \\ = \rho_{kil}^{(1)}(\mathbf{q}, \omega) + \sum_i S_i(\mathbf{q}, \omega) \frac{e^2}{2m_i c^2} \mathbf{A}^{(1)^2}(\mathbf{q}, \omega) + \\ + \sum_{q_1 q_2} \sum_p S_{pp}(q_1, q_2, \omega_1, \omega_2) \varphi^{(1)}(q_1, \omega_1) \varphi^{(1)}(q_2, \omega_2) + (17) \\ + \sum_{p_i} S_{p_i} \varphi^{(1)} \mathbf{A}^{(1)} + \sum_i S_{ii} \mathbf{A}^{(1)} \mathbf{A}^{(1)}.$$

В формуле (17) $S_i(\mathbf{q}, \omega)$ ($i = 1, 2$) — парциальные структурные факторы электронной жидкости (например, [4, 5]), m_i — массы носителей различных сортов. Поле высокоэнергетических частиц практически полностью поперечно, что говорит о значительной величине второго слагаемого в формуле (17). Рассмотрим подробнее это слагаемое. Из-за наличия массы носителей в знаменателе выражения (17) вкладом индуцированного заряда тяжелого компонента носителей в кильватерный потенциал можно пренебречь. Как видим, диамагнитный заряд может быть записан в виде:

$$\rho_{kil}(\mathbf{q}, \omega) = S_i(\mathbf{q}, \omega) \frac{e^2}{2m_i c^2} \mathbf{A}^{(1)^2}(\mathbf{q}, \omega). \quad (18)$$

Это выражение по виду ничем не отличается от соответствующего выражения в случае взаимодействия света с многокомпонентной плазмой [2]. Полюсы структурного фактора $S_i(\mathbf{q}, \omega)$ приведут к возникновению сильного кильватерного потенциала у акустических плазмонов аналогично тому, как это имеет место в случае взаимодействия света с многокомпонентной плазмой.

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ МОНОХРОМАТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ НА РЕЛАКСИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННО- ФОНОННОЙ СИСТЕМЕ КРИСТАЛЛА

Исследуем теоретически процессы комбинационного рассеяния монохроматической электромагнитной волны на релаксирующей, глубоко неравновесной электронно-фононной системе кристалла [4, 5]. Кристалл возбуждается релятивистским пучком заряженных частиц субнаносекундной длительности, направляемым под малым углом ($\theta < \theta_L$) [4] к выделенной кристаллографической плоскости [5, 6]. Пробный импульс описанной выше волны синхронизируется с помощью стандартной техники пикосекундной спектроскопии с возбуждающим пучком с варьируемой временной задержкой, меняющейся в пределах от субпикосекунд до микросекунд. Ориентированная быстрая частица попадает в кристалле в связанное с кристаллографическими плоскостями или осями состояние, в котором эффекты прямого выбивания атомов из узлов решетки практически отсутствуют. Такие частицы, однако, являются мощным источником коррелированных электронно-дырочных пар и ультракоротковолновых коллективных электронных возбуждений в полупроводнике — экситонов и плазмонов, обладающих предельно большим возможным импульсом.

Для вероятности генерации возбуждения ориентированной быстрой частицей с энергией $\hbar\omega$ и импульсом $\hbar\mathbf{q}$ после усреднения по термодинамически равновесному состоянию полупроводника с температурой T в настоящей работе получено:

$$dW_{if} = \sum_{\mathbf{G}} \frac{\text{Im} \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{G}, \omega)}{q^2 [1 - \exp(-\hbar\omega/T)]} \times \\ \times \langle f | \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) | i \rangle \langle i | \exp(i(\mathbf{q} + \mathbf{G})\mathbf{r}) | f \rangle \times \\ \times \delta(E_i - E_f - \hbar\omega), \quad (19)$$

где ε^{-1} — матрица диэлектрической проницаемости жидкости валентных электронов и электронов проводимости в полупроводнике, $|i\rangle$ и $|f\rangle$ — волновые функции ориентированной быстрой частицы до и после перехода. Недиagonalность по импульсам (зависимость от двух импульсных

аргументов) матрицы диэлектрической проницаемости ϵ^{-1} позволяет учесть микроскопическую неоднородность отклика кристалла на расстояниях порядка межатомных. Из выражения (11) следует, что при условии совпадения частоты коллективного возбуждения в кристалле (плазмона, пакета фононов) с частотой взаимодействия каналированной частицы с полем дискретного потенциала кристалла или с частотой столкновений с атомами, расположенными на кристаллографических осях, а также при условии совпадения ширины запрещенной зоны (расстояния между двумя узкими зонами поперечного движения ориентированной быстрой частицы) с энергией плазмона процесс генерации плазмонов частицей резко интенсифицируется и становится резонансным [7–9]. В [10] рассмотрены различные каналы развала плазмонов: на коррелированные электронно-дырочные пары, фононы и дефекты кристаллической решетки. В [7] получены сечения комбинационного рассеяния пробного лазерного импульса на неравновесных плазменных электронно-дырочных и экситонных компонентах возбуждений. Показана возможность проявления относительной роли различных каналов распада плазмонов в сечении рассеяния.

Квант жесткого электромагнитного излучения с импульсом $\hbar\omega\mathbf{n}/c$ рассеивается в направлении $\mathbf{n}'$ на плазмоне, имеющем энергию $\hbar\omega_{pe}$ и импульс $\hbar\mathbf{q}_{pe}$. Из законов сохранения следует:

$$1 - \cos(\mathbf{nn}') = \cos(\mathbf{nn}') \frac{\omega_{pe}}{\omega} - c\mathbf{q}_{pe}\mathbf{n}/\omega. \quad (20)$$

Из закона сохранения энергии в уравнении (20) для импульса плазмона получаем:

$$q_z = (E_{\perp i} - E_{\perp f} - \hbar\omega_{pe})E/p\hbar c^2, \quad (21)$$

где $E_{\perp}$ – зонный спектр поперечного движения ориентированной быстрой частицы в кристалле. Направляя импульс коллимированной электромагнитной волны под углом $\theta \leq 10^{-3}$ к оси движения частицы, из (20), (21) получаем спектр расстояний ΔE_{if} между узкими зонами поперечного движения частицы с точностью до их естественной ширины:

$$\Delta E_{if} = \frac{[\hbar\omega - \cos(\mathbf{nn}')(\hbar\omega + \hbar\omega_{pe})]pc}{E} + \hbar\omega_{pe}. \quad (22)$$

Вариация времени задержки пробного импульса позволяет установить детальную картину распада и эволюции всех типов возбуждений в кристалле, включая коротковолновые [7]. Пробный импульс лазерной волны синхронизируется с помощью стандартной техники пикосекундной спектроскопии с возбуждающим пучком каналированных частиц с варьируемой временной за-

держкой, меняющейся в пределах от субпикосекунд до микросекунд.

ВЫВОДЫ

Предложен новый метод резонансной генерации возбуждений в среде квантовой каналированной частицей. Метод заключается в регулировании эффекте возбуждения кристалла путем изменения угла влета быстрой частицы в кристалл с одновременным рассеянием монохроматической электромагнитной волны на релаксирующей электронно-фононной системе кристалла. Такой эксперимент с применением развитой в настоящей работе теории позволит применить эффекты воздействия быстрой ориентированной частицы на кристалл для регулируемой, неразрушающей кристалл генерации и изучения коротковолновых возбуждений в кристалле, затрудненных в случае лазерного импульса в силу относительной малости импульса фотона. Данный метод наряду с известными методами резонансной генерации высокоэнергетических фотонов [11–17] квантовой каналированной частицей может стать еще одним методом выборочной резонансной генерации продольных возбуждений в среде быстрой ориентированной частицей. В работе исследованы не изученные ранее [18–20] возможности взаимовлияния эффектов излучения и генерации продольных возбуждений квантовой каналированной частицей.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Проекта повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ (договор № 02. а03.21.0005, 27.08.2013) с использованием оборудования центра коллективного пользования “Комплекс для моделирования и обработки данных с исследовательских установок мега-класса” и при финансовой поддержке Минобрнауки РФ НИЦ “Курчатовский институт” (рабочий идентификатор RFMEFI62117X0016).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Релятивистская квантовая теория. Ч. 1. М.: Наука, 1968. 540 с.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974. 752 с.
3. Каган Ю.М., Кононец Ю.В. Квантовая теория каналирования. М.: Изд-во МИФИ, 1979. 86 с.
4. Платцман Ф., Вольф П. Волны и взаимодействия в плазме твердого тела. М.: Мир, 1975. 380 с.
5. Рассеяние света в твердых телах / Ред. Кардоны М. М.: Мир, 1979. 420 с.
6. Ritchie R.H., Brandt W., Echenique P.M. // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. P. 4808.

7. *Мазур Е.А.* Пикосекундная лазерная спектроскопия сверхплотных возбуждений в полупроводниках, генерированных ориентированными импульсными пучками // Тез. докл. XII Всесоюз. конф. по когерентной и нелинейной оптике. М.: Изд-во МГУ, 1985. С. 617.
8. *Мазур Е.А.* О взаимовлиянии когерентных эффектов излучения и возбуждении кристалла ориентированными пучками частиц // Тез. докл. XII Всесоюз. совещ. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. М.: Изд-во МГУ, 1985. С. 55.
9. *Мазур Е.А.* // Исследование поверхностных и объемных свойств твердых тел по взаимодействию частиц. М.: Энергоиздат, 1981. С. 65.
10. *Мазур Е.А.* Генерация дефектов в полупроводниках при развале кильватерного заряда высокоэнергетических частиц // Тез. докл. Всесоюз. конф. по радиационной физике полупроводников и родственных материалов. Ташкент: Фан, 1984. С. 102.
11. *Жеваго Н.К.* // ЖЭТФ. 1978. Т. 75. № 4. С. 1390.
12. *Барышевский В.Г.* Каналирование, излучение и реакции в кристаллах при высоких энергиях. М.: Изд-во МГУ, 1982. 256 с.
13. *Kumakhov M.A., Weddel R.* Radiation of Relativistic Light Particles during Interaction with Single Crystals. Heidelberg: Spectrum, 1991.
14. *Ахиезер А.И., Шульга Н.Ф.* Электродинамика частиц высоких энергий в веществе. М.: Наука, 1993. 344 с.
15. *Байер В.Н., Катков В.М., Страховенко В.М.* Электромагнитные процессы при высоких энергиях в ориентированных монокристаллах. Новосибирск: Наука, 1989. 399 с.
16. *Базылев В.А., Жеваго Н.К.* Излучение быстрых частиц в веществе и во внешних полях. М.: Наука, 1987. 269 с.
17. *Калашников Н.П., Мазур Е.А.* // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. Вып. 4. С. 579.
18. *Малышевский В.С.* // ФТТ. 1988. Т. 30. Вып. 6. С. 1843.
19. *Mazur. E.A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2015. V. 355. P. 57.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.02.013>
20. *Kalashnikov N.P., Mazur E.A.* // Phys. Proced. 2015. V. 72. P. 528.

Effects of Resonant Scattering of Channeling Particles with the Generation of Electron and Phonon Excitations

E. A. Mazur^{1, 2, *}

¹National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

²National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, 115409 Russia

*e-mail: eugen_mazur@mail.ru

The effects of resonant scattering of fast relativistic leptons directed at small angles relative to a selected crystallographic plane are considered. Simultaneously, the processes of radiation and generation of excitations in crystals by a collimated beam of channeled leptons entering a single crystal at small angles (both greater and less than the Lindhard angle θ_L) are considered from a unified point of view. The processes of Raman scattering of a monochromatic electromagnetic wave by channeled relativistic leptons (electrons, positrons), which experience the effect of resonant scattering at a small angle of entry relative to a selected crystallographic plane are theoretically studied, as well as the processes of Raman scattering by a relaxing deeply non-equilibrium electron-phonon system of the semiconductor, excited by a relativistic beam of charged leptons of subnanosecond duration directed at a small angle ($\theta < \theta_L$) to the crystallographic plane.

Keywords: channeling, radiation, permittivity matrix, non-diagonal elements, plasmon, photon, resonant generation, crystal, oriented particle.

УДК 539.1.076

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУХ АТОМОВ С ПОМОЩЬЮ РЕШЕНИЯ СИСТЕМЫ НЕЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ

© 2023 г. В. П. Кощеев^а, *, Ю. Н. Штанов^б, **

^аМосковский авиационный институт (национальный исследовательский университет,
филиал “Стрела”, Жуковский, Московская область, 140180 Россия

^бТюменский индустриальный университет, филиал ТИУ в г. Сургуте,
Сургут, 628404 Россия

*e-mail: koshcheev1@yandex.ru

**e-mail: yuran1987@mail.ru

Поступила в редакцию 26.06.2022 г.

После доработки 21.08.2022 г.

Принята к публикации 21.08.2022 г.

В первом порядке теории возмущений показано, что потенциальная энергия взаимодействия двух атомов может быть вычислена с помощью решения системы нелинейных уравнений. Систему уравнений строили как с учетом, так и без учета принципа Паули, а атомный формфактор вычисляли с использованием волновых функций, которые аппроксимируют решение уравнения Хартри–Фока для изолированных атомов азота. График потенциальной энергии взаимодействия двух атомов азота удовлетворительно согласуется с известными результатами при учете принципа Паули. Показано, что без учета принципа Паули и коллективных колебаний электронов атомов получить согласие с экспериментом не представляется возможным. Показано, что полная энергия двухатомной молекулы является функционалом, который зависит от электронной плотности изолированных атомов.

Ключевые слова: уравнение Шредингера, принцип Паули, приближение Хартри–Фока, коллективные колебания, теория возмущений, потенциальная энергия взаимодействия, электронные термы, решение системы нелинейных уравнений, гамильтониан, волновая функция, квантовые флуктуации, теория функционала плотности.

DOI: 10.31857/S1028096023020048, EDN: GKSDEG

ВВЕДЕНИЕ

Новый подход к вычислению потенциальной энергии двухатомных молекул [1] получил свое развитие в [2–5], где было построено уравнение полной энергии двухатомной молекулы в первом порядке теории возмущений с учетом принципа Паули и коллективных (плазменных) колебаний электронов атомов. В настоящей работе вычислена потенциальная энергия взаимодействия двух атомов с помощью решения системы нелинейных уравнений.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Двухатомную молекулу будем описывать с помощью стационарного уравнения Шредингера:

$$H\psi = E\psi. \quad (1)$$

Гамильтониан уравнения (1) представим в виде:

$$H = H^0 + U, \quad (2)$$

$$U = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \sum_{j_1=1}^{Z_1} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{2j_2}|} - \sum_{j_1=1}^{Z_1} \frac{Z_2 e^2}{|\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_2|} - \sum_{j_2=1}^{Z_2} \frac{Z_1 e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{2j_2}|}, \quad (3)$$

где U — потенциальная энергия взаимодействия двух атомов, $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ — координаты первого и второго атомного ядра, $\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{1j_1}$ и $\mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_{2j_2}$ — координаты j_1 -го и j_2 -го электронов первого и второго атома соответственно, $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \mathbf{r} + \delta\mathbf{r}$, коллективные колебания электронов и ядер описываются вектором $\delta\mathbf{r} = \delta\mathbf{r}_{\text{nucl}} + \delta\mathbf{r}_{\text{el}}$, $r = |\mathbf{r}|$ — расстояние между атомами в молекуле.

Решение уравнения (1) с гамильтонианом (2) будем искать с помощью теории возмущений $\psi = \psi^0 + \psi^1 + \dots$ и $E = E^0 + E^1 + \dots$. Потенциальную энергию (электронные термы) двухатомной молекулы будем искать в первом порядке теории возмущений:

$$E^1 = \langle \psi^0 | U | \psi^0 \rangle, \quad (4)$$

где угловые скобки $\langle \dots \rangle$ были введены Дираком [6].

Гамильтониан H^0 представим в виде $H^0 = H_1^0 + H_2^0$, где H_i^0 – гамильтониан i -го атома; $i = 1, 2$. Решение уравнения Шредингера $H^0 \psi^0 = E^0 \psi^0$, будем искать в виде $\psi^0 = \psi_1^0 \psi_2^0$ и $E^0 = E_1^0 + E_2^0$, уравнение Шредингера для i -го изолированного атома имеет вид:

$$H_i^0 \psi_i^0 = E_i^0 \psi_i^0, \quad (5)$$

где $\psi_i^0 = \psi_i^0(\mathbf{r}_{i1}, \mathbf{r}_{i2}, \dots, \mathbf{r}_{iZ_i})$.

Известно, что волновая функция двухатомной молекулы должна быть антисимметричной относительно перестановки координат, определяющих местоположения электронов. Если она выбрана в виде произведения волновых функций изолированных атомов $\psi^0 = \psi_1^0 \psi_2^0$, то обменные силы будут учитываться отдельно для электронов изолированных атомов и отдельно для электронов, которые принадлежат первому и второму атомам.

Флуктуации потенциальной энергии взаимодействия (3) вызваны квантовыми флуктуациями, которые испытывают электроны. Известно [7], что коллективные колебания атомных ядер в двухатомной молекуле можно описать с помощью уравнения движения для одной частицы с приведенной массой:

$$\mu_{\text{nucl}} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

где m_1 и m_2 – массы ядер первого и второго атома соответственно.

Коллективные колебания электронов в двухатомной молекуле будем описывать с помощью уравнения движения для одной частицы с приведенной массой:

$$\mu_{\text{el}} = \chi m_e,$$

где m_e – масса покоя электрона, а χ – варьируемый параметр, который будет определен ниже. Если $\chi = 0.5$, то это задача двух тел, но в коллективных колебаниях участвуют электроны двух атомов.

Так как средний квадрат амплитуды ядерных колебаний много меньше среднего квадрата амплитуды электронных колебаний в одной и той же потенциальной яме, при усреднении потенциальной энергии взаимодействия двух атомов учитывали только коллективные колебания электронов. Усреднение по квантовым флуктуациям местоположения электронов будем осуществлять с помощью метода [8], который Бете использовал для вычисления атомного формфактора, а усреднение по коллективным колебаниям электронов выполним по квадрату модуля волновой функции гармонического осциллятора в основном

состоянии. Соответствующие средние будем обозначать $\langle \psi_1^0 | U | \psi_1^0 \rangle = \langle \dots \rangle_{\text{el}}$, $\langle \psi_2^0 | U | \psi_2^0 \rangle = \langle \dots \rangle_{\text{e2}}$ и $\langle \psi^0 | U | \psi^0 \rangle_{\text{pl}} = \langle \dots \rangle_{\text{pl}}$.

Разложим потенциальную энергию взаимодействия (3) в интеграл Фурье:

$$U = \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left(\frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2}{k^2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)) + \frac{4\pi e^2}{k^2} \sum_{j_1=1}^{Z_1} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_{2j_2})) - \frac{4\pi Z_2 e^2}{k^2} \sum_{j_1=1}^{Z_1} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{1j_1})) - \frac{4\pi Z_1 e^2}{k^2} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{2j_2})) \right). \quad (6)$$

Усредним (2) по квадрату модуля волновой функции электронов первого атома:

$$\begin{aligned} \langle U \rangle_{\text{el}} &= \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left(\frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2}{k^2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)) + \frac{4\pi e^2}{k^2} \left\langle \sum_{j_1=1}^{Z_1} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_{2j_2})) \right\rangle_{\text{el}} - \frac{4\pi Z_2 e^2}{k^2} \left\langle \sum_{j_1=1}^{Z_1} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{1j_1})) \right\rangle_{\text{el}} - \frac{4\pi Z_1 e^2}{k^2} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{2j_2})) \right), \\ &= \left\langle \sum_{j_1=1}^{Z_1} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_{2j_2})) \right\rangle_{\text{el}} = F_1(k) \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{2j_2})), \end{aligned} \quad (7)$$

$$\left\langle \sum_{j_1=1}^{Z_1} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{1j_1})) \right\rangle_{\text{el}} = F_1(k) \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)),$$

где $F_1(k)$ – атомный формфактор; $F_1(0) = Z_1$.

Проведем усреднение $\langle U \rangle_{\text{el}}$ по квадрату модуля волновой функции электронов второго атома:

$$\begin{aligned} \langle U \rangle_{\text{el,e2}} &= \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \times \\ &\times \left(\frac{4\pi Z_2 e^2}{k^2} (Z_1 - F_1(k)) \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)) - \frac{4\pi e^2}{k^2} (Z_1 - F_1(k)) \left\langle \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{2j_2})) \right\rangle_{\text{e2}} \right), \\ &= \left\langle \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{2j_2})) \right\rangle_{\text{e2}} = F_2(k) \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)). \end{aligned} \quad (8)$$

Усредним потенциальную энергию взаимодействия двух атомов по квадрату модуля волновой функции гармонического осциллятора в основном состоянии:

$$\begin{aligned} \langle U(r) \rangle_{el, e2, pl} = \\ = \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e^2}{k^2} [Z_1 - F_1(k)] [Z_2 - F_2(k)] \times \\ \times \exp[-k^2 \sigma^2] \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (9)$$

где $U_2(k, \sigma) = \frac{4\pi e^2}{k^2} [Z_1 - F_1(k)] [Z_2 - F_2(k)] \times \exp[-k^2 \sigma^2]$ – фурье-компонента потенциальной энергии взаимодействия двух атомов, $\sigma^2 = \frac{\hbar}{4\omega\mu_{el}}$ – средний квадрат амплитуды коллективных колебаний электронов в расчете на одну степень свободы, упругая постоянная $\omega^2\mu_{el} = U''(r_{min})$ есть значение второй производной в минимуме потенциальной энергии молекулы.

Аналогично тому, как это делается в кинетической теории [9], добавим к выражению для фурье-компоненты потенциальной энергии взаимодействия двух атомов множитель $(1 - F(k)/Z)$, с помощью которого будем учитывать принцип Паули. Величина $F(k)/Z$ является фурье-компонентой плотности распределения электронов, которая нормирована на единицу. Тогда

$$\begin{aligned} U_4(k, \sigma) = \frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2}{k^2} \left[1 - \frac{F_1(k)}{Z_1} \right] \times \\ \times \left[1 - \frac{F_2(k)}{Z_2} \right]^2 \exp[-k^2 \sigma^2]. \end{aligned} \quad (10)$$

Выражение для потенциальной энергии взаимодействия двух атомов (электронного термина) имеет вид:

$$U_{2,4}(r) = \int U_{2,4}(k, \sigma) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3}, \quad (11)$$

где потенциальная энергия $U_2(r)$ вычисляется без учета принципа Паули, а $U_4(r)$ – с его учетом.

Условие применимости поправки в первом порядке теории возмущений к энергии системы в невозмущенном состоянии имеет вид:

$$|U(r)| \ll |E^0|.$$

Учет коллективных колебаний электронов приводит к самосогласованной системе уравнений:

$$U'(r_{min}) = 0, \quad U''(r_{min}) = \frac{\hbar^2}{16\chi m_e \sigma^4}, \quad (12)$$

где $U(r)$ зависит от σ согласно (11).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [10], что вместо многочастичного уравнения Шредингера (5) строят одночастичные приближения на основе уравнений Хартри–Фока или формализма теории функционала плотности. Например, фурье-компонента плотности распределения электронов атома азота имеет вид:

$$F(k) = \int n(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}, \quad (13)$$

где $n(\mathbf{r}) = 2|\psi_{1s}(\mathbf{r})|^2 + 2|\psi_{2s}(\mathbf{r})|^2 + 3|\psi_{2p}(\mathbf{r})|^2$ – электронная плотность изолированного атома азота.

Таким образом, полная энергия двухатомной молекулы в первом порядке теории возмущений является функционалом

$$E = E_1^0[n_1(\mathbf{r})] + E_2^0[n_2(\mathbf{r})] + U[n_1(\mathbf{r}), n_2(\mathbf{r})], \quad (14)$$

где $n_1(\mathbf{r})$ и $n_2(\mathbf{r})$ – электронные плотности первого и второго изолированного атома соответственно.

Зависимость полной энергии изолированного атома от его электронной плотности $E_i^0 = E_i^0[n_i(\mathbf{r})]$ для уравнений Хартри–Фока и уравнений теории функционала плотности подробно обсуждали в [10]. Волновые функции, которые аппроксимируют решение уравнения Хартри–Фока для изолированных атомов азота, и энергия E_i^0 представлены в [11].

Результаты численного решения системы уравнений (12) показаны на рис. 1 для молекул азота. Имеют место точки пересечения графика гипер-

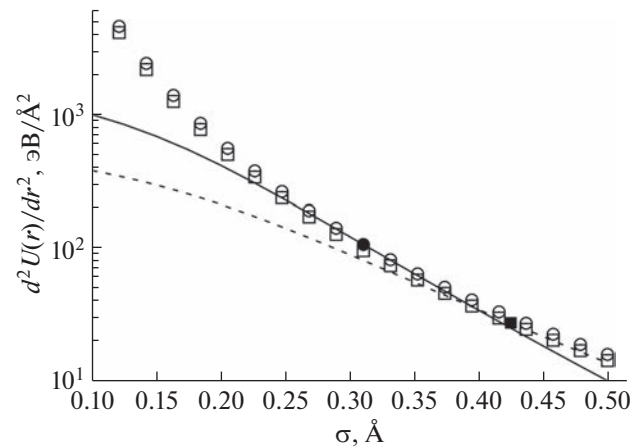


Рис. 1. График второй производной потенциальной энергии $U''(r) = d^2U(r)/dr^2$ в точке возможного экстремума r_{min} при различных значениях σ для молекул азота: U_4 (сплошная линия); U_2 (пунктир). Гипербола $U''(r_{min}) = \hbar^2 / 16\chi m_e \sigma^4$ при $\chi = 0.4792$ обозначена кружками, при $\chi = 0.533$ – квадратиками. Точки пересечения $U''(r) = d^2U(r)/dr^2$ с гиперболой для U_4 – ● и U_2 – ■.

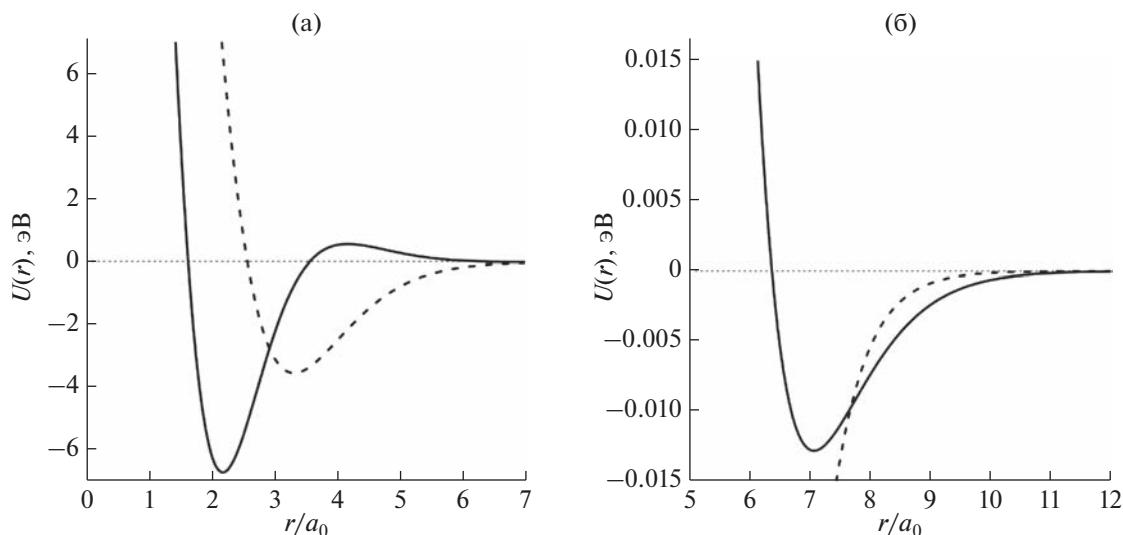


Рис. 2. Потенциальная энергия взаимодействия двух атомов азота в зависимости от расстояния между ними: а – $r/a_0 \in [0; 7]$; б – $r/a_0 \in [5; 12]$. Сплошная линия – расчет U_4 при $\chi = 0.4792$, пунктир – расчет U_2 при $\chi = 0.533$.

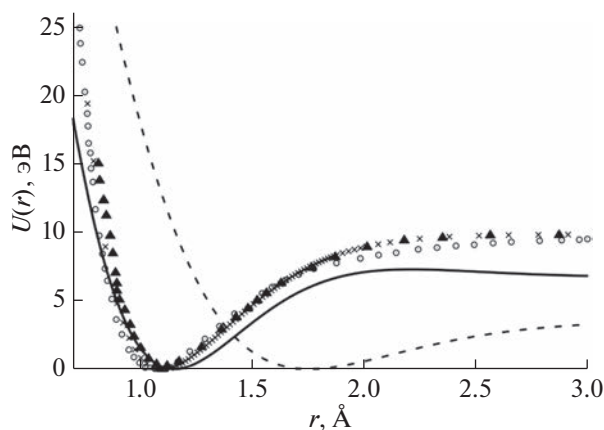


Рис. 3. Результаты сравнения потенциальной энергии взаимодействия двух атомов азота, полученные по формуле (11) при $\chi = 0.4792$ (U_4 , сплошная линия) и $\chi = 0.533$ (U_2 , пунктир), а также расчеты [14] ($\blacktriangle$), [15] ($\circ$), [16] ($\times$).

болы $U''(r_{\min}) = \hbar^2/16\chi m_e \sigma^4$ с расчетными значениями второй производной потенциальной энергии $U_{2,4}(r)$ в точке возможного экстремума $r_{\min}$ при различных значениях $U''(r_{\min})$ для молекулы азота в зависимости от параметра $\chi_{2,4}$. График потенциальной энергии взаимодействия двух атомов азота в зависимости от расстояния между ними для двух точек пересечения, которые определяют единственное решение системы нелинейных уравнений (12), был вычислен с помощью [12, 13] (рис. 2). На рис. 3 представлено сравнение графика на рис. 2а с результатами [14–16]. Видно, что учет принципа Паули приближает результаты к

данным [14–16]. Дополнительные материалы размещены в [13].

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-07-00236 а).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кощеев В.П., Штанов Ю.Н. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. Вып. 13. С. 28. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.13.46324.17133>
2. Кощеев В.П., Штанов Ю.Н. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 8. С. 53. <https://doi.org/10.1134/S0207352819080079>
3. Кощеев В.П., Штанов Ю.Н. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 8. С. 97. <https://doi.org/10.31857/S1028096020080105>
4. Кощеев В.П., Штанов Ю.Н. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 2. С. 109. <https://doi.org/10.31857/S1028096022020066>
5. Кощеев В.П., Штанов Ю.Н. // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. Вып. 10. С. 28. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2022.10.52553.19148>
6. Дирак П.А.М. Принципы квантовой механики. М.: Наука, 1979. 479 с.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). М.: Наука, 1974. 752 с.
8. Бете Г. Квантовая механика. М.: Мир, 1965. 333 с.
9. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Физматлит, 2007. 536 с.

10. *Cappi A.M., Cappi M.Ф.* // ФТТ. 2012. Т. 54. Вып. 6. С. 1237. <https://www.elibrary.ru/rscsqj>
11. *Clementi E., Roetti C.* // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1974. V. 14. № 3. P. 177. [https://doi.org/10.1016/S0092-640X\(74\)80016-1](https://doi.org/10.1016/S0092-640X(74)80016-1)
12. А.с. 2020617054 (РФ). Программа для моделирования потенциальной энергии взаимодействия атомов с водородоподобными волновыми функциями / Роспатент. Штанов Ю.Н., Кошечев В.П. // Б.И. 2020. С. 1.
13. Штанов Ю.Н., Кошечев В.П., Моргунов Д.А. Библиотека программ "JINRLIB". URL: <http://wwwwin-fo.jinr.ru/programs/jinrlib/tropics/index.html> [Электронный ресурс] (дата обращения: 20.05.2022).
14. *Seunghoon L., Huanchen Z., Sandeep S., Umrigar C. J., Kin-Lic Chan G.* // J. Chem. Theory Comput. 2021. V. 17. № 6. P. 3414. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c00205>
15. *Bhattacharya D., Shamasundar K.R., Emmanouilidou A.* // J. Phys. Chem. A. 2021. V. 125. № 36. P. 7778. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c04613>
16. *Xiangzhu Li, Paldus J.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. P. 054104. <https://doi.org/10.1063/1.2961033>

Modeling of the Potential Energy of Interaction of Two Atoms by Solving a System of Nonlinear Equations

V. P. Koshcheev^{1, *}, Yu. N. Shtanov^{2, **}

¹*Moscow Aviation Institute (National Research University), Strela Branch, Moscow oblast, Zhukovskii, 140180 Russia*

²*Industrial University of Tyumen, Surgut Branch, Surgut, 628404 Russia*

*e-mail: koshcheev1@yandex.ru

**e-mail: yuran1987@mail.ru

In the first order of perturbation theory, it is shown that the potential energy of interaction between two atoms can be calculated by solving a system of nonlinear equations. The system of equations has been constructed both with and without regard to the Pauli principle, and the atomic form factor has been calculated using wave functions that approximate the solution of the Hartree–Fock equation for isolated nitrogen atoms. The graph of the potential energy of the interaction of two nitrogen atoms satisfactorily agrees with the known results when the Pauli principle is taken into account. It is shown that without taking into account the Pauli principle and collective oscillations of the electrons of atoms, it is not possible to obtain agreement with experiment. It is shown that the total energy of a diatomic molecule is a functional that depends on the electron density of isolated atoms.

Keywords: Schrödinger equation, Pauli principle, Hartree–Fock approximation, collective fluctuations, perturbation theory, potential interaction energy, electronic terms, solution of a system of nonlinear equations, Hamiltonian, wave function, quantum fluctuations, density functional theory.

УДК 537.533.9:53.043:51-73:519.62

О МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДИФФУЗИИ ЭКСИТОНОВ В ПОЛУПРОВОДНИКЕ С УЧЕТОМ ИХ ПЕРЕМЕННОГО ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ

© 2023 г. Е. В. Серегина^а *, М. А. Степович^б, М. Н. Филиппов^с

^аМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
(национальный исследовательский университет), Калужский филиал, Калуга, 248000 Россия

^бКалужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, Калуга, 248023 Россия

^сИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991 Россия

*e-mail: evfs@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.06.2022 г.

После доработки 14.08.2022 г.

Принята к публикации 14.08.2022 г.

Описана зависимость от времени концентрации неравновесных неосновных носителей заряда, генерированных в однородном полупроводниковом материале остро сфокусированным электронным пучком, электронным зондом, после прекращения облучения мишени. Построена математическая модель нестационарной диффузии заряженных частиц, созданных электронным зондом низкой энергии в полупроводниковой мишени, при наличии двух независимых каналов рекомбинации сгенерированных носителей заряда в материале мишени. Применение низкоэнергетического электронного зонда позволило при моделировании использовать двухмерную математическую модель диффузии. В качестве начального условия в этой модели взято распределение концентрации неравновесных неосновных носителей заряда в условиях квазиравновесия, до выключения электронного облучения. При наличии двух независимых каналов рекомбинации профиль спада концентрации неравновесных неосновных носителей заряда в мишени после выключения электронного облучения описан суммой двух экспонент, зависящих от времени. Такой подход позволил получить решение дифференциального уравнения двухмерной диффузии носителей заряда с учетом их переменного эффективного времени жизни. Практическое приложение разработанной математической модели реализовано для метода времяпролетной катодолюминесценции при описании диффузии экситонов в монокристаллическом нитриде галлия с учетом зависимости концентрации сгенерированных экситонов от времени.

Ключевые слова: диффузия экситонов, переменное эффективное время жизни, полупроводниковая мишень, профиль концентрации.

DOI: 10.31857/S1028096023030159, EDN: LMVMMK

ВВЕДЕНИЕ

Одними из немногих методов, позволяющих реализовать бесконтактную неразрушающую диагностику твердых тел, являются зондовые методы, основанные на использовании остро сфокусированных пучков электронов с низкой энергией [1–3]. В полупроводниковом материаловедении при проведении локальных исследований материалов с использованием сфокусированных пучков электронов наиболее часто в качестве информативного регистрируют сигнал, связанный с генерацией и диффузией в полупроводниковой мишени неравновесных неосновных носителей заряда (ННЗ) [2–4], и/или сигналы, характеристики которых существенно зависят от распределения ННЗ, например, катодолюминесцентное излучение,

возникающее при излучательной рекомбинации ННЗ или экситонов, созданных в полупроводниковой мишени пучком киловольтных электронов [5–7].

Одним из методов, позволяющих решить задачу идентификации параметров полупроводниковой мишени, является метод времяпролетной катодолюминесценции [8, 9], в основе количественной реализации которого лежит математическая модель диффузии и последующей излучательной рекомбинации созданных электронным зондом частиц [10–12]. Ранее для этого режима работы растрового электронного микроскопа была изучена двумерная нестационарная модель диффузии экситонов после прекращения воздействия электронного зонда на полупроводниковую мишень. Мишенью служил однородный материал,

в котором все электрофизические параметры полупроводника, характеризующие диффузионный процесс (диффузионная длина, время жизни ННЗ), были величинами постоянными. В то же время результаты экспериментальных исследований времени пролетной катодолуминесценции гетероструктуры ZnMgO/ZnO с Zn-квантовой ямой [8] и катодолуминесценции однородного нитрида галлия [9, 13], перспективного материала оптоэлектроники и СВЧ-техники, позволили установить немонотонную зависимость времени жизни экситонов и диффузионной длины от температуры, что позволяет предположить наличие нескольких каналов рекомбинации в этих мишенях. Математическое моделирование диффузии экситонов в однородном нитриде галлия с учетом их переменного времени жизни и составляет предмет рассмотрения настоящей работы.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

При включении или выключении электронного зонда время действия электронного импульса во много раз больше времени установления стационарного процесса [14], что дает возможность описывать процессы диффузии следующим образом. На первом этапе, при сравнительно длительном облучении полупроводника, когда время стационарного облучения электронным зондом много больше времени спада информативного сигнала катодолуминесценции, можно считать процесс стационарным, обусловленным генерацией и рекомбинацией ННЗ или экситонов, при котором мощность, рассеиваемая электронным пучком в мишени, а значит, и число генерируемых и рекомбинирующих в единицу времени носителей, есть величина постоянная. На втором этапе, при выключении электронного зонда, процесс диффузии ННЗ или экситонов нестационарный, с уменьшением количества диффундирующих частиц со временем. Использование низкоэнергетического электронного зонда позволяет при моделировании использовать двумерную математическую модель диффузии экситонов. Ранее для такой модели концентрацию экситонов $c(x, y, t)$ в точке с координатами (x, y) при выключении электронного зонда определяли, как решение нестационарного дифференциального уравнения диффузии [9–13]:

$$\partial c(x, y, t) / \partial t = D \Delta c(x, y, t) - c(x, y, t) / \tau \quad (1)$$

с начальным условием

$$c(x, y, 0) = n(x, y). \quad (2)$$

Здесь $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$ — двумерный оператор Лапласа; D — коэффициент диффузии; τ — время жизни экситонов. Функцию $n(x, y)$ находили

как решение стационарного дифференциального уравнения, описывающего диффузию экситонов в состоянии квазиравновесия:

$$D \Delta n - n / \tau = -\Phi(x, y). \quad (3)$$

Здесь $\Phi(x, y)$ — функция источника генерации экситонов, которая определяется характером возбуждения и свойствами материала. В случае узкого электронного пучка, электронного зонда, область генерации экситонов описывалась функцией Гаусса, что дает для правой части (3) соотношение $G_0 \phi(x, y)$, где $\phi(x, y)$ — плотность двумерного нормального распределения Гаусса, а G_0 — частота генерации экситонов.

Для уравнения (3) методом функций Грина получено аналитическое решение в виде [10]:

$$n(r) = I_0 \left(\frac{r}{\lambda} \right) \int_r^\infty \Phi(r_0) K_0 \left(\frac{r_0}{\lambda} \right) r_0 dr_0 + \\ + K_0 \left(\frac{r}{\lambda} \right) \int_0^r \Phi(r_0) I_0 \left(\frac{r_0}{\lambda} \right) r_0 dr_0,$$

где r — полярный радиус; $I_0(x)$, $K_0(x)$ — модифицированные функции Бесселя нулевого порядка первого и второго рода соответственно; $\lambda = \sqrt{D\tau}$ — диффузионная длина экситонов; r_0 — переменная интегрирования.

В работе [15] получено аналитическое решение задачи (1), (2):

$$c(r, t) = \frac{\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)}{2Dt} \int_0^{+\infty} \exp\left(\frac{-(r^2 + \xi^2)}{4Dt}\right) \times \\ \times I_0\left(\frac{r\xi}{2Dt}\right) n(\xi) \xi d\xi. \quad (4)$$

Отметим также, что задача (1)–(3) ранее решена и приближенно-аналитическим методом с использованием модифицированных функций Лагерра [16, 17], а также с использованием проекционного метода [18]. Следует отметить, что в рассмотренной ранее модели (1)–(3) для всех способов решения задачи рассматривали только один канал рекомбинации экситонов, и потому все электрофизические параметры мишени при проведении расчетов полагали постоянными.

Учитывая результаты расчетов [15, 19] и экспериментальные результаты [9, 13, 20], построим математическую модель диффузии экситонов в однородном нитриде галлия с двумя независимыми каналами рекомбинации.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

При наличии двух независимых каналов рекомбинации профиль спада концентрации экситонов будем описывать суммой двух экспонент:

$$n(t) = n_{10} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + n_{20} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right),$$

где n_{10} — число экситонов, распадающихся с временем τ_1 , n_{20} — число экситонов, распадающихся с временем τ_2 . Кроме того, предположим, что число экситонов, созданных электронным пучком в состоянии квазиравновесия, равно $n_0 = n_{10} + n_{20}$. Здесь $n_{10} = \alpha n_0$, $n_{20} = (1 - \alpha) n_0$, α — безразмерный параметр. Тогда с учетом последнего:

$$n(t) = n_0 \left(\alpha \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + (1 - \alpha) \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right).$$

Полагая, что суммарный профиль также можно описать экспонентой, имеем:

$$\begin{aligned} n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{эф}}(t)}\right) &= \\ &= n_0 \left(\alpha \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + (1 - \alpha) \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right). \end{aligned}$$

Решая последнее уравнение относительно эффективного времени жизни $\tau_{\text{эф}}(t)$, получим:

$$\tau_{\text{эф}}(t) = -\frac{t}{\ln\left(\alpha \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + (1 - \alpha) \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)\right)}.$$

В результате вместо уравнения (1) будем иметь уравнение:

$$\frac{\partial \tilde{c}(x, y, t)}{\partial t} = D \Delta \tilde{c}(x, y, t) - \frac{\tilde{c}(x, y, t)}{\tau_{\text{эф}}(t)} \quad (5)$$

с начальным условием (2).

Используя замену $\tilde{c}(x, y, t) = \exp\left(-\int_0^t \frac{ds}{\tau(s)}\right) \times v(x, y, t)$, от уравнения (5), (2) перейдем к уравнению вида:

$$\frac{\partial v(x, y, t)}{\partial t} = D \Delta v(x, y, t) \quad (6)$$

с начальным условием

$$v(x, y, 0) = n(x, y), \quad (7)$$

В работе [15] получено решение для уравнения (6), (7):

$$V(r, t) = \frac{1}{(2Dt)} \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{(r^2 + \xi^2)}{(4Dt)}\right) I_0\left(\frac{r\xi}{(2Dt)}\right) n(\xi) \xi d\xi.$$

Тогда решение уравнения (5) с учетом начального условия примет вид:

$$\begin{aligned} \tilde{c}(r, t) &= \\ &= \frac{\exp\left(-\int_0^t \frac{ds}{\tau(s)}\right)}{(2Dt) \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{(r^2 + \xi^2)}{(4Dt)}\right) I_0\left(\frac{r\xi}{(2Dt)}\right) n(\xi) \xi d\xi}. \end{aligned} \quad (8)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Было проведено математическое моделирование диффузии экситонов в GaN с учетом их переменного времени жизни для параметров полупроводника, характеризующих процессы рассеяния электронов в мишени и свойственных для диффузионных процессов в нитриде галлия [9, 20–22], который является перспективным материалом для создания устройств опто-, микро-, нанoeлектроники и СВЧ-техники способных работать, в том числе в неблагоприятных условиях внешней среды и при высоких напряжениях. Частоту генерации экситонов принимали равной

$G_0 = 10^{-13} \text{ с}^{-1}$, а профиль распределения энергии электронов в пучке задавали функцией Гаусса с нулевым математическим ожиданием и дисперсией 60 нм, что соответствуют условиям реальных экспериментальных катодoluminesцентных измерений [2, 20, 23].

Результаты математического моделирования для решения нестационарного уравнения диффузии экситонов (1), (2) с постоянным временем жизни представлены на рис. 1. Время жизни эк-

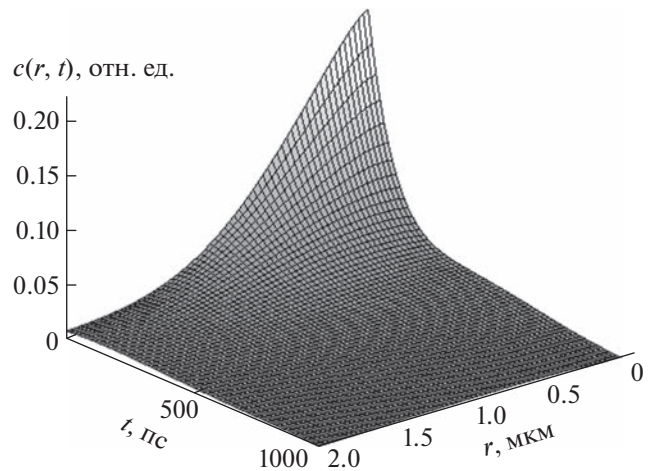


Рис. 1. Концентрация экситонов $c(r, t)$ для случая постоянных электрофизических параметров мишени и рассчитанная с использованием модели (1), (2).

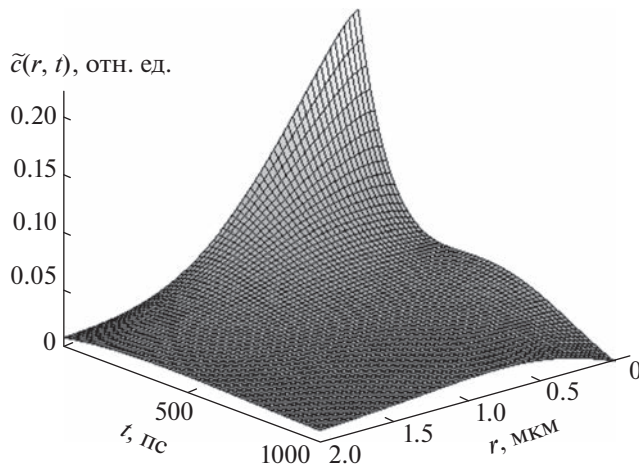


Рис. 2. Концентрация экситонов $\tilde{c}(r, t)$ для случая переменного эффективного времени жизни и рассчитанная с использованием модели (5), (2) для $\tau_1 = \tau$ и $\tau_2 = 10\tau$ при $\tau = 382$ пс и коэффициенте $\alpha = 0.1$.

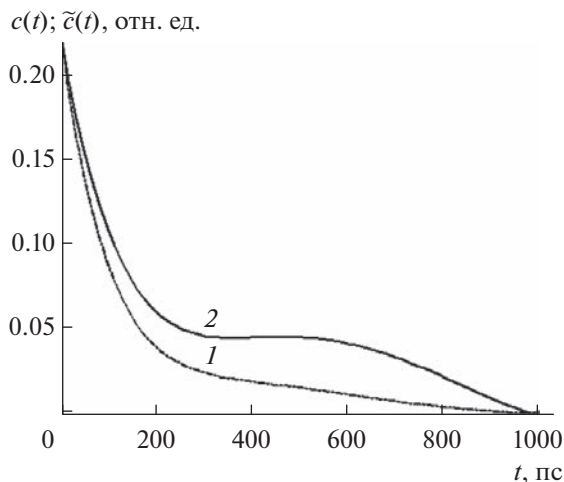


Рис. 3. Сечение поверхности $c(r, t)$ (1) и поверхности $\tilde{c}(r, t)$ (2) при $r = 0$ для $\tau_1 = \tau$ и $\tau_2 = 10\tau$ при $\tau = 382$ пс и коэффициенте $\alpha = 0.1$.

ситонов принято равным $\tau = 382$ пс при коэффициенте их диффузии $D = 1.5 \text{ см}^2/\text{с}$.

Результаты математического моделирования для полученного решения нестационарного уравнения диффузии экситонов (5), (2) с переменным эффективным временем жизни представлены на рис. 2. Время жизни экситонов для этой двухканальной модели полагали равным: $\tau_1 = \tau$ и $\tau_2 = 10\tau$ при $\tau = 382$ пс и коэффициенте $\alpha = 0.1$.

Оценка относительной погрешности по норме пространства C [24] составляет:

$$\Delta(\tilde{c}(r, t), c(r, t)) = \frac{\|\tilde{c}(r, t) - c(r, t)\|_C}{\|c(r, t)\|_C} \times 100\% \approx 13.86\%.$$

Здесь видно влияние переменного времени жизни экситонов на их концентрацию.

Оценка относительной погрешности по норме пространства C при $\tau_1 = 10\tau$ и $\tau_2 = \tau$ при $\tau = 382$ пс и коэффициенте $\alpha = 0.1$ составляет:

$$\Delta(\tilde{c}(r, t), c(r, t)) = \frac{\|\tilde{c}(r, t) - c(r, t)\|_C}{\|c(r, t)\|_C} \times 100\% \approx 1.17\%.$$

В этом случае влияние переменного времени жизни экситонов на их концентрацию является практически незаметным. На рис. 3 изображено сечение поверхности $c(r, t)$ (кривая 1) и сечение поверхности $\tilde{c}(r, t)$ (кривая 2) при $r = 0$, где наиболее заметно это влияние. Из рис. 3 видно, что, начиная приблизительно с момента времени $t = 200$ пс, профиль концентрации экситонов для модифицированной модели заметно медленнее убывает с ростом времени, что обусловлено влиянием второго канала рекомбинации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена математическая модель диффузии носителей заряда в полупроводнике с учетом их переменного эффективного времени жизни частиц. Предлагаемая модель учитывает два независимых канала рекомбинации, которые могут оказывать влияние на изменение профиля концентрации носителей заряда во времени.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00271).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Растровая электронная микроскопия для нанотехнологий. Методы и применение / Ред. Жу У., Уанга Ж.Л. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 582 с.
2. Goldstein J.I., Newbury D.E., Michael J.R., Ritchie N.W., Scott J.H.J., Joy D.C. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. N.Y. Inc.: Springer-Verlag, 2018. 550 p.
3. Конников С.Г., Сидоров А.Ф. Электронно-зондовые методы исследования полупроводниковых материалов и приборов. М.: Энергия, 1978. 135 с.
4. Якимов Е.Б. // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 4. С. 540.
<https://www.doi.org/10.31857/S0023476121040226>

5. *Yacobi B.G., Holt D.B.* Cathodoluminescence microscopy of inorganic solids. N.Y.: Plenum Press, 1990. 354 pp.
6. *Соломонов В.И., Михайлов С.Г.* Импульсная катодолуминесценция и ее применение для анализа конденсированных веществ. Екатеринбург: НИСО УрО РАН, 2003. 181 с.
7. *Saparin G.V., Obyden S.K., Ivannikov P.V.* // Scanning. 1996. V. 18. № 4. P. 281.
<https://www.doi.org/10.1002/sca.1996.4950180404>
8. *Noltemeyer M., Bertram F., Hempel T., Bastek B., Polyakov A., Christen J., Brandt M., Lorenz M., Grundmann M.* // J. Mater. Research. 2012. V. 27. Iss. 17. P. 2225.
9. *Поляков А.Н., Noltemeyer M., Hempel T., Christen J., Степович М.А.* // Прикладная физика. 2012. № 6. С. 41.
10. *Поляков А.Н., Noltemeyer M., Hempel T., Christen J., Степович М.А.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2012. № 11. С. 35.
11. *Polyakov A.N., Smirnova A.N., Stepovich M.A., Turtin D.V.* // Lobachevskii J. Math. 2018. V. 39. № 2. P. 259.
12. *Stepovich M.A., Turtin D.V., Seregina E.V., Polyakov A.N.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1203. P. 012095.
13. *Поляков А.Н., Noltemeyer M., Hempel T., Christen J., Степович М.А.* // Прикладная физика. 2015. № 4. С. 11.
14. *Мухеев Н.Н., Петров В.И., Степович М.А.* // Известия АН СССР. Серия физическая. 1991. Т. 55. № 8. С. 1474.
15. *Туртин Д.В., Степович М.А., Калманович В.В., Серегина Е.В.* // Проблемы математического анализа: Межвузовский сборник. 2021. Вып. 110. С. 89.
16. *Seregina E.V., Polyakov A.N., Stepovich M.A.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 955. P. 012032.
17. *Степович М.А., Серегина Е.В., Поляков А.Н., Лямина О.И.* // Информатика и кибернетика. 2018. № 1(11). С. 100.
18. *Серегина Е.В., Степович М.А., Макаренко А.М.* // Итоги науки и техники. Сер. Современ. мат. и ее прил. Темат. обз. 2021. Т. 200. № 1(11). С. 105.
<https://www.doi.org/10.36535/0233-6723-2021-200-105-114>
19. *Амрастанов А.Н., Серегина Е.В., Степович М.А., Филиппов М.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2018. № 8. С. 48.
<https://www.doi.org/10.1134/S0207352818080036>
20. *Поляков А.Н., Noltemeyer M., Hempel T., Christen J., Степович М.А.* // Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76. № 9. С. 1082.
21. *Properties of Group III Nitrides* / Ed. by Edgar J.H. London: INSPEC, 1994. 302 p.
22. *Properties, Processing and Application of GaN and Related Semiconductors* / Ed. Edgar J.H. London: INSPEC, 1999. 830 p.
23. *Новиков Ю.А., Раков А.В., Филиппов М.Н.* // Измерительная техника. 2004. № 5. С. 13.
24. *Колмогоров А.Н., Фомин С.В.* Элементы теории функций и функционального анализа. М.: Физматлит, 2004. 572 с.

On a Mathematical Model of the Diffusion of Excitons in a Semiconductor Taking into Account Their Variable Lifetime

E. V. Seregina^{1, *}, M. A. Stepovich², M. N. Filippov³

¹*Bauman Moscow State Technical University (National Research University), Kaluga Branch, Kaluga, 248000 Russia*

²*Tsiolkovsky Kaluga State University, Kaluga, 248023 Russia*

³*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: evfs@yandex.ru

The time dependence of the concentration of nonequilibrium minority charge carriers generated in a homogeneous semiconductor material by a sharply focused electron beam, an electron probe, after the target irradiation is described. A mathematical model is constructed for the nonstationary diffusion of charged particles generated by a low-energy electron probe in a semiconductor target in the presence of two independent recombination channels of generated charge carriers in the target material. The use of a low-energy electron probe made it possible to use a two-dimensional mathematical model of diffusion in the simulation. As an initial condition in this model, the distribution of the concentration of nonequilibrium minority charge carriers under quasi-equilibrium conditions, before turning off the electron irradiation, is used. In the presence of two independent recombination channels, the profile of the decline in the concentration of nonequilibrium minority charge carriers in the target after the electron irradiation is turned off is described by the sum of two time-dependent exponents. This approach made it possible to obtain a solution to the differential equation for two-dimensional diffusion of charge carriers, taking into account their variable effective lifetime. The practical application of the developed mathematical model is implemented for the method of time-of-flight cathodoluminescence in describing the diffusion of excitons in single-crystal gallium nitride, taking into account the dependence of the concentration of generated excitons on time.

Keywords: diffusion of excitons, variable effective lifetime, semiconductor target, concentration profile.

УДК 004.85:004.94:544.478:544.723

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ УГАРНОГО ГАЗА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ МЕТОДОМ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ С ПОДКРЕПЛЕНИЕМ

© 2023 г. М. С. Лифарь^{a, b}, А. А. Терещенко^{a, *}, А. Н. Булгаков^a,
А. А. Гуда^{a, **}, С. А. Гуда^{a, b}, А. В. Солдатов^a

^aМеждународный исследовательский институт интеллектуальных материалов,
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^bИнститут математики, механики и компьютерных наук им. И.И. Воровича,
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344058 Россия

*e-mail: tereshch1@gmail.com

**e-mail: guda@sfedu.ru

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.

После доработки 22.08.2022 г.

Принята к публикации 22.08.2022 г.

Выход продуктов реакции зависит от взаимодействия между процессами на поверхности катализатора: адсорбции, активации, десорбции и других. Эти процессы, в свою очередь, зависят от величин потоков реакционных смесей, температуры и давления. В стационарных условиях активные центры на поверхности могут быть отравлены побочными продуктами реакции или заблокированы избытком адсорбированных молекул реагентов. Динамический контроль параметров реакции учитывает изменения свойств поверхности и соответствующим образом регулирует температуру, скорости потоков и другие параметры. Применен алгоритм обучения с подкреплением для управления реакцией окисления угарного газа СО на поверхности наночастиц палладия. Алгоритм был натренирован максимизировать скорость производства углекислого газа на основе информации о величинах потоков СО, О₂ и СО₂ на каждом временном шаге. Был выбран алгоритм градиентной политики с непрерывным пространством действий, и расширены наблюдения за скоростями потока на несколько последовательных временных шагов, что позволило получить набор нестационарных решений. Максимальный выход продукта достигается при периодическом изменении газовых потоков, обеспечивающем баланс между доступными центрами адсорбции и концентрацией активированных интермедиатов. Эта методология открывает перспективы для оптимизации каталитических реакций в нестационарных условиях.

Ключевые слова: машинное обучение, обучение с подкреплением, катализаторы, наночастицы палладия, адсорбция, монооксид углерода.

DOI: 10.31857/S1028096023030081, EDN: LMOGVS

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы благородных металлов, в частности палладия, — известные катализаторы множества химических реакций окисления [1] и восстановления [2]. Их каталитическая активность помимо размера частиц [3] и материала подложки [4] также во многом определяется и формой наночастиц [5–8]. В стационарных условиях протекания реакции поверхность катализатора может деградировать за счет формирования оксидов [9], карбидов [10] или адсорбированных молекул с большой энергией связи [11].

Для замедления процесса формирования вторичных фаз на поверхности и повышения актив-

ности катализатора условия протекания реакции можно изменять динамически [12]. Например, при проведении каталитического циклирования на отдельной стадии цикла поверхность катализатора может быть принудительно очищена от нежелательных продуктов и, таким образом, осуществлена ее регенерация для лучшего заселения желательными реагентами на других стадиях [13]. Использование внешних возмущений может привести к большему преимуществу динамического режима по сравнению со стационарным, что используется для разработки нестационарных реакторов с лучшими характеристиками. В частности, модуляции реакции монооксида углерода на поверхности нанокатализаторов благородных ме-

таллов представляют особый интерес, и их интенсивно изучают: это не только распространенная модельная реакция для фундаментальных исследований в области гетерогенного катализа [14–18], но и широко используемый в настоящее время процесс в автомобильных каталитических конвертерах. Там трехходовые катализаторы периодически подвергаются окислительному (воздушный реактор) и восстановительному (топливный реактор) режимам, и такое циклирование позволяет резко увеличить эффективность итоговой конверсии CO в CO₂ [19–21].

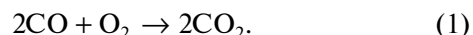
Поиск оптимальных реакционных условий является сложной задачей даже для стационарных режимов и значительно усложняется в случае динамически изменяющихся параметров. Одним из перспективных подходов для решения данной задачи является использование машинного обучения [22, 23] и, в частности, обучения с подкреплением (известного в зарубежной литературе как Reinforcement Learning) [24–26] для прогнозирования наилучшего динамического режима и условий протекания каталитических реакций. Недавно в [27] обосновали концепцию использования машинного обучения с подкреплением для оптимизации выхода водорода в реакции частичного окисления метана. С этой целью они обучили агентов Q-обучения [28, 29] и градиента глубокой детерминированной политики [30] для прогнозирования производства водорода путем регулирования температуры, давления, скорости потока и состава подложки в смоделированном реакторе идеального вытеснения. Авторы [31] продемонстрировали применимость машинного обучения с подкреплением в сочетании с прогностическим контролем экономической модели для производства оксида этилена. Также, используя глубокое обучение с подкреплением, ранее оптимизировали различные микрокапельные химические реакции, например синтез изохинолина, замещенного хинолина и рибозофосфата [32]. В результате данный подход позволил уточнить оптимальные экспериментальные условия, что дало возможность увеличить скорость протекания реакций. В настоящей работе проведена оптимизация параметров реакции окисления CO, протекающей на поверхности наночастиц Pd, с использованием подхода машинного обучения с подкреплением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

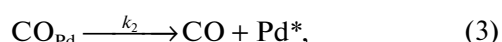
Алгоритм обучения с подкреплением требует много пробных шагов для обучения. Испытания выполняют последовательно для разных значений параметров, выбираемых алгоритмом, и таким образом покрывают важные области простран-

ства параметров реакции. Этот подход отличается от машинного обучения с учителем (известного в зарубежной литературе как Supervised Machine Learning), когда весь набор испытаний передается алгоритму пользователем. В этом разделе опишем математическую модель реакции окисления CO, основанную на системе дифференциальных уравнений, которая служит средой для обучения алгоритма.

Схема реакции окисления CO на Pd может быть описана уравнением:



Окисление CO на наночастицах Pd можно разделить на четыре элементарных этапа по механизму Ленгмюра–Хиншельвуда [33, 34]:



где Pd* – свободный центр адсорбции, а k_i – константа скорости стадии $i = 1–4$. Значения констант скорости определили, используя следующие формулы:

$$k_1 = \frac{F_{\text{CO}}}{n_{\text{Pd}}}, \quad (6)$$

$$k_2 = v_2 \exp\left(-\frac{E_2}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (7)$$

$$k_3 = \frac{F_{\text{O}_2}}{n_{\text{Pd}}}, \quad (8)$$

$$k_4 = v_4 \exp\left(-\frac{E_4}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (9)$$

где F_{CO} и F_{O_2} – потоки CO и O₂, соответственно, n_{Pd} – поверхностная плотность атомов Pd ($n_{\text{Pd}} = 1.53 \times 10^{19} \text{ м}^{-2}$), v_i – частотный фактор элементарной реакции i ($v_2 = 10^{15} \text{ с}^{-1}$ и $v_4 = 10^{7.9} \text{ с}^{-1}$), E_i – энергия активации элементарной реакции i ($E_2 = 136 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $E_4 = 59 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), k_{B} – константа Больцмана ($k_{\text{B}} = 0.008314463 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), T – температура образца (440 К). Для константы скорости уравнения (4) в выражение (8) были дополнительно введены поправки на деградацию и регенерацию поверхности катализатора с течением времени:

$$k'_4 = \begin{cases} k_4 + k_4 V_{\text{d}} \left(0.25 - \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}}}\right) \Delta t, & \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}}} > 0.25 \\ k_4 + (1 - k_4) V_{\text{r}} \left(0.25 - \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}}}\right) \Delta t, & \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}}} \leq 0.25. \end{cases} \quad (10)$$

где V_d — параметр, описывающий скорость деградации поверхности ($V_d = 0.01 \text{ с}^{-1}$), Δt — временной интервал, в ходе которого происходит деградация или регенерация, P_{CO} и P_{O_2} — парциальные давления CO и O₂, V_r — параметр, описывающий скорость регенерации поверхности ($V_r = 1.5 \text{ с}^{-1}$). В случае, если доля CO в смеси была мала (отношение потоков $\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}}} \geq 2$), в формуле (9) $\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}}}$ принимали равным двум, чтобы ограничить скорость деградации катализатора. В данной модели и был использован тот факт, что изменение активности может быть связано, например, с ростом доли примесной фазы на поверхности палладия [9]. Намеренно было выбрано соотношение $P_{\text{O}_2} : P_{\text{CO}} = 1 : 4$ в качестве пограничного (где катализатор не подвергается деградации или регенерации), поскольку оно далеко от стехиометрического соотношения $P_{\text{O}_2} : P_{\text{CO}} = 1 : 2$, что позволяет получить нестационарные решения. Величину потока определяли с использованием парциальных давлений соответствующих газов по формулам:

$$F_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{CO}}}{\sqrt{\frac{2\pi M_{\text{CO}}}{N_A k_B T}}}, \quad (11)$$

$$F_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}_2}}{\sqrt{\frac{2\pi M_{\text{O}_2}}{N_A k_B T}}}, \quad (12)$$

где P_{CO} и P_{O_2} — парциальные давления CO и O₂, M_{CO} и M_{O_2} — молекулярные массы CO и O₂ ($M_{\text{CO}} = 28 \times 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $M_{\text{O}_2} = 32 \times 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$), N_A — постоянная Авогадро. На основе этой модели можно ввести уравнения для покрытия поверхности молекулами монооксида углерода и атомами кислорода:

$$\frac{d\theta_{\text{CO}}}{dt} = k_1 S_{\text{CO}} - k_2 \theta_{\text{CO}} - k_4 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}}, \quad (13)$$

$$\frac{d\theta_{\text{O}}}{dt} = 2k_3 S_{\text{O}_2} - k_4 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}}, \quad (14)$$

где θ_{CO} и θ_{O} — покрытия поверхности Pd молекулами CO и атомами кислорода, а S_{CO} и S_{O_2} — соответствующие коэффициенты прилипания (известные в зарубежной литературе как sticking coefficients). Зависимости коэффициентов прилипания S_{CO} и S_{O_2} от покрытия и температурных эффектов определяли по формулам:

$$S_{\text{CO}} = S_{\text{CO}}^0 \left(1 - \frac{\theta_{\text{CO}}}{\theta_{\text{CO}}^{\max}} - C_T \frac{\theta_{\text{O}}}{\theta_{\text{O}}^{\max}} \right), \quad (15)$$

$$S_{\text{O}_2} = \begin{cases} S_{\text{O}_2}^0 \left(1 - \frac{\theta_{\text{CO}}}{\theta_{\text{CO}}^{\max}} - \frac{\theta_{\text{O}}}{\theta_{\text{O}}^{\max}} \right), & 1 - \frac{\theta_{\text{CO}}}{\theta_{\text{CO}}^{\max}} - \frac{\theta_{\text{O}}}{\theta_{\text{O}}^{\max}} \geq 0, \\ 0; & 1 - \frac{\theta_{\text{CO}}}{\theta_{\text{CO}}^{\max}} - \frac{\theta_{\text{O}}}{\theta_{\text{O}}^{\max}} < 0, \end{cases} \quad (16)$$

где S_{CO}^0 и $S_{\text{O}_2}^0$ — начальные коэффициенты прилипания при нулевом покрытии соответственно, $S_{\text{CO}}^0 = 0.96$ и от температуры не зависит, $S_{\text{O}_2}^0 = (0.78-7.4) \times 10^{-4} T$, где T — температура образца, $\theta_{\text{CO}}^{\max} = 0.5$ и $\theta_{\text{O}}^{\max} = 0.25$, C_T был принят равным 0.3. Параметры модели были взяты из [35]. Итоговую скорость формирования CO₂ (r_{CO_2}) определяли по формуле:

$$r_{\text{CO}_2} = k_4' \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}}. \quad (17)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ключевыми параметрами алгоритма обучения с подкреплением являются среда и агент. Агент выполняет действия на основе политики, задаваемой нейронной сетью, которая получает на вход значения наблюдаемых параметров из среды и на выходе выдает действия. Был использован алгоритм градиентной политики Vanilla Policy Gradient (VPG) с непрерывными значениями действий. Политика алгоритма обновлялась итерационно в ходе обучения на модели, построенной на основе дифференциальных уравнений. Целью обучения была максимизация интегрального значения награды в изменяющихся условиях среды. Модель и обучение были запрограммированы на языке Python с использованием библиотеки Tensorforce и фреймворка Tensorflow. При оптимизации коэффициентов нейронной сети использовали скорость обучения 0.001. На входы нейронной сети подавали нормированные значения потоков газов, приведенные к диапазону [0; 1]. Схема работы алгоритма показана на рис. 1.

Алгоритм VPG обучения с подкреплением относится к классу алгоритмов on-policy, т.е. алгоритмов, которые оптимизируют политику агента, базируясь только на информации, полученной в ходе использования текущей политики. Политика — функция, определяющая, какое действие будет выбирать алгоритм исходя из текущего состояния системы. Обучение агента происходит в течение большого числа эпизодов обучения. Алгоритм в течение эпизода длительностью 500 с применяет политику, запрограммированную в виде нейронной сети. Задача по нахождению агентом оптимальной политики сводится к оптимизации параметров политики — весов нейронной сети.

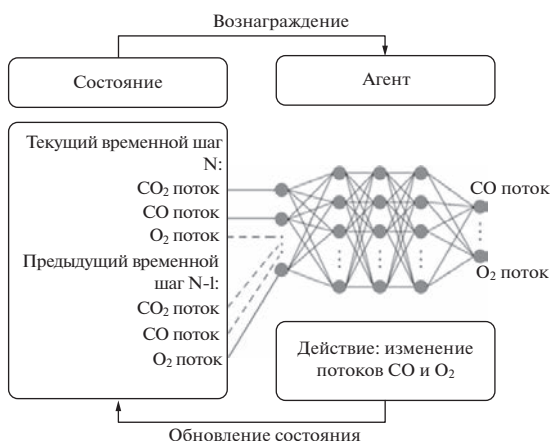


Рис. 1. Схема работы алгоритма.

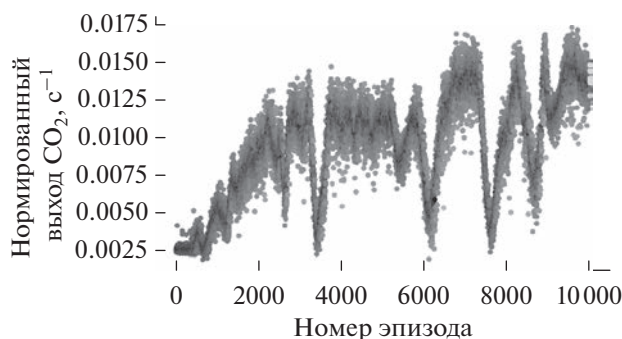


Рис. 2. Суммарный выход CO_2 , деленный на длину эпизода, как функция от номера эпизода.

Действие агента в настоящей работе заключается в изменении потоков CO и O_2 каждые 10 с произвольным образом в пределах заданного диапазона. На вход нейронной сети подают нормированные значения потоков CO , O_2 и CO_2 на текущем шаге и (опционально) значения соответствующих потоков на одном или двух предыдущих шагах обучения. На выходе считывали новые значения потоков CO и O_2 . По окончании эпохи обучения коэффициенты нейронной сети обновляются согласно правилу:

$$\theta_{k+1} = \theta_k + \alpha \nabla_{\theta} (J(\pi_{\theta}))|_{\theta_k}, \quad (18)$$

где θ — веса нейросети, π_{θ} — политика агента, $J(\pi_{\theta})$ — ожидаемая кумулятивная награда для данной политики π_{θ} . Градиент в формуле (18) носит название градиента политики. Награда J вычисляется как интегральный выход молекул CO_2 реакции окисления $\text{CO} + \text{O}_2$. На рис. 2 показан пример обучения алгоритма на протяжении 10000 эпизодов. Наблюдается немонокотное увеличение награды, получаемой алгоритмом за одну эпоху.

Выбор способа награждения и спецификации состояния и действия определяют качество и скорость обучения алгоритма.

Чтобы оценить эффективность решений, найденных алгоритмом обучения с подкреплением, было проведено сравнение их с решениями, найденными иным методом. Рассматривали суммарный выход CO_2 за эпизод как функцию от потоков $\text{O}_2(t)$ и $\text{CO}(t)$: $R = R(\text{O}_2(t), \text{CO}(t))$. Далее рассматривали только стационарные решения, т.е. такие, что $\text{O}_2(t) = \text{O}_2 = \text{const}$, $\text{CO}(t) = \text{CO} = \text{const}$. Затем максимизировали R как функцию двух вещественных переменных, используя метод Нелдера—Мида, или симплекс-метод [36]. Полученное стационарное решение использовали для сравнения с решением, найденным обучением с подкреплением.

В табл. 1 собраны результаты тренировки в течение 10000 эпизодов для разных комбинаций. Как видно, наилучшее качество обучения было достигнуто при использовании информации о потоках газов на протяжении трех последних шагов по времени. После тренировки алгоритм можно применять для оптимального управления экспериментальной установкой синтеза. На рис. 3 показаны результаты найденной политики для уравнений (1)–(3) со случайными начальными условиями, полученными с помощью оптимизации (рис. 3а), и политика, найденная алгоритмом обучения с подкреплением (рис. 3б) соответственно с использованием модели без учета деградации.

Из рисунков видно, что при отсутствии в модели учета деградации катализатора алгоритм находит стационарное решение с фиксированными потоками газов, близкое к найденному оптимизацией, с соотношением потоков $\text{CO} : \text{O}_2$ около 0.446. Схождение алгоритма к постоянному решению можно объяснить тем, что доля поверхности, доступной для протекания реакции $\text{CO} + \text{O}_2$, остается неизменной в процессе синтеза и близкой к оптимальной. В данном случае периодическая реактивация поверхности катализатора повышенным потоком кислорода не приведет к увеличению выхода CO_2 .

На рис. 4 приведены решения, полученные для моделей с учетом деградации: стационарное решение, найденное с помощью оптимизации (рис. 4а), и решение, найденное алгоритмом обучения с подкреплением (рис. 4б). Сравнение выхода CO_2 показывает, что для модели с учетом деградации алгоритм смог найти динамическое решение, которое обеспечивает значительно больший выход CO_2 .

При длительном нахождении катализатора палладия в атмосфере с неравновесным содержа-

Таблица 1. Выбор состояния для тренировки алгоритма и интегральный выход продуктов реакции за одну эпоху

Состояние	Выход продуктов реакции за эпоху, отн. ед.
Потоки газов на текущем шаге по времени: $Obs_0 = (CO, O_2, CO_2)$	8.54
Потоки газов на текущем и предыдущем шаге по времени: Obs_0, Obs_1	9.35
Потоки газов на трех последующих шагах по времени: Obs_0, Obs_1, Obs_2	10.16

нием кислорода или монооксида углерода может образовываться фаза карбида или оксида, которая ухудшает каталитические свойства поверхности. В частности, возможно уменьшение доли поверхности, доступной для протекания реакции $CO + O_2$, и увеличение энергетического барьера этой реакции. Это объясняет, почему алгоритм предпочел периодическое уменьшение потоков CO и O_2 в противофазе, при котором примесная фаза на поверхности не успевает сформироваться

и разрушается в избытке кислорода, вследствие чего интегральный выход CO_2 увеличивается.

Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными. Как было показано ранее [37–39], переход от статических условий к динамическим может значительно ускорить протекание реакции. Например, в работе [40], описывающей окисление CO на Pd/Al_2O_3 , периодическое переключение подачи между CO/N_2 и O_2/N_2 позволило добиться усредненной скорости

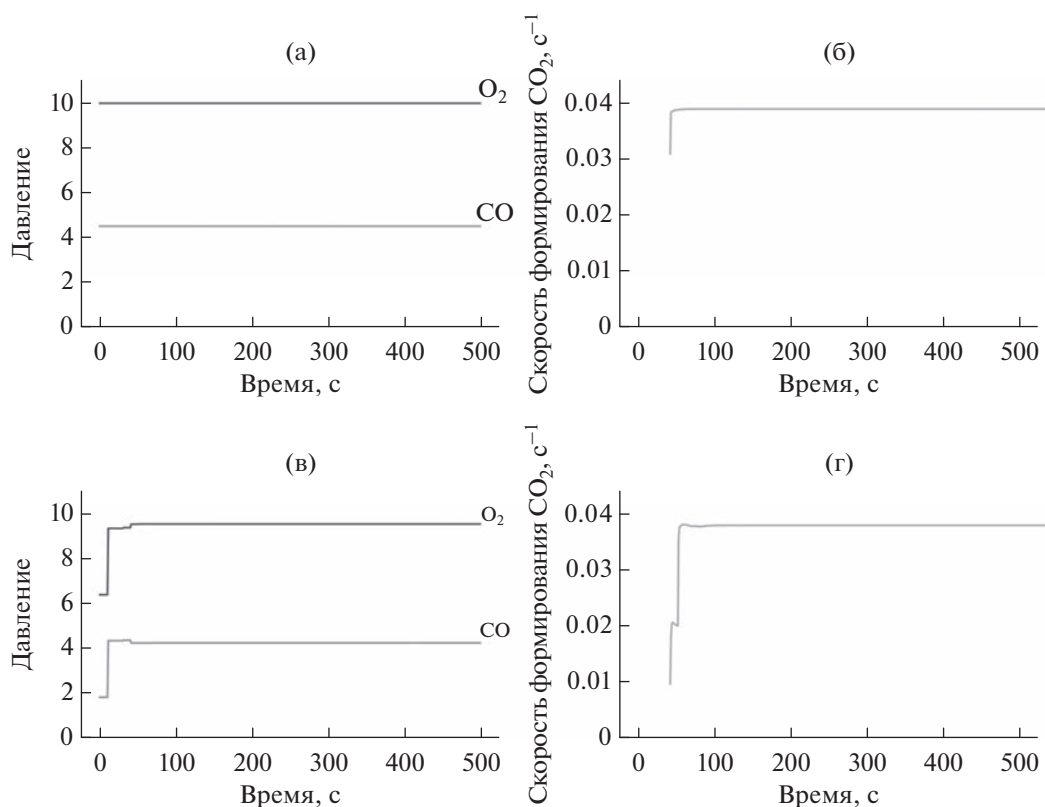


Рис. 3. Решение: а, б – стационарное, найденное методом оптимизации; в, г – полученное с помощью алгоритма обучения с подкреплением. В обоих случаях использованы модели без учета деградации поверхности катализатора. Показаны задаваемые потоки CO и O_2 (предсказанные политики) (а, в) и соответствующий им выход CO_2 (б, г).

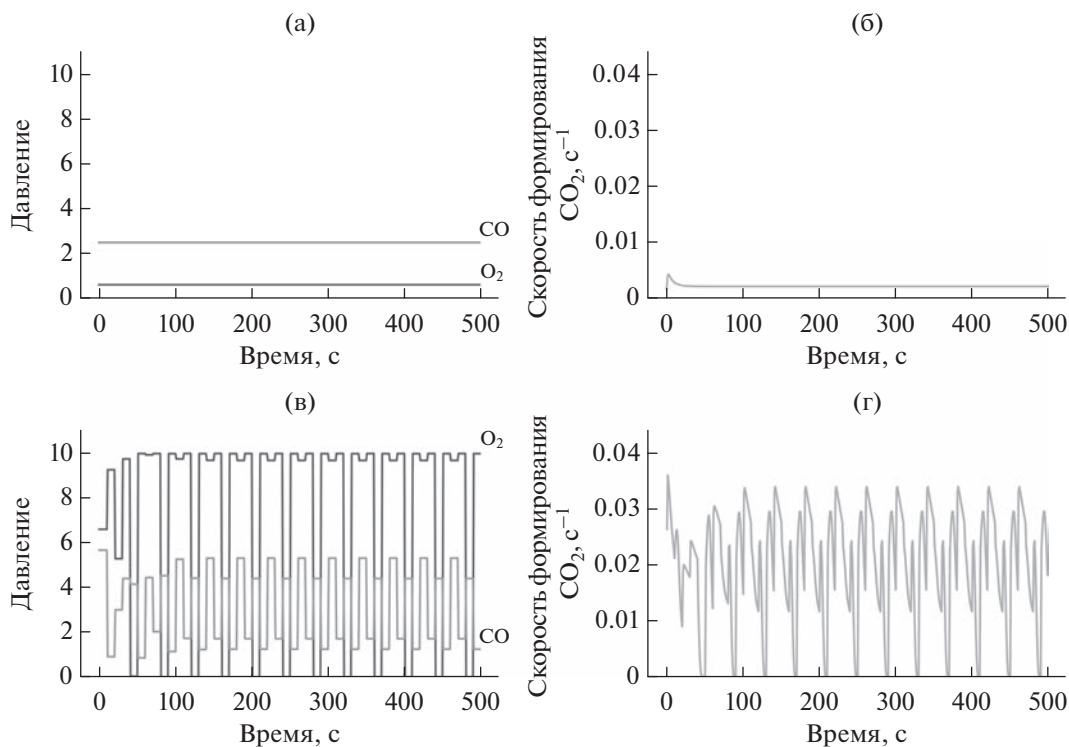


Рис. 4. Решение: а, б — стационарное, найденное методом оптимизации; в, г — динамическое, полученное с помощью алгоритма обучения с подкреплением. В обоих случаях использованы модели с учетом деградации поверхности катализатора. Показаны предсказанные политики (а, в) и выход CO₂ (б, г).

реакции, которая более чем в 40 раз превышала максимально достижимую скорость в стационарном режиме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Алгоритм обучения с подкреплением был применен для исследования пространства рабочих параметров реакции окисления СО. Агент градиента политики VPG получал на вход потоки СО, О₂ и СО₂ на текущем и предыдущем временных шагах и предсказывал оптимальные потоки СО и О₂ на следующем шаге. Обучение алгоритма проводилось на модели реакции окисления монооксида углерода на поверхности палладия как без учета, так и с учетом деградации поверхности в неравновесных потоках реагентов. В результате исследования были получены стационарные политики и политики периодического переключения. Максимальный выход продукта был достигнут при использовании модели с учетом деградации катализатора при периодическом изменении газовых потоков, обеспечивающих баланс между доступными адсорбционными участками и концентрацией активированных промежуточных продуктов. Продемонстрированный подход может быть расширен для оптимизации многих других

промышленно значимых реакций и каталитических систем.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2021-1363).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pakhare D., Spivey J. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 22. P. 7813. <https://doi.org/10.1039/C3CS60395D>
2. Pareek V., Bhargava A., Gupta R., Jain N., Panwar J. // Adv. Sci. Eng. Med. 2017. V. 9. № 7. P. 527. <https://doi.org/10.1166/asem.2017.2027>
3. Kinoshita K. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 3. P. 845. <https://doi.org/10.1149/1.2086566>
4. Rojluetchai S., Chavadej S., Schwank J.W., Meeyoo V. // Catal. Commun. 2007. V. 8. № 1. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.05.029>
5. DeSantis C.J., Peeverly A.A., Peters D.G., Skrabalak S.E. // Nano Lett. 2011. V. 11. № 5. P. 2164. <https://doi.org/10.1021/nl200824p>

6. Sun C., Cao Z., Wang J., Lin L., Xie X. // *New J. Chem.* 2019. V. 43. № 6. P. 2567.
<https://doi.org/10.1039/C8NJ05152F>
7. Vatti S.K., Ramaswamy K.K., Balasubramanian V. // *J. Adv. Nanomat.* 2017. V. 2. № 1. P. 127.
<https://doi.org/10.22606/jan.2017.22006>
8. Cuenya B.R. // *Thin Solid Films.* 2010. V. 518. № 12. P. 3127.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.01.018>
9. Schalow T., Brandt B., Laurin M., Schauer mann S., Libuda J., Freund H.J. // *J. Catal.* 2006. V. 242. № 1. P. 58.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.05.021>
10. Skorynina A., Tereshchenko A., Usoltsev O., Bugaev A., Lomachenko K., Guda A., Groppo E., Pellegrini R., Lamberti C., Soldatov A. // *Rad. Phys. Chem.* 2018. V. 175. № 1. P. 108079.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.11.033>
11. Albers P., Pietsch J., Parker S.F. // *J. Mol. Catal. A.* 2001. V. 173. № 1–2. P. 275.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00154-6](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00154-6)
12. Gromotka Z., Yablonsky G., Ostrovskii N., Constales D. // *Entropy.* 2021. V. 23. № 7. P. 818.
<https://doi.org/10.3390/e23070818>
13. Armstrong C.D., Teixeira A.R. // *React. Chem. Eng.* 2020. V. 5. № 12. P. 2185.
<https://doi.org/10.1039/D0RE00330A>
14. Cullip M., Hawkins C., Mukesh D., Morton W., Kenney C. // *Chem. Eng. Commun.* 1983. V. 22. № 5–6. P. 329.
<https://doi.org/10.1080/00986448308940066>
15. Vaporciyan G., Annapragada A., Gulari E. // *Chem. Eng. Sci.* 1988. V. 43. № 11. P. 2957.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(88\)80049-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)80049-6)
16. Schwankner R., Eiswirth M., Möller P., Wetzl K., Ertl G. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. № 1. P. 742.
<https://doi.org/10.1063/1.453572>
17. Eiswirth M., Ertl G. // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 60. № 15. P. 1526.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.60.1526>
18. Newton M.A., Ferri D., Smolentsev G., Marchionni V., Nachtegaal M. // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. № 1. P. 8675.
<https://doi.org/10.1038/ncomms9675>
19. Fang H., Haibin L., Zengli Z. // *Int. J. Chem. Eng.* 2009. V. 2009. № 1. P. 710515.
<https://doi.org/10.1155/2009/710515>
20. Moghtaderi B. // *Energy Fuels.* 2012. V. 26. № 1. P. 15.
<https://doi.org/10.1021/ef201303d>
21. Yoshida H., Kakei R., Fujiwara A., Tomita A., Miki T., Machida M. // *Top Catal.* 2019. V. 62. № 1. P. 345.
<https://doi.org/10.1007/s11244-018-1100-5>
22. Toyao T., Maeno Z., Takakusagi S., Kamachi T., Takigawa I., Shimizu K.-I. // *ACS Catal.* 2019. V. 10. № 3. P. 2260.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04186>
23. Segler M.H.S., Preuss M., Waller M.P. // *Nature.* 2018. V. 555. № 7698. P. 604.
<https://doi.org/10.1038/nature25978>
24. Kaelbling L.P., Littman M.L., Moore A.W. // *J. Artif. Intell. Res.* 1996. V. 4. P. 237.
<https://doi.org/10.1613/jair.301>
25. Sutton R.S., Barto A.G. *Introduction to Reinforcement Learning.* Cambridge: MIT Press, 1998. P. 380.
26. Littman M.L. // *Nature.* 2015. V. 521. № 7553. P. 445.
<https://doi.org/10.1038/nature14540>
27. Neumann M., Palkovits D.S. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022. V. 61. № 11. P. 3910.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04622>
28. Watkins C.J. *Learning from Delayed Rewards: PhD Thesis.* Cambridge: King's College, 1989. 242 p.
29. Watkins C.J., Dayan P. // *Mach. Learn.* 1992. V. 8. № 3. P. 279.
<https://doi.org/10.1007/BF00992698>
30. Lillicrap T.P., Hunt J.J., Pritzel A., Heess N., Erez T., Tassa Y., Silver D., Wierstra D. *Continuous Control with Deep Reinforcement Learning*; <https://arxiv.org/abs/1509.02971.pdf>.
31. Alhazmi K., Albalawi F., Sarathy S.M. // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 428. P. 130993.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130993>
32. Zhou Z., Li X., Zare R.N. // *ACS Cent. Sci.* 2017. V. 3. № 12. P. 1337.
<https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00492>
33. Engel T., Ertl G. // *Elementary Steps in the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum Metals.* München: Elsevier, 1979. P. 43.
34. Chorkendorff I., Niemantsverdriet J.W. // *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics.* Weinheim: John Wiley & Sons, 2017. P. 66.
35. Libuda J., Meusel I., Hoffmann J., Hartmann J., Piccolo L., Henry C., Freund H.-J. // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 114. № 10. P. 4669.
36. Nelder J.A., Mead R. // *The Comput. J.* 1965. V. 7. № 4. P. 308.
<https://doi.org/10.1093/comjnl/7.4.308>
37. Unni M., Hudgins R., Silveston P. // *Can. J. Chem. Eng.* 1973. V. 51. № 6. P. 623.
<https://doi.org/10.1002/cjce.5450510601>
38. Abdul-Kareem H.K., Silveston P., Hudgins R. // *Chem. Eng. Sci.* 1980. V. 35. № 10. P. 2077.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(80\)85029-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(80)85029-9)
39. Abdul-Kareem H.K., Hudgins R., Silveston P. // *Chem. Eng. Sci.* 1980. V. 35. № 10. P. 2085.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(80\)85030-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(80)85030-5)
40. Zhou X., Barshad Y., Gulari E. // *Chem. Eng. Sci.* 1986. V. 41. № 5. P. 1277.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(86\)87100-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(86)87100-7)

Reaction of CO Oxidation on the Surface of Pd Nanoparticles: Optimization by Reinforcement Learning

M. S. Lifar^{1,2}, A. A. Tereshchenko^{1,*}, A. N. Bulgakov^{1,2}, A. A. Guda^{1,**}, S. A. Guda^{1,2}, A. V. Soldatov¹

¹*The Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

²*Vorovich Institute of Mathematics, Mechanics, and Computer Sciences, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

**e-mail: tereshch1@gmail.com*

***e-mail: guda@sfedu.ru*

The yield of reaction products depends on the interaction between processes on the catalyst surface: adsorption, activation, reaction, desorption, and others. These processes, in turn, depend on the magnitude of the flows of reaction mixtures, temperature, and pressure. Under stationary conditions, active sites on the surface can be poisoned by reaction by-products or blocked by an excess of adsorbed reactant molecules. Dynamic control of reaction parameters takes into account changes in surface properties and adjusts temperature, flow rates and other parameters accordingly. A reinforcement learning algorithm was applied to control the oxidation reaction of carbon monoxide CO on the surface of palladium nanoparticles. The algorithm was trained to maximize the rate of carbon dioxide production based on information about the magnitude of CO, O₂ and CO₂ fluxes at each time step. A gradient policy algorithm with a continuous action space was chosen, and observations of the flow rates were extended over several successive time steps, which made it possible to obtain a set of non-stationary solutions. The maximum yield of the product is achieved with a periodic change in gas flows, which ensures a balance between the available adsorption sites and the concentration of activated intermediates. This methodology opens up prospects for optimizing catalytic reactions under nonstationary conditions.

Keywords: machine learning, reinforcement learning, catalyst, palladium nanoparticles, adsorption, carbon monoxide.

УДК 53.08:548.4:548.55

ВЛИЯНИЕ ВИБРАЦИЙ РОСТОВОЙ АППАРАТУРЫ НА КОНВЕКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

© 2023 г. В. Н. Власов^а, В. И. Стрелов^{а, *}, Е. Н. Коробейникова^{а, **}

^аФНИЦ "Кристаллография и фотоника" Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова РАН, Москва, 119333 Россия

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

**e-mail: enkorob@mail.ru

Поступила в редакцию 22.04.2022 г.

После доработки 17.07.2022 г.

Принята к публикации 17.07.2022 г.

В наземных экспериментах в условиях слабых конвективных течений исследовано влияние вибраций ростовой аппаратуры на однородность выращиваемых методом направленной кристаллизации легированных монокристаллов полупроводников. Проведенные исследования основаны на теоретических расчетах и экспериментальных результатах по выращиванию кристаллов Ge легированного Ga, при кристаллизации которых моделировались конвективные процессы различной интенсивности, в том числе близкие к условиям микрогравитации. Измерение неоднородности распределения легирующей примеси по длине кристаллов проводилось разработанным и апробированным авторами методом микротермоЭДС (метод оперативного контроля), который позволяет избежать, в том числе, и проблемы влияния подвижности носителей заряда на результаты измерений. Показано, что вибрации ростовой аппаратуры приводят к усилению интенсивности конвективных процессов и, соответственно, к ухудшению однородности распределения легирующей примеси по длине кристалла. Установлено, что для получения высокооднородных кристаллов полупроводников, как в земных, так и в условиях микрогравитации, процесс кристаллизации необходимо проводить путем управления тепловым полем без механического перемещения образцов. Наибольшее существенное влияние вибраций будет наблюдаться для условий микрогравитации, где сильно возрастает микрогравитационная чувствительность легированных расплавов к внешним воздействиям.

Ключевые слова: полупроводники, германий, направленная кристаллизация, метод Бриджмена, тепломассоперенос, вибрация, конвективные потоки, распределение примеси, коэффициент распределения, термоЭДС.

DOI: 10.31857/S1028096023030196, EDN: LGGQMW

ВВЕДЕНИЕ

Проблема получения однородных кристаллов полупроводников, как в земных, так и в условиях микрогравитации, является до сих пор задачей, не решенной в полной мере. Известно, что для достижения однородного распределения легирующей примеси по длине кристалла без каких-либо сложных специальных технологических приемов необходимо в процессе кристаллизации в расплаве поддерживать режим слабых конвективных течений (диффузионный или близкий к нему режим тепломассопереноса) [1]. В этом случае можно достичь высокой однородности свойств легированных кристаллов на макроуровне (равномерность распределения легирующей примеси по длине кристалла). Это справедливо для кристаллов, выращиваемых как на земле, так и в условиях невесомости (на борту космических ап-

паратов). Однако имеющиеся к настоящему времени результаты показывают, что выращенные при таких режимах кристаллы не всегда однородны на макроуровне. Особенно это проявляется при проведении процессов кристаллизации на борту космических аппаратов [2–4], где наиболее легко естественным способом реализуются условия диффузионного тепломассопереноса.

Анализ результатов экспериментов по кристаллизации легированных кристаллов полупроводников на борту космических аппаратов позволил разделить все факторы космического полета, влияющие на процессы тепломассопереноса в расплаве и, соответственно, однородность выращиваемых кристаллов, на две группы: фундаментальные (определяемые состоянием невесомости) и техногенные (зависящие от условий полета и функционирования космического аппарата) [5].

Источниками вибраций (микроускорений) в диапазоне частот выше 1 Гц является бортовая аппаратура, включающая аппаратуру жизнеобеспечения на пилотируемых космических аппаратах, а также работа самой ростовой аппаратуры [6]. При этом фундаментальные закономерности кристаллизационных процессов в условиях микрогравитации исследованы достаточно подробно [7–9]. Гораздо в меньшей степени исследована связь однородности выращиваемых кристаллов с влиянием техногенных факторов, особенно вибраций от самой ростовой аппаратуры.

В этой связи основной целью работы являлось проведение исследований влияния вибраций ростовой аппаратуры на однородность легированных кристаллов полупроводников, выращиваемых при слабых конвективных процессах в земных условиях, а также в условиях невесомости, при выращивании кристаллов на борту космических аппаратов. Эти исследования основаны на наших теоретических расчетах и экспериментальных результатах по выращиванию кристаллов Ge легированного Ga, при кристаллизации которых моделировались различной интенсивности конвективные процессы, в том числе близкие к космическим условиям.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Процесс роста кристаллов проводился вертикальным методом Бриджмена на ростовой установке, позволяющей управлять интенсивностью конвективных течений [10, 11]. Это позволяет выращивать кристаллы с высокой однородностью свойств и исследовать условия и причины образования неоднородностей. Затравка расположена снизу, при этом вектор ускорения свободного падения g_0 (земная гравитация) направлен противоположно направлению роста. Конструкция нагревателя позволяет дополнительно подводить тепло сверху (для уменьшения радиального градиента температуры на границе раздела фаз). Процесс кристаллизации осуществлялся как с помощью механического перемещения ампулы с растущим кристаллом вдоль теплового поля, так и путем программируемого перемещения теплового поля вдоль ампулы с материалом. Механическая скорость перемещения ампулы и скорость перемещения температурного поля была одинаковой и составляла величину 5 мм/ч. Все технологические режимы роста кристаллов, за исключением способа перемещения фронта кристаллизации (ФК), оставались неизменными.

Процесс выращивания кристаллов проводили путем перекристаллизации монокристаллов Ge ориентации $\langle 111 \rangle$, высоколегированные Ga ($C_{Ga} \sim 2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$), предварительно выращенных методом Чохральского. Затравкой служила не-

расплавленная часть кристаллов длиной ~ 10 мм. Диаметр выращиваемых образцов составлял ~ 24 мм, длина перекристаллизованной части ~ 40 мм. Пластины для исследований толщиной 1.0 мм вырезали параллельно оси роста кристаллов, а затем подвергали полному циклу обработки (шлифовка, полировка, селективное травление). Макрооднородность распределения легирующей примеси по длине выращенных кристаллов изучали электрофизическими методами.

Измерение неоднородности распределения легирующей примеси по длине кристаллов проводилось разработанным авторами методом микротермоЭДС (метод оперативного контроля) [12] по методике, описанной в [13]. Сущность метода состоит в следующем. Металлический зонд острым концом скользит по полированной поверхности измеряемого образца с постоянной скоростью. Специальным подогревателем зонд нагревается до температуры, превышающей температуру образца на $(5\text{--}10)^\circ\text{C}$. Температура зонда во время измерений не меняется. В точке контакта зонд-образец возникает термоЭДС, которое записывается на самописец. Напряжение термоЭДС подается на X вход самописца. На Y вход самописца подается напряжение с датчика перемещения, пропорциональное перемещению измеряемого образца. Полученная кривая будет содержать информацию о распределении концентрации легирующего элемента вдоль оси роста образца. Достоинством данного метода является его высокое разрешение, которое пропорционально площади контакта зонда с образцом. В нашем случае эта величина равна ~ 100 мкм. Кроме того, этот метод позволяет избежать проблемы влияния подвижности носителей заряда на корректное определение характера распределения концентрации легирующей примеси [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку для исследований были использованы частично перекристаллизованные кристаллы Ge, заранее легированные Ga, концентрации Ga на момент начала кристаллизации в расплаве вблизи фронта кристаллизации и в затравке будут одинаковы. Дальнейшее распределение примеси будет описываться уравнением (1) [13]:

$$\ln(C_x/C_0) = f(x/l), \quad (1)$$

где C_0 — концентрация Ga в затравке, C_x — концентрация Ga в выращенном кристалле, l — длина образца, x — положение (координата) границы раздела фаз. Использование безразмерной величины x/l упрощает анализ экспериментальных данных, полученных на пластинах с различной длиной l .

В момент начала кристаллизации:

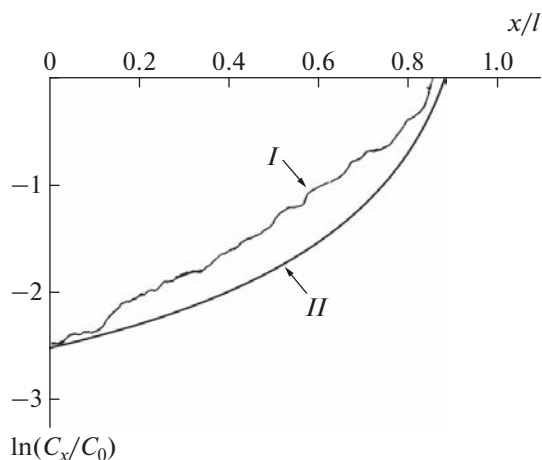


Рис. 1. Распределение концентрации легирующей примеси для случая с перемещением теплового поля: *I* – экспериментальная кривая; *II* – теоретическая кривая, соответствующая $k_0 = 0.087$.

$$(x = 0)C(x) = k_0 C_0,$$

где k_0 – равновесный коэффициент распределения Ga в Ge, равный 0.087 [14].

В этом случае мы имеем две точки на оси Y : $y = 0$ для $x < 0$ (затравка) и $y = \ln k_0 = \ln 0.087 = 2.44$ для $x = 0$. По этим точкам ось Y можно проградировать с тем, чтобы получать конкретные значения величины $C(x)$, из кривых $\ln(C_x/C_0) = f(x/l)$.

Экспериментальные кривые зависимостей распределения концентрации легирующей примеси, полученные из распределения микроЭДС по длине исследуемых образцов [13], приведены на рис. 1 (кривая *I*) и рис. 2 (кривая *I*). Рис. 1 соответствует случаю с перемещением теплового поля, а рис. 2 – случаю с механическим перемещением нагревателя. Для сравнения на рисунках приведена кривая *II*, теоретически описывающая распределение легирующей примеси при полном конвективном перемешивании в расплаве, т.е. распределение, при котором легирующая примесь на границе раздела двух фаз не накапливается из-за интенсивного конвективного перемешивания расплава. Распределение примеси в данном случае описывается известной формулой [1]:

$$C_x = k_0 C_0 (1 - x/l)^{(k_0 - 1)}. \quad (2)$$

После логарифмирования этой формулы получаем зависимость, представленную кривыми *II* на рис. 1 и рис. 2:

$$\ln(C_x/C_0) = \ln k_0 + (k_0 - 1) \ln(1 - x/l). \quad (3)$$

Рассмотрим экспериментальные данные по распределению легирующей примеси по длине кристалла, выращенного перемещением теплового поля без механического перемещения ростовой

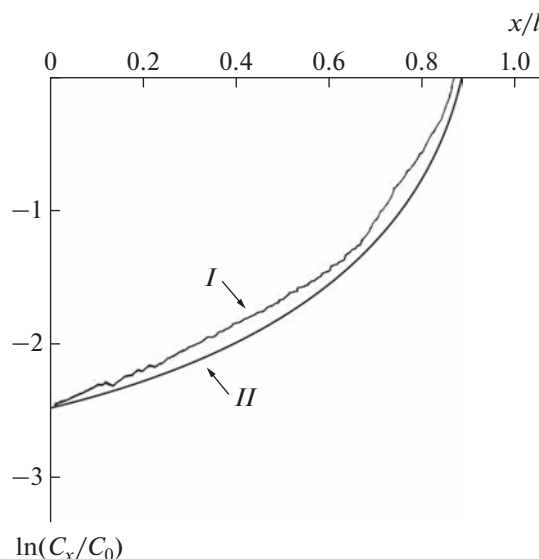


Рис. 2. Распределение концентрации легирующей примеси для случая с перемещением ростовой ампулы: *I* – экспериментальная кривая; *II* – теоретическая кривая, соответствующая $k_0 = 0.087$.

ампулы (рис. 1, кривая *I*). На участке $0 < x/l < 0.15$ концентрация легирующей примеси в растущем кристалле растет быстрее, чем концентрация легирующей примеси, описываемая теоретической кривой (*II*). Далее на участке $0.15 < x/l < 0.75$ кривые распределения концентрации легирующей примеси идут почти параллельно с постоянной разницей. И наконец на отрезке $0.75 < x/l < 0.9$ концентрация снижается до уровня, соответствующего кривой *II* (рис. 1).

Для случая с перемещением ростовой ампулы (рис. 2) экспериментальная кривая *I* приближается к теоретической *II* и идет почти параллельно. Для обработки экспериментальных значений в более удобный для наглядности и анализа вид в формуле (3) определим значение $k_{эф}$ таким образом, чтобы усредненное значение полученной кривой (экстраполяция) наиболее корректно соответствовало экспериментальным точкам кривых *I* на рис. 1 ($0.15 < x/l < 0.75$) и рис. 2. Результат обработки представлен на рис. 3. В случае с перемещением теплового поля наилучшее соответствие наблюдается при $k_{эф} = 0.12$ (рис. 3, кривая *I*). Для $x/l > 0.75$ концентрация легирующей примеси нарастает медленней, что, по нашему мнению, свидетельствует о повышении интенсивности конвективных течений в расплаве (накапливаемая вблизи фронта кристаллизации примесь интенсивней размывается). Таким образом, можно сделать вывод, что для участка $x/l = 0.15 - 0.75$ при отсутствии механического перемещения ростовой ампулы рост кристалла проходил при лами-

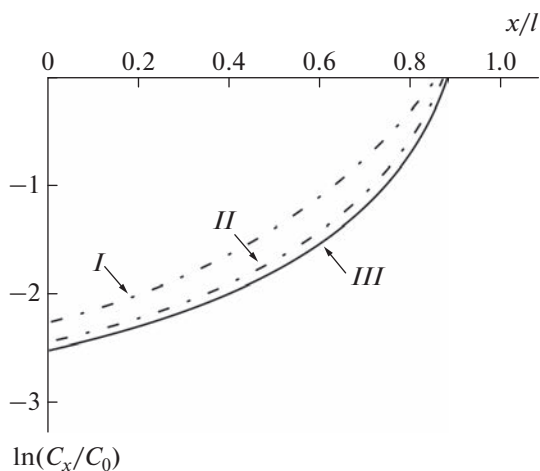


Рис. 3. Экстраполированные экспериментальные (*I*, *II*) и теоретическая (*III*) зависимости распределения легирующей примеси (Ga) для разных случаев процесса кристаллизации: *I* – зависимость для $k_{эф} = 0.12$ (перемещение теплового поля); *II* – зависимость для $k_{эф} = 0.096$ (перемещение ампулы); *III* – теоретическая кривая полного перемешивания для $k_0 = 0.087$.

нарных течениях в квазистационарном режиме с $k_{эф} = 0.12$.

Для случая с перемещением ростовой ампулы наилучшее соответствие наблюдается при $k_{эф} = 0.096$ (рис. 3, кривая *II*). При механическом перемещении ампулы с кристаллом амплитуда вибраций достигала значений $(3-4) \times 10^{-3}g_0$. При этом, как показали расчеты [15], скорость конвективных течений вблизи фронта кристаллизации возрастала с 0.02 мм/с (в условиях отсутствия вибраций) до 0.15 мм/с (при наличии вибраций).

Из рис. 3 видно, что кривая *II* располагается ближе к кривой, соответствующей полному перемешиванию (кривая *III*), чем кривая *I*. Это подтверждает наши предположения о том, что скорость конвективных течений в расплаве возрастает, когда происходит механическое перемещение ростовой ампулы.

Представленное квазистационарное распределение удобно тем, что впервые экспериментально подтверждено влияние вибраций на интенсивность конвективных течений в расплаве.

Полученные результаты еще раз подтверждают наши предположения о том [16–18], что внешние вибрации (в нашем случае от ростового оборудования) интенсифицируют конвекцию в расплаве и обуславливают тем самым увеличение неоднородности распределения легирующей примеси по длине кристалла. Эта проблема особенно актуальна при выращивании высокооднородных кристаллов в условиях невесомости, так как конвективные процессы в расплавах при выращивании в

космосе имеют высокую чувствительность к внешним воздействиям [5, 6, 19, 20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что для метода направленной кристаллизации работа механизма перемещения ростовой ампулы влияет на процесс тепломассопереноса и приводит к усилению интенсивности конвективных течений в расплаве. Поэтому для получения высокооднородных кристаллов полупроводников как в земных, так и в условиях микрогравитации, необходимо проводить процесс кристаллизации путем управления тепловым полем без механического перемещения. В качестве альтернативы можно использовать систему активной защиты ростовой аппаратуры от вибраций. Это особенно актуально в условиях микрогравитации, где сильно возрастает микрогравитационная чувствительность легированных расплавов к внешним воздействиям.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мюллер Г. Выращивание кристаллов из расплава. М.: Мир, 1991. 143 с.
2. Мильвидский М.Г., Вerezуб Н.А., Картавых А.В., Раков В.В. и др. // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 5. С. 913.
3. Земсков В.С., Раухман М.Р., Шалимов В.П. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2004. № 6. С.33.
4. Богуславский А.А., Сазонов В.В., Земсков В.С., Соколов С.М. // Космические исследования. 2004. Т.42. № 2. С. 155.
<https://doi.org/10.1023/B:COSM.0000025978.52989.58>
5. Мильвидский М.Г., Картавых А.В., Раков В.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2001. № 9. С. 17.
6. Захаров Б.Г., Стрелов В.И., Осипьян Ю.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2009. № 2. С. 3.
<https://doi.org/10.1134/S1027451009010145>
7. Полежаев В.И., Федюшкин Ф.И. // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. 1980. № 3. С. 11.
8. Дубовик К.Г., Никитин С.А., Полежаев В.И. и др. // Гидромеханика и тепломассообмен в невесомости. М.: Наука, 1982. С. 61.
9. Земсков В.С. // Физика твердого тела. 1978. Т. 21. № 4. С. 979.
10. Сидоров В.С., Захаров Б.Г., Серебряков Ю.А., Стрелов В.И. // Приборы и техника эксперимента. 1999. № 2. С. 148.

11. Стрелов В.И., Захаров Б.Г., Сидоров В.С., Фоломеев В.И. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2003. № 6. С. 75.
12. Патент РФ № 145584. Устройство для измерения распределения удельного сопротивления в полупроводниковых материалах / Власов В.Н., Серебряков Ю.А., Стрелов В.И. // Заявка № 2014115440 от 15.08.2014. Приоритет от 18.04.2014. Бюл. № 26, 20.09.2014.
13. Власов В.Н., Стрелов В.И., Коробейникова Е.Н. // Приборы и техника эксперимента. 2019. № 5. С. 114.
<https://doi.org/10.1134/S0032816219040311>
14. Нашельский А.Я. Производство полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1982. 310 с.
15. Стрелов В.И., Захаров Б.Г., Сидоров В.С., Безбах И.Ж. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2005. № 10. С. 80.
16. Стрелов В.И., Куранова И.П., Захаров Б.Г., Волошин А.Э. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 863.
<https://doi.org/10.7868/S0023476114060289>
17. Стрелов В.И., Захаров Б.Г., Артемьев В.К. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 10. С. 38.
<https://doi.org/10.1134/S1027451016050426>
18. Стрелов В.И., Захаров Б.Г., Коробейникова Е.Н., Безбах И.Ж. // Известия РАН. Серия физическая. 2018. Т. 82. № 9. С. 1322.
<https://doi.org/10.1134/S0367676518090235>
19. Картавых А.В. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 6. С. 1108.
20. Мильвидский М.Г., Картавых А.В., Копелиович Э.С., Раков В.В. // Наука в России. 1999. № 1. С. 4.

Influence of Growth Equipment Vibrations on Convective Processes during Doped Semiconductor Crystals Growth

V. N. Vlasov¹, V. I. Strelov^{1, *}, E. N. Korobeynikova^{1, **}

¹Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia

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

**e-mail: enkorob@mail.ru

In terrestrial experiments under conditions of weak convective currents, the effect of vibrations of growth equipment on the uniformity of semiconductor doped single crystals grown by the method of directional solidification was investigated. Studies are based on theoretical calculations and experimental results on the growth of gallium-doped germanium single crystals, during the crystallization of which convective processes, including those close to microgravity conditions, were simulated at different intensities. Measurement of inhomogeneity of dopant distribution over crystal length was carried out by microthermo-e.m.f. method developed and tested by the authors. (method of operational control), which avoids, among other things, the problem of the influence of the mobility of charge carriers on the measurement results. It is shown that vibrations of growth equipment lead to increased intensity of convective processes and, accordingly, to decrease of homogeneity of dopant distribution along the crystal length. It has been found that in order to obtain highly homogeneous semiconductor crystals, both in terrestrial and microgravity conditions, the crystallization process must be carried out by controlling the thermal field without mechanically moving the samples. The greatest significant influence of vibrations will be observed for microgravity conditions, where the microgravity sensitivity of doped melts to external influences greatly increases.

Keywords: semiconductors, germanium, directional solidification, Bridgman method, heat and mass transfer, vibration, convective flows, dopant distribution, distribution coefficient, thermal-e.m.f.

УДК 535-34

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ КАНАЛОВ МИКРОФЛЮИДНЫХ ЧИПОВ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКОЙ ТОМОГРАФИИ И РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2023 г. С. В. Чапек^а, И. А. Панкин^{а, *}, Д. В. Ходакова^б, А. А. Гуда^а,
А. С. Гончарова^б, А. В. Солдатов^а

^аМеждународный исследовательский институт интеллектуальных материалов, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^бНМИЦ онкологии Минздрава России, Ростов-на-Дону, 344037 Россия

*e-mail: pankin@sfedu.ru

Поступила в редакцию 25.06.2022 г.

После доработки 12.08.2022 г.

Принята к публикации 12.08.2022 г.

Рассмотрена визуализация микрофлюидных чипов с целью исследования морфологии поверхности каналов и оценки качества печати микрофлюидных устройств с помощью технологии 3D печати методом цифровой световой проекции. Визуализация выполнена с помощью рентгеновской микротомографии с использованием различных контрастирующих веществ на основе йодсодержащих препаратов, а также методом растровой электронной микроскопии. Результаты показали, что микро-КТ-визуализация позволяет осуществить контроль качества печати устройства относительно основных геометрических параметров моделей, заданных на этапе прототипирования устройств, а также визуализировать трехмерную модель канала и морфологию поверхности. Пространственное разрешение метода растровой электронной микроскопии превосходит размер пикселя печати и позволяет уточнить наличие локальных дефектов, обусловленных неравномерным затвердеванием смолы при промывке образцов.

Ключевые слова: микрофлюидные системы, 3D печать, рентгеновская томография, микротомография, растровая электронная спектроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096023030032, EDN: LGOIBS

ВВЕДЕНИЕ

Микрофлюидика является современной междисциплинарной областью знаний, находящейся на стыке физики, химии, биологии, микрогидродинамики, микроэлектроники и материаловедения. В таких устройствах малые объемы и потоки жидкостей ограничены субмиллиметровыми масштабами, что позволяет осуществлять прецизионный контроль рабочих объемов вплоть до пиколитров и находит применение в ряде процессов в области химии, медицины, фармакологии, биологии и других научно-технических областях [1–5]. Микрофлюидные устройства нашли свое применение в контролируемом смешивании компонентов химических реакций, разделении или обнаружении примесей [6, 7]. В зависимости от функциональных особенностей микрофлюидные устройства можно использовать в качестве микрореакторов [8–10], лабораторий на чипе [11–13] или органов на чипе [14].

С развитием аддитивных технологий традиционные методы изготовления микрофлюидных

устройств (микрофрезеровка, микролитье, горячее тиснение, литье под давлением), которые считали “золотым стандартом” последние 30 лет, начинают терять свою актуальность. Перечисленные выше методы имеют ряд недостатков, таких как трудоемкие, дорогостоящие процессы и сложность внесения изменений в конструкцию. Кроме того, для данных методов часто необходимы “чистые помещения”, что влечет за собой соответствующие сложности производства [8–10].

Будучи многообещающей альтернативой для изготовления микрофлюидных устройств, 3D печать призвана изменить подходы к их производству. Технологии на основе стереолитографии SLA (Steriolitography), DLP (Digital Light Processing), послойного наплавления филамента, а также струйной 3D печати — наиболее широко используемые методы аддитивных технологий для прототипирования и создания микрофлюидных устройств [15, 16]. Однако актуальные исследования в области 3D печати микрофлюидных устройств отдают предпочтение технологиям цифровой световой

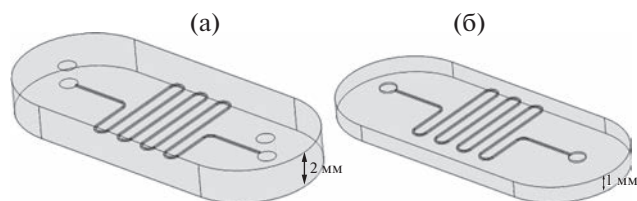


Рис. 1. 3D модели микрофлюидных устройств в геометрии меандра на этапе прототипирования: а — чип закрытого типа для микро-КТ-визуализации; б — чип открытого типа для визуализации методом РЭМ.

проекции, что является одним из вариантов стереолитографии [17–20].

Для уменьшения количества реагентов, вступающих в реакцию, повышения удельной площади поверхности смешиваемых жидкостей, уменьшения инертности нагрева исследователи стремятся уменьшать диаметр каналов чипа. На масштабах 10–100 мкм пространственная разрешающая способность метода печати оказывает существенное влияние на геометрию каналов, шероховатость поверхности стенок, что в свою очередь влияет на гидродинамические характеристики потоков жидкостей.

Классические методы оптической микроскопии позволяют исследовать планарные структуры каналов на чипе, при этом визуализация внутреннего объема каналов, а также исследование морфологии их внутренних стенок остаются затруднительными. Проникающая способность рентгеновского излучения позволяет исследовать трехмерную структуру микрофлюидных каналов при использовании подходящего контрастного вещества [21]. Однако, несмотря на широкое применение метода рентгеновской компьютерной микротомографии для исследования структуры микро-размерных объектов, в том числе микроканалов в различных геологических объектах [22], данный метод не получил широкого распространения для визуализации каналов микрофлюидных устройств. Так, в [23] с помощью рентгеновской томографии исследовали границы раздела фаз жидкость–жидкость и жидкость–газ в тонких капиллярах (размер поперечного сечения составил несколько миллиметров), а в [24] микрофлюидные устройства, полученные с помощью технологии 3D печати с поперечным размером каналов около 400 мкм, в комбинации с методами томографии использовали для исследования процесса формирования тромбов в кровеносных сосудах.

В настоящей работе была проведена двумерная и трехмерная визуализация микрофлюидных устройств с поперечным сечением каналов 125 и 500 мкм с помощью рентгеновской компьютерной микротомографии с применением различных контрастирующих агентов. Исследована морфология поверхности микрофлюидных каналов и

проведена оценка качества 3D печати микрофлюидных устройств. Полученные данные сравнивали с результатами визуализации поверхности боковых стенок микрофлюидных каналов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

МЕТОДЫ

Описание методики 3D печати микрофлюидных устройств

В качестве модели для исследований морфологии поверхности микрофлюидных каналов в настоящей работе была выбрана наиболее распространенная топология микрофлюидных устройств — микромиксер в геометрии меандра (рис. 1а). Для исследований методами микро-КТ была спроектирована и реализована модель закрытого чипа, а для исследований методом РЭМ были изготовлены модели чипов с открытыми каналами (рис. 1б). 3D модель микрофлюидных устройств, состоящая из тела и канала квадратного сечения, была спроектирована с использованием CAD-системы Fusion 360 (Autodesk, США). Основные параметры микрофлюидных устройств приведены в табл. 1. Подготовку и отправку модели на 3D печать проводили при помощи программного обеспечения ASIGA Composer (Сидней, Австралия). Основные параметры 3D печати обеих моделей микрофлюидных устройств приведены в табл. 2. Следует отметить, что указанный в табл. 2 параметр скорости отрыва платформы был подобран экспериментальным путем, он влияет на равномерность распределения незатвердевшей фотополимерной смолы внутри канала, а также на качество верхней поверхности микрофлюидного канала. Для печати микрофлюидного устройства был использован 3D принтер ASIGA UV MAX (Сидней, Австралия). В качестве материала для печати брали фотополимерную смолу FunToDo Nano clear (Утрехт, Нидерланды).

Описание параметров рентгеновской микро-КТ-визуализации

Микрокомпьютерная рентгеновская томография чипов была выполнена на лабораторном приборе Quantum GX microCT (производство Perkin Elmer, США). Параметры рентгеновской трубки: напряжение 90 кВ, сила тока 88 мкА. Сканирование проводили в различных режимах с варьируемым разрешением. При наилучшем разрешении размер вокселя составил 20 мкм, вращение гентри 360° (изображение было получено в 427 проекциях), время накопления данных составило 14 мин для одного измерения. С целью улучшения контраста и лучшей визуализации границ, объема и морфологии поверхности микрофлюидных каналов использовали контрастирующие жидкости на основе йода, а именно фармацевтический препарат на основе спиртового 10%-го

Таблица 1. Геометрические параметры размера корпуса и внутренних каналов микрофлюидных устройств, заданные при формировании 3D модели устройства

Образец микрофлюидного устройства	Размеры $X \times Y \times Z$, мм	Размер поперечного сечения канала, мкм	Длина канала, мм	Объем канала, мл	Наличие закрывающего слоя
РЭМ	$19 \times 8 \times 1$	124	52	0.06	Нет
Микро-КТ	$19 \times 8 \times 2$	124	52	0.06	Да
Микро-КТ	$24 \times 8 \times 2$	500	52	0.24	Да

Таблица 2. Параметры 3D печати исследуемых микрофлюидных устройств

Образец микрофлюидного устройства	Высота слоя, мкм	Время экспозиции одного слоя, с	Время экспозиции двух слоев, с	Скорость отрыва платформы, мм/с	Интенсивность УФ-лампы, %	Время построения, мин
РЭМ	25	20	1	10	95	6
Микро-КТ	25	20	1	10	95	10
Микро-КТ-500	25	20	1	10	95	10

раствора йода — бетадин, а также контрастирующий препарат на основе органически связанного йода, используемый для микро-КТ визуализации живых организмов, — препарат Optiray (производство Mallincrodt, Канада), где концентрация йода составляет 350 мг/мл (при заполнении каналов Optiray был разбавлен дистиллятом в отношении 1 : 10). Реконструкция трехмерных изображений путем анализа совокупности полученных в ходе микро-КТ-визуализации проекций была выполнена в программном комплексе RadiAnt.

Растровая электронная микроскопия

Визуализацию морфологии поверхности стенок микрофлюидных каналов методом РЭМ осуществляли с помощью микроскопа FEI Teneo на базе ООО “СМА”. Для проведения измерений образцы помещали на углеродную ленту, их поверхность предварительно покрывали тонким слоем золота с целью нейтрализации электростатического заряда. Рабочую камеру микроскопа откачивали до давления менее 10^{-3} Па в режиме высокого вакуума. Ускоряющее напряжение и ток электронного пучка составили 10 кВ и 0.10 нА соответственно. Для регистрации изображений использовали детектор обратно рассеянных электронов типа ETD (Everhart—Thornley detector) [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Визуализация методом рентгеновской компьютерной томографии

В рамках первого подхода визуализация микрофлюидных устройств была выполнена с помощью, сканирующей рентгеновской микротомо-

графии с разрешением вокселя 20 мкм. Интересно, что ввиду достаточного отличия коэффициента поглощения рентгеновских лучей μ воздуха, который в единицах КТ (или так называемых единицах Хаунсфилда) равен -1000 и μ материала смолы (-6.4 ± 7.1), применяемой для 3D печати микрофлюидных устройств, можно визуализировать каналы микрофлюидных устройств даже в отсутствие контрастирующего агента (рис. 2б). В то же время стоит отметить, что большинство методов синтеза подразумевает использование водных растворов реагентов (так называемые гидротермальные синтезы). Как показано на рис. 2а, коэффициенты поглощения рентгеновских лучей дистиллированной воды и смолы, используемой для печати микрофлюидных устройств, оказываются очень близкими, что не обеспечивает должного контраста для визуализации.

С целью более четкой визуализации каналы микрофлюидного устройства заполняли растворами йодсодержащих препаратов. Результаты визуализации, полученные при заполнении чипа бетадином (спиртовой раствор йода) и коммерческим контрастным веществом на основе органически связанного йода Optiray, используемым для контрастирования при клинических исследованиях, представлены на рис. 2в, 2г соответственно. Наконец, на рис. 2д показано распределение рентгеновской плотности вещества при заполнении микрофлюидного устройства контрастом на основе Optiray вдоль поперечных (верхняя часть) и продольного (нижняя часть) сечений каналов. Приведенные данные позволяют оценить однородность заполнения каналов жидким контрастирующим веществом и количественно оценить геометрические параметры исследуемых микро-

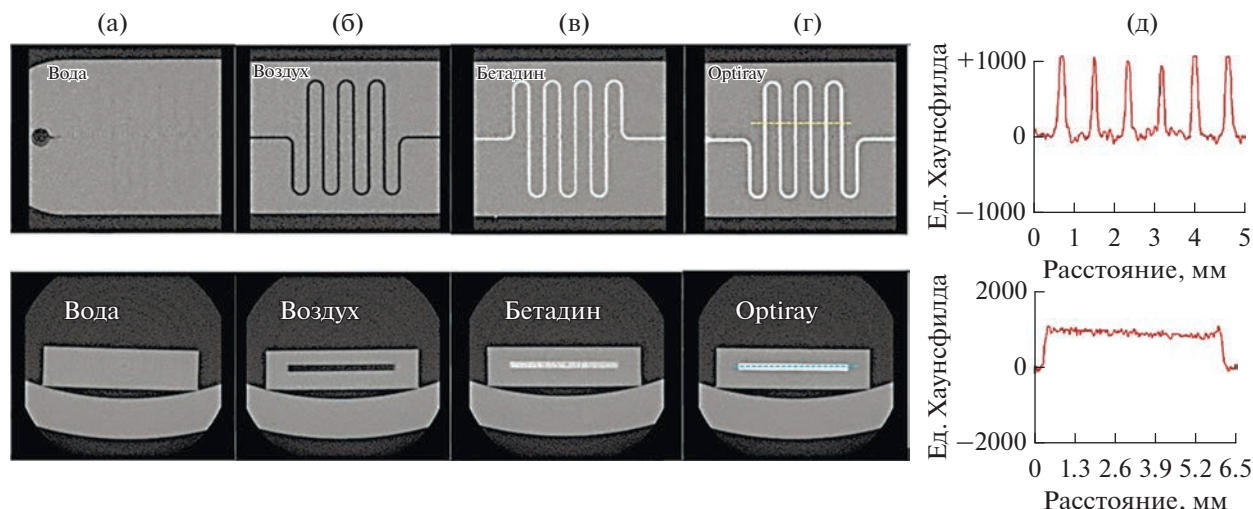


Рис. 2. Результаты 2D визуализации в двух проекциях — “вид сверху” и “вид с торца” — для микрофлюидного чипа с заданным поперечным сечением каналов 124 мкм, заполненных: а — дистиллированной водой; б — воздухом; в — бетедином; г — Optiray; д — распределение рентгеновской плотности в микрофлюидном чипе, заполненном контрастным веществом на основе Optiray для серии поперечных сечений (вдоль линии в верхней части рис. г) и продольного сечения канала (вдоль линии в нижней части рис. г).

флюидных устройств. Так, продольное сечение канала составляет примерно 6 мм, усредненное значение поперечных сечений $\sim 100 \pm 20$ мкм, что соответствует параметрам печати микрофлюидных устройств с заданным поперечным сечением каналов 124 мкм (табл. 2).

На следующем этапе была выполнена реконструкция 3D моделей каналов микрофлюидных устройств с поперечным сечением каналов 124 и 500 мкм (рис. 3), заполненных контрастирующим веществом Optiray. В обоих случаях можно видеть, что по результатам микро-КТ-визуализации и последующей реконструкции 3D изображений можно установить особенности морфологии поверхности микрофлюидных каналов. Поверхность боковых стенок канала сечением 500 мкм

более абразивная по сравнению с вертикальными поверхностями, что может быть связано с тем, что разрешение печати вдоль слоя, формирующего боковые стенки каналов, составляет 25×62 мкм, в то время как разрешение печати вдоль слоя, формирующего горизонтальные плоскости, составило 62×62 мкм (т.е. обусловлено большим зерном печати в горизонтальной плоскости).

Визуализация методом РЭМ

Микрофлюидные устройства с поперечным размером сечения каналов 124 мкм были исследованы с помощью РЭМ. На рис. 4 показаны различные конструктивные элементы исследуемого чипа. Как можно видеть из рис. 4б, 4в, размер поперечного сечения в прямой части канала и области петли варьируется от 90 до 125 мкм соответственно. Результаты визуализации демонстрируют различную степень неоднородности поверхности боковых стенок каналов по внешнему и внутреннему радиусам изгиба. На рис. 4б стрелками указаны выступы, размер которых приблизительно соответствует заданному размеру пикселя 62.4 мкм в плоскости XY.

Более и менее выраженные неоднородности в изгибах каналов могут быть связаны с неоднородностью промывки (удаления остаточной жидкой смолы из полости каналов) и, как результат, неоднородным затвердеванием смолы. Этот эффект отчетливо наблюдается при визуализации входного порта микрофлюидного чипа округлой формы, показанного на рис. 5, где в правой части отверстия боковая стенка выглядит более полой.

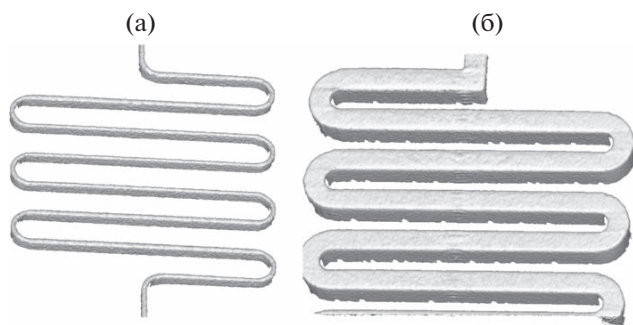


Рис. 3. Результаты реконструкции 3D каналов для чипов с поперечным сечением каналов 124 (а) и 500 мкм (б), заполненных контрастным веществом Optiray. Размер вокселя для серии двумерных проекций, используемых при реконструкции, составил 20 мкм.

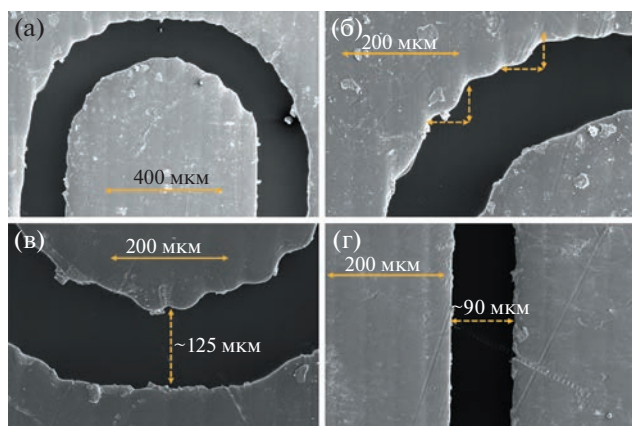


Рис. 4. РЭМ-изображения боковых стенок каналов микрофлюидного чипа топологии меандра: а – петля канала, увеличение 400×; б, в – петля канала, увеличение 800×; г – прямой участок канала.

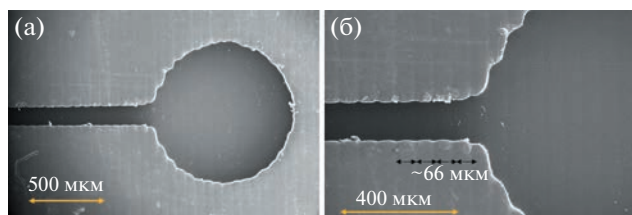


Рис. 5. РЭМ-изображения входного порта микрофлюидного чипа с различным увеличением: а – 200×; б – 400×. Темными отрезками указаны слои печати вдоль оси X . Усредненный размер пикселя вдоль оси X составляет 66 мкм, что соответствует заданным параметрам печати (табл. 2).

Также на рис. 4а, 4в видны вкрапления во внутренней части каналов, которые могут быть связаны как с загрязнением микрофлюидных устройств с каналами открытого типа инородными объектами, так и с центрами кристаллизации при затвердевании смолы. На рис. 5б при визуализации входного порта отчетливо видны неоднородности и микротрещины в боковой стенке отведенного канала, а также четко визуализируется пиксельный характер печати. Усредненный размер пикселя вдоль оси X , оцененный по РЭМ-изображению с 400-кратным увеличением, составляет ~66 мкм.

В целом стоит отметить, что метод РЭМ позволяет проводить более детальный анализ и контроль качества печати микрофлюидных чипов в рамках используемой технологии DLP 3D печати. Однако данный метод ограничен тем, что может быть применен только для чипов открытого типа. Или же микрофлюидный чип закрытого типа должен быть подвержен поперечному разрезу, что неизбежно приведет к дополнительным деформациям, и анализ полученных в последую-

щем РЭМ-изображений не будет объективным касательно качества печати и морфологии стенок каналов микрофлюидных устройств. Однако рентгеновская компьютерная микротомография применима для визуализации микрофлюидных чипов закрытого типа. Более того, при формировании стационарных потоков микро-КТ-диагностика может быть применима для исследования процессов микрогидродинамики и позволит проводить 3D визуализацию процессов смешивания жидкостей в микрофлюидных каналах.

ВЫВОДЫ

В работе рассмотрена визуализация каналов микрофлюидных чипов, получаемых с помощью 3D печати методами цифровой световой проекции, рентгеновской микротомографии и РЭМ. В первом случае удастся визуализировать структуру каналов даже без использования контрастирующих веществ ввиду достаточного контраста границы раздела смола–воздух. Методами микро-КТ визуализации удастся оценить геометрические параметры микрофлюидных каналов, таких как размеры продольного и поперечного сечений. Реконструкция 3D изображений из серии микро-КТ-срезов с разрешением 20 мкм позволяет заключить, что поверхность боковых стенок каналов более абразивная, что может быть связано с более высоким разрешением печати в вертикальном направлении (размер пикселя 25 мкм по оси Z) в сравнении с горизонтальным (размер пикселя 62 мкм по осям X и Y). Пространственное разрешение РЭМ-изображений позволило получить более детальную информацию о морфологии поверхности боковых стенок микрофлюидных каналов для чипов “открытого” типа и наблюдать локальные артефакты печати, которые, вероятно, обусловлены неравномерным затвердеванием смолы при промывке микрофлюидных устройств.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2021-1363).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Song Y., Kumar H.J., Kumar C.S.S.R. // Small. 2008. V. 4. № 6. P. 698. <https://doi.org/10.1002/smll.200701029>
2. Lai X., Lu B., Zhang P., Zhang X., Pu Z., Yu H., Li D. // ACS Biomater. Sci. Eng. 2019. V. 5. № 12. P. 6801. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.9b00953>

3. Ma J., Lee S., Yi M.Y., Li. C. // *Lab Chip*. 2017. V. 17. № 2. P. 209.
<https://doi.org/10.1039/C6LC01049K>
4. Noviana E., Ozer T., Carrell C.S., Link J.S., McMahon C., Jang I., Henry C.S. // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. № 19. P. 11835.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01335>
5. Niculescu A.-G., Chircov C., Bîrcă A.C., Grumezescu A.M. // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22. № 4. P. 2011.
<https://doi.org/10.3390/ijms22042011>
6. Hwang J., Cho Y.H., Park M.S., Kim B.H. // *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 2019. V. 20. № 3. P. 479.
<https://doi.org/10.1007/s12541-019-00103-2>
7. Hamdallah S.I., Zoglam R., Erfle P., Blyth M., Alkilany A.M., Dietzel A., Qi S. // *Int. J. Pharm.* 2020. № 584. P. 119408.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119408>
8. Wang Y., Seidel M. // *Sensors*. 2021. V. 21. № 7. P. 2290.
<https://doi.org/10.3390/s21072290>
9. Hakke V., Sonawane S., Anandan S., Sonawane, Ashok-kumar S. // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 1. P. 98.
<https://doi.org/10.3390/nano11010098>
10. Shrimal P., Jadeja G., Patel S. // *Chem. Eng. Res. Des.* 2020. V. 153. P. 728.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.11.031>
11. Srikanth S., Dudala S., Jayapiriya U.S., Mohan J.M., Raut S., Dubey S.K., Ishii I., Goel J.A. // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. № 1. P. 9750.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-88068-z>
12. Schaap A., Koopmans D., Holtappels M., Dewar M., Arundell M., Papadimitriou S., Hanz R., Monk S., Mowlem M., Loucaides S. // *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2021. V. 110. P. 103427.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2021.103427>
13. Narayanamurthy V., Jeroish Z.E., Bhuvaneshwari K.S., Bayat P., Premkumar R., Samsuri F., Yusoff M.M. // *RSC Adv.* 2020. V. 10. № 20. P. 11652.
<https://doi.org/10.1039/D0RA00263A>
14. Tymn C., Zhou J., Tadimety A., Burklund A., Zhang J.X.J. // *Cell. Mol. Bioeng.* 2020. V. 13. № 4. P. 313.
<https://doi.org/10.1007/s12195-020-00642-z>
15. Bressan L.P., Lima T.M., da Silveira G.D., da Silva J.A.F. // *Appl. Sci.* V. 2. № 5. P. 984.
<https://doi.org/10.1007/s42452-020-2768-2>
16. Gonzalez G., Roppolo I., Pirri C.F., Chiappone A. // *Additive Manufacturing*. V. 55. P. 102867.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102867>
17. De Costa B.M., Griveau S., Bedioui F., Orlye F., da Silva J.A.F., Varenne A. // *Electrochim. Acta.* 2022. № 407. P. 139888.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139888>
18. Nguyen H.Q., Seo T.S. // *Anal. Chim. Acta.* 2022. № 1192. P. 339344.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339344>
19. Fritschen A., Bell A.K., Königstein I., Stühn L., Stark, Blaaser R.W. // *Biomater. Sci.* 2022. V. 10. № 8. P. 1981.
<https://doi.org/10.1039/D1BM01794B>
20. Van der Linden P.J.E.M., Popov A.M., Pontoni // *Lab. Chip.* 2020. V. 20. № 22. P. 4128.
<https://doi.org/10.1039/D0LC00767F>
21. Jahanbakhsh A., Włodarczyk K.L., Hand D.P., Mair R.R.J., Maroto-Valer M.M. // *Sensors*. 2020. V. 20. № 14. P. 4030.
<https://doi.org/10.3390/s20144030>
22. Kumar M., Knackstedt M.A., Senden T.J., Sheppard A.P., Middleton J.P. // *Petrophys.* 2010. V. 51. № 05. P. SPWLA-2010-v51n5a4. <https://onepetro.org/petrophysics/article-abstract/171223/Visualizing-And-Quantifying-the-Residual-Phase?redirectedFrom=fulltext>
23. Schuler J., Kockmann N. // *AIChE J.* 2020. V. 66. № 4. P. 16890.
<https://doi.org/10.1002/aic.16890>
24. Costa P.F., Albers H.J., Linssen J.E.A., Middelkamp H.H.T., van der Hout L., Passier R., van den Berg A., Malda J., Van der Meer A. // *Lab. Chip.* 2017. V. 17. № 16. P. 2785.
<https://doi.org/10.1039/C7LC00202E>
25. Everhart T.E., Thornley R.F. // *J. Sci. Instrum.* 1960. V. 37. № 7. P. 246.
<https://doi.org/10.1088/0950-7671/37/7/307>

Study of Surface Morphology of Microfluidic Chip Channels via X-Ray Tomography and Scanning Electron Microscopy

S. V. Chapek¹, I. A. Pankin^{1, *}, D. V. Khodakova², A. A. Guda¹, A. S. Goncharova², A. V. Soldatov¹

¹Smart Materials International Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

²National Medical Research Centre for Oncology, Rostov-on-Don, 344037 Russia

*e-mail: pankin@sfedu.ru

The visualization of microfluidic chips was considered to study morphology of microfluidic channel surface and estimate the quality of 3D printing technology based on digital light processing. The visualization was performed by X-ray microtomography using different iodine-based contrast agents and by scanning electron microscopy. It was shown that X-ray microtomography visualization made it possible to control the quality of device printing relative to geometrical parameters of the models specified at the prototyping stage, as well as to visualize a 3D model of microfluidic channels and surface morphology. The spatial resolution of scanning electron microscopy exceeds the print pixel size and makes it possible to clarify the presence of local defects caused by uneven solidification of the resin during sample washing.

Keywords: microfluidic systems, 3D printing, X-ray tomography, microtomography, scanning electron microscopy.

УДК 66.081.63

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МЕМБРАН В ПРОЦЕССЕ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

© 2023 г. Д. Н. Коновалов^{а, *}, И. В. Хорохорина^а, С. И. Лазарев^а,
С. А. Нагорнов^б, А. Ю. Корнев^б, С. И. Котенев^а

^аТамбовский государственный технический университет,
Тамбов, 392000 Россия

^бВсероссийский научно-исследовательский институт использования техники
и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, Тамбов, 392000 Россия

*e-mail: kdn1979dom@mail.ru

Поступила в редакцию 22.06.2022 г.

После доработки 11.09.2022 г.

Принята к публикации 11.09.2022 г.

Методом ИК-спектроскопии выполнены исследования структуры поверхностного слоя воздушно-сухих, водонасыщенных и рабочих образцов микрофильтрационных композиционных мембран на основе полиамида ММК-0.45 и фторопласта МФФК-2Г. ИК-спектры анализировали в диапазонах частот 500–1700 и 2800–3400 см⁻¹. В случае полиамидной мембраны ММК-0.45 основные пики функциональных групп полимеров в ИК-спектрах сухого, водонасыщенного и рабочего образцов совпадают. Полосы поглощения полиамидов колеблются в интервале от 650 до 5000 см⁻¹, соответствующем пептидной связи. В полосе поглощения 1650 см⁻¹ происходят деформационные колебания карбонильной группы, а в полосе 1550 см⁻¹ наблюдаются деформационные колебания связи N–H. Область 3500–3000 см⁻¹ – это валентные колебания групп NH, OH и воды. В случае рабочего образца фторопластовой мембраны МФФК-2Г валентные колебания фторзамещенных групп лежат в диапазоне 1100–1400 см⁻¹, они соответствуют валентным колебаниям C–F (1198 и 1171 см⁻¹). Также в ИК-спектре видны два пика в области 2800–3000 см⁻¹, они характерны для биодизеля из растительных масел. Проведены исследования удельного выходного потока и изменения pH пермеата в зависимости от времени и трансмембранного давления. Наблюдаются несколько периодов снижения удельного выходного потока в зависимости от времени, что, скорее всего, обусловлено разблокированием пор микрофильтрационной мембраны веществами, находящимися в разделяемом растворе, и возможным образованием пограничного гелевого слоя. Снижение pH пермеата с ростом трансмембранного давления на микрофильтрационных мембранах ММК-0.45 и МФФК-2Г, вероятно, объясняется повышением скорости миграции органических кислот через слой геля и рабочий слой мембраны.

Ключевые слова: микрофильтрационная мембрана, поровое пространство, трансмембранное давление, структура, ИК-спектроскопия, валентные колебания.

DOI: 10.31857/S1028096023030056, **EDN:** LHIPRZ

ВВЕДЕНИЕ

В промышленности в основном применяют полимерные мембраны, которые имеют более высокие показатели прочности и химической устойчивости, чем их биологические аналоги. При выборе мембранного материала для конкретного разделения необходимо учитывать ряд факторов, в том числе благоприятное сочетание требуемой проницаемости и селективности, а также механические, химические и структурно-морфологические свойства мембраны.

В настоящее время ученые активно исследуют структуру полимерных мембран для совершенствования мембранных материалов и повышения эффективности процессов разделения жидких сред [1–15].

В [1] были получены образцы ионопроводящих мембран и исследована их структура с помощью жидкофазной спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Было отмечено, что в образцах, не сшитых фурфуролом, исчезает сигнал свободных OH-групп поливинилового спирта, смещавшийся в сильное ионизируемое поле, что обу-

словлено химической связью между фурфуролом и цепью поливинилового спирта. Авторами [2] отмечено, что ионоселективные мембраны при малых и больших концентрациях солей в водном растворе характеризуются высокой степенью разделения. Следует отметить, что ионоселективные мембраны формируются при небольших трансмембранных давлениях 0.1–2 бар в зависимости от подложки, на которую наносят активный слой мембраны. В последнее время в процессе изготовления используют проводящие полимеры, такие как полианилина. Применение полианилина при получении или модификации мембран имеет преимущества в доступности сырья и простоте изготовления, также они обладают высокой избирательной проницаемостью. В [3] установлено, что при правильно подобранном и контролируемом режиме испарения растворителя и последующей термообработке удастся получить мембраны с более упорядоченной морфологией и структурой, высоким уровнем механических свойств и высокой протонной проводимостью. Авторы связывают такие результаты с реализацией структурной самоорганизации полимерной основы мембраны при формировании нанопленок.

В [4] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы химический состав и структура наноразмерных полимерных покрытий, осажденных на поверхности трековых мембран. Анализ спектров показал различие электронной структуры и химического состояния углерода в исходных полимерах и осажденных покрытиях: в полимерах – химическое состояние углерода в связях С–С и С–Н, в осажденных покрытиях – в кислородсодержащих функциональных группах С–ОН и С–OR. В [5] разными методами спектроскопии и растровой электронной микроскопии исследованы структура и морфологические свойства трековых мембран на основе полиэтилентерефталата и полипропилена. Получены кривые распределения числа треков в зависимости от их среднего диаметра.

Авторы [6] экспериментально изучали процесс набухания полимерной мембраны Nafion методом ИК-спектроскопии. Исследования выявили переход полимера из гидрофобного состояния в гидрофильное с рядом особенностей, которые зависят от вида предварительной обработки, физического состояния и размера полимера. В [7] приведены экспериментальные данные о спектрах пропускания и отражения мембраны Nafion, где проанализированы отличия между пиками поглощения спектров двух видов. Различия в пиках вызваны химическим окружением рабочей поверхности и объема мембраны. Значительные отличия между пиками выявлены в результате термической обработки мембраны Nafion.

Авторами [8] изучена морфология поверхности микрофльтрационных мембран МФФК-3 отечественного производства после воздействия на нее трансмембранного давления. Было установлено, что на поверхности активного слоя мембраны образуется динамический гелевый слой, предотвращающий пропускание молекул воды. Также приведены данные о выходном потоке для мембран МФФК-3 и ПП-190 при изменяющемся трансмембранном давлении. В [9] исследована кристаллическая структура и водопроницаемость рабочих и воздушно-сухих образцов полимерных ультрафльтрационных мембран рентгенодифракционным и электронно-микроскопическими методами. Отмечено, что кристалличность отработанных образцов снижается примерно в два раза после воздействия трансмембранного давления на мембрану. В [10] выполнены исследования структуры и электрических свойств поверхности низконапорных мембран, изготовленных из комплекса сульфатсодержащих ароматических со полиамидов, где выявлена связь интерполимерной реакции со степенью превращения и составом образующегося комплекса мембраны.

В [11] методом ИК-спектроскопии изучен механизм абсорбции фенилаланина формованной ионообменной мембраной со стирол-дивинилбензольной матрицей. Обобщение результатов исследований колебательной спектроскопии показало, что в основе сорбционного взаимодействия лежит обмен ионов через протонирование. В [12] методом растровой электронной микроскопии изучен поверхностный слой ионообменной мембраны. Выявлено, что в результате межмолекулярного взаимодействия ионообменной мембраны с аминокислотой фенилаланином наблюдаются изменения в поверхностном слое (уплотнение), что экспериментально подтверждено методом колебательной спектроскопии. Авторами [13] разработана методика получения катионообменных бислойных профилированных мембран с гомогенизированной поверхностью на основе промышленных мембран МК-40. Изучена морфология поверхности и микроструктура катионообменных мембран. Показано, что в результате нанесения пленки МФ-4СК на поверхность профилированной мембраны наблюдается уменьшение ее диффузионной проницаемости и некоторое увеличение удельной электропроводности. На основании полученных данных в рамках микрогетерогенной модели авторами рассчитаны транспортно-структурные параметры для оценки влияния модифицирования на свойства базовой мембраны.

Авторами [14] исследована мембранная очистка отработанных эмульсий типа “масло в воде” с использованием полиакрилонитрильных и полиэфирсульфоновых мембран. Проведена обработка мембран в поле униполярного коронного разряда с целью интенсификации разделения отработанных

Таблица 1. Характеристики микрофльтрационных мембран

Тип мембраны	Средний диаметр пор, мкм	Производительность J , $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	Рабочее давление, МПа	T_{max} , °C	Диапазон pH
МФФК-2Г	0.25	3200 (по этиловому спирту, при $P = 0.05$ МПа)	0.26	80	1–13
ММК-0.45	0.45	21000 (по очищенной воде, при $P = 0.1$ МПа)	0.5	70	3–14

ных растворов смазочно-охлаждающих жидкостей. Для мембранной фильтрации отработанных моторных масел в [15] исследовано разделение методом ультрафильтрации жидких полидисперсных систем. Этот метод предусматривает снижение энергозатрат.

В [16] проведены экспериментальные исследования строения селективного слоя и получены ИК-фурье-спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) полисульфоновой подложки (ПС-100) и композиционной мембраны с селективным слоем полианилин–поли-(N-винилирролидон) до и после пропускания дистиллированной воды в ячейки тангенциальной фильтрации. Отмечено, что на селективность и производительность мембран оказывают влияние условия их получения.

Обзор литературных данных, представленных в [1–16], показывает актуальность изучения структурных изменений активного слоя полимерных мембран в процессе разделения растворов для прогнозирования механизма переноса веществ, расчета и проектирования мембранных материалов, элементов и аппаратов. Поэтому целью настоящей работы было проведение спектроскопических и кинетических исследований проницаемости поверхностного слоя мембран в процессе микрофльтрационного разделения водно-органических растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выступали растворы метилового эфира масла растительного происхождения и воды с изменяющимся отношением 52 : 48 и воздушно-сухие, водонасыщенные и рабочие образцы микрофльтрационных мембран МФФК-2Г производства ЗАО НТЦ “Владипор” [17] и ММК-0.45 производства ООО НПП “Технофильтр”, г. Владимир [18]. Основные параметры микрофльтрационных мембран представлены в табл. 1.

ИК-спектры НПВО воздушно-сухих, водонасыщенных и рабочих образцов микрофльтрационных мембран со стороны активного слоя регистрировали с применением фурье-спектрометра (Jasco FT/IR 6700, приставка НПВО с кристаллом

ZnSe, угол отражения 45°) в области частот 500–4000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} (32 скана). Водонасыщенные образцы мембран получали путем погружения в дистиллированную воду и набухания их в течение 24 ч. Рабочие образцы мембран получены при микрофльтрационном разделении исследуемого раствора на установке, подробно описанной в [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены спектры сухих, водонасыщенных и рабочих образцов микрофльтрационных мембран ММК-0.45 на основе полиамида и МФФК-2Г на основе фторопласта. В табл. 2 представлены характеристики полос поглощения мембран. ИК-спектры рассматривали в диапазонах частот 500–1700 и 2800–3400 см^{-1} . В диапазоне 500–1700 см^{-1} можно отметить снижение интенсивности полос поглощения рабочих образцов мембран обоих типов. Это связано с образованием слоя осадка на поверхности мембран.

При сравнении ИК-спектров сухого, водонасыщенного и рабочего образцов полиамидной мембраны ММК-0.45 видно, что основные пики функциональных групп полимеров совпадают. За полосы поглощения у полиамидов в интервале 650–5000 см^{-1} отвечает пептидная связь. При 1650 см^{-1} полоса поглощения указывает на деформационные колебания карбонильной группы, а полоса поглощения при 1550 см^{-1} характеризует деформационные колебания связи N–H.

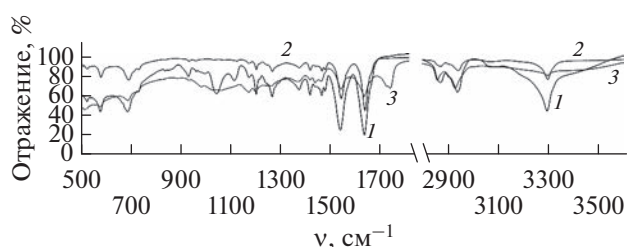


Рис. 1. ИК-спектры активного слоя полиамидной мембраны ММК-0.45, полученные методом НПВО для образцов: 1 – сухого; 2 – водонасыщенного; 3 – рабочего.

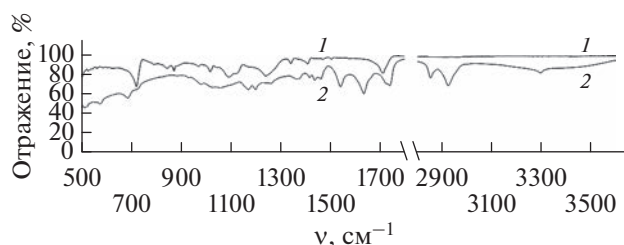


Рис. 2. ИК-спектры активного слоя фторопластовой мембраны МФФК-2Г, полученные методом НПВО для образцов: 1 – водонасыщенного; 2 – рабочего.

Область 3500–3000 см^{-1} – это валентные колебания групп NH, OH и воды.

Рассмотрим ИК-спектры карбонильных групп мембраны ММК-0.45. Как видно из рис. 1, частота деформационных колебаний C=O-групп в сухих образцах 1631 см^{-1} , в водонасыщенных и ра-

бочих образцах – 1635 см^{-1} ($\Delta\nu = 4 \text{ см}^{-1}$). Частота колебаний N–H-групп в сухих образцах 1540 см^{-1} , водонасыщенных и рабочих – 1542 см^{-1} ($\Delta\nu = 2 \text{ см}^{-1}$). Частота колебаний обеих функциональных групп смещается не сильно, но, видимо, меняется интенсивность спектров рабочего образца. Рассматривая частоты валентных колебаний H–N-групп, стоит отметить, что в случае сухого, водонасыщенного и рабочего образцов исследуемой мембраны $\nu = 3296 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о том, что не происходит разрыва водородной связи C=O...H–N.

В случае фторопластовой мембраны МФФК-2Г (рис. 2) валентные колебания фторзамещенных групп лежат в диапазоне 1100–1400 см^{-1} , они соответствуют валентным колебаниям C–F (1198 и 1171 см^{-1}) в рабочем образце.

В ИК-спектре рабочего образца мембраны МФФК-2Г видны два пика в области 2800–3000 см^{-1} . Они характерны для биодизелей из рас-

Таблица 2. Характеристики полос поглощения мембран

Мембрана ММК-0.45			Отнесение
сухой образец	водонасыщенный образец	рабочий образец	
$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	
3392	3299	3301	Валентные колебания OH-групп
2938	2940	2923	Валентные колебания CH, CH ₂ , CH ₃
1631	1635	1635	Деформационные колебания C=O
1413	1413	1419	Деформационные колебания CH ₂
1368	1377	1369	Деформационные колебания CH ₃
1540	1542	1542	Валентные колебания N–H
Мембрана МФФК-2Г			Отнесение
водонасыщенный образец	рабочий образец		
$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$		
–	3299		Валентные колебания OH-групп
–	2999		Валентные колебания CH, CH ₂ , CH ₃
1194	1734 1701 1361		Деформационные колебания C=O
–	1018 1053		Деформационные колебания C–O
1411	1420		Деформационные колебания CH ₂
1344	–		Деформационные колебания CH ₃
–	1198 1171		Валентные колебания C–F

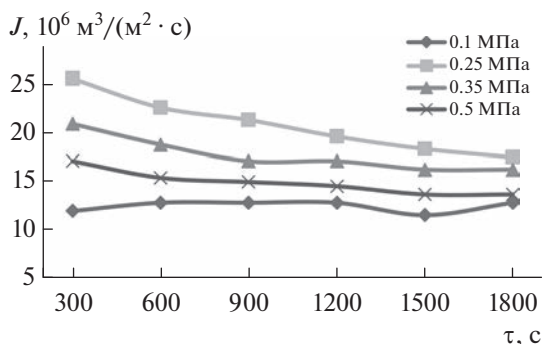


Рис. 3. Зависимость удельного выходного потока для мембраны МФФК-2Г от времени эксперимента при различном трансмембранном давлении.

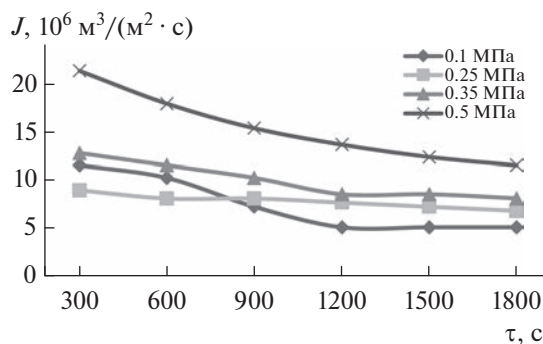


Рис. 4. Зависимость удельного выходного потока для мембраны ММК-0.45 от времени эксперимента при различном трансмембранном давлении.

тительных масел [20]. В спектрах сухого и водонасыщенного образцов мембраны ММК-0.45 в этой области тоже наблюдаются два пика, но они немного смещены.

Спектральная область от 1300 до 900 см^{-1} называется “отпечатком пальца”, так как она подтверждает идентичность соединений. В этом диапазоне наиболее важно поглощение, обусловленное растяжением связи С–О сложные эфиры. Эти диапазоны фактически соответствуют двум асимметричным колебаниям, которые включают связи С–С и С–О. В случае насыщенных алифатических сложных эфиров наблюдаются две полосы при 1225–1150 см^{-1} и малоинтенсивные при $\nu = 1018$ и 1053 см^{-1} в спектре рабочего образца мембраны МФФК-2Г (рис. 2). Первый включает растяжение связи между атомами кислорода и карбонильного углерода в сочетании с растяжением С–С. Второй – растяжение связи между атомом кислорода и атомом углерода. В полосе, включающей наибольшее число волн, обычно наиболее интенсивные два пика при 1361 и 1194 см^{-1} , связанные с группами метилового эфира.

На рис. 3, 4 приведены экспериментальные кинетические зависимости выходного потока для полупроницаемых мембран типа МФФК-2Г и ММК-0.45 с разным давлением в мембранном канале. Анализ кинетической зависимости $J = f(\tau, P)$ микрофльтрационной системы (рис. 3) позволяет отметить, что с повышением продолжительности экспериментальных исследований в диапазоне от 0 до 1800 с пермеат для полупроницаемой мембраны МФФК-2Г при трансмембранном давлении 0.1 МПа практически не изменяется. Вероятно, это связано с большим переносом воды в пермеат (табл. 3), а органические соединения, такие как эфир и другие кислоты, движутся по поверхности мембраны к тракту ретентата. При трансмембранном давлении 0.25–0.5 МПа удельный выходной поток снижается с течением времени, что, естественно, вызвано закупоркой пор

веществами органического характера, присутствующими в разделяемом растворе и возможным образованием пограничного гелевого слоя. Однако с ростом давления в мембранном канале от 0.1 до 0.25 МПа прослеживается повышение пермеата, что вызвано увеличением движущей силы процесса микрофльтрационного разделения.

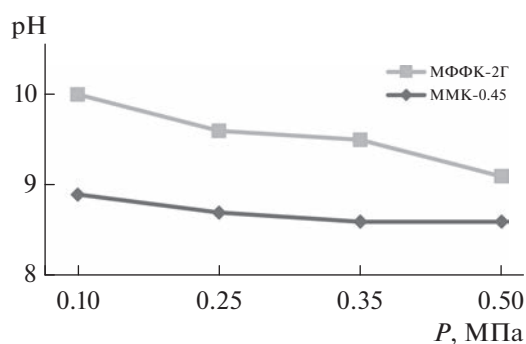
В результате рассмотрения кинетической зависимости $J = f(\tau, P)$ микрофльтрационного разделения (рис. 4) отмечено, что с увеличением времени исследований от 0 до 600 с (начальный период) пермеат для мембраны ММК-0.45 при трансмембранном давлении 0.1 МПа уменьшается и наблюдается в диапазоне 600–1200 с (следующий период). В случае микрофльтрационной мембраны МФФК-2Г это вызвано раскупоркой пор и удалением веществ органического характера с активного слоя мембраны. В дальнейшем отмечается установившейся период (интервал 1200–1800 с), органические кислоты образуют динамический слой над рабочей поверхностью ультрафльтрационной мембраны, что хорошо коррелирует с результатами экспериментальных исследований [8].

Повышение давления в мембранном канале в интервале от 0.25 до 0.5 МПа вызывает увеличение пермеата, что обусловлено ростом избыточного давления при микрофльтрационном разделении, а также ультрафльтрации [9]. Однако с течением времени удельный выходной поток снижается. Вероятно, основная причина – это повышенное проникновение органических веществ, что ведет к снижению удельного выходного потока для обеих микрофльтрационных мембран.

Также было исследовано изменение рН пермеата в зависимости от трансмембранного давления (рис. 5). Как видно из рисунка, с повышением трансмембранного давления от 0.1 до 0.5 МПа рН раствора снижается для мембран ММК-0.45 и МФФК-2Г. Снижение рН пермеата вызвано повышением скорости миграции органических кис-

Таблица 3. Пермеат и ретентат, содержащий эфир и другие кислоты

Раствор	Мембрана	Давление, МПа	Эфир и другие кислоты, %	Вода, %	Эмульсия, %
Пермеат	МФФК-2Г	0.1	—	100	—
		0.25	—	100	—
		0.35	0.8	99.2	—
		0.5	1.9	98.1	—
	ММК-0.45	0.1	—	100	—
		0.25	16.1	83.9	—
		0.35	33.3	66.7	—
		0.5	40	60	—
Ретентат	—	0.1–0.5	25	58.3	16.7

**Рис. 5.** Зависимость величины pH пермеата от трансмембранного давления при разделении органического раствора через микрофильтрационные мембраны.

лот в пермеат с повышением трансмембранного давления. Следует отметить, что pH получаемого пермеата через мембрану МФФК-2Г выше, чем через мембрану ММК-0.45, что, вероятно, обусловлено селективными свойствами мембран по отношению к органическим кислотам, растворенным в разделяемом водно-органическом растворе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных ИК-спектроскопических и кинетических исследований проницаемости поверхностного слоя микрофильтрационных мембран ММК-0.45 и МФФК-2Г можно сделать следующие выводы.

Основные пики функциональных групп полимеров в спектрах сухого, водонасыщенного и рабочего образцов полиамидной мембраны ММК-0.45 совпадают. Полосы поглощения полиамида 650–5000 см^{-1} характеризуются пептидной связью. Для полосы при 1650 см^{-1} характерны колебания карбонильной группы, а при 1550 см^{-1} —

колебания связи N–H. Область 3500–3000 см^{-1} — это валентные колебания групп NH, OH и воды.

ИК-спектроскопические исследования рабочего образца фторопластовой мембраны МФФК-2Г показывают, что валентные колебания фторзамещенных групп лежат в диапазоне 1100–1400 см^{-1} , они соответствуют валентным колебаниям C–F (1198 и 1171 см^{-1}). Также в ИК-спектре наблюдаются два пика в области 2800–3000 см^{-1} , они характерны для биодизелей из растительных масел.

На зависимости удельного выходного потока от времени наблюдаются несколько периодов его снижения, что, вероятно, связано с частичным блокированием пор мембраны органическими соединениями. Снижение pH пермеата для мембран ММК-0.45 и МФФК-2Г в диапазоне трансмембранного давления 0.1–0.5 МПа, вероятно, вызвано повышением скорости миграции органических кислот в пермеат с повышением движущей силы микрофильтрационного процесса.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в НОЦ “Безотходные и малоотходные технологии” и ЦКП “Получение и применение полифункциональных наноматериалов” ФГБОУ ВО ТГТУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лезова О.С., Мясников Д.В., Шилова О.А., Иванова А.Г., Селиванов С.И. // Альтернативная энергетика и экология. 2021. № 4–6(362–364). С. 93. <https://doi.org/10.15518/isjaee.2021.04-06.093-105>
2. Fazullin D.D., Mavrin G.V., Sokolov M.P., Shaikhiev I.G. // Modern Appl. Sci. 2015. V. 9. № 1. P. 242. <https://doi.org/10.5539/mas.v9n1p242>

3. Примаченко О.Н., Одинокоев А.С., Барабанов В.Г., Тюльманков В.П., Мариненко Е.А., Гофман И.В., Иванчев С.С. // Журн. прикладной химии. 2018. Т. 91. № 1. С. 110.
4. Алтынов В.А., Кравец Л.И., Рогачев А.А., Ярмоленко М.А. // Наноиндустрия. 2020. Т. 13. № S2. С. 303. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2020.13.2s.303.311>
5. Маркова А.И., Григорьева И.А., Иванова А.И., Хижняк С.Д., Ruehl E., Пахомов П.М. // Журн. прикладной спектроскопии. 2022. Т. 89. № 3. С. 348. <https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-3-348-353>
6. Бункин Н.Ф., Козлов В.А., Кирьянова М.С., Сафронов Р.С., Болоцкова П.Н., Горелик В.С., Джуреев И., Сабиров Л.М., Применко А.Э., Ву М.Т. // Оптика и спектроскопия. 2021. Т. 129. № 4. С. 472. <https://doi.org/10.21883/OS.2021.04.50777.241-20>
7. Liang Z., Chen W., Liu J., Wang S., Zhou Z., Li W., Sun G., Xin Q. // J. Membr. Sci. 2004. V. 233. № 1–2. P. 39. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.12.008>
8. Лазарев С.И., Нагорнов С.А., Ковалев С.В., Коновалов Д.Н., Корнев А.Ю. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 1. С. 86. <https://doi.org/10.31857/S1028096022010095>
9. Лазарев С.И., Хорохорина И.В., Лазарев Д.С., Михайлин М.И., Арзамасцев А.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 6. С. 45. <https://doi.org/10.31857/S102809602106011X>
10. Смирнова Н.Н., Кутровская С.В. // Журн. прикладной химии. 2016. Т. 89. № 2. С. 265.
11. Vasil'eva V.I., Goleva E.A., Selemenov V.F., Karpov S.I., Smagin M.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 3. P. 542. <https://doi.org/10.1134/S0036024419030221>
12. Голева Е.А., Васильева В.И., Селеменев В.Ф., Кузнецов В.А., Останкова И.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 5. С. 640.
13. Лоза С.А., Заболоцкий В.И., Лоза Н.В., Фоменко М.А. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 4. С. 374. <https://doi.org/10.1134/S221811721604009X>
14. Сафина Г.Ш., Дряхлов В.О., Галиханов М.Ф., Шайхиев Т.И., Фридланд С.В. // Вестн. Технолог. ун-та. 2015. Т. 18. № 14. С. 229.
15. Пахотина И.Н., Осадчий Ю.П., Пахотин Н.Е. // Информационная среда вуза. 2016. № 1(23). С. 244.
16. Осадченко С.В., Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И. // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2013. № 2(1). С. 79.
17. <http://www.vladipor.ru/catalog/show/> (дата обращения 07.02.2022).
18. <https://www.technofilter.ru/catalog/laboratory-filtration/filtry-dlya-laboratorii/> (дата обращения 07.02.2022).
19. Lazarev S.I., Kovalev S.V., Konovalov D.N., Lua P. // Russ. J. Electrochem. 2021. V. 57. № 6. P. 607. <https://doi.org/10.1134/S1023193521050098>
20. Кнерельман Е.И., Яруллин Р.С., Давыдова Г.И., Старцева Г.П., Чуркина В.Я., Матковский П.Е., Алдошин С.М. // Вестн. Казан. технолог. ун-та. 2008. № 6. С. 68.

Spectroscopic and Kinetic Investigations of the Permeability of the Surface Layers of Membranes in the Process of Microfiltration Separation of Water-Organic Solutions

D. N. Konovalov^{1,*}, I. V. Khorokhorina¹, S. I. Lazarev¹, S. A. Nagornov², A. Yu. Kornev², S. I. Kotenev¹

¹Tambov State Technical University, Tambov, 392000 Russia

²All-Russian Research Institute for the Use of Machinery and Petroleum Products in Agriculture, Tambov, 392000 Russia

*e-mail: kdn1979dom@mail.ru

IR spectroscopy was used to study the structure of the surface layer of air-dry, water-saturated and working samples of microfiltration composite membranes MMK-0.45 and MFFC-2G based on polyamide and fluoroelastomer, respectively. IR spectra were analyzed in the frequency ranges 500–1700 and 2800–3400 cm⁻¹. In the case of the polyamide membrane, the main peaks of the functional groups of polymers in the IR spectra of dry, water-saturated, and working samples coincide. The absorption bands of polyamides range from 650 to 5000 cm⁻¹, corresponding to the peptide bond. In the absorption band of 1650 cm⁻¹, bending vibrations of the carbonyl group occur, and in the band of 1550 cm⁻¹, bending vibrations of the N–H bond are observed. The 3500–3000 cm⁻¹ region is the stretching vibrations of the NH, OH and water groups. In the case of the working sample of the MFFC-2G fluoroplastic membrane, the stretching vibrations of the fluorine-substituted groups lie in the range 1100–1400 cm⁻¹; they correspond to the C–F stretching vibrations (1198 and 1171 cm⁻¹). The IR spectrum also shows two peaks in the region 2800–3000 cm⁻¹; they are characteristic of biodiesels from vegetable oils. Studies of the specific output flow and the change in the pH of the permeate depending on time and transmembrane pressure were carried out. There are several periods of a decrease in the specific output flux depending on time, which is most likely due to the unblocking of the membrane pores by organic compounds in the solution being separated, and the possible formation of a boundary gel layer. The decrease in the pH of the permeate with an increase in the transmembrane pressure on the MMK-0.45 and MFFC-2G microfiltration membranes is probably due to an increase in the rate of migration of organic acids through the helium layer and the working layer of the membrane.

Keywords: microfiltration membrane, pore space, transmembrane pressure, structure, IR spectroscopy, stretching vibrations.

УДК 537.63:539.26

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЕВОЙ БРОНЗЫ БрБ-2, СОСТАРЕННОЙ В ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2023 г. Ю. В. Осинская^{а, *}, А. В. Покоев^а, С. В. Дивинский^{а, b}, С. Г. Магамедова^{а, **}

^аСамарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
Самара, 443086 Россия

^bИнститут физики материалов, Университет Мюнстера,
Мюнстер, 48149 Германия

*e-mail: oju76@mail.ru

**e-mail: ShakhbanovaSel@mail.ru

Поступила в редакцию 07.06.2022 г.

После доработки 14.08.2022 г.

Принята к публикации 14.08.2022 г.

Работа посвящена магнитным свойствам и микротвердости бериллиевой бронзы БрБ-2. Впервые с использованием просвечивающей электронной микроскопии исследовано влияние температуры старения и приложенного постоянного магнитного поля на старение бериллиевой бронзы БрБ-2. Образцы выдерживали в течение 0.33 ч при температуре 800°C, далее закаливали быстрым погружением в воду (20°C) и подвергали искусственному старению при температурах 250–500°C в течение 1 ч в постоянном магнитном поле напряженностью 557.2 кА/м и без него. Обнаружен отрицательный магнитопластический эффект, приводящий к увеличению микротвердости бериллиевой бронзы БрБ-2 до ~38% от исходного значения. Установлено наличие упрочняющей фазы γ -Cu₃Be, играющей большую роль в формировании прочностных свойств сплава. Наложение постоянного магнитного поля приводит к активизации процесса старения. При наложении постоянного магнитного поля обнаружена тенденция перехода сплава от диамагнитного состояния к суперпарамагнитному.

Ключевые слова: бериллиевая бронза БрБ-2, постоянное магнитное поле, старение, микротвердость, магнитопластический эффект, магнитные свойства, просвечивающая электронная микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096023030123, **EDN:** LFGSJJ

ВВЕДЕНИЕ

Одной из современных задач физики твердого тела и материаловедения является выявление закономерностей изменения физико-механических свойств и характеристик металлического сплава, таких как пластичность и прочность, в зависимости от его структуры и фазового состояния [1–3]. Существенно изменить такие свойства позволяют технологии термической обработки: старение, отжиг, отпуск, нормализация и так далее. В процессе старения закаленного сплава происходит распад пересыщенного твердого раствора и образование включений других фаз. Появление таких выделений тормозит движение дислокаций, что приводит к изменению физико-механических свойств сплава, таких как микротвердость, прочность и пластичность [4].

Ранее установлено [5–9], что при искусственном старении закаленного технического сплава бериллиевой бронзы БрБ-2 в постоянном магнитном поле увеличение микротвердости может

достигать ~38% от исходного значения. Поскольку пластичность сплава при этих условиях уменьшается, наблюдаемый эффект можно определить как “отрицательный” магнитопластический эффект [10]. До сих пор не ясна физическая природа этого эффекта в металлическом сплаве. Интересно то, что бериллиевая бронза БрБ-2, являясь типичным диамагнетиком, так сильно реагирует на приложенное постоянное магнитное поле в процессе старения сплава. Таким образом, целью настоящей работы является комплексное экспериментальное исследование влияния постоянного магнитного поля и температуры старения на микротвердость, фазообразование и магнитные свойства бериллиевой бронзы БрБ-2.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Состав исследованной бериллиевой бронзы БрБ-2, представлен в табл. 1. Режимы закалки и старения сплава выбирали на основе литературных данных [11] и результатов ранее проведенных

Таблица 1. Состав бериллиевой бронзы БрБ-2

Элемент		Максимальное содержание в сплаве, %
Основные элементы сплава	Cu	97.49
	Be	2.08
	Ni	0.31
Примеси	Si	0.09
	Al	0.01
	Mg	0.02
	Fe	—(<0.001)

Таблица 2. Режимы термоманитной обработки бериллиевой бронзы БрБ-2. Все образцы были подвержены закалке при 800°C в течение 20 мин в воду (20°C), после чего проведен отжиг в течение 1 ч

Температура отжига T , °C	Напряженность магнитного поля H , кА/м
250	0
	557.2
300	0
	557.2
325	0
	557.2
350	0
	557.2
400	0
	557.2
450	0
	557.2
500	0
	557.2

исследований [5–9]. После выдержки 0.33 ч при температуре 800°C образцы закаливали быстрым погружением в воду температурой 20°C. Старение образцов в постоянном магнитном поле напряженностью 557.2 кА/м проводили на уникальной установке для отжига “ПМП-2” [12] в вакууме $\sim 10^{-2}$ Па. Напряженность поля измеряли и контролировали с точностью до 1%, неоднородность поля составляла менее 5%. Напряженность постоянного магнитного поля была направлена перпендикулярно поверхности образца. Температуру измеряли Pt/Pt(Rh) термопарой и поддерживали на заданном уровне с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Режимы термоманитной обработки приведены в табл. 2. Согласно диаграмме фазовых состояний Cu–Be [13] при 800°C содержание бериллия в сплаве составляет ~ 12 ат. %, что соответствует состояниям пересыщенного твердого раствора, поскольку растворимость бериллия при температурах от 300 до 400°C ограничивается $\sim 2\text{--}3$ ат. %.

Микротвердость образцов измеряли с помощью микротвердомера HAUSER при нагрузке 100 г и времени нагружения 7 с. Каждое значение микротвердости получали усреднением по 20 измерениям. Относительная ошибка определения среднего значения микротвердости составила 3–5%.

Фазообразование наблюдали методом тонких фольг на просвет [14–16] на просвечивающем электронном микроскопе “ЭМ-200”. Чувствительность методов, использующих взаимодействие электронов с веществом, на несколько порядков превосходит таковую для методов на основе взаимодействия рентгеновских лучей или нейтронов. Поэтому при съемке на просвет с помощью электронов можно исследовать очень тонкие объекты ($10^{-5}\text{--}10^{-7}$ см). Важнейшим обстоятельством является то, что на изображении кристалла возникает более или менее резкий дифракционный контраст везде, где присутствуют какие-либо искажения кристаллической решетки.

ки, вызванные присутствием тех или иных дефектов: дислокаций, дефектов упаковки, границ зерен и блоков, включений или зон Гинье—Престона.

Магнитные свойства (реакция на изменение внешнего магнитного поля, намагничивание при изменении температуры) бериллиевой бронзы БрБ-2 были измерены с помощью системы измерения физических свойств в магнитометре с вибрирующим образцом. В настоящей работе использовали установку Quantum Design PPMS-6000 EverCool II (г. Мюнстер, Германия). Все измерения проводили при давлении 10^{-4} мБар. Для измерения магнитных свойств в магнитометре с вибрирующим образцом, образец помещали в держатель из материала, который имеет низкую намагниченность. В качестве держателя использовали стеклянную трубку. Электромагнит вызывает индуцированное магнитное поле внутри образца, который периодически подвергается вибрации в вертикальном направлении (перпендикулярном вектору напряженности магнитного поля). Это движение приводит к изменению магнитного потока, что вызывает индуцированное напряжение в измерительных катушках. Напряженность индуцированного магнитного поля пропорциональна магнитному моменту образца.

Были выполнены два вида измерений. Сначала измеряли реакцию образца на различное магнитное поле. Магнитное поле принимало значение ± 1 Тл. Это измерение было выполнено при комнатной температуре и при $T = 10$ К. Второе измерение — это реакция на изменение температуры (комнатной и 10 К) при воздействии внешнего магнитного поля в 1 Тл. Для использованной установки размеры образца составляли $6 \times 3 \times 3$ мм, поскольку магнитное поле, создаваемое электромагнитом, теряет свою однородность за пределами этой области. В ходе эксперимента часть образцов были подвергнуты очистке от ферромагнитных примесей (резка ножницами) с помощью промывки в азотной кислоте, а часть образцов в связи с малостью их размеров не позволила осуществить этот процесс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты влияния температуры старения и постоянного магнитного поля на микротвердость бериллиевой бронзы БрБ-2 представлены в табл. 3, а также наглядно изображены на рис. 1. Из рис. 1 видно, что после закалки значение микротвердости составило 1313 МПа. Полученное значение микротвердости согласуется с литературными данными [11], что свидетельствует о достоверности результатов настоящей работы.

После старения без наложения постоянного магнитного поля (рис. 1) микротвердость образца увеличилась при всех температурах 250–500°C,

прирост составил до 230% по сравнению с закаленным состоянием. Это объясняется тем, что при старении бериллиевой бронзы БрБ-2 выделяются фазы (в частности, γ -CuBe), которые тормозят движение дислокаций и тем самым приводят к возрастанию прочностных свойств сплава [17, 18]. Максимальное значение микротвердости было достигнуто при 350°C и составило 3989 МПа. Такое изменение микротвердости после старения без магнитного поля, позволяет сделать вывод, что основная доля процесса старения завершается после 350°C, а при температурах выше 400°C идет процесс перестаривания, приводящий к уменьшению микротвердости.

Наложение постоянного магнитного поля напряженностью 557.2 кА/м при тех же режимах термической обработки привело к возрастанию микротвердости образцов по сравнению с состаренными без постоянного магнитного поля до ~38%. Наблюдается отрицательный магнитоэластический эффект [1–3, 10]. Полученное увеличение микротвердости в совокупности с литературными данными [11] можно объяснить активизацией процесса старения при наложении постоянного магнитного поля и формированием более однородной мелкодисперсной структуры сплава. Характер зависимостей от температуры старения не изменяется, что говорит о том, что постоянное магнитное поле не меняет стадийности процесса старения.

Таким образом, можно сделать вывод, что оптимальным режимом термомагнитной обработки бериллиевой бронзы БрБ-2 является старение при температуре 350°C и напряженности постоянного магнитного поля 557.2 кА/м в течение 1 ч, поскольку в этих условиях достигаются наиболее высокие значения физико-механических характеристик сплава, в частности микротвердости [19].

Метод тонких фольг на просвет был применен для анализа структуры и фазового состава бериллиевой бронзы БрБ-2 до и после термической и термомагнитной обработок (рис. 2, 3). Измерения проводили в следующих режимах: температура старения — 300, 350 и 400°C; время старения — 1 ч; напряженность постоянного магнитного поля — 557.2 кА/м и без него.

В закаленном состоянии структура сплава представляет собой твердый раствор Be—Cu на основе α -фазы меди с четкими границами зерен (рис. 2а). Расшифровка электронограммы показала наличие кристаллической ГЦК-решетки на основе меди (рис. 3а, табл. 4).

С целью сравнения структуры сплава после обработки в оптимальном режиме (температура старения 350°C) был выбран температурный интервал вблизи этого режима, а именно температуры старения 300 и 400°C.

Таблица 3. Результаты измерения температурной зависимости микротвердости (H_μ) бериллиевой бронзы БрБ-2

Условия обработки образцов	Температура отжига T , °C	Напряженность магнитного поля H , кА/м	Микротвердость H_μ , МПа	Относительное изменение микротвердости под действием магнитного поля $(H_{\mu, H \neq 0} - H_{\mu, H=0}) / H_{\mu, H=0}$, %
Закалка при 800°C (20 мин) в воду (20°C)	—	—	1313 ± 29	—
Отжиг в течение 1 ч	250	0 557.2	1744 ± 49 1911 ± 39	10
	300	0 557.2	2871 ± 59 3949 ± 39	38
	325	0 557.2	3675 ± 98 4087 ± 108	11
	350	0 557.2	3989 ± 196 4194 ± 196	5
	400	0 557.2	2852 ± 69 3734 ± 69	30
	450	0 557.2	1980 ± 39 2205 ± 29	11
	500	0 557.2	1901 ± 59 1999 ± 29	5

В литературе имеются данные [4], что в результате старения бериллиевой бронзы БрБ-2 без наложения постоянного магнитного поля на первом этапе выделяются образования, подобные зонам Гинье—Престона, которые представляют собой тонкие упорядоченные области, насыщенные бериллием. Эти области размером порядка 0.1 мкм имеют вид пластинок, когерентно связанных с матрицей основного компонента. Эти выделения в общем случае могут представлять собой мелкодисперсную систему, равномерно распре-

деленную по всему объему образца, которая приводит к упрочнению сплава.

Анализ структуры сплава, состаренного при температуре 300°C, в течение 1 ч, в отсутствии постоянного магнитного поля, показывает, что структура претерпевает существенные изменения: возникает тенденция к образованию модулированной структуры (рис. 2б). Результаты анализа электронограмм (рис. 3б) показали, что матрица образца представляет собой преимущественно однородный твердый раствор бериллия в α -фазе меди. В то же время присутствуют “тяжи” у основных рефлексов, которые свидетельствуют о наличии тонких дефектных участков, возможно когерентных выделений, представляющих собой зарождающиеся зоны Гинье—Престона.

Наложение постоянного магнитного поля при этом режиме термической обработки образцов приводит к активизации процесса распада твердого раствора бериллия на основе α -фазы меди. Мелкодисперсные выделения приобретают определенную ориентацию (рис. 2в), а расшифровка электронограмм (рис. 3в) показывает, что в данном случае выделяется фаза γ -CuBe, имеющая ОЦК-решетку. Наличие “тяжей” у основных рефлексов свидетельствует о присутствии высокой объемной доли обогащенных областей, представляющих собой фазу γ -CuBe.

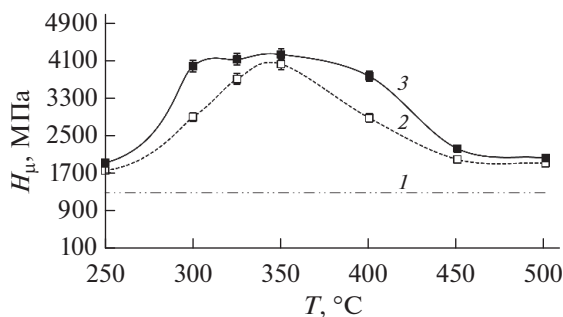


Рис. 1. Температурная зависимость микротвердости бериллиевой бронзы БрБ-2 после закалки, без старения (1); после закалки и старения без приложения магнитного поля (2) и магнитном поле напряженностью $H = 557.2$ кА/м (3).

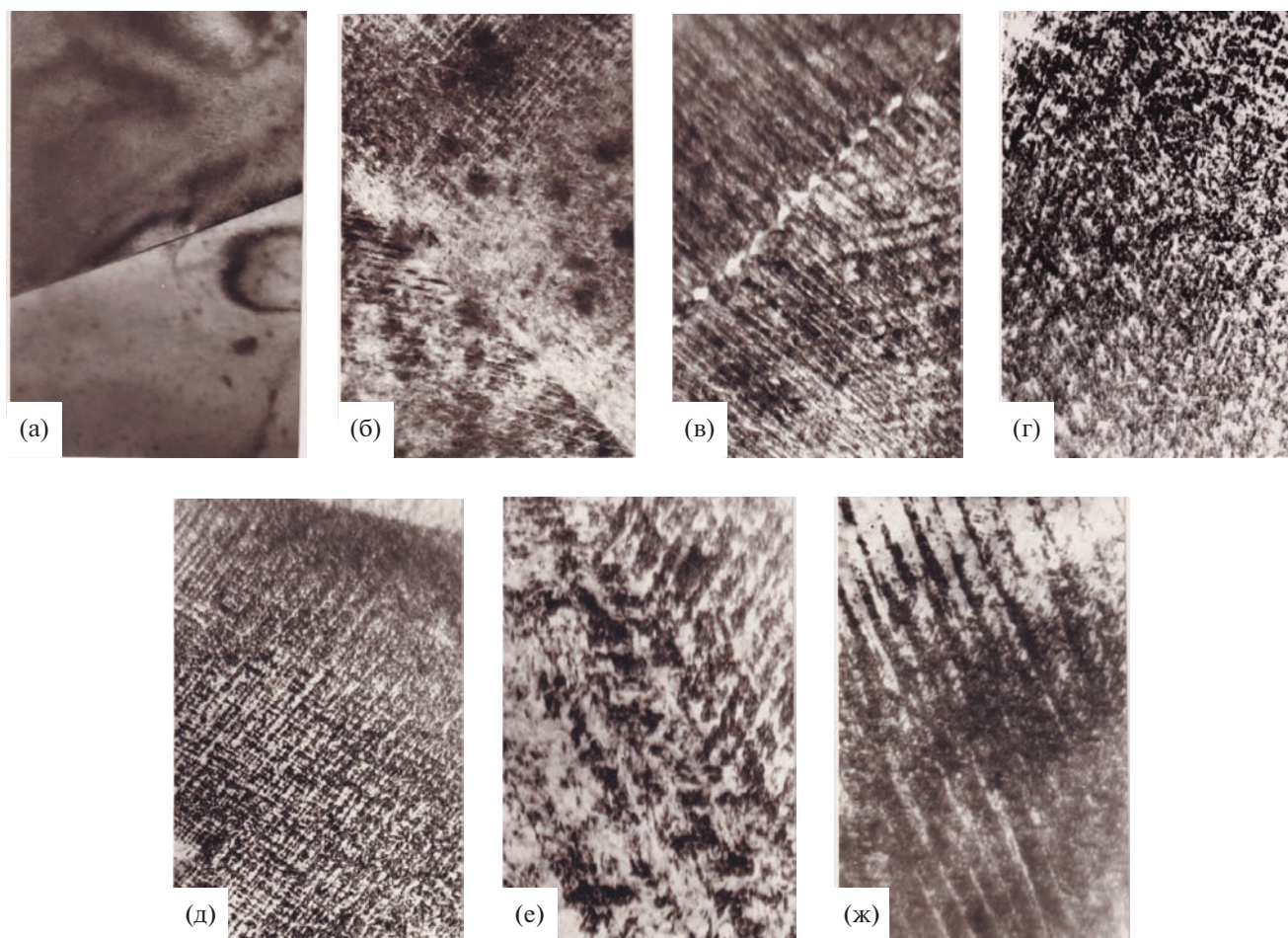


Рис. 2. Типичная структура бериллиевой бронзы БрБ-2 при закалке (а), отжиге при температурах 300 (б, в), 350 (г, д), 400°C (е, ж) с наложением постоянного магнитного поля (в, д, ж) и в его отсутствии (б, г, е), снятые с увеличением 20000 раз.

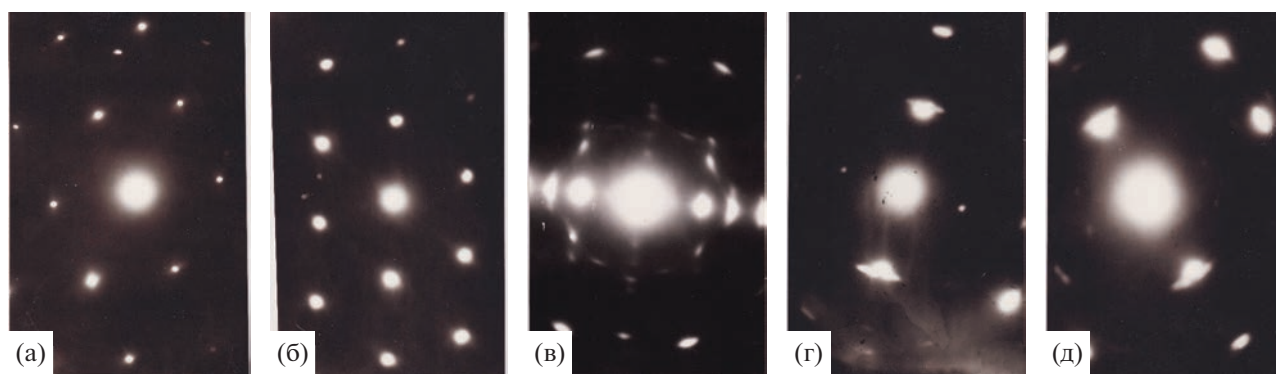


Рис. 3. Электронограммы бериллиевой бронзы БрБ-2 при закалке (а), отжиге при температурах 300 (б, в), 350 (г, д), 400°C (е, ж) с наложением постоянного магнитного поля (в, д, ж) и в его отсутствие (б, г, е).

Увеличение температуры старения образцов до 350°C приводит к максимальному распаду твердого раствора α -CuBe, процесс выделения других фаз происходит более интенсивно (рис. 2г), что подтверждается данными электронографии

(рис. 3г, табл. 5) и увеличением микротвердости по сравнению с закаленным состоянием.

Наложение постоянного магнитного поля при этом режиме термической обработки оказывает активное воздействие на структуру и свойства

Таблица 4. Результаты расшифровки электронограммы образца бериллиевой бронзы БрБ-2 после закалки при 800°C в воду 20°C*

№	r , мм	Постоянная прибора λL	$(d)_{\text{изм}}$, Å	$(d)_{\text{табл}}$, Å	Фаза	HKL
1	24.0	50.5	2.104	2.087	α -Cu	111
2	28.0		1.803	1.808	α -Cu	200
3	39.5		1.278	1.278	α -Cu	220
4	47.0		1.074	1.089	α -Cu	311
5	48.2		1.047	1.044	α -Cu	222

* Примечание: В табл. 4–6 r – расстояние от рефлекса HKL до следа первичного пучка (или центра электронограммы), № – номер рефлекса, постоянная прибора λL (λ – длина волны ионизирующего излучения, L – эффективная длина дифракционной камеры), d – межплоскостное расстояние.

Таблица 5. Результаты расшифровки электронограммы образца бериллиевой бронзы БрБ-2 после старения при $T = 350^\circ\text{C}$ в течение $t = 1$ ч без постоянного магнитного поля

№	r , мм	Постоянная прибора λL	$(d)_{\text{изм}}$, Å	$(d)_{\text{табл}}$, Å	Фаза	HKL
1	17.5	47.7	2.725	2.728	γ -CuBe	100
2	22.8		2.092	2.087	α -Cu	111
3	24.8		1.923	1.930	γ -CuBe	110
4	25.9		1.841	1.808	α -Cu	200
5	43.4		1.099	1.105	γ -CuBe	211
6	46.0		1.036	1.043	α -Cu	222

сплава. Выбранные условия обработки образца приводят к возникновению модулированной структуры (рис. 2д), частицы других фаз распределены на некотором расстоянии друг от друга, микротвердость образца принимает максимальное значение. Сказанное выше подтверждает расшифровка электронограммы (рис. 3д, табл. 6), которая показывает наличие собственных рефлексов фазы γ -CuBe, что свидетельствует о частичном когерентных выделениях в матрице сплава.

Дальнейшее увеличение температуры старения образца до 400°C приводит к стабилизации структуры, связанной со снятием напряжений в сплаве и процессами полигонизации, что приводит к уменьшению микротвердости, увеличению размеров выделившихся частиц и появлению пре-

имущественного направления выделений (рис. 2е), расшифровка электронограммы подтверждает, что фазовый состав не меняется (рис. 3е). Наложение постоянного магнитного поля в данном случае не приводит к существенным изменениям в структуре (рис. 2ж, 3ж).

Таким образом, методом электронной микроскопии наглядно показано выделение упрочняющей фазы γ -CuBe и образование модулированной структуры, следствием чего является достижение максимальных значений микротвердости. Кроме этого, при обработке в постоянном магнитном поле происходит активизация процесса старения по сравнению со старением без постоянного магнитного поля.

Таблица 6. Результаты расшифровки электронограммы образца бериллиевой бронзы БрБ-2 после старения при $T = 350^\circ\text{C}$ в течение $t = 1$ ч, при $H = 557.2$ кА/м

№	r , мм	Постоянная прибора λL	$(d)_{\text{изм}}$, Å	$(d)_{\text{табл}}$, Å	Фаза	HKL
1	18.0	49.5	2.750	2.728	γ -CuBe	100
2	23.7		2.088	2.087	α -Cu	111
3	25.8		1.918	1.930	γ -CuBe	110
4	31.5		1.571	1.567	γ -CuBe	111
5	38.6		1.282	1.278	α -Cu	220
6	45.5		1.087	1.084	α -Cu	311
7	47.5		1.042	1.044	α -Cu	222

Таблица 7. Расчетные значения коэрцитивной силы H_c , магнитного момента M_R , магнитной восприимчивости χ образца бериллиевой бронзы БрБ-2

Условия измерений	Величина	325°C ($H \neq 0$, не очищенный)	325°C ($H \neq 0$, очищенный)	350°C ($H \neq 0$, не очищенный)
Комнатная температура	H_c	(113 ± 75)	—	(288 ± 100)
	$M_R, \times 10^{-6}$ ед. СГС	(1.6 ± 0.5)	—	(26.9 ± 75)
	$\chi, \times -10^{-9}$ ед. СГС/кЭ	(-7.73 ± 0.03)	(-6.90 ± 0.30)	(-21 ± 0.39)
10 К	H_c	(263 ± 175)	—	(575 ± 75)
	$M_R, \times 10^{-6}$ ед. СГС	(4.1 ± 1.3)	—	(40 ± 10)
	$\chi, \times -10^{-9}$ ед. СГС/кЭ	(-5.20 ± 0.04)	(-5.34 ± 0.05)	(22.30 ± 0.09)

Анализ полученных результатов измерений и расчетов магнитных свойств (коэрцитивной силы H_c , магнитного момента M_R , магнитной восприимчивости χ) бериллиевой бронзы БрБ-2 после термической и термомагнитной обработок (табл. 7) показал, что значения коэрцитивной силы (H_c) увеличиваются с ростом температуры старения, как в случае измерений комнатной температуре, так и при 10 К. Кроме этого, из табл. 7 видно, что полученный при температуре 10 К магнитный момент (M_R) сплава, состаренного при температуре 350°C, в 10 раз больше, чем состаренного при температуре 325°C, а M_R , полученный при комнатной температуре, в 17 раз больше. В свою очередь, магнитная восприимчивость сплава, состаренного при температуре 325°C, принимает значение примерно равное магнитной восприимчивости чистой меди (-9.6×10^{-6}), однако для сплава, состаренного при температуре 350°C, ее значение возрастает больше, чем в 2 раза, а при температуре эксперимента 10 К она принимает положительное значение, что соответствует парамагнитному состоянию.

Полученные результаты позволяют предположить, что существует тенденция перехода сплава от диамагнитного состояния к суперпарамагнитному поведению. Это может быть связано с наличием дислокаций, парных атомных комплексов медь—бериллий, примесей (Ni и его соединений с Be). Каждый из указанных объектов может обладать парамагнитным моментом, который при включении постоянного магнитного поля вносит положительный парамагнитный вклад в общую намагниченность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных результатов по измерению микротвердости бериллиевой бронзы БрБ-2 после старения в различных термических и термомагнитных режимах позволяет сделать следующие выводы.

Измерения микротвердости бериллиевой бронзы БрБ-2, состаренной при наложении постоянного магнитного поля позволили выявить возникновение отрицательного магнитоэластического эффекта, приводящего к увеличению микротвердости сплава на ~38%. Полученный эффект обусловлен активизацией процесса старения при наложении постоянного магнитного поля и формированием более однородной мелкодисперсной структуры сплава.

Было установлено, что оптимальным режимом термомагнитной обработки бериллиевой бронзы БрБ-2 является старение при температуре 350°C в течение 1 ч и при напряженности постоянного магнитного поля 557.2 кА/м. Выяснено, что при этих условиях достигаются наиболее высокие значения физико-механических свойств сплава, в частности микротвердости.

Методом электронной микроскопии наглядно показано, что при наложении постоянного магнитного поля выделения упрочняющей фазы γ -CuBe и образование направленной модулированной структуры, следствием чего является достижение максимальных значений микротвердости. Кроме этого, при наличии постоянного магнитного поля происходит активизация процесса старения по сравнению со старением без постоянного магнитного поля.

Обнаружена тенденция перехода от диамагнитного состояния образцов к суперпарамагнитному поведению. Это может быть связано с наличием дислокаций, парных атомных комплексов медь—бериллий, примесей. Каждый из указанных объектов может обладать парамагнитным моментом, который при включении постоянного магнитного поля вносит положительный парамагнитный вклад в общую намагниченность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Колдаева М.В. и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. С. 838.
2. Головин Ю.И. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 5. С. 769.

3. Моргунов Р.Б. // УФН. 2004. Т. 174. № 2. С. 131.
4. Бунин К.П., Баранов А.А. Металлография. М.: Металлургия, 1970. 254 с.
5. Осинская Ю.В., Покоев А.В. // Материаловедение. 2005. № 11. С. 2.
6. Осинская Ю.В., Петров С.С., Покоев А.В. и др. // ФТТ. 2012. № Т. 54. № 3. С. 531.
7. Осинская Ю.В., Покоев А.В., Петров С.С. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2009. Т. 11. № 5–1. С. 56.
8. Осинская Ю.В., Покоев А.В. // Физика и химия обработки материалов. 2003. № 3. С. 18.
9. Пост Р., Осинская Ю.В., Вильде Г. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 5. С. 36.
10. Молоцкий М.И. // Физика тв. тела. 1991. Т. 33. Вып. 10. С. 3112.
11. Тофпенец Р.Л. Разупрочняющие процессы в стареющих сплавах. Минск: Наука и техника, 1979. 184 с.
12. Миронов В.М., Покоев А.В. Камера для отжига в магнитном поле // Технология получения и исследования порошковых материалов с особыми свойствами: Куйбышев: Куйбышевский авиационный институт, 1983. С. 98.
13. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996. 567 с.
14. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973. 583 с.
15. Томас Г. Электронная микроскопия металлов. Прямое исследование металлов в просвечивающем электронном микроскопе. М.: ИЛ, 1963. 351 с.
16. Эндрюс К., Дайсон Д., Киоун С. Электронограммы и их интерпретация. М.: Мир, 1971. 256 с.
17. Старение сплавов / Ред. Миркина Л.И. М.: Металлургиздат, 1962. 493 с.
18. Чуистов К.В. Старение металлических сплавов. Киев: Наук. Думка, 1985. 230 с.
19. Покоев А.В., Осинская Ю.В. // Патент РФ № 2401879 от 11.08.2008 г.

Magnetic Properties of Beryllium Bronze BrB-2 Aged in a Constant Magnetic Field

Yu. V. Osinskaya^{1, *}, A. V. Pokoev¹, S. V. Divinsky^{1, 2}, S. G. Magamedova^{1, **}

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

²Institute for Materials Physics, University of Münster, Munster, 48149 Germany

*e-mail: ojuv76@mail.ru

**e-mail: ShakhbanovaSel@mail.ru

For the first time, the influence of the aging temperature and the applied constant magnetic field on the aging of beryllium bronze BrB-2 has been studied by methods of microhardness, transmission electron microscopy and measurements of magnetic properties. Samples of beryllium bronze BrB-2 were kept for 0.33 h at a temperature of 800°C, then quenched by rapid immersion in water (20°C) and subjected to artificial aging at temperatures of 250–500°C for 1 h in a PMF with a strength of 557.2 kA/m and without him. A negative magnetoplastic effect was found, leading to an increase in microhardness up to ~30%. The presence of the strengthening phase α -CuBe, which plays a large role in the formation of the strength properties of the alloy, is established, and the imposition of the constant magnetic field leads to the activation of the aging process. When the constant magnetic field is applied, a tendency is observed for the transition of the alloy from the diamagnetic state to the superparamagnetic state.

Keywords: beryllium bronze BrB-2, constant magnetic field, aging, microhardness, magnetoplastic effect, magnetic properties, transmission electron microscopy, phase.